

NGHIÊN CỨU SỰ HÌNH THÀNH PHA CỦA HỆ ĐÔLÔMIT – HYDROXID NHÔM Ở NHIỆT ĐỘ CAO

Đến tòa soạn 05/12/2016

Vũ Đình Ngộ, Trần Thị Hằng, Hà Quang Ánh
Đàm Thị Thanh Hương, Nguyễn Đức Tuân, Nguyễn Thành Đoàn
Khoa Công nghệ Hóa học, Trường Đại học Công nghiệp Việt Trì

SUMMARY

STUDY ON PHASE CONSTITUTION OF DOLOMITE-ALUMINIUM HYDROXID SYSTEMS AT ELEVATED TEMPERATURES

In this paper, thermal behavior of Thanh Hoa dolomite and Tan Binh aluminium hydroxide system at various temperatures was studied by differential thermal analysis (DTA) and powder X-ray diffraction (XRD) techniques. The DTA curve shows two endothermic peaks at 772.1 and 832.7 °C. The first peak is associated with the formation of magnesia (MgO), calcite (CaCO₃) and CO₂. The second peak represents the decomposition of calcite with formation of CaO. The raw mixes were prepared from 1000 °C to 1450 °C using the sintering method. Calcium monoaluminate (CA), spinel (MA) and calcium dialuminate (CA₂) are the main phases when heating raw mixes at 1450 °C.

Keywords: *differential thermal analysis, X-ray diffraction, dolomite, aluminium hydroxide, refractory cement, spinel.*

1. MỞ ĐẦU

Hệ 3 cấu tử CaO - MgO - Al₂O₃ là một hệ rất quan trọng trong lĩnh vực nghiên cứu vật liệu ở nhiệt độ cao. Sự tương tác giữa MgO và Al₂O₃ ở nhiệt độ cao hình thành khoáng spinel MgO.Al₂O₃ (MA). Thành phần hóa học của spinel chứa 71,7% Al₂O₃ và 28,3% MgO, nhiệt độ nóng chảy 2135 °C, spinel có độ cứng từ 8-9 theo thang Mohs, độ bền hoá cao, độ bền xi cao, điều đó cho phép spinel và sản phẩm chứa spinel được sử dụng rộng rãi trong

công nghiệp luyện thép dùng để xây lót trong các thiết bị nhiệt mà ở đó tiếp xúc với môi trường mang tính kiềm. Phản ứng giữa CaO và Al₂O₃ cũng tạo ra các khoáng CaO.Al₂O₃ (CA), CaO.2Al₂O₃ (CA₂), là các khoáng có tính chất thủy lực, khi trộn với nước nó hình thành tinh thể CaO-Al₂O₃-H₂O (C-A-H) và đóng rắn tạo ra cường độ, hơn nữa CA, CA₂ còn có khả năng chịu nhiệt. Vì vậy, xi măng chịu nhiệt thể hệ mới chứa spinel được các nhà nghiên cứu trên thế giới rất quan tâm [1-

4]. Một số nghiên cứu sử dụng nguyên liệu đầu vào chứa đolômit (cung cấp CaO, MgO) và Al_2O_3 cho thấy có thể tạo được xi măng chịu nhiệt spinel. S. De Aza và cộng sự [1] đã nghiên cứu chế tạo được xi măng chứa spinel từ nguyên liệu đầu đolômit và nhôm oxid, phối liệu được nung luyện ở 1500 °C thu được xi măng chứa các khoáng hữu ích CA, CA_2 , và MA. Nhóm nghiên cứu Nagy M.A. Khalil [2] đã công bố chế tạo được xi măng chịu nhiệt từ nguyên liệu đầu là đolômit Ai Cập và nhôm oxid hoạt tính, nhiệt độ nung kết ở 1600 °C. Nhóm tác giả Jin-hong Lin [3] cũng chế tạo xi măng chịu nhiệt chứa spinel từ nguyên liệu đầu vào gồm đá vôi (cung cấp CaO), oxit MgO và boxit (cung cấp Al_2O_3), kết quả thu được xi măng chịu nhiệt có các khoáng chính CA, CA_2 , và MA, bên cạnh đó còn có một số các khoáng khác có hàm lượng nhỏ do tạp chất trong nguyên liệu đầu vào. Ảnh hưởng của loại đolômit và lượng Al_2O_3 tới khả năng hình thành các pha của xi măng chịu nhiệt ở nhiệt độ cao đã được nhóm tác giả M. R. Pouyamehr [4] nghiên cứu, kết quả cho thấy khi sử dụng đolômit sống thì tạo ra các khoáng CA, CA_2 , và MA, còn sử dụng đolômit nung thì tạo ra thêm khoáng C_{12}A_7 , khi tăng hàm lượng Al_2O_3 thì hàm lượng khoáng CA_2 tăng lên. Ở Việt Nam, các mỏ đá đolômit phân bố chủ yếu ở các tỉnh Hà Nam, Thanh Hóa, Hòa Bình, nguyên liệu đolômit chủ yếu được sử dụng làm nguyên liệu cho sản xuất gốm sứ, vật liệu xây dựng, phụ gia nấu thép. Việc sử dụng đolômit làm xi

