TRƯỜNG ĐẠI HỌC BÁCH KHOA ĐÀ NẴNG

KHOA HOÁ - NGÀNH CNHH & VẬT LIỆU

Ths.GVC NGUYỄN DÂN

KỸ THUẬT HOÁ VÔ CƠ

2007

Chương 1

ĐẠI CƯƠNG VỀ CÔNG NGHỆ SẢN XUẤT XI MĂNG PORTLAND

1.1 KHÁI NIỆM VỀ XIMĂNG PORTLAND VÀ XIMĂNG PORTLAND HỖN HỢP

Xi măng portland là kết dính thủy lực, nó có thể đóng rắn được trong môi trường không khí, môi trường nước và trong quá trình đóng rắn sẽ phát triển cường độ. Đó là sản phẩm nghiền mịn của clinker với thạch cao thiên nhiên, trong sản xuất đôi khi còn pha vào một vài loại phụ gia khác nhằm cải thiện một số tính chất của xi măng theo yêu cầu sử dụng.

Clinker sản xuất bằng cách nung đến kết khối phối liệu đã được đồng nhất gồm đá vôi, đất sét hoặc đá vôi, đất sét, quặng sắt ... hoặc đá vôi, đất sét với các phế liệu của các ngành công nghiệp khác (ví dụ như bùn nhephelin, xỉ lò cao...).

Thành phần chủ yếu của clinker là canxi silicat độ kiềm cao, aluminát canxi và alumoferit canxi (C_3S, C_2S, C_3A, C_4AF),.

Quá trình sản xuất xi măng chia ra làm 3 giai đoạn:

- Chuẩn bị nguyên nhiên liệu, nghiền và đồng nhất phối liệu.
- Nung phối liệu đến kết khối và làm lạnh nhanh.
- Ủ và nghiền clinker với các loại phụ gia cần thiết.

Các phương pháp sản xuất xi măng:

- Phương pháp ướt (phối liệu dạng bùn) có thể dùng lò quay hoặc lò đứng
- Phương pháp khô (phối liệu vào lò ở dạng bột) có thể dùng lò quay, lò đứng.
- Phương pháp bán khô (phối liệu vào lò ở dạng viên) dùng lò đứng.

Hiện nay trên thi trường có hai loại xi măng phổ dụng: PC và PCB.

- PC viết tắt của Portland Cement: Để sản xuất xi măng này bằng cách nghiền chung clinker với (3%- 5%) thạch cao thiên nhiên.
- PCB viết tắt của Portland Cement Blended: Sản xuất xi măng này bằng hai cách nghiền chung và nghiền riêng.

Cách nghiền chung: Cho clinker, thạch cao thiên nhiên ((3%- 5%) và các loại phụ gia khác vào chung trong thiết bị nghiền để nghiền.

Cách nghiền riêng: Nghiền clinker và thạch cao thiên nhiên riêng để có PC, các loại phụ gia khác nghiền riêng. Sau đó tùy theo yêu cầu ta định lượng PC và phụ gia, rồi trộn và đồng nhất chúng. Ví dụ:

PC40 được hiểu là xi măng poóclăng có mác 40 N/mm^2.

PCB30 được hiểu là xi măng poóclăng hỗn hợp có mác 30 N/mm^2.

1.2.Thành phần hóa học của clinker

Bốn ôxit chính trong clinker xi măng là:CaO,SiO_2 ,Al_2O_3, Fe_2O_3. Tổng hàm lượng của chúmg từ 95%-97%. Ngoài ra còn có một số ôxit khác có hàm lượng không lớn lắm: MgO, K_2O, Na_2O, TiO_2, Mn_2O_3, SO_3, P_2O_5.. .

SiO_2 : 21 - 24%	Mn_2O_3: 0 - 3%	SO_3 : 0.1 - 2.5%
Al_2O_3: 4 - 8%	MgO : 1 - 5%	P_2O_5 : 0.0 - 1.5%
Fe_2O_3: 2 - 5%	TiO_2 : 0 - 0.5%	MKN: 0.5 - 3%
CaO : 63 - 67%	ΣR_2O : 0 - 1%	

CaO: Thành phần chính thứ nhất trong clỉnke xi măng. Muốn clinker có chất lượng tốt thì CaO phải liên kết hết với các ôxit khác tạo ra các khoáng có tính kết dính và cho cường độ cao. Trường hợp ngược lại, lượng $CaO_{tự do}$ sẽ nhiều. Khi $CaO_{tự do}$ ở nhiệt độ cao (1450^{o}C) thì CaO bị già lửa, tạo tinh thể lớn và cấu trúc sít đặc sản phẩm kém ổn định về thể tích và làm cho quá trình hyđrat $CaO_{tự do}$ chậm. Quá trình này có thể diễn ra nhiều năm.

SiO_2: Thành phần chính thứ 2. Nó tương tác với CaO tạo ra các khoáng silicát (C_3S, C_2S). Nếu tăng hàm lượng SiO_2 thì tổng khoáng silicát sẽ tăng(C_2S tăng tương đối nhanh hơn C_3S). Sản phẩm đóng rắn và phát triển cường độ trong những ngày đầu chậm (1, 3, 7ngày đầu), tỏa nhiệt ít. Do đó bền trong môi trường nước và môi trường sulfát.

Al_2O_3: Nó sẽ liên kết với CaO tạo ra các khoáng aluminat canxi C_3A,C_5A_3.. .và liên kết với Fe_2O_3 tạo khoáng alumoferitcanxi. Nếu tăng hàm lượng Al_2O_3 thì trong clinker ximăng sẽ chứa nhiều C_3A. Ximăng sẽ đóng rắn nhanh, tỏa nhiều nhiệt, kém bền trong môi trường nước, môi trường sulfat.

Fe_2O_3: Nó liên kết với CaO và Al_2O_3 tạo ra feritcanxi, alumoferitcanxi làm giảm nhiệt độ kết khối của clinker và độ nhớt pha lỏng, sản phẩm đóng rắn chậm ở giai đoạn đầu, có độ bền trong môi trường nước, môi trường sulfat cao.

MgO: Nó là thành phần có hại trong clinker ximăng giống như $CaO_{tự do}$ .Khi ở nhiệt độ 1450^{o}C nếu MgO không liên kết sẽ bị già lửa tạo thành khoáng chịu lửa periclazơ có kích thước lớn, trơ và không có tính kết dính. Quá trình hyđrat có thể diễn ra vài năm, làm sản phẩm không ổn định thể tích. Cần khống chế lượng MgO <5% trong quá trình nung luyện.

