

VIỆN KHCN MỎ - LUYỆN KIM

BÁO CÁO TỔNG HỢP KẾT QUẢ NGHIÊN CỨU
**NGHIÊN CỨU CÔNG NGHỆ LUYỆN HỢP KIM JERRO
ZIRICONI TỪ NGUYÊN LIỆU TRONG NƯỚC**

CNĐT: NGUYỄN HỒNG QUÂN

8426

HÀ NỘI – 2010

NHỮNG NGƯỜI THỰC HIỆN CHÍNH

STT	Họ và tên	Học vị	Cơ quan
1	Nguyễn Hồng Quân	Ks	Viện KHCN Mỏ-Luyện kim
2	Ngô Ngọc Định	Ks	Viện KHCN Mỏ-Luyện kim
3	Đỗ Hồng Nga	Ths	Viện KHCN Mỏ-Luyện kim
4	Quản Văn Dũng	Ks	Viện KHCN Mỏ-Luyện kim
5	Đinh Quang Hưng	Ks	Viện KHCN Mỏ-Luyện kim
6	Nguyễn Hòa An	Ks	Viện KHCN Mỏ-Luyện kim

Mục lục

MỞ ĐẦU	5
CHƯƠNG 1: TỔNG QUAN	6
1.1. TÀI NGUYÊN ZIRCON VIỆT NAM	6
1.2. LĨNH VỰC SỬ DỤNG ZIRICONI.....	6
1.3. TÌNH HÌNH NGHIÊN CỨU TRONG VÀ NGOÀI NƯỚC.....	10
1.3.1. Tình hình nghiên cứu chế biến ziriconi trên thế giới.....	10
1.3.1.1. Đối với các sản phẩm zircon.....	10
1.3.1.2. Đối với ferro ziriconi	10
1.3.2. Tình hình nghiên cứu chế biến ziriconi ở Việt Nam	12
1.4. CƠ SỞ LÝ THUYẾT QUÁ TRÌNH LUYỆN FERRO ZIRICONI	14
1.4.1. Cơ sở lý thuyết luyện ferro	14
1.4.2. Cơ sở lý thuyết luyện ferro ziriconi.....	15
1.4.2.1. Dùng cacbon hoàn nguyên ZrO_2	15
1.4.2.2. Dùng silic hoàn nguyên ZrO_2	16
1.4.2.3. Dùng nhôm hoàn nguyên ZrO_2	16
1.4.3. Các phương pháp luyện ferro ziriconi	16
1.4.3.1. Phương pháp luyện lò điện hoàn nguyên bằng cacbon	16
1.4.3.2. Luyện lò điện hoàn nguyên bằng silic - phương pháp tích tụ ...	17
1.4.3.3 Luyện bằng phương pháp nhiệt nhôm:	17
CHƯƠNG 2:	21
PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU VÀ CÔNG TÁC CHUẨN BỊ.....	21
2.1. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU	21
2.2. NGUYÊN VẬT LIỆU DÙNG CHO NGHIÊN CỨU	21
2.2.1. Quặng zircon.....	21
2.2.2. Nguyên vật liệu và phụ gia khác cần dùng cho nghiên cứu	21
2.2.2.1. Nhôm kim loại.	21
2.2.2.2. Ferrosilic.	22
2.2.2.3. Quặng sắt.	22
2.2.2.4. Trơ dung.....	22

2.3. THIẾT BỊ NGHIÊN CỨU	22
2.4. CÔNG TÁC PHÂN TÍCH	24
2.5. MỤC TIÊU CỦA ĐỀ TÀI	24
2.6. SƠ ĐỒ CÔNG NGHỆ DỰ KIẾN	24
2.7. CÁC BƯỚC NGHIÊN CỨU	25
CHƯƠNG 3: KẾT QUẢ NGHIÊN CỨU	27
3.1. TÍNH TOÁN PHỐI LIỆU	27
3.2. CHUẨN BỊ NGUYÊN VẬT LIỆU	29
3.3. KHẢO SÁT CÁC THÔNG SỐ	30
3.4. KẾT QUẢ NGHIÊN CỨU	30
3.3.1. Kết quả nghiên cứu thí nghiệm trong lò hồ quang 12KVA	30
3.3.1.1. Nghiên cứu ảnh hưởng của tỉ lệ tinh quặng nấu chảy trước	30
3.3.1.2. Nghiên cứu ảnh hưởng của nhôm trong phối liệu.	32
3.3.1.3. Nghiên cứu ảnh hưởng của trợ dung.	35
3.3.2. Nghiên cứu thử nghiệm trong lò hồ quang 100KVA.	37
3.5. SƠ ĐỒ CÔNG NGHỆ LUYỆN FERRO ZIRICONI	39
3.6. ĐỊNH HƯỚNG ÁP DỤNG KẾT QUẢ NGHIÊN CỨU	40
3.6.1. Dự kiến hình thức áp dụng kết quả nghiên cứu	40
3.6.2. Dự kiến các địa chỉ áp dụng kết quả nghiên cứu	40
KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ	41
TÀI LIỆU THAM KHẢO	42
Phụ Lục	43

Danh mục bảng biểu

Bảng 1: Thành phần hợp kim ziriconi của Nga (%).....	11
Bảng 2: Thành phần hợp kim của Cộng hòa Liên bang Đức	11
(không thuộc tiêu chuẩn)	11
Bảng 3: Quy mô một số cơ sở nghiền mịn zircon ở Việt Nam	12
Bảng 4: Thành phần tinh quặng zircon.....	21
Bảng 5: Thành phần mác ferro ΦCIIp25 của Nga	24
Bảng 6: Bảng phối liệu nấu luyện ferro ziriconi	29
Bảng 7: Ảnh hưởng của tỉ lệ tinh quặng nấu chảy trước đến hiệu suất thu hồi Zr	31
Bảng 8: Ảnh hưởng của nhôm đến hiệu suất thu hồi ziriconi.	33
Bảng 9: Ảnh hưởng của trợ dung (vôi) đến hiệu suất thu hồi ziriconi.	35
Bảng 10: Kết quả chạy trong lò 100KVA	38
Bảng 11: Kết quả phân tích thành phần xỉ.....	38
Bảng 12: Một số chỉ tiêu kinh tế kỹ thuật dự tính cho 1 tấn ferro ziriconi	40

Danh mục hình vẽ

Hình 1: Quan hệ giữa năng lượng và nhiệt độ.....	15
Hình 2: Giảm đồ trạng thái Fe - Zr	19
Hình 3: Giảm đồ trạng thái Zr-Al	19
Hình 4: Giảm đồ trạng thái Zr-Si.....	20
Hình 5: Giảm đồ trạng thái hệ xỉ CaO-SiO ₂ -Al ₂ O ₃	20
Hình 6: Lò điện hồ quang 12KVA	23
Hình 7: Lò điện hồ quang 100KVA	23
Hình 8: Sơ đồ công nghệ dự kiến	25
Hình 9: Ảnh hưởng của tỉ lệ tinh quặng nấu chảy trước đến hàm lượng Zr trong ferro	31
Hình 10: Ảnh hưởng của nấu chảy trước tinh quặng đến hiệu suất thu hồi Zr ..	31
Hình 11: Ảnh hưởng của lượng nhôm phối liệu đến hàm lượng Zr.....	33
Hình 12: Ảnh hưởng của lượng nhôm đến hiệu suất thu hồi Zr.....	34
Hình 13: Ảnh hưởng của trợ dung đến hiệu suất thu hồi ziriconi	36
Hình 14: Sơ đồ công nghệ lựa chọn luyện ferro ziriconi	39

MỞ ĐẦU

Quặng zircon của Việt Nam khai thác từ trước đến nay hầu hết chỉ phục vụ cho xuất khẩu. Gần đây có một số doanh nghiệp đã thực hiện chế biến quặng tinh zircon thành bột zircon siêu mịn phục vụ cho ngành gốm sứ, hóa chất. Tuy nhiên, ngành công nghiệp luyện kim và ngành điện tử cũng cần đến ziriconi nhưng ở dạng kim loại sạch hoặc hợp kim trung gian. Đây là lĩnh vực chính được quan tâm nghiên cứu nhiều.

Nước ta đang đẩy mạnh phát triển công nghiệp đặc biệt là công nghiệp luyện kim và khai thác khoáng sản, đẩy mạnh phát triển chế biến sâu khoáng sản để thu được giá trị kinh tế cao hơn so với xuất khẩu tinh quặng.

Nghiên cứu và sản xuất ra ziriconi đã được thực hiện từ nhiều năm nay ở nước ngoài còn ở Việt Nam vẫn chưa có công trình nghiên cứu chính thức nào được công bố. Vì vậy Bộ Công thương đã ký hợp đồng 154.10.RD/HĐ-KHN ngày 02 tháng 03 năm 2010 đặt hàng Viện Khoa học và Công nghệ Mỏ - Luyện kim thực hiện đề tài: ***“Nghiên cứu công nghệ luyện hợp kim ferroziriconi từ nguyên liệu trong nước”***.

Mục tiêu của đề tài: Nghiên cứu chế độ công nghệ luyện ferro ziriconi đạt tiêu chuẩn mác ΦCIIp25 của Nga. Sản phẩm thu được đảm bảo yêu cầu chất lượng làm nguyên liệu cho công nghiệp luyện thép hoặc đáp ứng cho nguyên vật liệu xuất khẩu.

CHƯƠNG 1: TỔNG QUAN

1.1. TÀI NGUYÊN ZIRCON VIỆT NAM

Việt Nam không có các mỏ zircon riêng rẽ mà zircon là khoáng vật thu được khi khai thác và tuyển quặng titan. Hàm lượng zircon đi kèm trong quặng titan chứa khoảng từ 5-15% so với ilmenite. Đây chính là nguồn nguyên liệu để chế biến ra các sản phẩm của Zr.

1.2. LĨNH VỰC SỬ DỤNG ZIRICONI

Ziriconi nguyên chất có bề ngoài giống như thép, nhưng là một kim loại bền hơn thép và có tính dẻo cao. Một trong những tính chất quan trọng của ziriconi là nó có tính bền vững rất cao đối với nhiều môi trường xâm thực. Về tính chất chống ăn mòn thì ziriconi vượt xa các kim loại bền vững như niobi và titan. Trong axit clohidric 5% và ở nhiệt độ 60°C, thép không gỉ bị ăn mòn khoảng 2,6mm trong một năm, titan là gần 1mm, còn ziriconi thì ít hơn một ngàn lần so với titan. Khi chịu tác động của các chất kiềm, ziriconi có sức chống đỡ rất cao. Về mặt này thì tantali vốn được mệnh danh là chiến sĩ xuất sắc chống ăn mòn hóa học cũng phải chịu thua ziriconi. Chỉ có ziriconi mới dám tắm lâu trong các chất kiềm chứa amoniac là những chất kiềm rất mạnh mà tất cả các kim loại khác không có ngoại lệ nào đều phải kiêng kỵ.

Nhờ có độ bền ăn mòn cao nên ziriconi đã được sử dụng trong một lĩnh vực y học rất quan trọng là phẫu thuật thần kinh. Các hợp kim của ziriconi được dùng để sản xuất kẹp cầm máu, dụng cụ phẫu thuật và thậm chí trong nhiều trường hợp, còn làm chỉ khâu các chỗ nối trong các ca mổ não.

Sau khi các nhà hóa học nhận thấy rằng, nếu pha thêm ziriconi vào thép thì nhiều tính chất của thép sẽ được cải thiện, ziriconi liền được xếp vào hàng các nguyên tố điều chất có giá trị. Trong lĩnh vực này, hoạt động của ziriconi thể hiện ở rất nhiều mặt: nó góp phần làm tăng độ cứng và độ bền, nâng cao khả năng gia công, độ thấm tôi và tính dễ hàn của thép, làm cho thép lỏng dễ rót, làm tan các hạt sunfua trong thép khiến cho cấu trúc của thép trở nên mịn hạt.

Nếu pha thêm ziriconi vào thép kết cấu thì tính không sinh vảy của thép

tăng lên rõ rệt: khối lượng mất mát của loại thép chứa 0,2 - 0,3% ziriconi sau khi nung ở nhiệt độ 820°C trong ba giờ liền nhỏ hơn 6 - 7 lần so với cùng thứ thép ấy, nhưng không pha thêm ziriconi.

Ziriconi còn làm tăng độ bền ăn mòn của thép lên rất nhiều. Chẳng hạn, sau ba tháng ngâm mình trong nước, khối lượng mất mát của thép kết cấu tính quy đổi cho 1 mét khối là 16,3 gam, trong khi đó cũng vẫn loại thép ấy, song có pha thêm 0,2% ziriconi, thì chỉ bị gầy đi 7,6 gam.