măng chịu nhiệt còn chưa được quan tâm, nếu sử dụng nguyên liệu đolômit kết hợp với nhôm hydroxid của Nhà máy Hóa chất Tân Bình (TP. Hồ Chí Minh) hứa hẹn sẽ tạo ra được xi măng chịu nhiệt chứa spinel.

Mục đích của bài báo này là nghiên cứu quá trình nhiệt xảy ra khi nung phối liệu chứa đolômit Thanh Hóa và nhôm hydroxid Tân Bình bằng phương pháp phân tích nhiệt vi sai, nghiên cứu sự hình thành các khoáng ở nhiệt độ cao bằng phương pháp nhiễu xạ tia X, từ đó có cơ sở để xác định đường cong nung chế tạo xi măng chịu nhiệt chứa spinel.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Nguyên liệu

Đá đolômit được lấy từ tỉnh Thanh Hóa, đập nhỏ và nghiền mịn đến cỡ hạt qua sàng 0,08 mm trong máy nghiền bi thí nghiệm. Nhôm hydroxid được lấy từ Nhà máy Hóa chất Tân Bình, cỡ hạt 0,1-0,5 mm, được sấy khô, nghiền mịn đến cỡ hạt qua sàng 0,08 mm.

2.2. Phối liệu nghiên cứu

Phối liệu được tính và cân trộn theo tỷ lệ khối lượng đolômit: nhôm hydroxid = 1:2. Dùng cho phân tích nhiệt vi sai: Khối lượng ban đầu: 22,13 mg, tốc độ gia nhiệt: 10 °C/phút đến nhiệt cao nhất 1000 °C. Cũng với phối liệu đó, trộn thêm 0,5% phụ gia kết dính lignosulfonat tạo thành viên có kích thước 40 x 40 x 40 mm bằng máy nén ép thủy lực, sau đó tách khuôn, sấy khô và nung ở các nhiệt độ cao nhất: 1000 °C, 1100 °C, 1200 °C, 1300 °C, 1400

°C và 1450 °C, tốc độ gia nhiệt 5 °C/phút, lưu tại nhiệt độ đó trong 3 h.

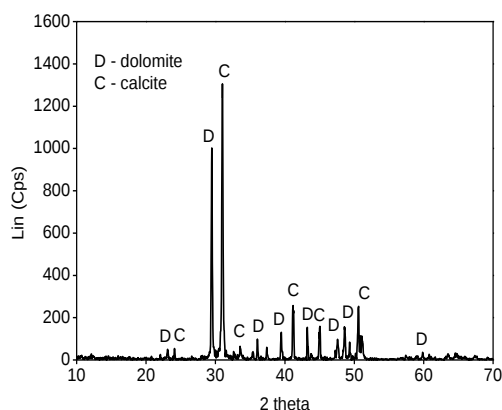
2.3. Thiết bị phân tích

Thành phần hóa học của nguyên liệu được phân tích bằng máy huỳnh quang tia X ADVANT'X XRF của hãng Thermo Scientific (Mỹ), kết quả được thể hiện ở Bảng 1. Thành phần khoáng vật của nguyên liệu và mẫu sau nung được phân

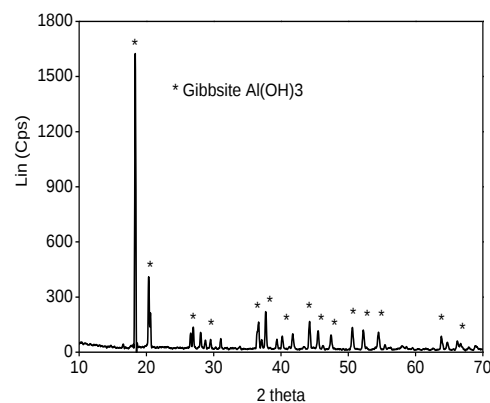
tích phổ nhiễu xạ tia X (XRD) trên máy D8 Advanced Brucker (Đức). Kết quả phân tích XRD của nguyên liệu được thể hiện ở Hình 1. Tính chất nhiệt của phối liệu được xác định bằng phân tích nhiệt vi sai DTA-TG trên thiết bị SHIMADZU TA50 (Nhật Bản), với tốc độ gia nhiệt 10 °C/phút đến 1000 °C, trong môi trường không khí.