TiO_2: Do đất sét mang vào, nó lẫn trong clinker một hàm lượng rất nhỏ 0.3%. Nếu hàm lượng >5% sẽ làm giảm cường độ cơ học của ximăng.

Mn_2O_3: Nó có mặt trong clinker khoảng 1.5% làm ximăng có màu nâu hung nhưng không làm ảnh hưởng đến chất lượng clinker. Có thể thay thế Fe_2O_3 bằng Mn_2O_3 đến 4%, khi nung luyện Mn_2O_3 sẽ kết hợp với các ôxit khác như: CaO,Al_2O_3 sẽ tạo ra các khoáng $4CaO.Al_2O_3.Mn_2O_3$ có tính chất tương tự như C_4AF.

P_2O_5: Trong clinker nó chiếm một lượng không lớn lắm 1% - 3% có tác dụng làm chậm quá trình đóng rắn sản phẩm.

K_2O+Na_2O: Luôn luôn có trong clinker vì do đất sét mang vào. Khi nung luyện các ô xit kiềm dễ bị bay hơi, nên trong clinker chỉ còn 0.5% - 1%. Sự có mặt ôxit kiềm làm tốc độ đóng rắn kém ổn định, tạo ra các vết loang trên bề mặt sản phẩm.

1.3 Thành phần khoáng clinker ximăng poocläng

Clinker ximăng poocläng có các khóang chính là: khóang silicat canxi, khóang aluminat canxi, khóang alumo ferrit canxi, các khóang chính trên còn gọi là khóang alit, bêlit, chất trung gian hay chất đệm, ngoài ra còn một số khóang khác.

Sau đây xét cụ thể từng loại khóang trong clinker.

Alit: Alit là khóang silicat quan trọng của clinker ximăng poocläng cho ta cường độ cao, đóng rắn nhanh. Trong clinker alit chiếm 45- 60%, alit là một dung dịch rắn của C_3S và 1 lượng nhỏ MgO, Al_2O_3, P_2O_5, Cr_2O_3, v.v.. khỏang 2-4%, tuy hàm lượng các ôxit này không lớn lắm nhưng nó cũng có ảnh hưởng đến tính chất và cấu trúc của khóang alit.

Alit tinh khiết bền trong khỏang nhiệt độ 1200^0C- 1900 ^{0}C, khi nhiệt độ thấp hơn 1200^0C thì alit sẽ phân hủy thành $2CaO.SiO_2$ và CaO tự do, còn ở nhiệt độ 1900^0C thì alit bị chảy lỏng.

Belit: Belit là khóang chính thứ hai trong clinker ximăng poocläng, đóng rắn tương đối chậm, cường độ ban đầu không cao lắm, sau một thời gian cường độ phát triển tốt hơn, bền trong môi trường nước và nước khóang .

Bêlit cũng như alit là một dung dịch rắn của $\beta 2CaO.SiO_2$ và một lượng không lớn các ôxit Al_2O_3, Fe_2O_3, Cr_2O_3,v.v...khỏang 1-3%. Trong clinker ximăng poocläng belit chiếm khỏang 20-30% và ở dạng $\beta 2CaO.SiO_2$ viết tắt là βC_2S.

C_2S có 4 dạng thù hình αC_2S, $\alpha' C_2S$, βC_2S, γC_2S.

Sự chuyển hóa từ βC_2S sang γC_2S có hiện tượng tăng thể tích 10% do đó clinker thường bị tả thành bột ảnh hưởng đến chất lượng sản phẩm.

Chất trung gian: còn gọi là chất đệm.

Chất trung gian nằm giữa các tinh thể alit và bêlit, nó là những alumô pherit canxi, aluminat canxi và pha thủy tinh clinker. Tất cả các khóang này khi nung ở nhiệt độ cao sẽ chuyển thành trạng thái lỏng.

Celit: còn gọi là alumô pherit canxi.

Celit là dung dịch rắn của các alumô pherit canxi có thành phần khác nhau phụ thuộc vào thành phần hóa học của phối liệu và điều kiện nung luyện, v.v ... Trong clinker ximăng poocläng thường thì khóang alumô pherit canxi chủ yếu là C_4AF. Trong clinker C_4AF chiếm 10-18%, là khóang đóng rắn tương đối chậm,

cho cường độ không cao lắm nhưng bền nước và bền trong môi trường sulphat. C_4AF là khóang nặng nhất trong clinker ximăng pooclăng, có $\gamma = 3,77\ g/cm^3$.

Aluminat canxi: cũng là chất trung gian nằm giữa alit và bêlit, trong clinker tồn tại chủ yếu là dạng $3CaO.Al_2O_3$, viết tắt là C_3A. C_3A có tính chất kết dính, đóng rắn nhanh, kém bền nước và nước khóang, trong clinker ximăng pooclăng thường C_3A chiếm 5-15%.

Thủy tinh clinker: cũng là chất trung gian trong clinker ximăng pooclăng, được tạo thành trong quá trình làm lạnh chất lỏng trong clinker, hàm lượng pha thủy tinh trong clinker chiếm nhiều hay ít phụ thuộc chủ yếu vào tốc độ làm lạnh chất lỏng trong clinker, pha thủy tinh clinker chứa một lượng lớn Al_2O_3, Fe_2O_3 ngoài ra còn một lượng nhỏ CaO, MgO.

Các khóang chứa kiềm: có trong clinker ximăng pooclăng ở dạng $K_2O.\ 23CaO.\ 12SiO_2$ nó chính là $2CaO.\ SiO_2$ mà thay 1 phân tử CaO bằng 1 phân tử K_2O và dạng $Na_2O.\ 8CaO.\ 3Al_2O_3$ nó chính là $3CaO.\ Al_2O_3$ mà thay 1 phân tử CaO bằng 1 phân tử Na_2O. Các khóang này không có lợi vì nó làm tốc độ đóng rắn của ximăng không ổn định, bề mặt sản phẩm có vết loang.

Ôxit canxi tự do:Trong clinker ximăng pooclăng thường tồn tại 1 lượng CaO tự do, hàm lượng CaO tự do trong clinker chỉ cho phép từ 0,5-1%, nếu hàm lượng CaO tự do cao sẽ ảnh hưởng tới chất lượng sản phẩm.