Có thể nung thép ziriconi đến nhiệt độ cao mà không sợ quá lửa. Điều đó cho phép tăng tốc độ các quá trình rèn, dập, nhiệt luyện và thấm cacbon đối với thép.

Cấu trúc mịn hạt và độ bền cao của thép ziriconi cộng thêm với tính chảy lỏng tốt đã cho phép dùng nó để đúc các vật có thành mỏng hơn hẳn so với khi đúc bằng thép thường. Chẳng hạn, từ thép ziriconi người ta đã đúc được các chi tiết có thành mỏng 2mm, trong khi đó, nếu đúc bằng thép giống như vậy những không pha thêm ziriconi thì bề dày của thành ít nhất cũng phải bằng 5 - 6 mm.

Ziriconi còn là người bạn tốt của nhiều kim loại màu. Pha thêm nguyên tố này và đồng thì độ bền và sức chịu nóng của đồng tăng lên rất nhiều mà độ dẫn điện hầu như không giảm. Hợp kim đồng cadimi với hàm lượng nhỏ ziriconi có độ bền và độ dẫn điện cao. Pha ziriconi vào các hợp kim nhôm thì độ bền, độ dẻo, khả năng chống ăn mòn và sức chịu nhiệt của chúng tăng lên rõ rệt. Khi được pha thêm một lượng ziriconi không đáng kể, độ bền của các hợp kim magie - kẽm tăng lên gần gấp đôi. Trong dung dịch axit clohidric 5% ở 100°C, độ bền ăn mòn của hợp kim titan - ziriconi cao gấp hàng chục lần so với titan nguyên chất thường dùng trong kỹ thuật. Thêm ziriconi vào molipden cũng làm cho kim loại độ cứng của kim loại này tăng lên rõ rệt. Ziriconi còn được pha thêm vào đồng thau chứa mangan, vào các loại đồng đỏ chứa nhôm, niken, chì. Nhu cầu về ziriconi mỗi năm lại tăng lên vì kim loại này càng ngày càng có thêm nhiều nghề mới. Ở trạng thái nung nóng, nó rất háo các chất khí - tính chất này được sử dụng trong kỹ thuật điện - chân không, kỹ thuật vô tuyến.

Trong quá trình hydro hóa, tức là quá trình bão hòa khí hydro, một số kim

loại, trong đó có ziriconi, thay đổi cấu trúc mạng tinh thể của mình và tăng thể tích lên rõ rệt tăng hơn nhiều so với khi nung nóng thông thường. Dựa trên tính chất nở phình này, các chuyên gia Liên Xô đã đề ra một phương pháp độc đáo để nối các bề mặt kim loại hoặc bề mặt các vật liệu khác trong những trường hợp không thể hàn hoặc gắn được, chẳng hạn khi sản xuất loại ống thép gồm hai lớp bằng hai thứ vật liệu khác nhau loại dễ nóng chảy (nhôm, đồng, chất dẻo) và loại khó nóng chảy (thép chịu nhiệt, vonfram, gốm). Thực chất của phương pháp này như sau: Nếu ta lồng chặt hai ống không đồng chất vào với nhau rồi luồn vào một ống làm bằng thứ kim loại dễ nở phình, sau đó tạo điều kiện cho kim loại này bị hiđro hóa, nó sẽ nở phình ra và ép chặt hai ống này vào nhau. Chẳng hạn, các ống lót ổ trục bằng thép không gỉ và bằng hợp kim nhôm được lồng vào nhau và được luồn vào một khoanh vòng bằng ziriconi, thì sau một giờ ngâm trong môi trường khí hiđro ở nhiệt độ 400°C, chúng sẽ dính chặt vào nhau đến nỗi không thể tháo gỡ ra được nữa.

Hỗn hợp bột ziriconi kim loại với các hợp chất cháy được dùng để làm pháo hiệu phát ra ánh sáng rất mạnh. Lá ziriconi khi bị đốt cháy sẽ phát ra ánh sáng mạnh gấp mười so với khi đốt lá nhôm. Các quả đạn pháo hiệu đốt bằng ziriconi rất tiện lợi vì chúng chiếm chỗ rất ít, có khi chỉ bằng chiếc nhẫn của thợ may. Các công trình sư về kỹ thuật tên lửa ngày càng chú ý hơn đến các hợp kim của ziriconi, các hợp kim chịu nóng của nguyên tố này sẽ là nguyên liệu để làm các dải gờ cho các con tàu vũ trụ trong những chuyến bay thường kỳ vào không gian vũ trụ sau này.

Các muối của ziriconi có mặt trong một loại nhũ tương đặc biệt để tẩm lên vải, làm cho vải không thấm nước để may áo mưa. Chúng còn được sử dụng để làm ra các loại mực in màu, các loại sơn chuyên dùng, các loại chất dẻo. Các hợp chất của ziriconi được dùng làm chất xúc tác trong việc sản xuất nguyên liệu có chỉ số octan cao cho động cơ. Các hợp chất sunfat của nguyên tố này dùng để thuộc da rất tốt.

Ziriconi tetraclorua có công dụng rất đặc biệt. Độ dẫn điện của các tấm mỏng làm bằng chất này thay đổi tương ứng với áp suất tác động lên nó. Tính

chất này đã được áp dụng vào việc chế tạo áp kế vạn năng (khí cụ đo áp suất). Dù áp suất thay đổi rất ít, cường độ dòng điện trong mạch của áp kế vẫn thay đổi và điều này được thể hiện trên thanh đo có đánh số tương ứng đối với các đơn vị đo áp suất. Kiểu áp kế này rất nhạy: chúng có thể xác định được áp suất từ một phần trăm ngàn atmôtfê đến hàng ngàn atmôtfê.

Các tinh thể áp điện rất cần cho các khí cụ dùng trong kỹ thuật vô tuyến như máy phát siêu âm, bộ ổn định tần số v.v... Trong một số trường hợp, chúng phải làm việc ở nhiệt độ cao. Các tinh thể chì ziriconat hoàn toàn thích hợp với điều kiện làm việc như vậy, vì trên thực tế, tính chất áp điện của chúng không thay đổi cho đến 300°C.

Kể về ziriconi, không thể không nói đến oxit của nó, một trong những chất khó nóng chảy nhất trong thiên nhiên nhiệt độ nóng chảy của nó là gần 2.900°C. Ziriconi oxit được sử dụng rộng rãi để sản xuất các chi tiết chịu nhiệt độ cao, các loại men và thủy tinh chịu nóng. Borua của kim loại này lại càng khó nóng chảy hơn nữa. Các cặp nhiệt được bọc bằng chất này có thể nhúng trong gang nóng chảy suốt 10-15 giờ liên tục, còn trong thép lỏng thì được 2-3 giờ (các vỏ bọc bằng thạch anh chỉ chịu đựng được một vài lần nhúng, mỗi lần không quá 20 - 25 giây).

Ziriconi oxit có một tính chất rất độc đáo, khi bị đốt nóng đến nhiệt độ rất cao, nó phát ra ánh sáng mạnh đến mức có thể sử dụng trong kỹ thuật chiếu sáng. Ngay từ cuối thế kỷ XIX, nhà vật lý học nổi tiếng người Đức là Vante Hecman Nerxtơ đã nhận thấy tính chất này. Trong loại đèn do ông sáng chế (đèn này đã đi vào lịch sử kỹ thuật với tên là đèn Nerxtơ), các thanh phát sáng được làm bằng ziriconi oxit. Hiện nay, trong các phòng thí nghiệm, loại đèn này đôi khi vẫn còn được dùng làm nguồn chiếu sáng.

1.3. TÌNH HÌNH NGHIÊN CỨU TRONG VÀ NGOÀI NƯỚC

1.3.1. Tình hình nghiên cứu chế biến ziriconi trên thế giới

1.3.1.1. Đối với các sản phẩm zircon

- Sản xuất bột zircon mịn và siêu mịn: zircon được sử dụng trong các lĩnh vực gốm, sứ, hỗn hợp làm khuôn đúc. Hiện tại phần lớn lượng tinh quặng zircon trên thế giới tiêu thụ là để sản xuất vật liệu gốm sứ trong xây dựng chủ yếu là gạch lát nền, gạch ốp tường và thiết bị sứ vệ sinh. Zircon được sử dụng cho ngành gốm sứ dưới dạng bột mịn có các cấp hạt: -0,060mm, -0,045 mm và siêu mịn với cấp hạt -0,02 ÷ -0,01 mm. Công nghệ sản xuất là nghiền cơ học bằng máy nghiền bi hoặc nghiền cầu.

- Sản xuất oxit ziriconi: oxit ziriconi dùng làm vật liệu chịu lửa đây là loại vật liệu chịu lửa cao cấp.

Một số công nghệ sản xuất oxit ziriconi như

+ Phân huỷ silicat-zircon với hợp chất natri: Phương pháp này người ta thiêu tinh quặng silicat-zircon với NaOH hoặc Na_2CO_3 sau đó đem hoà tách với nước để tách NaOH dư và một phần silicat natri sau đó tùy theo yêu cầu về độ sạch mà người ta hoà tách với axit HCl hoặc H_2SO_4 .

+ Phương pháp phân huỷ chọn lọc với CaO: Tinh quặng zircon được trộn với CaO để chuyển hoá theo phản ứng: $\text{ZrO}_2.\text{SiO}_2 + \text{CaO} = \text{CaO}.\text{SiO}_2 + \text{ZrO}_2$

Quá trình trên được thực hiện ở 1400°C . Đây là hướng công nghệ mới đang được áp dụng nhiều.

1.3.1.2. Đối với ferro ziriconi

Ferro ziriconi được sử dụng rất rộng rãi không phải chỉ sử dụng cho luyện thép hợp kim mà còn cho cả gang hợp kim. Chính bởi vậy, nhiều nước trên thế giới đã nghiên cứu và sản xuất ra sản phẩm ferro như Nga, Đức, Trung Quốc ...

Ở nước ngoài, đặc biệt là Liên Xô cũ chủ yếu là dùng phương pháp nhiệt

nhôm trong lò điện hồ quang để sản xuất ra ferro ziriconi. Vì phương pháp này có thể luyện được ferro có hàm lượng ziriconi cao, hiệu suất thu hồi ziriconi lớn và tiêu thụ điện năng thấp hơn so với các phương pháp khác.

Một số mác ferro ziriconi của Nga được trình bày trong bảng 1.

Bảng 1: Thành phần hợp kim ziriconi của Nga (%)

Mác	Zr	Al	C	P	S	Cu	Tỉ lệ Si:Zr
	≥	≤					
ΦCΠp50	45	9,0	0,2	0,14	0,2	3,0	0,55
ΦCΠp40	38	7,5	0,2	0,15	0,2	3,0	1,1
ΦCΠp35	35	6,0	0,2	0,15	0,2	3,0	1,3
ΦCΠp30	28	6,0	0,4	0,20	0,4	3,0	1,5
ΦCΠp25	20	5,0	0,5	0,25	0,4	3,5	1,7

Một số mác ferroziriconi của Đức được trình bày trong bảng 2.

Bảng 2: Thành phần hợp kim của Cộng hòa Liên bang Đức
(không thuộc tiêu chuẩn)

Tên sản phẩm	Ký hiệu Mác ferro								
		Zr	Si	Al	Ti	Ca	C	Fe	O
				≤					
Ferroziriconi silic	FeSi40Zr15	12-17	38-45	1-5	1-4	-	-	35-50	-
Hợp kim ziriconi silic	Si50Zr40	35-40	40-60	1-5	1-4	-	0,5	4-10	0,8
Hợp kim ziriconi silic	Si60Zr20	15-20	55-65	1-5	1-4	-	0,5	5-10	-
Hợp kim silic ziriconi titan	FeSiZr20Ti	16-22	30-40	1-2	4-6	-	0,5	30-40	-
Hợp kim silic ziriconi canxi	Si80Zr1Ca2	1-2	75-85	2	0,2	2-3	0,2	5-15	-

Hiện nay ở Nga đang có hướng sản xuất mới với cùng một công nghệ luyện tinh quặng zircon nhưng cho ra đồng thời 2 sản phẩm đó là ferro silico ziriconi và xỉ là hệ corundum điện zircon. Do công nghệ luyện không có xỉ thải

nên hiệu suất thu hồi các nguyên tố rất cao. Đây là hướng công nghệ mới cần nghiên cứu và phát triển theo hướng công nghệ mới này.