Bảng 1. Thành phần hóa học của nguyên liệu

Thành phần	Đôlômit Thanh Hóa (% khối lượng)	Nhôm hydroxid Tân Bình (% khối lượng)
Al ₂ O ₃	0,83	64,1
Na ₂ O	0,21	0,53
Fe ₂ O ₃	0,65	0,24
SiO ₂	0,74	0,53
CaO	32,43	0,19
MgO	18,96	0,21
Mất khi nung (MKN)	46,17	34,2



Hình 1. Giảm đồ XRD của đôlômit Thanh Hóa



Hình 2. Giảm đồ XRD của nhôm hydroxid Tân Bình

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Phân tích nhiệt của hệ đôlômit-nhôm hydroxid đến nhiệt độ 1000 °C

Giảm đồ TG-DTA của hệ đôlômit - nhôm hydroxid được thể hiện ở giảm đồ TG-DTA ở Hình 3. Ở đường TG, mất khối

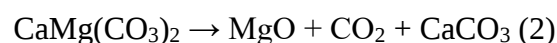
lượng do sự phân hủy ở lần thứ nhất là 12,769%, tương ứng với pic thu nhiệt ở nhiệt độ T = 307,3 °C ở đường DTA. Kết quả phân tích XRD ở Hình 2 cho thấy, nhôm hydroxid Tân Bình chứa chủ yếu

khoáng Gibbsite $\text{Al}(\text{OH})_3$ nên nó bị phân hủy theo phản ứng:

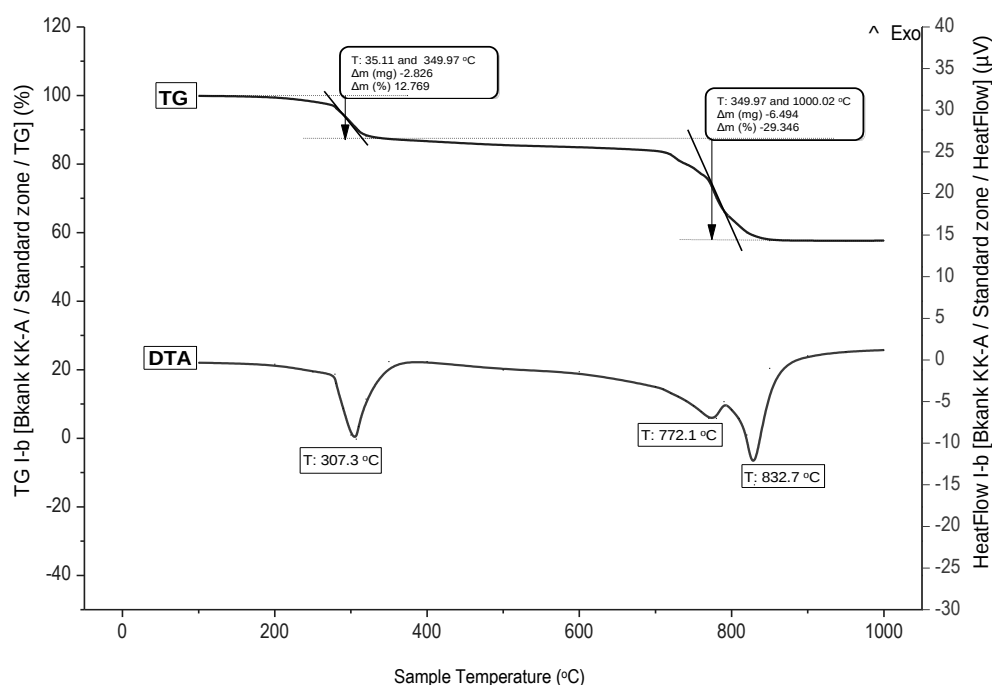


Kết quả nghiên cứu cho thấy nhiệt độ phân hủy của Gibbsite ở 307,3 °C cũng cùng với kết quả nghiên cứu của Jose Manuel Rivas Mercury [5], tác giả cho rằng Gibbsite bị phân hủy ở nhiệt độ 307 °C, còn Maria Folavi [6] cho rằng Gibbsite bị phân hủy ở nhiệt độ từ 280 - 310 °C. Mất khối lượng do phân hủy ở lần thứ hai

là 29,346%, tương ứng với 2 pic thu nhiệt ở nhiệt độ $T = 772,1$ °C và $T = 832,7$ °C, kết quả phân tích XRD ở Hình 1 cho thấy đolomit Thanh Hóa có khoáng $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ và CaCO_3 , vì vậy, đó là sự phân hủy của đolomit và canxit, đầu tiên là sự phân hủy của đolomit theo phản ứng:



Sau đó là sự phân hủy của canxit:



Hình 3. Giám đồ TG-DTA của hệ đolomit - nhôm hydroxid theo tỷ lệ khối lượng 1:2

Kết quả này cũng cùng với nhận định của B.K. Shahraki [7] khi nghiên cứu sự phân hủy của đolomit tại miền trung Iran. Tác giả cho rằng đolomit bị phân hủy theo phản ứng (2) ở nhiệt độ 758,2 °C và của CaCO_3 theo phản ứng (3) ở 836,4 °C. Một nghiên cứu khác của nhóm tác giả Magdalena Olszak-Humienik [8] cho thấy, CaCO_3 bị phân hủy ở nhiệt độ 845 °C, còn

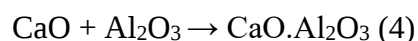
công bố của S. Gunasekaran trong công trình [9] cho thấy đolomit bị phân hủy theo phản ứng (2) ở nhiệt độ 777,8 °C và CaCO_3 bị phân hủy theo phản ứng (3) ở 834 °C. Sự phân hủy của hệ đolomit - nhôm hydroxid ở nhiệt độ dưới 1000 °C tạo ra các oxit tự do hoạt tính CaO , MgO và Al_2O_3 , các oxit này sẽ tạo ra các phản

ứng pha rắn hình thành nên các khoáng trong xi măng ở nhiệt độ cao.

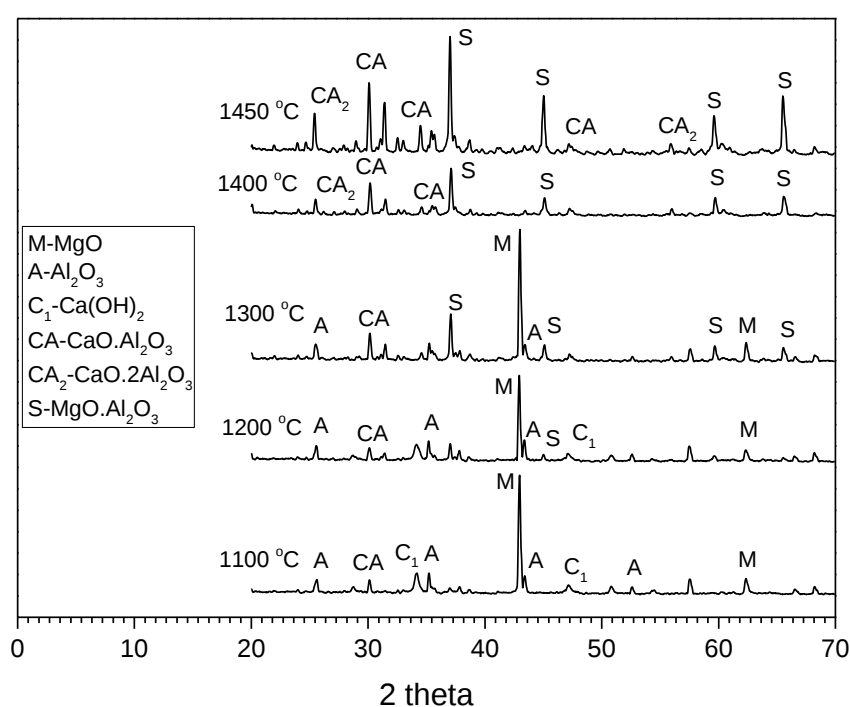
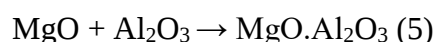
3.2. Sự hình thành các khoáng ở nhiệt độ trên 1000 °C

Giản đồ XRD của mẫu sau nung ở nhiệt độ khác nhau được thể hiện ở Hình 4. Ở 1100 °C có xuất hiện các khoáng: M - MgO (periclaz), A - Al₂O₃, C₁ - Ca(OH)₂ (portlandit), các khoáng MgO, Al₂O₃ có mặt do sự phân hủy của đolômit và Al(OH)₃ đã nghiên cứu ở mục 3.1, khoáng portlandit xuất hiện do CaO rất dễ phản