Ôxit Manhê: Tồn tại trong clinker ximăng pooclăng ở 3 dạng: khóang periclaz, dung dịch rắn với các khóang của clinker, thủy tinh clinker. Khi MgO ở dạng periclaz với hàm lượng > 3%, kích thước tinh thể > 10 μK, tác dụng với nước chậm, khi đóng rắn ximăng không ổn định thể tích ảnh hưởng đến chất lượng sản phẩm.

1.4 Các hệ số cơ bản của clinker ximăng pooclăng KH, n, p.

Để đánh giá chất lượng clinker người ta sử dụng các hệ số cơ bản KH, n, p dựa trên cơ sở hàm lượng (tính theo %) các ôxit chính trong clinker ximăng pooclăng. Sau đây xét cụ thể từng hệ số trên.

Môđun silicat: viết tắt là n.

Môđun silicat là tỷ số hàm lượng ôxit silic tham gia phản ứng với các ôxit khác và tổng hàm lượng ôxit nhôm và ôxit sắt có trong clinker. Ta có công thức đơn giản sau:

$$n = \frac{\%(SiO_2)}{\%(Al_2O_3 + Fe_2O_3)}$$

Với clinker ximăng pooclăng thường thì n = 1,7 -3,5; một vài loại ximăng khác $n \geq 4$ hoặc $n \leq 7$.

Nếu nâng cao n thì phối liệu khó kết khối khi nung luyện, còn trong clinker hàm lượng các khóang silicat tăng lên và các khóang nóng chảy giảm xuống. Và ngược lại.

Môđun alumin: viết tắt là p.

Môđun alumin là tỷ số giữa hàm lượng phần trăm ôxit nhôm và ôxit sắt có trong clinker.

$$p = \frac{\%Al_2O_3}{\%Fe_2O_3}$$

Đối với ximăng poocläng thường p = 1-3.

Nếu tăng p lên cao thì clinker ximăng sẽ chứa nhiều khóang C_3A và ít khóang C_4AF, ximăng sẽ đóng rắn nhanh, tỏa nhiều nhiệt, kém bền nước. Và ngược lại.

Hệ số bão hòa vôi: kí hiệu KH

$$KH = \frac{CaO - 1{,}65Al_2O_3 - 0{,}35Fe_2O_3 - 0{,}7SO_3}{2{,}8SiO_2}$$

trong đó: CaO - 1,65 Al_2O_3 - 0,35 Fe_2O_3 -0,7 SO_3 là tổng lượng vôi còn lại trong clinker sau khi tác dụng bão hòa Al_2O_3, Fe_2O_3, SO_3 thành C_3A, C_4AF, $CaSO_4$.

2,8 SiO_2 là lượng vôi cần thiết để bão hòa hòan tòan lượng SiO_2 thành C_3S.

Từ công thức trên rút ra định nghĩa hệ số bão hòa:

Hệ số bão hòa là tỉ lệ giữa phần trọng lượng vôi còn lại sau khi đã hòan tòan tác dụng với các ôxit Al_2O_3, Fe_2O_3, SO_3 trong clinker ximăng poocläng thành C_3A, C_4AF và $CaSO_4$ trên lượng vôi cần để hòan tòan bão hòa SiO_2 trong clinker ximăng poocläng thành C_3S.

- Khi tính tóan phối liệu sản xuất clinker ximăng poocläng thường dùng công thức đơn giản sau:

$$KH = \frac{CaO - 1{,}65Al_2O_3 - 0{,}35Fe_2O_3}{2{,}8SiO_2}$$

Đối với ximăng poocläng thường KH = 0,85 -0,95.

+ Nếu tăng KH lên thì hàm lượng khóang alit trong clinker tăng lên, ximăng có cường độ cao, đóng rắn nhanh nhưng khó nung luyện vì nhiệt độ kết khối cao.

+Nếu giảm KH xuống thì hàm lượng khóang alit trong clinker giảm, chất lượng ximăng giảm, nhiệt độ kết khối giảm, nung luyện dễ.

1.5 Nguyên liệu, nhiên liệu, sản xuất clinker ximăng

1.5.1Nguyên liệu có 2 loại nguyên liệu chính

1.5.1.1 Đá vôi.

Sản xuất clinker ximăng poocläng người ta thường dùng các loại đá vôi, đá phấn, v.v... Các loại đá này thành phần chủ yếu của nó là cacbonat canxi, 1 lượng nhỏ $MgCO_3$ và tạp chất đất sét.

Muốn sản xuất được clinker ximăng đá vôi phải đảm bảo yêu cầu sau:

CaO = 49 - 54% hay $CaCO_3$ = 87 - 96%

MgO < 5,0%

Ôxit kiềm < 1%

SiO_2 dạng quartz càng nhỏ càng tốt.

1.5.1.2 Đất sét.

Là loại nham thạch trầm tích có rất nhiều trong thiên nhiên, thành phần chủ yếu của đất sét là SiO_2. , Fe_2O_3, Al_2O_3. Đất sét để sản xuất clinker cần có thành phần hóa học như sau:

SiO_2 > 50%

Al_2O_3 ≤ 20%

Fe_2O_3 = 7 - 10%

SO_3 < 1%

Ôxit kiềm < 2%

1.5.1.3 Các loại nguyên liệu khác.

+ Bùn nhephelin: Người ta còn gọi là bùn trắng, là phế liệu của ngành sản xuất nhôm, thành phần hóa học nằm giữa clinker và xỉ lò cao.

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	ôxit kiềm
25 - 30%	2 -5%	3 -5%	50 -58%	1,5 - 3%

Dùng bùn nhephelin sản xuất clinker ximăng rất có lợi. Chỉ cần bổ sung vào phối liệu 15-20% đá vôi hoặc vôi nung, khi nung luyện tiêu tốn ít nhiệt và năng suất lò cao nhược điểm là hàm lượng kiềm cao.

- + Xỉ lò cao: Xỉ lò cao là phế liệu của ngành sản xuất gang, thành phần hóa học gần giống thành phần clinker ximăng chỉ khác nhau về hàm lượng.

SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	MnO
28-38%	8-24%	40-50%	1-18%	1-3%

Xỉ lò cao có thể dùng làm phụ gia sản xuất ximăng hoặc dùng làm nguyên liệu sản xuất clinker ximăng, thay thế một phần đất sét.

1.5.1.4 Các loại phụ gia khác.

Trong công nghiệp sản xuất ximăng poocläng, người ta thường sử dụng các phụ gia pha vào khi nghiền clinker. Việc sử dụng phụ gia có ý nghĩa rất lớn về kinh tế cũng như về kỹ thuật, sau đây 1 số loại phụ gia thường sử dụng ở các nhà máy ximăng.