1.3.2. Tình hình nghiên cứu chế biến ziriconi ở Việt Nam

Tinh quặng zircon hiện nay được sản xuất ở các đơn vị khai thác ilmênit sa khoáng biển. Zircon là khoáng vật đi kèm được chế biến với hàm lượng $ZrO_2 > 60\%$. Một số đơn vị thực hiện nghiền mịn tinh quặng zircon phục vụ ngành sơn, gốm sứ như trong bảng 3.

Bảng 3: Quy mô một số cơ sở nghiền mịn zircon ở Việt Nam

T T	Cơ sở chế biến	Sản phẩm	Sản lượng tấn/năm	Công nghệ và thiết bị	Ghi chú
1	T.Cty khoáng sản và Thương mại Hà Tĩnh	$>65\% ZrO_2$, $< 5\mu m$ $>57\% ZrO_2$	6000	Công nghệ và thiết bị Tây Ban Nha	Thiếu quặng để nghiên
2	Công ty CP Khoáng sản Quảng Trị	$>65\% ZrO_2$, $< 45\mu m$ $>57\% ZrO_2$	4500	Công nghệ và thiết bị Trung Quốc	
3	Cty Khoáng sản Huế	$> 65\% ZrO_2$, $< 40\mu m$	3500	Công nghệ và thiết bị Trung Quốc	
4	Cty Khoáng sản Huế (cơ sở 2 ở KCN Phú Bài)	$> 65\% ZrO_2$, $< 40\mu m$	4500	Công nghệ và thiết bị Trung Quốc	Đang xây lắp
5	Công ty CP khoáng sản Bình Định	$> 65\% ZrO_2$, $< 40\mu m$	4500	Công nghệ và thiết bị Trung Quốc	Sử dụng 1/3 công suất
6	Công ty BIOTAN	$> 65\% ZrO_2$, $< 40\mu m$	4500	Công nghệ và thiết bị Trung Quốc	
7	Công ty Ban Mai	$> 65\% ZrO_2$, $< 40\mu m$	3000	Công nghệ và thiết bị Trung Quốc	
8	Công ty Kynee (Phú Yên)	$> 65\% ZrO_2$, $< 60\mu m$	6000	Công nghệ và thiết bị Trung Quốc	
9	Công ty Đường Lâm	$> 65\% ZrO_2$, $< 5\mu m-1\mu m$	12.000		Đang lập dự án với ENDEKA
10	Cty TNHH Hải Tinh Bình Thuận	$> 65\% ZrO_2$, $< 70\mu m$	5000	Công nghệ và thiết bị Trung Quốc	

Có một số đơn vị thì xuất khẩu nguồn tinh quặng ra nước ngoài.

Viện công nghệ xạ hiếm đã có một số công trình đề tài và dự án về ziriconi như:

- "Nghiên cứu quy trình công nghiệp thu nhận ziriconi dioxyt tinh khiết hạt nhân từ zirconsilicat Việt Nam (tinh quặng đã xử lý hóa học) bằng phương pháp chiết lỏng - lỏng với dung môi TBP" do tiến sỹ Hoàng Nhuận làm chủ nhiệm.

- "Nghiên cứu chế tạo thiết bị và xây dựng quy trình công nghệ điều chế ziriconi kim loại xộp bằng phương pháp nhiệt kim magie muối tetraclorua ziriconi" do kỹ sư Nguyễn Văn Sinh làm chủ nhiệm đề tài.

- "Nghiên cứu quy trình công nghệ, đề xuất dây chuyền thiết bị sản xuất muối zirconsilicat oxyclozua ZOC từ tinh quặng Zircon Việt Nam" do kỹ sư Ngô Văn Tuyển làm chủ nhiệm.

- "Nghiên cứu xây dựng quy trình điều chế thử nghiệm bột ziriconi kim loại bằng phương pháp hoàn nguyên nhiệt kim canxi" do kỹ sư Nguyễn Văn Sinh làm chủ nhiệm đề tài.

- "Nghiên cứu công nghệ điều chế $ZrCl_4$ bằng phương pháp clo hóa ZrO_2 quy mô phòng thí nghiệm" do kỹ sư Nguyễn Văn Sinh làm chủ nhiệm.

- Dự án sản xuất thử nghiệm : "Xây dựng dây chuyền sản xuất dioxyt ziriconi có chất ổn định canxi và ceri" do tiến sỹ Cao Đình Thanh làm chủ nhiệm dự án.

Viện Khoa học và Công nghệ Mỏ - Luyện kim có 2 đề tài nghiên cứu sản xuất ZrO_2 :

- "Nghiên cứu công nghệ sản xuất ZrO_2 từ zircon bằng phương pháp phân hủy bằng kiềm và hòa tách bằng axit" của kỹ sư Nguyễn Văn Tập cho sản xuất đạt 99% ZrO_2 nhưng chưa được ứng dụng.

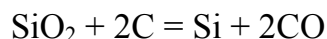
- "Nghiên cứu sản xuất ZrO_2 bằng phương pháp phân hủy chọn lọc" của tiến sỹ Lê Gia Mô. Sản phẩm ZrO_2 thu được đạt 96% phục vụ cho sản xuất vật liệu chịu lửa.

Hiện tại vẫn chưa có công trình nào nghiên cứu về ferro ziriconi.

1.4. CƠ SỞ LÝ THUYẾT QUÁ TRÌNH LUYỆN FERRO ZIRICONI

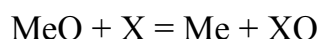
1.4.1. Cơ sở lý thuyết luyện ferro

Đặc điểm phản ứng hoá học của quá trình luyện ferro là dùng chất hoàn nguyên để hoàn nguyên oxit của nguyên tố có ích có trong quặng để thu được nguyên tố đó. Ví dụ như luyện ferro silic dùng cacbon để hoàn nguyên phản ứng xảy ra như sau:



Si là nguyên tố cần thu được. Nguyên tố này kết hợp với sắt tạo thành hợp kim sắt hay còn gọi là ferro.

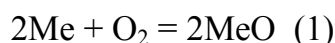
Phương trình tổng quát của quá trình luyện ferro như sau:



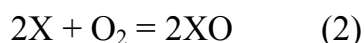
MeO là oxit hữu ích có trong quặng cần hoàn nguyên.

X là chất khử có thể là C, Si, Al,...

Như vậy, chỉ khi X có ái lực hóa học với oxi lớn hơn ái lực hóa học của Me với oxi thì phản ứng mới xảy ra, hay nói một cách khác thì áp suất phân ly của XO nhỏ hơn áp suất phân ly của MeO thì phản ứng mới xảy ra. Giả sử oxit của các phản ứng trên tồn tại độc lập thì ta có thể viết phản ứng oxi hóa khử trên thành 2 phản ứng oxi hóa:

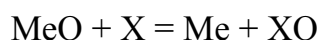


$$\Delta G^0_{\text{MeO}} = -RT \ln[1/(\text{R}_{\text{O}_2})_{\text{MeO}}] = RT \ln (\text{P}_{\text{O}_2})_{\text{MeO}}$$



$$\Delta G^0_{\text{XO}} = RT \ln(\text{P}_{\text{O}_2})_{\text{XO}}.$$

Như vậy lấy [(2)-(1)]/2 sẽ được phản ứng hoàn nguyên:

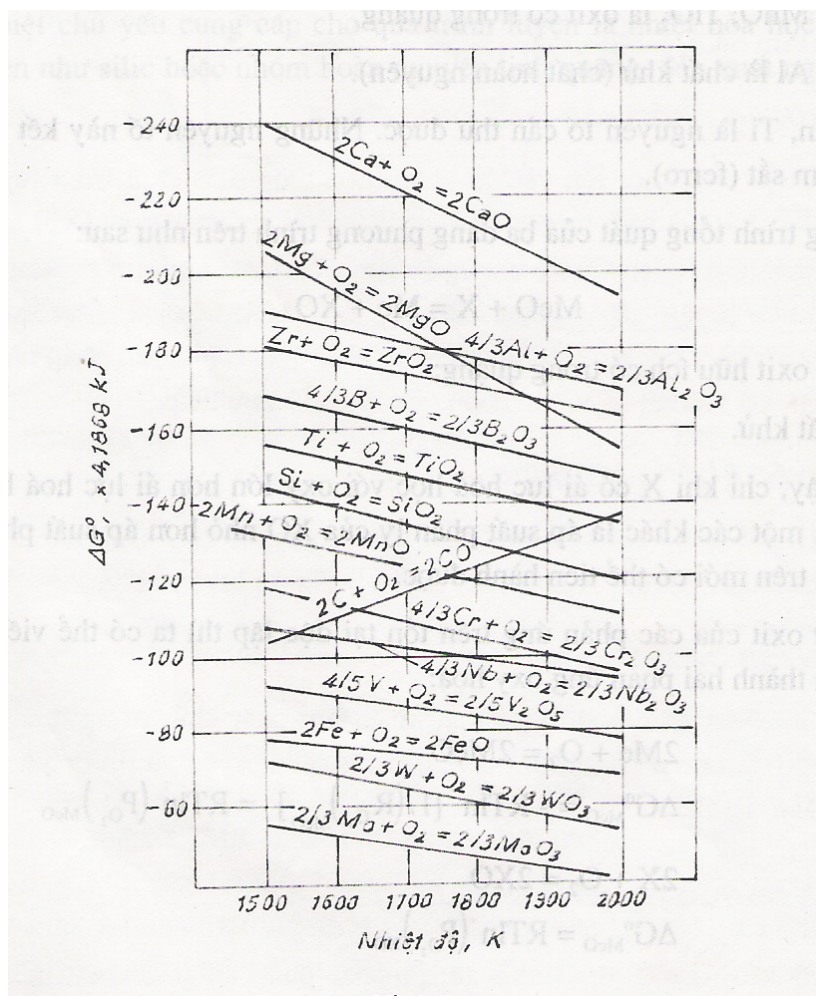


$$\text{Vậy } \Delta G^0 = \frac{1}{2}(\Delta G^0_{\text{XO}} - \Delta G^0_{\text{MeO}}) = \frac{1}{2}RT[\ln(\text{P}_{\text{O}_2})_{\text{XO}} - \ln(\text{P}_{\text{O}_2})_{\text{MeO}}]$$

Căn cứ vào định luật nhiệt động học thứ 2, điều kiện cần để tiến hành được phản ứng hoàn nguyên trên là $\Delta G^0 < 0$, tức là $\Delta G^0_{\text{XO}} < \Delta G^0_{\text{MeO}}$.

Bởi vậy có thể căn cứ vào áp suất phân ly hoặc năng lượng tự do để lựa chọn chất hoàn nguyên cho phù hợp.

Quan hệ giữa năng lượng với nhiệt độ của các oxit như trên hình 1:



Hình 1: Quan hệ giữa năng lượng và nhiệt độ

1.4.2. Cơ sở lý thuyết luyện ferro ziriconi

Để luyện ferro ziriconi cần hoàn nguyên được oxit ziriconi thành Zr để tạo thành hợp kim FeZr. Luyện ferro ziriconi chỉ dùng quặng chứa ZrO_2 , nhiệt tạo thành ZrO_2 rất lớn nên khó hoàn nguyên. Người ta chủ yếu nghiên cứu hoàn nguyên ZrO_2 bằng C, Si, Al.

1.4.2.1. Dùng cacbon hoàn nguyên ZrO_2

Hoàn nguyên tinh quặng zircon bằng C xảy ra hai phản ứng chính đó là:



$$\Delta G^0 = 831498 - 340,8T$$



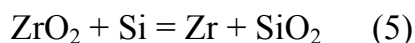
$$\Delta G^0 = 664026 - 373,04T$$

Phản ứng (3) xảy ra ở 2443K còn phản ứng (4) xảy ra ở nhiệt độ 1773 K.

- Nhận xét: Do phản ứng (4) xảy ra trước nên tạo ra cacbit ziriconi trước, cacbit ziriconi này rất bền vững, có nhiệt độ chảy cao dễ gây nên sự kết khối trong thành lò và dưới đáy lò, điều này gây khó khăn cho quá trình luyện cho nên phương pháp này trong thực tế ít được sử dụng.

1.4.2.2. Dùng silic hoàn nguyên ZrO_2

Hoàn nguyên bằng Si quá trình hoàn nguyên xảy ra phản ứng chính là:



$$\Delta G^0 = 252502 - 298,89T$$

Phương pháp dùng silic để hoàn nguyên chủ yếu để luyện hợp kim silico ziriconi.

1.4.2.3. Dùng nhôm hoàn nguyên ZrO_2

Hoàn nguyên bằng phương pháp nhiệt nhôm:



$$\Delta G^0 = -23027 + 20,1T$$

Phương pháp nhiệt nhôm lượng nhiệt tỏa ra ít nếu luyện ngoài lò thì phải cho thêm chất phát nhiệt mạnh hoặc luyện trong lò điện hồ quang.