ứng với ẩm có trong không khí nên hình thành khoáng Ca(OH)₂ trên giản đồ nhiễu xạ XRD. Ở 1100 °C, có xuất hiện khoáng CaO.Al₂O₃ (CA) là khoáng hữu ích trong xi măng cao alumin, do phản ứng giữa CaO và Al₂O₃:

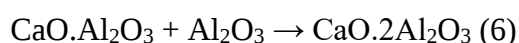


Ở 1200 °C, xuất hiện thêm khoáng mới là spinel MgO.Al₂O₃ theo phản ứng giữa MgO và Al₂O₃:



Hình 4. Giản đồ XRD của hệ đolômit Thanh Hóa - nhôm hydroxid Tân Bình sau khi nung ở các nhiệt độ khác nhau

Ở 1400 °C đã xuất hiện thêm khoáng hữu ích CA₂ theo phản ứng:



Kết quả phân tích phổ XRD cho thấy rằng: Ở 1400 °C, cường độ pic đặc trưng của CA cao, tuy nhiên ở 1450 °C, cường độ pic của CA giảm đi do phản ứng của

CA với Al₂O₃ tạo thành CA₂. Ở 1300 °C, 1400 °C cường độ pic của spinel thấp, tuy nhiên đến 1450 °C, cường độ pic tăng lên. Khi nung đến 1400 °C, 1450 °C, mẫu nghiên cứu xuất hiện đầy đủ thành phần khoáng trong xi măng chịu nhiệt spinel là CA, CA₂ và MA.

4. KẾT LUẬN

Đã nghiên cứu quá trình nhiệt của hệ đolômit - nhôm hydroxid bằng phương pháp phân tích nhiệt vi sai, kết quả cho thấy $\text{Al}(\text{OH})_3$ bị phân hủy thành Al_2O_3 ở nhiệt độ 307,3 °C; $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ bị phân hủy ở 772,1 °C; CaCO_3 bị phân hủy ở 832,7 °C. Đã nghiên cứu sự hình thành các khoáng của hệ đolômit - nhôm hydroxid bằng phương pháp nhiễu xạ tia X khi nung phối liệu ở 1000, 1100, 1200, 1300, 1400 và 1450 °C, các khoáng hữu ích lần lượt xuất hiện theo thứ tự CA, MA, CA_2 và phát triển mạnh ở nhiệt độ nung 1450 °C.

Lời cảm ơn: Bài báo này được thực hiện bởi sự hỗ trợ kinh phí của đề tài cấp Bộ Công Thương mã số 037.16/ĐTKHCN năm 2016.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. A. H. D. Aza, “New spinel-containing refractory cements”, *Journal of the European Ceramic Society*, 23, 737 - 744 (2003).
2. N. M. A. Khalil, S. A. S. El-Hemaly, Lamey G. Girgis, “Aluminous cements containing magnesium aluminate spinel from Egyptian dolomite”, *Ceramics International*, 27, 865 - 873 (2001).
3. J. Lin, B. Cai, W. Feng, Y. Liu, H. Ma, “Investigations on phase constitution, mechanical properties and hydration kinetics of aluminous cements containing magnesium aluminate spinel”, *Ceramics International*, 39, 8393 - 8400 (2013).
4. M. R. Pouyamehr, Z. A. Nemati, M. A. Faghihi Sani, R. Naghizadeh, “The effect of dolomite type and Al_2O_3 content on the phase composition in aluminous cements containing spinel”, *Ceramics - Silikáty*, 55(2), 169 - 175 (2011).
5. J. M. R. Mercury, P. Pena, A. H. Aza, “On the Decomposition of Synthetic Gibbsite Studied by Neutron Thermodiffractometry”, *Journal of the American Ceramic Society*, 89(12), 3728-3733 (2006).
6. M. Földvári, “Handbook of thermogravimetric system of minerals and its use in geological practice”, *Geological Institute of Hungary*, Budapest, (2011).
7. B. K. Shahraki, B. Mehrabi, R. Dabiri, “Thermal behavior of zefreh dolomite mine (Central Iran)”, *Journal of Mining and Metallurgy*, 45, 35 - 44 (2009).
8. M. O. Humienik, M. Jablonski, “Thermal behavior of natural dolomite”, *Journal of Thermal Analysis Calorimetry*, 119, 2239 - 2248 (2015).
9. S. Gunasekaran, G. Anbalagan, “Thermal decomposition of natural dolomite”, *Bulletin Material Science*, 30, 339-344 (2007).