- + Phụ gia thủy hoạt tính:

Phụ gia thủy hoạt tính là chất khi nghiền mịn trộn vôi cho ta 1 chất có khả năng đóng rắn dưới nước, còn khi trộn với ximăng poocläng thì phụ gia thủy sẽ kết hợp với vôi tự dovà vôi thóat ra của những phản ứng hóa học khi đóng rắn ximăng và do đó nó có tác dụng nâng cao tính bền nước của ximăng poocläng, đồng thời còn tác dụng làm tăng sản lượng, hạ giá thành sản phẩm.

Phụ gia thủy hoạt tính là những chất như: Trepen, điatomit, tro núi lửa, xỉ nhiên liệu, đất sét nung, Puzolan v.v... thành phần hóa học của phụ gia thủy chủ yếu là ôxit silic ở dạng vô định hình và 1 lượng nước liên kết nhất định. Độ hoạt tính của phụ gia thủy càng lớn khi hàm lượng ôxit silic vô định hình càng lớn.

Các loại phụ gia thủy trên khi sử dụng cần nghiền mịn rồi pha vào ximăng với 1 tỉ tệ cho phép nhất định vừa đảm bảo được tính chất kỹ thuật của sản phẩm vừa đảm bảo giá trị kinh tế.

- + Phụ gia điều chỉnh:

Để điều chỉnh tốc độ đóng rắn của ximăng người ta thường dùng thạch cao 2 nước ($CaSO_4.2H_2O$) hoặc 1 số muối như $CaCl_2$; NaCl, v.v. Sử dụng phụ gia điều chỉnh pha vào ximăng là cần thiết vì bản thân clinker khi nghiền mịn đóng rắn rất nhanh khi tác dụng với nước, không kịp xây trát và thi công. Các loại phụ gia điều chỉnh trên pha vào ximăng với 1 tỉ lệ thích hợp sẽ có tác dụng kéo dài thời gian đóng rắn của ximăng đảm bảo yêu cầu thực tế trong xây dựng .

- + Phụ gia lười:

Phụ gia lười còn gọi là phụ gia đầy, có thể sử dụng các loại:đá vôi nghiền mịn... mục đích pha vào ximăng làm tăng sản lượng, hạ giá thành sản phẩm. Khi pha các loại phụ gia lười vào ximăng cần chú ý tỉ lệ để đảm bảo chất lượng sản phẩm.

- + Phụ gia bảo quản:

Ximăng bảo quản trong kho thường bị giảm chất lượng vì các hạt ximăng dễ hút ẩm và khí CO_2 trong không khí, do đó các hạt ximăng bị hydrat hóa và cacbonat hóa trước khi sử dụng . Để khắc phục hiện tượng trên khi nghiền clinker trong máy nghiền bi người ta còn pha các loại phụ gia bảo quản như: dầu lạc, dầu lạp, v.v.. các loại phụ gia này tạo 1 màng mỏng ngoài hạt ximăng, làm cho ximăng có khả năng chống ẩm tốt.

1.5.2 Nhiên liệu để sản xuất clinker ximăng

- + Nhiên liệu dùng cho lò quay.
- Nhiên liệu dùng cho lò quay là nhiên liệu rắn, lỏng, khí. Lựa chọn nhiên liệu cho lò quay cần chú ý 3 yêu cầu chính:
  - Nhiệt năng.
  - Hàm lượng tro và chất bốc, hàm lượng lưu huỳnh.
  - Kinh tế.

Trong các loại nhiên liệu trên thì nhiên liệu khí sử dụng cho lò quay là tốt nhất, vì nó có nhiệt năng cao, không có tro nhiên liệu lẫn vào clinker, nhưng gia thành cao. Trong công nghệ sản xuất xi măng không sử dụng nhiên liệu khí. Sau đây xét cụ thể 2 loại nhiên liệu: rắn và lỏng.

Nhiên liệu rắn:

Nhiên liệu rắn dùng để sản xuất clinker ximăng là than.Yêu cầu:

Nhiệt năng ≥ 5500 Kcal/ kg

Chất bốc = 15 - 30%

Hàm lượng tro = 10 - 20%

Nếu có 1 loại than đạt yêu cầu kỹ thuật trên thì tốt, nếu không thì phải phối hợp 2 hay nhiều loại than để có 1 loại hỗn hợp than mịn đảm bảo yêu cầu kỹ thuật trên.

Nhiên liệu lỏng:

Nhiên liệu lỏng được sử dụng đối với lò quay ở dạng mazut. Mazut thu được từ sản phẩm sau khi đã chưng cất dầu mỏ. Mazut cũng là 1 loại nhiên liệu tốt dùng cho lò quay nung clinker.

Ưu điểm của mazut là ít tạp chất, hàm lượng tro ít khoảng 0,1-0,3%, độ ẩm 1-4%, nhiệt năng khá cao thường là > 8000 Kcal/kg, mazut được phân loại dựa vào hàm lượng lưu hùynh.

+ Mazut ít lưu hùynh: $S^p_{tổng} \leq 0,5\%$

+ Mazut lưu hùynh trung bình: $S^p_{tổng} = 0,5\text{-}1\%$

+ Mazut nhiều lưu hùynh: $S^p_{tổng} = 1\text{-}3\%$

- *N*hiên liệu dùng cho lò đứng.
- Có thể dùng được cả nhiên liệu khí, lỏng, rắn, nhưng phổ biến và thuận lợi nhất là dùng nhiên liệu rắn. Nhiên liệu rắn dùng cho lò đứng có yêu cầu kỹ thuật sau:
- + Hàm lượng chất bốc nhỏ 3 - 6%
- + Nhiệt năng khỏang 5500 - 7000 Kcal/kg
- + Hàm lượng tro < 15%.

Nhiên liệu rắn có thể nghiền chung với phối liệu rồi tạo viên hoặc nạp vào lò 1 lớp than, 1 lớp phối liệu.

1.6 Tính phối liệu sản xuất clinker ximăng poocläng.

Tính phối liệu để sản xuất clinker ximăng poocläng có thể đi từ nhiều phương pháp tính khác nhau:

- + Phương pháp tóan học dựa vào hệ số cơ bản KH, n, p, và thành phần hóa học của nguyên, nhiên liệu.
- + Phương pháp đồ thị.
- + Phương pháp hiệu chỉnh v.v . . .