1.4.3. Các phương pháp luyện ferro ziriconi

1.4.3.1. Phương pháp luyện lò điện hoàn nguyên bằng cacbon

Nguyên liệu là: tinh quặng zircon, quartzit (SiO_2), quặng sắt hoặc phoi sắt. Phương pháp này dùng than gỗ hoặc than cốc làm chất hoàn nguyên. Cacbon sẽ hoàn nguyên đồng thời cả Si và Zr. Si sau khi đã hoàn nguyên, sẽ tham gia phản ứng hoàn nguyên ZrO_2 , do tác dụng thay thế liệu lò mà hạn chế

Viện Khoa học và Công nghệ Mỏ – Luyện kim

sự hình thành ZrC. Muốn nâng cao hàm lượng Zr cần phải giảm hàm lượng Si như vậy sẽ hình thành SiC và ZrC khó chảy, dễ kết khối ở đáy và tường lò làm điền đầy lò và không thể tiếp tục luyện được nữa.

- Phương pháp này có ưu điểm là tận dụng được các nguồn nguyên liệu có sẵn như quartzit, quặng sắt, than gỗ tuy nhiên quá trình luyện dễ tạo ra cacbit kết khối ở tường lò và đáy lò gây gián đoạn quá trình luyện và tốn kém kinh phí cho việc sửa chữa lò.

1.4.3.2. Luyện lò điện hoàn nguyên bằng silic - phương pháp tích tụ

Quá trình luyện của phương pháp tích lại dần trong lò: sau khi liệu nạp vào lò nóng chảy hình thành một giai đoạn cân bằng giữa kim loại chứa [Si] và xỉ chứa (ZrO_2). Không tháo xỉ đi mà tiếp tục cho hỗn hợp liệu mới có chứa Si vào lớp xỉ, như vậy lại xuất hiện một sự cân bằng mới. Trong trường hợp cân bằng mới này hàm lượng silic tăng lên còn hàm lượng ziriconi giảm xuống tương ứng, lúc đó mới tháo bỏ xỉ. Rồi lại nạp tiếp hỗn hợp liệu có quặng zircon và chất tạo xỉ mới giàu silic vào nồi lò. Như vậy phản ứng hoàn nguyên lại xảy ra giữa kim loại có silic cao và xỉ có nhiều oxit ziriconi. Quá trình luyện cứ thế trình tự tiến hành cho đến khi kim loại đã tích lại ở nồi lò đủ lớn mới thôi.

- Nhận xét: luyện bằng phương pháp tích tụ chủ yếu dùng Si hoàn nguyên ZrO_2 , nhiệt độ hoàn nguyên thấp dễ luyện, có thể luyện được loại xỉ lò chứa $ZrO_2 < 10\%$. Phương pháp này thu hồi Zr có thể đạt được 50-60%, tiêu hao điện 15.000kw.h/t.

1.4.3.3 Luyện bằng phương pháp nhiệt nhôm:

Nguyên liệu bao gồm: Tinh quặng zircon, nhôm hạt, FeSi45 hoặc FeSi75 (nghiên nhỏ đến 0,5-2mm), quặng sắt chứa photpho cực thấp đã được sấy khô ($Fe > 63\%$), vôi ($CaO \geq 90\%$ độ hạt <3mm).

Ở đây có hai phương pháp luyện gồm:

- Phương pháp một bước trong lò điện hồ quang: phương pháp này không có sự nấu chảy trước tinh quặng. Tinh quặng và nguyên vật liệu, trợ dung được

trộn đều và cho vào lò.

- Phương pháp hai bước trong lò điện hồ quang: phương pháp 2 bước có sự nấu chảy trước một phần tinh quặng, phần tinh quặng còn lại đem trộn với chất hoàn nguyên và trợ dung sau đó cho vào lò để phản ứng.

So sánh hai phương pháp hai bước và một bước: Phương pháp hai bước thu hồi Zr tăng 15 – 20%, tiêu hao điện giảm 35-40%.

Thành phần hợp kim khoảng: Zr 50%, Si 22%, Al 6%, Ti 0,6%, C 0,05%, P 0,09%.

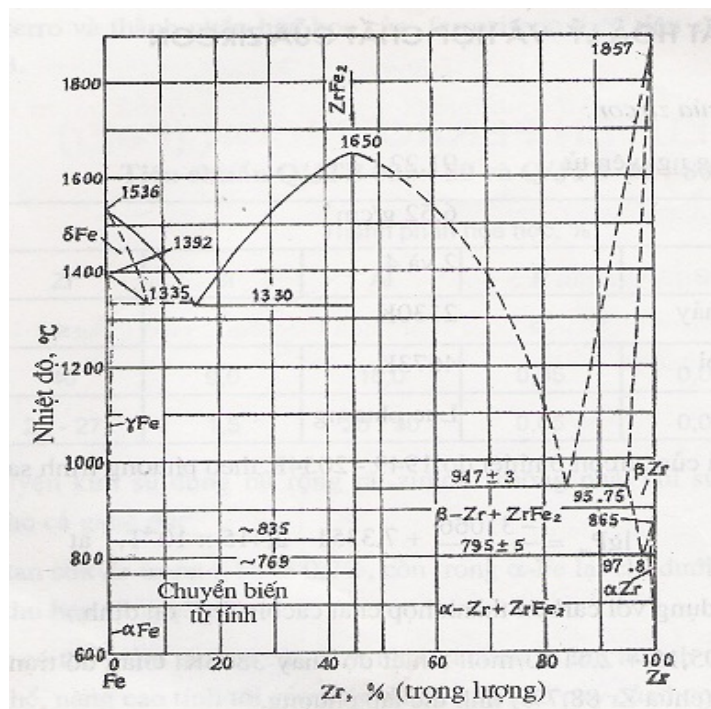
Liên Xô (cũ) thường hay dùng phương pháp luyện trong lò điện hồ quang này.

Nhận xét: Nhiệt nhôm trong lò điện hồ quang có nhược điểm là hàm lượng nhôm trong ferro tương đối cao, khó khống chế. Ưu điểm là thu hồi ziriconi cao, tiêu thụ điện năng thấp hơn so với hai phương pháp luyện trong lò điện và luyện bằng phương pháp tích tụ.

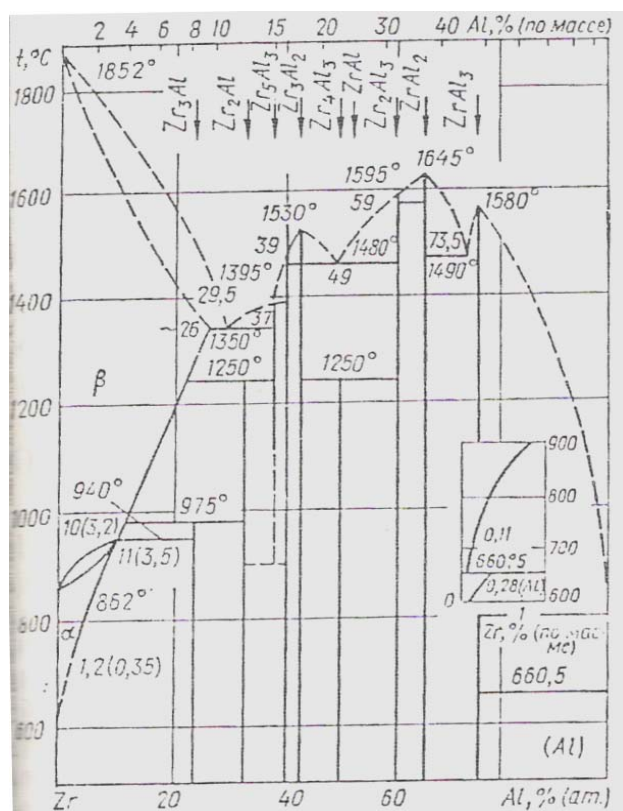
Một số giản đồ trạng thái của hợp kim ziriconi thể hiện trên các hình 2, 3, 4, 5:

Qua giản đồ trạng thái ta thấy rằng Zr có thể tạo rất nhiều hợp kim khác nhau với Fe, Al và Si như: $ZrFe_2$, Zr_3Al , Zr_2Al , Zr_5Al_3 , $ZrAl_2$, Zr_4Si , Zr_2Si , $ZrSi$, $ZrSi_2$,

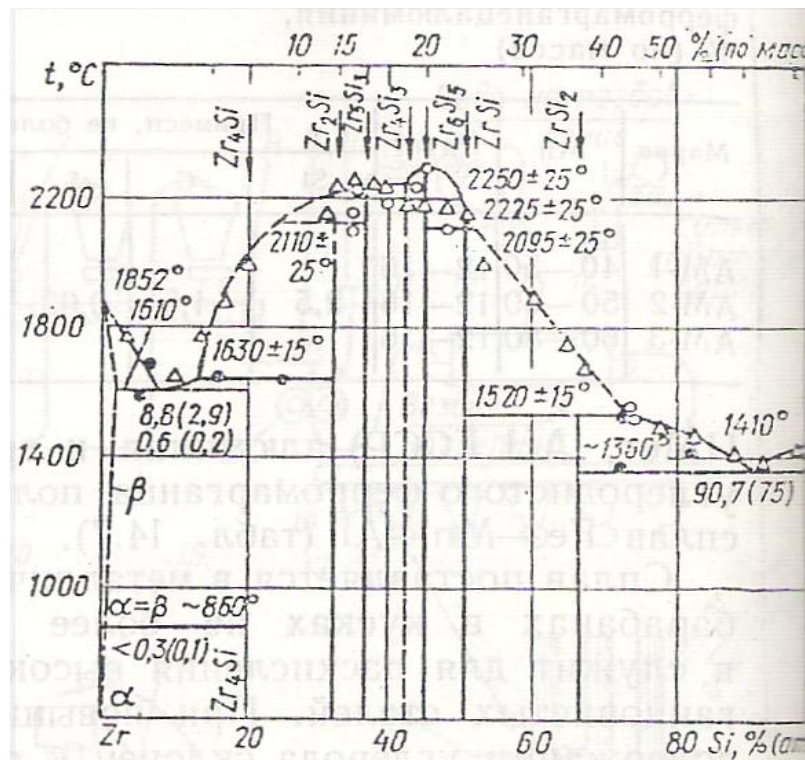
Dựa vào giản đồ hệ xi ta có thể tính toán lựa chọn hệ xi có nhiệt độ chảy và các tính chất khác phù hợp cho quá trình luyện hợp kim.



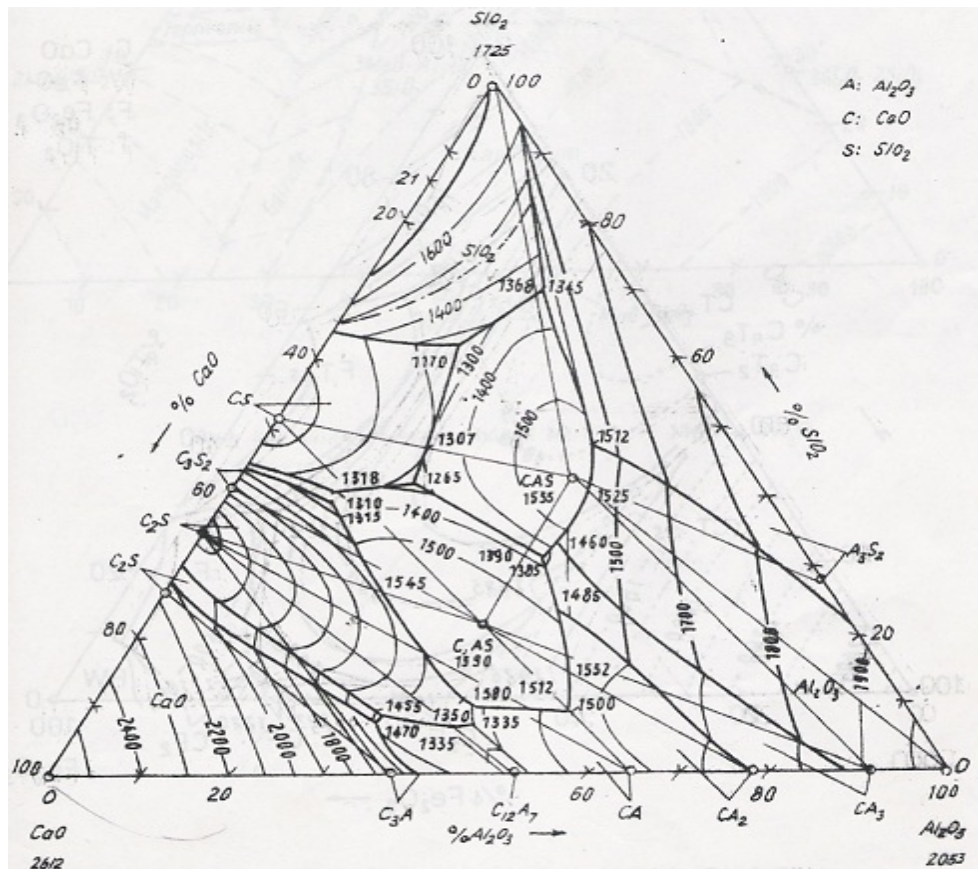
Hình 2: Biểu đồ trạng thái Fe - Zr



Hình 3: Biểu đồ trạng thái Zr-Al



Hình 4: Giảm đồ trạng thái Zr-Si



Hình 5: Giảm đồ trạng thái hệ xỉ $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$

CHƯƠNG 2:

PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU VÀ CÔNG TÁC CHUẨN BỊ

2.1. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

- Nghiên cứu triển khai ứng dụng dựa trên việc tham khảo tài liệu nước ngoài và tài liệu trong nước.