Trong phạm vi này xin giới thiệu phương pháp toán tương đối phổ biến và khá chính xác so với các phương pháp khác.

Mục đích của việc tính phối liệu là để xác định tỉ lệ pha trộn giữa các nguyên liệu khi nung luyện để có clinker chất lượng đúng yêu cầu.

Cơ sở tính phối liệu của phương pháp này là các hệ số cơ bản KH, n, p và thành phần hóa học của các nguyên nhiên liệu đã được phân tích.

Nguyên tắc tính toán:

a) Từ yêu cầu chất lượng clinker mà định các hệ số cơ bản KH, n, p.

Số các cấu tử (nguyên liệu) bao giờ cũng lớn hơn số các hệ số đã lựa chọn. Ví dụ: số các cấu tử là n thì số các hệ số là (n-1) cụ thể như sau:

- + Nếu tính phối liệu 2 cấu tử thì sử dụng 1 hệ số cơ bản là KH.
- + Nếu tính phối liệu 4 cấu tử thì sử dụng cả 3 hệ số cơ bản là KH, n, p.
- b) Chọn các cấu tử phụ.
- + Trường hợp tính phối liệu 2 cấu tử thì bao giờ cũng sử dụng 2 nguyên liệu chính là đá vôi và đất sét.
- + Trường hợp tính phối liệu 3 cấu tử thì ngoài 2 nguyên liệu chính là đá vôi và đất sét ra còn 1 nguyên liệu phụ nữa là quặng sắt (nếu 2 cấu tử chính có hàm lượng ôxit sắt nhỏ) là Trepen hay điatomit (nếu 2 cấu tử chính có hàm lượng ôxit Silic nhỏ)
- + Trườnh hợp tính phối liệu 4 cấu tử thì ngoài 2 nguyên liệu chính là đá vôi và đất sét còn dùng 2 nguyên liệu phụ nữa là quặng sắt và Trepen hay điatomit nếu các cấu tử chính có hàm lượng ôxit sắt và ôxit Silíc nhỏ.

+ Khi tính toán giải các phương trình tóan học, mỗi cấu tử chiếm 1 tỉ lệ nhất định (phần trăm hoặc phần trọng lượng), nếu 1 trong 2 cấu tử phụ khi giải ra có giá trị ≤ 0, thì loại trừ ngay cấu tử phụ đó, xem như bài tính phối liệu không cần cấu tử thứ 3 hoặc thứ 4.

Các bài toán cụ thể tham khảo" Công nghệ sản xuất chất kết dính vô cơ" - Nguyễn Dân- khoa Hoá, bộ môn CNHH & vật liệu. ĐHBKĐN

1.7 Chuẩn bị nguyên liệu và hỗn hợp phối liệu.

Việc chuẩn bị nguyên liệu và hỗn hợp phối liệu để sản xuất clinker ximăng pooclăng là một khâu quan trọng, nó ảnh hưởng trực tiếp đến chất lượng sản phẩm. Muốn chất lượng sản phẩm tốt cần đảm bảo những yêu cầu sau:

- Đảm bảo đủ thành phần hóa học.
- Đảm bảo độ mịn cần thiết.
- Đảm bảo độ đồng nhất cao.
- Đảm bảo độ ẩm thích hợp.
- Đảm bảo hình dạng và kích thước viên phối liệu.

Chuẩn bị nguyên vật liệu phải qua các giai đọan sau.

1.7.1 Gia công sơ bộ nguyên liệu.

- Gia công đá vôi: Đá vôi là nguyên liệu rắn, được chuyển về nhà máy từ công trường khai thác, đá thường có kích thước 600 - 800mm, do đó cần được gia công sơ bộ bằng máy đập hàm đến kích thước 150 - 300mm, sau đó đưa vào máy búa. Đá ra khỏi máy búa có kích thước 5 - 25mm, được đưa vào két chứa của máy nghiền.

- Gia công đất sét: Đất sét là loại nguyên liệu mềm có thể qua máy cán trục, rồi đưa vào két chứa, nếu đất sét có độ ẩm thấp rồi đưa vào máy nghiền, nghiền chung với đá, nước (nếu sản xuất theo phương pháp ướt) hoặc đưa vào máy sấy nghiền hỗn hợp phối liệu (nếu sản xuất theo phương pháp khô). Nếu đất sét có độ ẩm cao thì sau khi qua máy cán trục được đưa vào bể bừa bùn, bùn ra khỏi bể có độ ẩm 60 - 70% được đưa vào bể chứa rồi vào máy nghiền bi nghiền chung với đá.

- Sấy nguyên liệu: Khi sản xuất ximăng theo phương pháp khô, nếu nguyên liệu, nhiên liệu có độ ẩm tự nhiên cao cần phải sấy đến độ ẩm đạt yêu cầu trước khi vào máy nghiền bi, cũng có thể sấy nghiền liên hợp.

1.7.2 Nghiền mịn, khuấy trộn và điều chỉnh phối liệu

- Nghiền mịn hỗn hợp nguyên liệu.

Sau khi đã tính toán và định tỷ lệ phối liệu, các nguyên liệu được chuẩn bị đầy đủ, đảm bảo yêu cầu kỹ thuật được đưa vào máy nghiền, có thể nghiền chung hỗn hợp, cũng có thể nghiền riêng rồi trộn đều. Để đảm bảo độ đồng nhất cao thường nghiền chung hỗn hợp phối liệu trong máy nghiền.

Độ mịn của hỗn hợp phối liệu có ảnh hưởng rất lớn đến quá trình nung luyện và chất lượng clinker, độ mịn càng cao bề mặt tiếp xúc giữa các nguyên liệu càng lớn, quá trình nung càng nhanh, càng có điều kiện nâng cao hệ số KH và chất lượng clinker.

- Khuấy trộn và điều chỉnh phối liệu.

- Phương pháp ướt lò quay:

Hỗn hợp phối liệu nghiền chung trong máy nghiền bi thành bùn với W = 32- 36%. Sau khi phối liệu ra khỏi máy nghiền bi được đưa lên hệ thống bể điều chỉnh, kiểm tra và điều chỉnh độ ẩm, thành phần hóa học và tít phối liệu, đồng thời khuấy trộn, chống lắng và đảm bảo độ đồng nhất của phối liệu, sau đó bùn được đưa lên bể chứa và nạp vào lò nung.

- Phương pháp khô lò quay phối liệu vào lò dạng bột:

Khi bột phối liệu ra khỏi máy nghiền bi được đưa lên hệ thống silô dùng khí nén khuấy trộn đảm bảo độ đồng nhất và điều chỉnh tít và thành phần hóa học của phối liệu, sau đó chuyển sang hệ thống silô chứa rồi đưa vào tháp trao đổi nhiệt, vào lò nung. Bột phối liệu vào tháp trao đổi nhiệt phải có W = 0,5 - 1%.

- Lò đứng phối liệu vào lò dạng viên:

Bột phối liệu đã đảm bảo yêu cầu kỹ thuậtđược đưa sang thiết bị làm ẩm tạo viên rồi đưa vào lò nung. Viên phối liệu cần có yêu cầu kỹ thuật sau:

- Độ ẩm vào lò: Độ ẩm thích hợp nhất là W = 10 - 12%.

- Độ bền: Viên phối liệu sau 1 ngày phải có cường độ > 0,5 kg /cm^2.

- Độ xốp của viên phối liệu: Để tăng độ xốp người ta có thể trộn thêm 2% mùn cưa vào phối liệu.

- Kích thước viên phối liệu: Kích thước viên phối liệu thường từ 5 - 12mm.

1.8 Quá trình nung luyện clinker ximăng.

1.8.1 Giới thiệu sơ lược các loại lò nung clinker ximăng.

1.8.1.1 Lò quay nung clinker theo phương pháp ướt.

Lò quay nung clinker theo phương pháp ướt còn gọi là lò quay có thiết bị trao đổi nhiệt bên trong. Nó là 1 ống kim loại hình trụ rỗng, đặt nghiêng 1 góc α so với mặt phẳng ngang $\alpha = 3 - 5^0$, tỉ lệ giữa L/D =30 - 40 lần. Lò quay phương pháp ướt thường có các loại sau: D × L = 3 × 100m; 3,6 × 120m ; 4 × 150m ; 5× 185m 7 × 270m. Lò có kích thước khác nhau, sẽ có năng suất khác nhau. Tòan bộ chiều dài lò được đặt trên hệ thống bệ đỡ có con lăn và đặt trên các trụ lò bằng bê tông.

Lò quay làm việc theo nguyên tắc ngược chiều, phối liệu vào đầu cao (đầu lạnh) của lò, clinker ra đầu thấp (đầu nóng) của lò, nhiên liệu và không khí đi vào đầu thấp của lò, quá trình cháy và sự trao đổi nhiệt xảy ra theo chiều dài của lò, cuối cùng khí thải được đi ra phía đầu cao của lò. Nguyên, nhiên liệu đi ngược chiều nhau, kết quả nguyên liệu được đốt nóng từ nhiệt độ thường đến nhiệt độ kết khối, còn khí nóng có nhiệt độ giảm dần theo chiều dài lò ra ống khói, nhiệt độ khí thải khỏang 200 - 300^0C.

Để tăng hiệu quả trao đổi nhiệt trong lò người ta thường bố trí các thiết bị trao đổi nhiệt bên trong lò như: xích trao đổi nhiệt, các tấm kim loại trao đổi nhiệt ở các dôn như dôn sấy, dôn đốt nóng, dôn phân hủy, phổ biến là xích trao đổi nhiệt.

1.8.1.2 Lò quay nung clinker ximăng theo phương pháp khô.

Lò quay nung clinker ximăng theo phương pháp khô về cấu tạo thân lò và nguyên tắc làm việc ngược chiều như lò quay phương pháp ướt. Tuy nhiên cũng có những điểm khác nhau: kích thước lò rất ngắn so với lò phương pháp ướt, tỉ lệ L/D = 15 - 17 lần, phổ biến là loại lò có kích thước: D × L =3,5 × 50m ; 4 × 60m 5 × 75m .

Phối liệu vào lò dạng bột:

Bột phối liệu từ kết chứa có W = 0,5 - 1% vào hệ thống xyclon trao đổi nhiệt nhờ vít tải chuyển vận, khí nóng từ trong lò đi vào buồng khói rồi lên xyclon, vật liệu và dòng khí quyển chuyển động ngược chiều nhau, do tác dụng của dòng khí vật liệu trong xyclon luôn luôn ở trạng thái lơ lửng, vì vậy sự tiếp xúc giữa dòng khí và vật liệu tốt hơn, quá trình trao đổi nhiệt giữa khí và vật liệu tốt hơn. Hệ thống xyclon trao đổi nhiệt đặt phía đầu cao của lò, có thể là xyclon 3 bậc, 4 bậc hoặc nhiều bậc. Ở mỗi bậc xyclon vật liệu và dòng khí có nhiệt độ xác định, nhiệt độ vật liệu được tăng dần từ trên xuống dưới, nhiệt độ dòng khí giảm dần theo chiều từ dưới đi lên. Kết quả bột phối liệu vào đầu lò có nhiệt độ 950 - 1000^0C còn nhiệt độ khí thải ra là 300 - 320^0C, vật liệu vào lò tiếp tục quá trình nung luyện.

1.8.1.3 Lò đứng nung clinker ximăng.

Lò đứng là 1 ống hình trụ đứng rỗng, ngoài là vỏ thép, trong lót gạch chịu lửa. Chiều cao và đường kính lò thường có tỉ lệ xác định H / D= 3,5 ÷ 4 lần, tùy theo kích thước lò mà có năng suất khác nhau, để tăng hiệu quả sấy thường mở rộng dôn sấy.

Lò đứng cơ khí hóa cao thường có thiết bị nạp liệu, tháo clinker hòan tòan tự động. Bột phối liệu từ silô chứa vào thiết bị làm ẩm, tạo viên, chuyển xuống thiết bị nạp liệu vào lò và quá trình nung luyện được tiến hành trong lò đứng tương tự trong lò quay.

Dựa vào chiều cao lò, nhiệt độ nung mà phân chia lò đứng thành 3 hoặc 4 dôn, phổ biến hơn là 3 dôn: dôn sấy, dôn nung và dôn làm lạnh.

1.8.2 Quá trình hóa lý khi nung phối liệu trong lò quay:

- Sản xuất clinker ximăng phương pháp ướt lò quay phối liệu W = 29 ÷ 32%.