- Đề tài nghiên cứu thực nghiệm khảo sát các thông số công nghệ trong quy mô phòng thí nghiệm nhằm xác định thông số tối ưu luyện ferro ziriconi.

- Sử dụng các phương pháp phân tích hóa, phân tích thành phần khoáng vật, phân tích hóa lý hiện đại để đánh giá thành phần nguyên liệu cũng như thành phần sản phẩm thu được.

2.2. NGUYÊN VẬT LIỆU DÙNG CHO NGHIÊN CỨU

2.2.1. Quặng zircon

Đối tượng nghiên cứu là tinh quặng zircon qua tuyển được cung cấp bởi Công ty Khoáng sản Thừa Thiên Huế.

Thành phần hóa học được xác định bằng phương pháp phân tích hóa học, thành phần khoáng vật xác định bằng phương pháp nhiễu xạ tia Ronghen trên máy D8 - Advance. Các kết quả được thể hiện trong bảng 4:

Bảng 4: Thành phần tinh quặng zircon

Thành phần	ZrO ₂	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃
Hàm lượng, %	64,89	32,75	0,15	0,25	0,91

Qua kết quả phân tích khoáng vật cho thấy tinh quặng zircon chủ yếu ở dạng khoáng ZrSiO₄

2.2.2. Nguyên vật liệu và phụ gia khác cần dùng cho nghiên cứu

2.2.2.1. Nhôm kim loại.

Nhôm dùng để làm chất hoàn nguyên, đề tài chọn nhôm để dùng cho thí nghiệm là nhôm hạt có kích thước hạt trung bình là 0,8mm, với độ sạch là 99%.

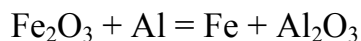
2.2.2.2. Ferrosilic.

Ferrosilic có tác dụng bổ sung sắt và silic vào trong ferro. Thành phần hóa học của ferro như sau:

- Hàm lượng Fe: 23,59%.
- Hàm lượng Si: 74,09%.

2.2.2.3. Quặng sắt.

Quặng sắt có tác dụng bổ sung sắt vào trong ferro và làm tăng thêm nhiệt cho phản ứng hoàn nguyên tinh quặng zircon do phản ứng hoàn nguyên sắt tỏa ra rất nhiều nhiệt theo phản ứng sau:



Phản ứng này tỏa ra 4015 kJ/kg oxit kim loại

Thành phần hóa học của quặng sắt như sau:

- Hàm lượng Fe_2O_3 : 87,67%.
- Hàm lượng SiO_2 : 3,8%.
- Còn lại là các tạp chất khác: Al_2O_3 , CaO ,...

2.2.2.4. Trợ dung

- Vôi công nghiệp có hàm lượng $\text{CaO} > 80\%$, độ hạt $< 0,2\text{mm}$
- Huỳnh thạch CaF_2 có hàm lượng $\text{CaF}_2 > 80\%$, độ hạt $< 0,2\text{mm}$.

2.3. THIẾT BỊ NGHIÊN CỨU

Thiết bị dùng để nghiên cứu:

- Lò điện hồ quang 12KVA có các thông số kỹ thuật sau:
 - +, I_{max} : 200 A, U_{max} : 60V.
 - +, Nâng hạ điện cực tự động, đường kính điện cực: 40 mm.
 - +, Nồi lò làm bằng graphit, đường kính 100mm
 - +, Vật liệu xây lò là gạch crom manhezit



Hình 6: Lò điện hồ quang 12KVA

- Lò điện hồ quang 100KVA các thông số kỹ thuật của lò điện hồ quang 100KVA như sau:

+, Dòng sơ cấp: $I = 0 - 300 \text{ A}$, $U = 380 \text{ V}$, dòng thứ cấp: $I = 0 - 1000 \text{ A}$, $U = 68 \text{ V}$.

+, Đường kính điện cực: 100mm, nâng hạ điện cực tự động.

+, Vật liệu xây lò là gạch crom manhezit

+, Đường kính nồi lò là 250mm

+, Hệ thống thu bụi túi vải



Hình 7: Lò điện hồ quang 100KVA

2.4. CÔNG TÁC PHÂN TÍCH

Công tác phân tích được thực hiện tại Trung tâm phân tích hóa lý thuộc Viện Khoa học Công nghệ Mỏ - Luyện kim. Phân tích đối chứng kiểm tra tại Trung tâm phân tích Địa chất Khoáng sản, Viện Cơ khí Năng lượng và Mỏ VINACOMIN....

2.5. MỤC TIÊU CỦA ĐỀ TÀI

Mục tiêu của đề tài là nghiên cứu xây dựng quy trình công nghệ luyện ferro ziriconi bằng phương pháp nhiệt nhôm trong lò điện hồ quang. Nguyên liệu mà đề tài chọn để thí nghiệm là tinh quặng zircon sau tuyển. Sản phẩm thu được của quy trình này đạt hàm lượng tương đương với mác ferro ΦCIIp25 của Nga có thành phần tương đương trong bảng 5.

Bảng 5: Thành phần mác ferro ΦCIIp25 của Nga

Mác	Zr	Al	C	P	S	Cu	Si:Zr
	Không nhỏ hơn	Không lớn hơn					
ΦCIIp25	20%	5,0%	0,5%	0,25%	0,04%	3,5%	1,7

2.6. SƠ ĐỒ CÔNG NGHỆ DỰ KIẾN

Công nghệ mà đề tài lựa chọn áp dụng đó là sử dụng phương pháp hoàn nguyên tinh quặng zircon bằng phương pháp nhiệt nhôm trong lò điện hồ quang.

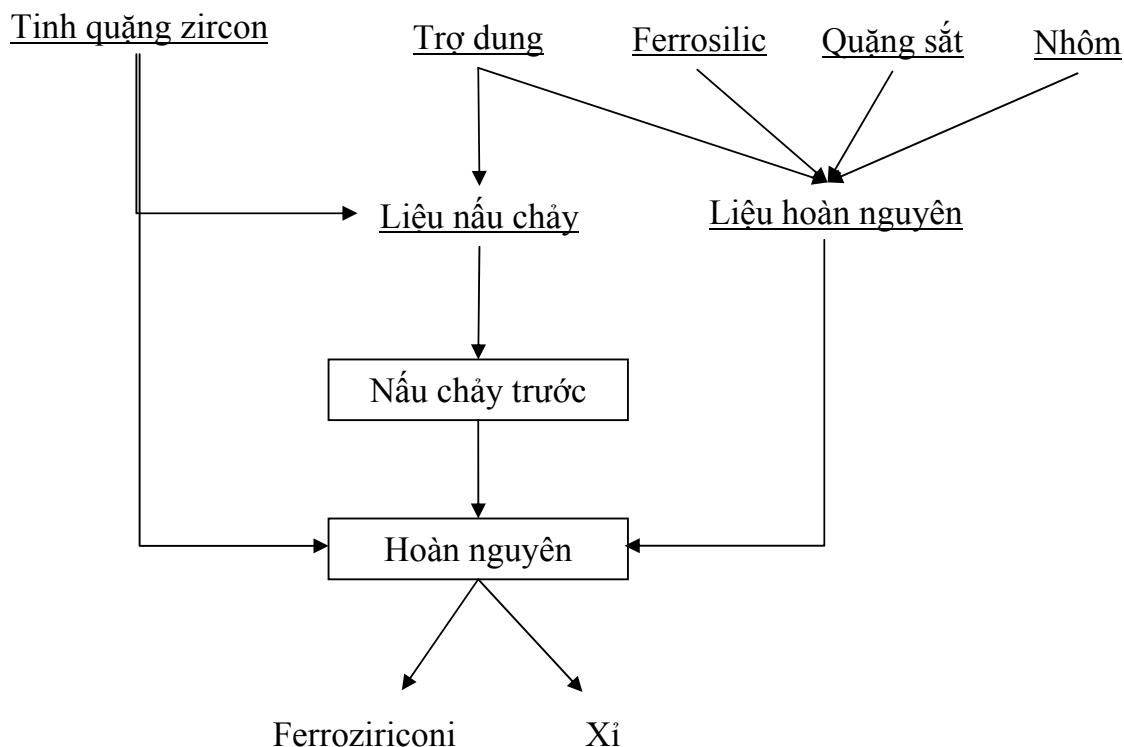
Sơ đồ công nghệ dự kiến được trình bày trên hình 8.

Do phương pháp luyện 2 bước trong lò điện hồ quang có ưu điểm là tiết kiệm điện năng và hiệu suất thu hồi Zr cao nên đề tài đã chọn sơ đồ công nghệ luyện ferro ziriconi theo công nghệ luyện 2 bước.

Ở sơ đồ công nghệ dự kiến có 2 công đoạn chính đó là công đoạn nấu chảy trước một phần tinh quặng và công đoạn hoàn nguyên:

- Công đoạn nấu chảy trước tinh quặng: Ở công đoạn này tinh quặng được nấu chảy cùng với một lượng trợ dung vôi nhằm mục đích cung cấp nhiệt lượng cho phản ứng nhiệt nhôm có thể bắt đầu xảy ra.

- Công đoạn hoàn nguyên: giai đoạn này phần tinh quặng còn lại được trộn với đều với nhôm hạt, ferrosilic, quặng sắt, vôi và liệu được nạp từ từ vào trong lò để phản ứng hoàn nguyên nhiệt kim xảy ra.



Hình 8: Sơ đồ công nghệ dự kiến

2.7. CÁC BƯỚC NGHIÊN CỨU

- Nghiên cứu thử nghiệm trong lò hồ quang 12KVA.

Quy trình thí nghiệm như sau:

- + Chuẩn bị nguyên vật liệu theo các công đoạn trong sơ đồ công nghệ dự kiến.
- + Dùng hồ quang sấy lò để tích nhiệt cho lò.
- + Nạp liệu nấu chảy trước vào lò để nấu chảy. Trong giai đoạn này nghiên cứu ảnh hưởng của tỉ lệ nấu chảy trước tinh quặng đến hiệu suất thu hồi Zr.
- + Sau khi nạp hết liệu nấu chảy nạp liệu hoàn nguyên vào để hoàn nguyên tinh quặng. Trong giai đoạn hoàn nguyên khảo sát ảnh hưởng của tỉ lệ nhôm trong phối liệu và ảnh hưởng của trơ dung trong phối liệu.

+ Khi đã nạp hết liệu hoàn nguyên thì tiếp tục giữ hồ quang để cho phản ứng nhiệt nhôm tiếp tục xảy ra hoàn toàn và để kim loại có thể lắng đọng sản phẩm.

- Nghiên cứu mẻ lớn trong lò hồ quang 100KVA.

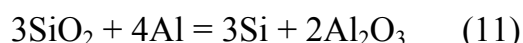
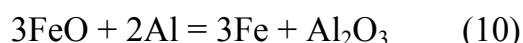
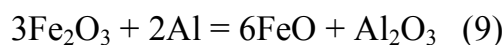
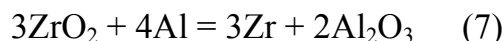
Quy trình thí nghiệm như quy trình thí nghiệm trong lò 12KVA

CHƯƠNG 3: KẾT QUẢ NGHIÊN CỨU

3.1. TÍNH TOÁN PHỐI LIỆU

Việc tính toán phối liệu dựa trên các phản ứng hoàn nguyên chính trong quá trình luyện ferro.

Các phản ứng chính trong quá trình luyện ferro ziriconi xảy ra như sau:



Trong quá trình tính toán lấy hiệu suất thu hồi các oxit như sau:

- ZrO_2 trong quá trình tính toán coi hiệu suất thu hồi oxit ziriconi là 80%, còn lại đi vào xỉ.

- Fe_2O_3 99% hoàn nguyên thành Fe, 1% hoàn nguyên thành FeO.

- FeO 99% hoàn nguyên thành Fe.

- SiO_2 50% hoàn nguyên thành Si còn lại đi vào xỉ.

- Hiệu suất thu hồi Si từ ferro silic là 95%.

- Hiệu suất thu hồi Fe từ ferro silic là 95%.

❖ Quá trình tính toán:

➤ Hàm lượng ferro ziriconi cần đạt được như sau (đề tài chọn mác ΦCIIp25 nên để tính toán phối liệu đã chọn hàm lượng Zr là 25%):

+ , Hàm lượng Zr 25%.

+ , Hàm lượng Al 5%.

+ , Hàm lượng Si 42,5%

+ , Hàm lượng Fe 27,5%.

➤ Tính toán phối liệu cho 100kg tinh quặng và các nguyên liệu khác.

- Lượng Zr hoàn nguyên đi vào ferro ziriconi theo phản ứng (7):

Trong 100kg tinh quặng với hàm lượng ZrO_2 trong tinh quặng 64,89% và hiệu suất hoàn nguyên là 80% là:

$$m_{Zr} = 100 \times 0,6489 \times 0,8 \times (91/123) = 38,41 \text{ kg}$$

- Khối lượng của sản phẩm ferro tạo thành: do hàm lượng Zr trong ferro là 25% mà khối lượng $m_{Zr} = 38,41 \text{ kg}$ nên khối lượng ferro là:

$$M_{\text{ferro}} = 38,41 / 0,25 = 153,64 \text{ kg}$$

- Khối lượng silic trong ferro ziriconi:

Trong ferro lượng silic chiếm 42,5% nên khối lượng silic trong ferro ziriconi là: $153,64 \times 0,425 = 65,30 \text{ kg}$

- Lượng silic đi vào từ tinh quặng zircon theo phản ứng (11):

Silic chiếm 32,75% tinh quặng zircon với hiệu suất hoàn nguyên 50% nên khối lượng silic thu được từ quặng là:

$$m_{Si} = 100 \times 0,3275 \times 0,5 \times (28/60) = 7,64 \text{ kg}$$

Do khối lượng silic trong ferro ziriconi là 65,30kg nên khối lượng silic cần bổ sung là: $65,30 - 7,64 = 57,66 \text{ kg}$.

Ferro silic có hàm lượng silic là 74,09% nên khối lượng ferro silic cần bổ sung là: $m_{Si(FeSi)} = 57,66 / 0,7409 = 77,82 \text{ kg}$.

- Lượng sắt trong ferro ziriconi là 27,5% nên khối lượng sắt trong ferro là: $153,64 \times 0,275 = 42,25 \text{ kg}$.

Do ferro silic có hàm lượng Fe là 23,59% nên khối lượng sắt từ ferro silic vào là: $77,82 \times 0,2359 = 18,36 \text{ kg}$.

Khối lượng sắt cần bổ sung từ quặng là: $42,25 - 18,36 = 23,89 \text{ kg}$.

Do hàm lượng Fe_2O_3 và FeO trong quặng zircon ít nên đề tài không tính đến trong quá trình tính toán.

Sắt được bổ sung bằng tinh quặng sắt với hàm lượng Fe_2O_3 87,67% và theo phản ứng (8) với hiệu suất hoàn nguyên 99% thì cần lượng quặng sắt đưa vào là: $23,89 \times (160/112) / 0,99 = 34,47 \text{ kg}$.

- Lượng nhôm trong ferro với 5% hàm lượng là:

$$153,64 \times 0,05 = 7,68 \text{ kg}$$

- Lượng nhôm cần cho các phản ứng (7), (8), (11) với hiệu suất thu hồi các oxit như ở trên là: 36,54 kg

Vậy lượng nhôm cần phối liệu là: $36,54 + 7,68 = 44,22 \text{ kg}$

- Lượng trợ dung phối liệu:

Dựa theo tài liệu liên quan và giản đồ hệ xỉ $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ta thấy ở vùng có thành phần là 40-60% Al_2O_3 ; 40-50% CaO ; 10-15% SiO_2 có nhiệt độ chảy khoảng 1400-1500°C thích hợp để luyện ferro ziriconi.

Theo tính toán sơ bộ hệ xỉ tạo thành đề tài chọn lượng trợ dung vôi đem phối liệu là 40% trọng lượng tinh quặng.

Bảng 6: Bảng phối liệu nấu luyện ferro ziriconi

Nguyên liệu	kg
Tinh quặng ZrO_2	100
Nhôm hạt	44,22
Ferrosilic (FeSi75)	77,82
Quặng sắt	34,47
Trợ dung	40

3.2. CHUẨN BỊ NGUYÊN VẬT LIỆU

- Nguyên vật liệu cần chuẩn bị trước và đảm bảo kích thước hợp lý để quá trình phản ứng xảy ra đồng đều và hoàn toàn.

- Do trong sơ đồ kiến nghị có 2 giai đoạn chính là nấu chảy trước và quá trình hoàn nguyên cho nên cần chuẩn bị nguyên liệu thành 2 phần cho quá trình luyện.

- Nguyên liệu cần được trộn đều trước khi cho vào lò nhằm tránh quá trình thiên tích và tiếp xúc không tốt giữa các bề mặt nguyên vật liệu.

Trình tự thao tác như sau:

- Trước khi nấu luyện dùng than cốc sấy lò trong khoảng 15-30phút.

- Sau đó nạp liệu nấu chảy vào để nấu chảy trước.

- Chờ khi liệu đã chảy hoàn toàn thì nạp từ từ liệu hoàn nguyên vào để hoàn nguyên tinh quặng.

- Khi liệu hoàn nguyên đã nạp hết tiếp tục để hồ quang duy trì trong khoảng 10 - 15phút để phản ứng tiếp tục xảy ra hoàn toàn.

3.3. KHẢO SÁT CÁC THÔNG SỐ

- Khảo sát ảnh hưởng của tỉ lệ nấu chảy trước tinh quặng đến hiệu suất thu hồi ziriconi.
- Khảo sát ảnh hưởng của tỉ lệ nhôm trong phối liệu đến hàm lượng và hiệu suất thu hồi ziriconi.
- Khảo sát ảnh hưởng của trợ dung đến hiệu suất thu hồi ziriconi.

3.4. KẾT QUẢ NGHIÊN CỨU

3.3.1. Kết quả nghiên cứu thí nghiệm trong lò hồ quang 12KVA

3.3.1.1. Nghiên cứu ảnh hưởng của tỉ lệ tinh quặng nấu chảy trước

Do phản ứng hoàn nguyên Zr lượng nhiệt tỏa ra ít nên cần phải nấu chảy trước một lượng tinh quặng nhằm tạo điều kiện cho phản ứng nhiệt nhôm dễ dàng xảy ra. Tham khảo một số tài liệu cũng như một số các đề tài đã thực hiện quá trình hoàn nguyên bằng phản ứng nhiệt nhôm đề tài đã chọn tỉ lệ nấu chảy trước là: 30%, 40%, 50% lượng tinh quặng đem phối liệu. Tinh quặng được nấu chảy trước cùng với tỉ lệ trợ dung vôi tương ứng

Từ bảng thành phần phối liệu ta tính được phối liệu cho lò hồ quang 12KVA. Khối lượng mỗi mẻ nấu là 0,5kg quặng để thí nghiệm.

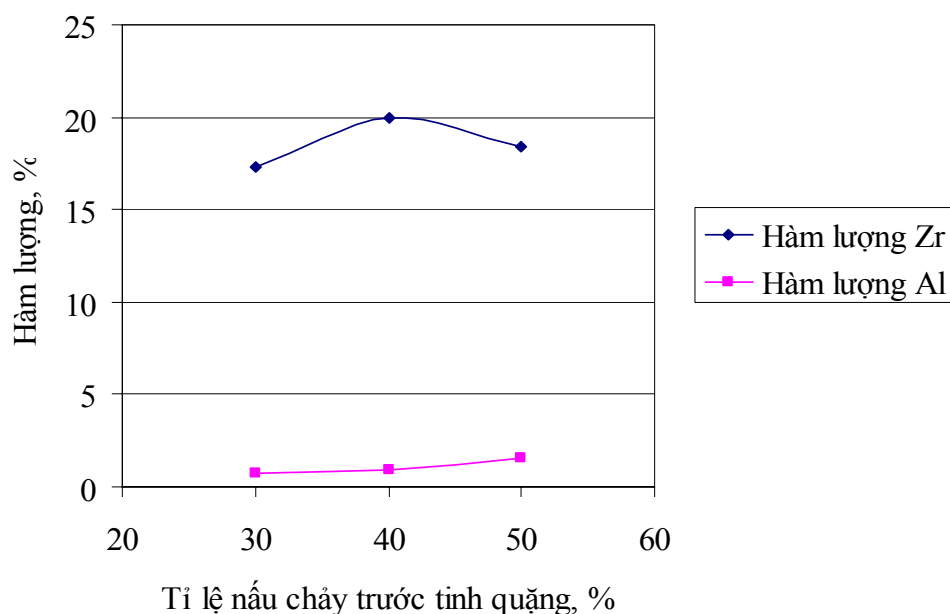
Tỷ lệ phối liệu như sau:

- Tinh quặng 0,5kg
- Nhôm hạt 0,22kg
- Ferrosilic (FeSi75) 0,39kg
- Quặng sắt 0,17kg
- Trợ dung 0,2 kg

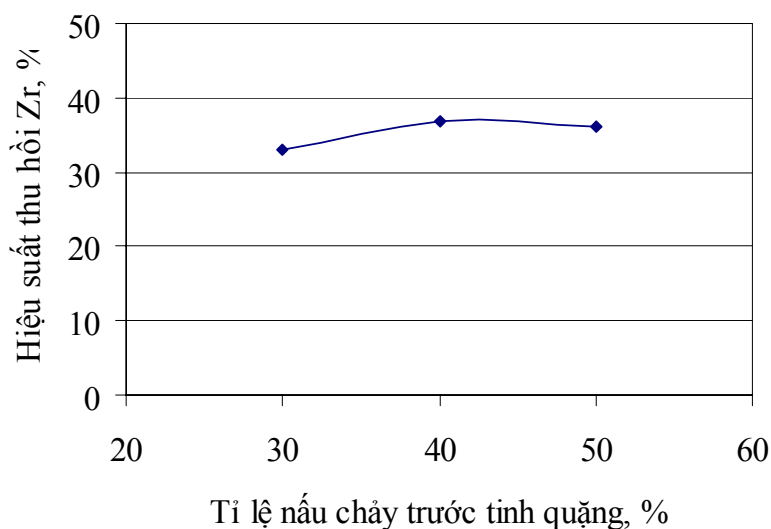
Kết quả thí nghiệm được trình bày trong bảng 7 và hình 9, 10.

Bảng 7: Ảnh hưởng của tỉ lệ tinh quặng nấu chảy trước đến hiệu suất thu hồi Zr

Tỉ lệ nấu chảy, %	Hàm lượng Zr, %	Hàm lượng Al, %	Hàm lượng Si, %	Hiệu suất thu hồi Zr, %
30	17,34	0,72	34,36	33,06
40	19,93	0,95	39,50	36,82
50	18,40	1,56	37,80	36,17



Hình 9: Ảnh hưởng của tỉ lệ tinh quặng nấu chảy trước đến hàm lượng Zr trong ferro



Hình 10: Ảnh hưởng của nấu chảy trước tinh quặng đến hiệu suất thu hồi Zr

Nhận xét:

- Khi lượng tinh quặng nấu chảy là 30% thì quá trình phản ứng xảy ra chưa tốt lượng ferro tạo ra bị phân tán trong xỉ, lượng ferro tích tụ lại không được nhiều do đó khó thu hồi được toàn bộ ferro đã hoàn nguyên. Nguyên nhân của ferro phân tán là do chưa cung cấp nhiệt đủ cho phản ứng, lượng tinh quặng nấu chảy cung cấp lượng nhiệt vật lý cho phản ứng còn thiếu dẫn đến phản ứng hoàn nguyên xảy ra xong thì không còn đủ nhiệt để có thể duy trì trạng thái lỏng và tích tụ lại với nhau.