- Dôn sấy: Phối liệu vào dôn sấy ở dạng bùn lỏng, nhờ có xích trao đổi nhiệt mà cường độ sấy tăng lên, độ ẩm phối liệu giảm dần, độ nhớt tăng lên, vật liệu vón thành cục. Do tác dụng va đập của xích và sự quay của lò mà vật liệu được tạo viên có kích thước khác nhau. Độ ẩm vật liệu ra khỏi dôn xích không được thấp hơn 8 ÷ 10%. Vì dễ xảy ra hiện tượng cháy màn xích và bụi mang ra ngoài nhiều. Cuối dôn xích nhiệt độ vật liệu đạt khoảng 200^0C khi đó đất sét mất một phần tính dẻo, hạt vật liệu có kích thước tương đối nhỏ.
- Dôn đốt nóng: Nhiệt độ vật liệu đạt 200^0C ÷ 650^0C .

Ở 450 ÷ 500^0C chủ yếu là mất nước hóa học của đất sét, khi đó đất sét mất hòan tòan tính dẻo, cường độ hạt phối liệu bị giảm.

- Dôn canxi hóa: Nhiệt độ vật liệu đạt 650^0C ÷ 1200^0C.

Ở dôn này $CaCO_3$ và $MgCO_3$ được phân hủy hòan tòan, đồng thời các khóang của đất sét cũng bị phân hủy thành các ôxit riêng biệt và họat tính như SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3, khi đó CaO kết hợp với các ôxit này tạo thành các khóang như C_2F, CA, C_2S. Quá trình tạo các khóang trên phụ thuộc nhiệt độ và độ mịn phối liệu.

- Dôn phản ứng tỏa nhiệt: Nhiệt độ vật liệu 1200^0C ÷ 1300^0C.

Các khóang được tạo thành ở dôn này là: C_3A, C_4AF, C_5A_3, sản phẩm ra khỏi dôn tỏa nhiệt là các khóang: C_2S, C_2F, C_3A , C_4AF, C_5A_3 và 1 lượng CaO tự do, MgO, hàt vật liệu có kích thước 2 ÷ 10mm.

- Dôn kết khối: Nhiệt độ vật liệu đạt 1300^0C ÷ 1450^0C ÷1300^0C.

ở 1300^0C một phần vật liệu bị nóng chảy tạo pha lỏng, sản phẩm đi vào khu vực kết khối gồm: C_3A, C_4AF, C_5A_3, C_2S, C_2F, MgO và 1 lượng CaO tự do. Khóang chủ yếu được tạo thành ở dôn kết khối là alit do sự tác dụng của C_2S và CaO tự do khi xuất hiện pha lỏng trong clinker.

- Dôn làm lạnh : Nhiệt độ clinker từ 1300^0C - 1000^0C.

Một phần pha lỏng được kết tinh, còn C_2S, C_3A, C_4AF, MgO, CaO tự do và 1 lượng nhỏ C_3S tách ra khỏi pha lỏng ở dạng tinh thể, một phần pha lỏng đóng cứng lại thành thủy tinh clnker.

1.8.3 Quá trình hoa lý khi nung phối liệu trong lò đứng.

- Dôn sấy: Nhiệt độ vật liệu đạt 600^0C - 1300^0C, hỗn hợp phối liệu mất nước cơ học, hóa học, chất bốc trong nhiên liệu bắt đầu cháy ở khu vực thiếu ôxy, nhiệt độ cháy càng tăng, vật liệu chuyển dần xuống dôn nung thì sự cháy xảy ra càng đầy đủ ôxy hơn, sự phân hủy đá vôi, đất sét được tiến hành và các phản ứng ở trạng thái rắn xảy ra với tốc độ tăng dần.
- Dôn nung: Nhiệt độ vật liệu đạt 1300^0C - 1450^0C -1300^0C, các phản ứng ở trạng thái rắn tiếp tục hòan thành, pha lỏng trong phối liệu xuất hiện, kết thúc việc tạo khóang trong clinker.
- Dôn làm lạnh: nhiệt độ clinker từ 1300^0C - 1200^0C - 100^0C.

Clinker từ dôn kết khối đi xuống tiếp xúc với không khí lạnh từ dưới đi lên và clinker nguội dần. Tốc độ làm lạnh clinker trong lò đứng chậm hơn lò quay, vì vậy dễ có hiện tượng chuyển hóa một số khóang làm giảm chất lượng clinker.

1.9 Đập clinker và phụ gia

Trước khi nghiền clinker và phụ gia trong máy nghiền bi cần tiến hành gia công sơ bộ bằng cách đập thô clinker và phụ gia trong máy đập hàm đến kích thước đạt yêu cầu, người ta có thể đập clinker ngay sau khi ra khỏi lò nung rồi đưa vào kho ủ.

1.10 Nghiền clinker và phụ gia trong máy nghiền.

Nghiền ximăng trong máy nghiền bi gồm: clinker, các loại phụ gia như: phụ gia thủy, phụ gia điều chỉnh, phụ gia lười**.**v.v.. máy nghiền bi ngoài tác dụng nghiền mịn hỗn hợp trên còn có tác dụng trộn đều.

Đới với ximăng poocläng thường độ mịn còn lại trên sàng N^0008 tối đa <15% tương ứng với tỷ diện là 2500 - 3200cm^2/g. Còn loại ximăng đóng rắn nhanh, cường độ cao thì độ mịn yêu cầu cao hơn.

1.11 Làm lạnh và vận chuyển ximăng bột về silô.

Ximăng bột từ máy nghiền bi ra có nhiệt độ thường là $>80^0C$, ximăng được tiếp tục làm lạnh trong các silô chứa, quá trình làm lạnh này xảy ra rất chậm, vì vậy cần phải có thiết bị làm lạnh.

1.12 Một số tính chất quan trọng của ximăng poocläng.

1.12.1 Trọng lượng riêng.

Trọng lượng riêng của ximăng poocläng càng lớn thì độ bền chắc của đá ximăng càng cao, muốn tăng trọng lượng riêng của ximăng người ta có thể tăng hàm lượng khóang có trọng lượng riêng lớn, ví dụ như C_4AF có trọng lượng riêng là 3,77g/cm^3 hoặc pha thêm vào phối liệu 1 lượng BaO. BaO kết hợp với

SiO_2 trong quá trình nung luyện clinker và tạo thành khóang $2BaO.SiO_2$, khóang này có tính chất kết dính và trọng lượng riêng là 5,4g/cm^3.

Ximăng pooclăng thường không có phụ gia thủy trọng lượng riêng khỏang 3,05 ‑ 3,2g/cm^3 có chứa phụ gia thủy trọng lượng riêng là 2,7 ‑ 2,9g/cm^3.

1.12.2 Trọng lượng thể tích.

Có 2 loại trọng lượng thể tích:

Trọng lượng thể tích loại tơi (xốp) 900 ‑ 1100g/l.