- Khi nấu chảy lượng tinh quặng là 40%, 50% thì phản ứng xảy ra tốt quá trình hoàn nguyên xảy ra thuận lợi do đã được cung cấp một lượng nhiệt nhất định từ năng lượng hồ quang. Mặt khác, quá trình luyện ferro ziriconi tiêu hao một lượng nhiệt lớn, lượng nhiệt tỏa ra từ phản ứng nhiệt nhôm không đủ để duy trì quá trình nên lượng nhiệt cấp thêm từ năng lượng hồ quang sẽ giúp quá trình nấu luyện được thuận lợi hơn. Sản phẩm thu được trong lò ít bị phân tán trong xỉ. Quá trình xảy ra tốt do lượng nhiệt nấu chảy tinh quặng cung cấp đủ cho phản ứng xảy ra hoàn toàn, duy trì được trạng thái lỏng đến khi quá trình phản ứng xảy ra hết và ferro tích tụ ở giữa đáy lò. Khi nấu chảy đến 50% thì bên dưới đáy lò xuất hiện một lớp liệu chưa được hoàn nguyên do vậy sẽ làm giảm hiệu suất thu hồi ziriconi.

Vì quá trình nấu chảy trước tinh quặng nhằm mục đích cung cấp lượng nhiệt cho phản ứng nhiệt nhôm bắt đầu xảy ra, đây là điều kiện cần và đủ để phản ứng xảy ra hoàn toàn do vậy đề tài đã chọn lượng tinh quặng nấu chảy trước là 40% để làm cơ sở cho các thí nghiệm nghiên cứu tiếp theo.

3.3.1.2. Nghiên cứu ảnh hưởng của nhôm trong phối liệu.

Theo thí nghiệm nấu chảy trước tinh quặng ở trên thì hàm lượng nhôm trong ferro thấp (khoảng 1%) do không tính toán đến hiệu suất dùng nhôm hoàn nguyên tinh quặng, nên đề tài chọn hiệu suất dùng nhôm hoàn nguyên tinh quặng là 90%. Khi đó theo tính toán lượng nhôm 44,22g ứng với 90%, vậy lượng nhôm 100% theo lý thuyết là: 49,13kg

Đề tài chọn nghiên cứu ảnh hưởng của nhôm phối liệu ở 100%, 105% và 110% so với tính toán lý thuyết.

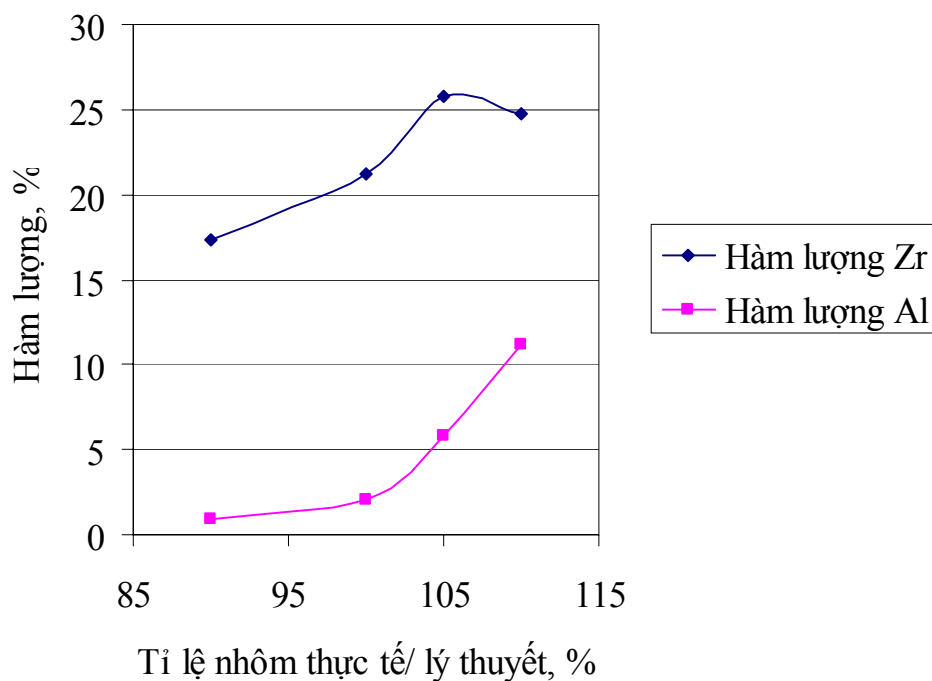
Phối liệu như sau:

- Tinh quặng zircon 0,5kg, nấu chảy trước 40%
- Tỷ lệ nhôm thay đổi 100%, 105%, 110% so với lý thuyết
- Ferro silic (FeSi75) 0,39kg
- Quặng sắt 0,17kg
- Trơ dung 0,2kg

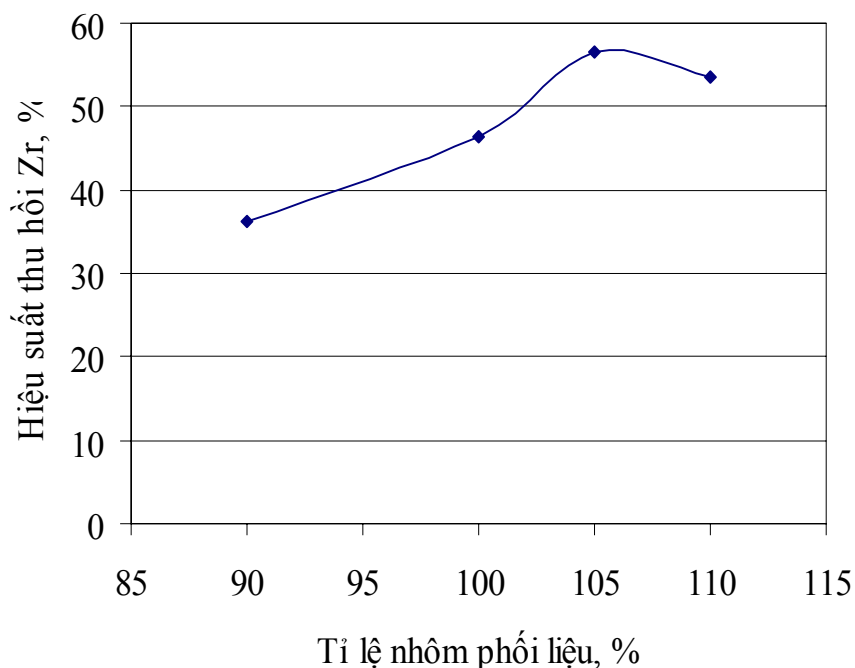
Kết quả thí nghiệm trình bày trong bảng 8 và hình 11, 12.

Bảng 8: Ảnh hưởng của nhôm đến hiệu suất thu hồi ziriconi.

Tỷ lệ nhôm thực tế/tỷ lệ lý thuyết, %	Hàm lượng Zr, %	Hàm lượng Al, %	Hiệu suất thu hồi ziriconi, %
90	17,34	0,95	36,17
100	21,25	2,02	46,33
105	25,81	5,86	56,50
110	24,75	11,17	53,61



Hình 11: Ảnh hưởng của lượng nhôm phối liệu đến hàm lượng Zr.



Hình 12: Ảnh hưởng của lượng nhôm đến hiệu suất thu hồi Zr

Nhận xét:

- Ta thấy rằng hàm lượng ziriconi trong ferro và hiệu suất thu hồi ziriconi phụ thuộc rất nhiều vào tỉ lệ phối liệu nhôm cho phản ứng.

- Khi lượng nhôm là 90% và 100% theo lý thuyết thì hàm lượng nhôm trong ferro thấp hơn nhiều so với tính toán lý thuyết. Nguyên nhân là lượng nhôm không đủ cho phản ứng hoàn nguyên xảy ra dẫn đến lượng tinh quặng còn lại nhiều và hiệu suất thu hồi ziriconi thấp.

- Khi phối liệu lượng nhôm là 105% thì thấy rằng hiệu suất thu hồi ziriconi đạt 56,5% và hàm lượng nhôm trong ferro đạt 5,86% gần đúng so với tính toán.

- Khi phối liệu 110% lượng nhôm thì hàm lượng nhôm trong ferro lớn hơn nhiều so với tính toán, hàm lượng nhôm trong ferro là 11,17%, hiệu suất thu hồi ferro giảm đi do lượng nhôm thừa đi vào xỉ gây khó khăn cho quá trình luyện cũng như thu hồi sản phẩm.

Để sử dụng cho các thí nghiệm tiếp theo đề tài đã lựa chọn tỉ lệ nhôm phối liệu là 105%.

3.3.1.3. Nghiên cứu ảnh hưởng của trợ dung.

- Quặng zircon thường tồn tại ở dạng $ZrO_2.SiO_2$ rất khó chảy khi muốn nấu chảy thì phải dùng trợ dung CaO để giúp phân giải $ZrO_2.SiO_2$ thành ZrO_2 và $CaO.SiO_2$ thì nhiệt độ chảy sẽ giảm xuống quá trình luyện xảy ra dễ dàng hơn. Mặt khác trong quá trình luyện ferro bằng phản ứng hoàn nguyên nhiệt nhôm thì trong xỉ có rất nhiều oxit nhôm được tạo thành, oxit nhôm rất bền vững có nhiệt độ chảy cao làm cho xỉ sệt khó chảy loãng và dẫn đến ferro hoàn nguyên được không thể tích tụ lại gây mất mát ferro trong xỉ.

Theo giản đồ 3 nguyên hệ xỉ giản đồ hệ xỉ $CaO-SiO_2-Al_2O_3$ ta thấy ở vùng có thành phần là 40-60% Al_2O_3 ; 40-50% CaO ; 10-15% SiO_2 có nhiệt độ chảy khoảng 1400-1500°C thích hợp để luyện ferro ziriconi.

Tính toán sơ bộ hệ xỉ tạo thành, ta chọn phối liệu lượng trợ dung CaO là 35%, 40%, 45%, 50% so với tinh quặng.

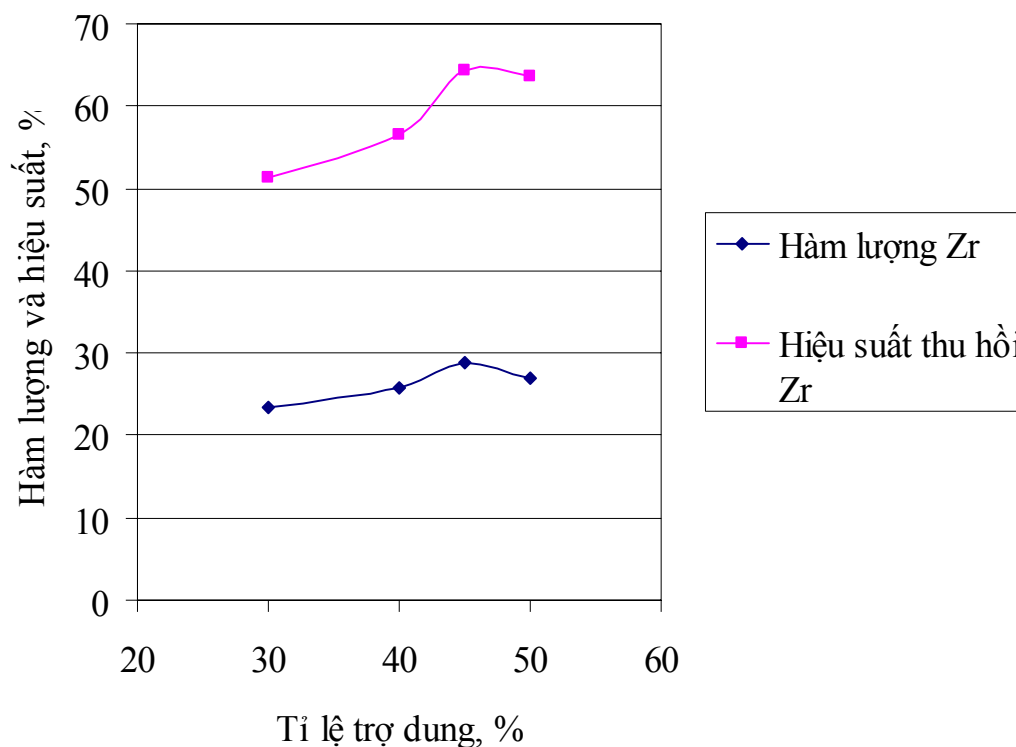
Tỉ lệ phối liệu như sau:

- Tinh quặng zircon 0,5kg; nấu chảy trước 40%
- Lượng nhôm phối liệu 0,258kg
- Ferrosilic (FeSi75) 0,39kg
- Quặng sắt 0,17kg
- Trợ dung CaO thay đổi từ 35%, 40%, 45%, 50%

Kết quả trình bày trong bảng 9 và hình 13.

Bảng 9: Ảnh hưởng của trợ dung (vôi) đến hiệu suất thu hồi ziriconi.

Tỉ lệ trợ dung, %	Hàm lượng Zr, %	Hiệu suất thu hồi Zr, %
35	23,31	51,41
40	25,81	56,52
45	28,75	64,30
50	27,03	63,51



Hình 13: Ảnh hưởng của trợ dung đến hiệu suất thu hồi ziriconi.

Nhận xét:

- Khi lượng trợ dung là 35 - 40% quá trình luyện ferro xảy ra khó khăn, xỉ sệt không chảy loãng, ở thành lò xỉ bị đóng cứng. Nguyên nhân do lượng trợ dung chưa đủ để tạo thành hệ xỉ có nhiệt độ chảy thấp.

- Lượng trợ dung đưa vào là 45% thì quá trình luyện xảy ra tốt hơn, không có lớp xỉ đóng xung quanh thành lò, hiệu suất thu được là cao nhất.

- Khi trợ dung là 50% hiệu suất thu hồi giảm đi vì nhiệt độ chảy của xỉ lúc này xuống thấp khó có thể cung cấp nhiệt từ hồ quang xuống phần liệu phản ứng gây nên phản ứng xảy ra chậm và không đạt hiệu quả cao.

- Xem xét cùng với giản đồ hệ xỉ ta thấy rằng với hàm lượng vôi trong hệ xỉ này giảm xuống dưới 40% thì xỉ có nhiệt độ chảy cao rất khó luyện và vận hành lò hồ quang. Ở khoảng 45-50% trợ dung vôi thì quá trình luyện xảy ra ổn định hiệu suất thu hồi ziriconi cao. Nếu hệ xỉ mà có hàm lượng vôi vượt quá 50% thì nhiệt độ chảy của hệ xỉ tăng lên và hiệu suất thu hồi ziriconi sẽ giảm đi. Do vậy, đề tài đã chọn tỉ lệ vôi trong phối liệu là 45%.

❖ Kết luận đối với lò hồ quang 12KVA:

- Từ các kết quả thực nghiệm đã cho thấy hoàn toàn có thể luyện được ferro zircon từ tinh quặng zircon trong lò hồ quang 12KVA. Tuy nhiên việc nghiên cứu trong quy mô phòng thí nghiệm chưa thể đánh giá hết được các thông số kỹ thuật cũng như các khó khăn trong công nghệ.

- Các kết quả thí nghiệm cho thấy đề tài đã luyện được hợp kim ferro zircon từ tinh quặng zircon của Công ty TNHH Nhà nước MTV Khoáng sản Thừa Thiên Huế.

Từ các thí nghiệm nghiên cứu công nghệ trên lò hồ quang đề tài đã lựa chọn được tỉ lệ phối liệu hợp lý như sau (tính cho 100kg tinh quặng):

- Tinh quặng zircon 100kg
- Lượng nhôm đem phối liệu 51,58kg
- Lượng quặng sắt 34,47kg
- Ferrosilic (FeSi75) 77,82kg
- Trơ dung 45kg
- Tỉ lệ nấu chảy trước tinh quặng là 40%.

Hợp kim nhận được có thành phần như sau:

Zr	Al	Si	Fe
28,75	6,13	38,35	25,37

3.3.2. Nghiên cứu thử nghiệm trong lò hồ quang 100KVA.

Từ các kết quả thí nghiệm khảo sát công nghệ trên lò hồ quang 12KVA ta lấy tỉ lệ phối liệu trên lò 12KVA đem ra thí nghiệm trên lò 100KVA.

Tỉ lệ phối liệu như sau:

- Tinh quặng zircon 5kg
- Nhôm phối liệu 2,58kg
- Ferrosilic (FeSi75) 3,89kg
- Quặng sắt 1,72kg
- Trơ dung 2,25kg

Tổng khối lượng mỗi mẻ liệu cho vào lò là 15,44kg.

Đề tài đã thực hiện được một số mẻ luyện lớn mỗi mẻ 5kg tinh quặng zircon và thu được một số kết quả thí nghiệm như sau:

- Quá trình luyện xảy ra trong lò hồ quang và không tháo sản phẩm ra khuôn mà để nguội cả sản phẩm và xỉ ở trong lò.

- Thời gian mỗi mẻ luyện 5kg tinh quặng là 1h 40 phút.

Bảng 10 trình bày kết quả một số mẻ luyện trong lò 100KVA

Bảng 10: Kết quả chạy trong lò 100KVA

Mẻ luyện	Khối lượng ferro, kg	Hàm lượng Zr, %	Hiệu suất thu hồi, %
1	5,7	23,40	55,57
2	5,5	25,13	57,59
3	5,5	24,78	56,78

Kết quả phân tích thành phần của xỉ cho kết quả như trong bảng 11 dưới đây:

Bảng 11: Kết quả phân tích thành phần xỉ

Al_2O_3	CaO	SiO_2	Fe_2O_3	ZrO_2
36,52%	22,91%	18,50%	5,38%	14,07%

Nhận xét:

- Qua các kết quả cho thấy rằng đã luyện được ferro ziriconi trong lò hồ quang 100KVA.

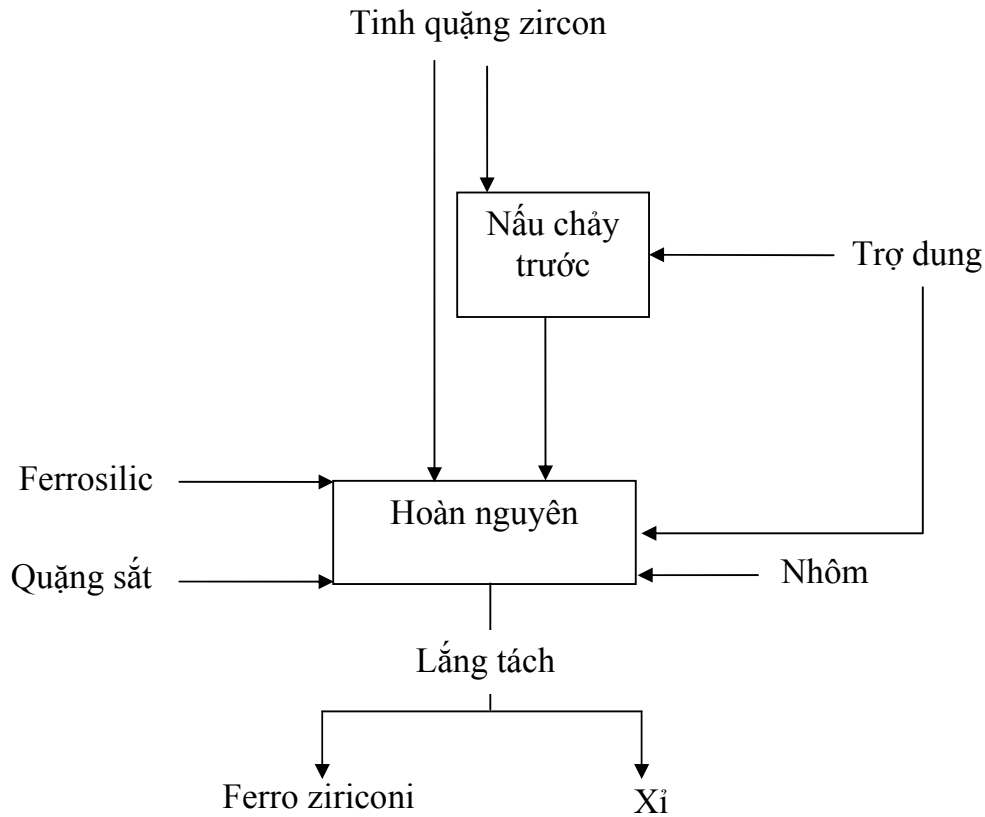
- Kết quả luyện trong lò hồ quang 100KVA có hiệu suất thu hồi ziriconi và hàm lượng ziriconi trong ferro không đạt được như trong lò 12KVA do vậy cần phải điều chỉnh chế độ luyện để đạt được hiệu suất cao hơn và sát với hiệu suất trong lò hồ quang 12KVA.

- Qua phân tích thành phần của xỉ ta có thể tính được hiệu suất thực thu của ZrO_2 là 98%, thực thu nhôm 96%

- Đối với lò hồ quang 100KVA và quy mô lớn hơn cần có những nghiên cứu tiếp theo để xác định được chế độ công nghệ tối ưu nhất.

3.5. SƠ ĐỒ CÔNG NGHỆ LUYỆN FERRO ZIRICONI

Từ các kết quả thí nghiệm đối với tinh quặng zircon sau tuyển đề tài đưa ra sơ đồ công nghệ như sau:



Hình 14: Sơ đồ công nghệ lựa chọn luyện ferro ziriconi

Chế độ công nghệ như sau

Tỉ lệ phối liệu (tính cho 100kg tinh quặng):

- Tinh quặng 100kg
- Nhôm hạt 51,58kg
- Ferro silic (FeSi75) 77,82kg
- Quặng sắt 34,47kg
- Trợ dung 45kg
- Tỉ lệ nấu chảy trước tinh quặng là 40%

Từ kết quả thí nghiệm luyện trong lò hồ quang 100KVA đề tài tính toán sơ bộ được một số chỉ tiêu kinh tế kỹ thuật được trình bày trong bảng 12.

Bảng 12: Một số chỉ tiêu kinh tế kỹ thuật dự tính cho 1 tấn ferro ziriconi

TT	Nguyên vật liệu	Đơn vị	Số lượng	Đơn giá (1.000 đ)	Thành tiền (1.000đ)
1	Tinh quặng zircon	kg	674,6	18	12142
2	Nhôm hạt	kg	358,97	70	25127
3	Fero silic	kg	502,04	25	12551
4	Quặng sắt	kg	252,77	2	506
5	Vôi	kg	303,57	2,5	760
6	Điện cực	kg	40	45	1800
7	Điện năng	KWh	4000	1,8	7200
Tổng					60086

3.6. ĐỊNH HƯỚNG ÁP DỤNG KẾT QUẢ NGHIÊN CỨU

3.6.1. Dự kiến hình thức áp dụng kết quả nghiên cứu.

- Tiếp tục nghiên cứu quy mô lớn hơn để đưa ra được chế độ công nghệ sát với thực tế sản xuất hơn.
- Chuyển giao công nghệ
- Hợp tác liên doanh, liên kết sản xuất

3.6.2. Dự kiến các địa chỉ áp dụng kết quả nghiên cứu

Mác ferro tạo ra có hàm lượng hợp kim tương đương với mác ΦCIIp30 của Nga sản xuất. Việc tạo ra được sản phẩm ferro này có thể hạn chế nhập khẩu nguyên liệu ferro cho các nhà máy sản xuất thép hợp kim, các nhà máy nhà máy cơ khí như Cơ khí Đông Anh, ...

KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ

Kết luận:

1. Đề tài đã nghiên cứu nấu luyện thành công ferro ziriconi trong lò điện hồ quang 12KVA và 100KVA với chế độ nấu luyện như sau:

Tỉ lệ phối liệu (tính cho 100kg quặng)

- Tinh quặng Zircon: 100kg
- Tỉ lệ nấu chảy trước 40%
- Nhôm phối liệu: 51,58kg
- Ferro silic (FeSi75): 77,82kg
- Quặng sắt: 34,5kg
- Trơ dung vôi : 45kg

2. Đã luyện được ferro ziriconi có hàm lượng Zr 28,75%, với hiệu suất thu hồi lớn nhất là 64%. Hàm lượng Zr tương đương với mức ferro ΦCIIp30 của Nga.

3. Đưa ra được quy trình công nghệ luyện ferro ziriconi từ tinh quặng zircon trong lò điện hồ quang.

Kiến nghị:

- Đây chỉ là những nghiên cứu sơ bộ ban đầu trong phòng thí nghiệm về luyện hợp kim ferro ziriconi trong lò điện hồ quang. Để có được một số chỉ tiêu kinh tế kỹ thuật cần phải nghiên cứu thêm nữa trong các điều kiện khác nhau cũng như trên thiết bị lò hồ quang công suất lớn hơn.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Điện luyện hợp kim ferro (Bản tiếng Nga), Kiev, (1983).
2. Phạm Kim Đình, Lê Xuân Khuông....*Lý thuyết các quá trình luyện kim - Hoả luyện*, tập 1, (1996) Nhà xuất bản KH&KT, Hà Nội.
3. PGS.TS. Ngô Trí Phúc, TS. Nguyễn Sơn Lâm. Công nghệ sản xuất ferro, (2006).
4. Phạm Đức Thái và các cộng sự. Nghiên cứu hoàn thiện công nghệ sản xuất một số loại hợp kim Ferro.