Trọng lượng thể tích loại chặt 1400 ‑ 1700g/l.

Trọng lượng thể tích của ximăng phụ thuộc vào thành phần khóang và độ mịn.

1.12.3 Độ mịn của ximăng.

Độ mịn của ximăng có ảnh hưởng đến tốc độ đóng rắn và cường độ của ximăng. Độ mịn càng cao ximăng đóng rắn càng nhanh, cường độ càng tăng. Độ mịn ximăng được đặc trưng bằng tỉ diện trung bình là 2500 ‑ 3200cm^2/g hay lượng còn lại trên sàng $N^0$008 là 5 ‑ 10% .

1.12.4 Tính chất của ximăng khi bảo quản.

Ximăng khi bảo quản trong kho thường có sự giảm cường độ, do các hạt ximăng hút hơi ẩm và khí CO_2 trong không khí, nếu ximăng chứa nhiều phụ gia thủy thì càng dễ hút ẩm và CO_2, làm giảm cường độ càng nhanh.

Giữ ximăng lâu trong kho lượng mất khi nung càng lớn, tốc độ đóng rắn của ximăng càng chậm, cường độ ximăng càng giảm. Nếu ximăng chứa nhiều khóang C_3A và C_2S bảo quản lâu cường độ càng giảm nhiều.

Nếu bảo quản ximăng 3 tháng cường độ giảm 10 ‑ 25%.

Nếu bảo quản ximăng 6 tháng cường độ giảm 15 ‑ 30%.

Nếu bảo quản ximăng 12 tháng cường độ giảm 25 ‑ 40%.

1.12.5 Lượng nước tiêu chuẩn của ximăng.

Lượng nước tiêu chuẩn của ximăng là lượng nước cần thiết để biến ximăng bột thành vữa ximăng hoặc hồ ximăng có độ dẻo tiêu chuẩn, lượng nước này có 2 nhiệm vụ:

+ Cung cấp nước cho các khóang ximăng thực hiện phản ứng hóa học tạo điều kiện cho ximăng ninh kết và đóng rắn.

+ Giúp cho vữa ximăng không đóng rắn ngay, có độ linh động tốt, dễ đổ khuôn, xây trát.

Lượng nước để các khóang thực hiện phản ứng hóa học thường chỉ bằng 1/3 ‑ 1/4 lượng nước tiêu chuẩn. Nếu vữa ximăng nhiều nước quá ximăng đóng rắn chậm, và để lại những lổ xốp trong sản phẩm, làm cho cường độ ximăng bị giảm. Nếu lượng nước trộn vữa ximăng ít quá sẽ làm cho ximăng đóng rắn nhanh, cường độ ximăng cao, nhưng độ linh động của hồ ximăng kém, khó khăn cho việc đổ khuôn xây trát. Ximăng pooclăng thường lượng nước tiêu chuẩn 24 ‑ 32%.

1.12.6 Biến đổi thể tích của ximăng.

Ximăng khi đóng rắn cần biến đổi thể tích đều đặn hoặc không biến đổi thể tích, nhưng thực tế khi ximăng đóng rắn thường xảy ra 2 hiện tượng là: dãn nở thể tích và co phồng. Cả 2 hiện tượng trên đều làm ảnh hưởng đến cường độ ximăng.

+ Dãn nở thể tích: sản phẩm sau khi đóng rắn thường dãn nở thể tích, vì trong ximăng có những hợp chất làm nở thể tích gây ứng suất nội như:

+ $CaO_{tự\ do} + H_2O \longrightarrow Ca(OH)_2$ nở thể tích.

+ $MgO + H_2O \longrightarrow Mg(OH)_2$ nở thể tích.

+ Sự tạo thành các hydro sulpho aluminat canxi nở thể tích. Các nguyên nhân trên đều gây nứt vỡ giảm cường độ sản phẩm.

+ Co phồng: sản phẩm sau khi đóng rắn thường có hiện co phồng vì: độ mịn xi măng quá cao, nước dư nhiều, hoặc trộn vữa bằng nước nóng, sản phẩm đóng rắn ngâm trong nước .

1.12.7 Sự tỏa nhiệt khi xi măng đóng rắn.

Khi trộn xi măng với nước thường có hiện tượng tỏa nhiệt, nếu đổ bê tông với những cấu trúc lớn, nhiệt độ có thể tăng lên 30 - 50^0 C và hơn nữa. Do sự chênh lệch nhiệt độ giữa bên trong và bên ngoài khối cấu trúc mà gây ứng suất nội làm rạn nứt công trình, tạo điều kiện cho môi trường ăn mòn, xâm thực.

Bởi vậy đối với những công trình lớn vấn đề tỏa nhiệt cần được giải quyết, chủ yếu là làm cho bề mặt bên ngoài khối cấu trúc nhiệt độ giảm chậm lại.

1.12.8 Tính chất chịu lửa của ximăng.

Ximăng poocläng thường là chất kết dính không chịu lửa vì những hợp chất được tạo thành khi đóng rắn ximăng là những hợp chất không bền ở nhiệt độ cao, thông thường ở 200^0C cường độ ximăng giảm 50%; ở 575^0C sản phẩm bị va chạm mạnh cũng vỡ, muốn cho bêtông hoặc ximăng chịu nhiệt phải pha vào 1 lượng phụ gia chịu nhiệt như bột samôt hoặc đất sét chịu nhiệt, khi đó sản phẩm có thể chịu được nhiệt độ cao hơn.

1.12.9 Tốc độ ninh kết.

Tốc độ ninh kết là thời gian cần thiết thao tác, đổ khuôn, xây trát, theo quy chuẩn tốc độ ninh kết của ximăng phải đạt yêu câù:

+ Bắt đầu ninh kết > 45 phút.

+ Kết thúc ninh kết ≤ 10 giờ.

Clinker ximăng poocläng khi nghiền ra ninh kết rất nhanh không đảm bảo thời gian quy định trên, vì vậy phải pha thêm 1 tỷ lệ thạch cao vào để điều chỉnh tốc độ đóng rắn.

Tốc độ ninh kết và đóng rắn của ximăng phụ thuộc vào nhiều yếu tố: thành phần khóang ximăng, độ mịn, lượng nước tiêu chuẩn, nhiệt độ môi trường xung quanh v.v..

1.12.10 Cường độ ximăng.

Cường độ ximăng là tính chất quan trọng của ximăng, đó là khả năng chịu kéo, chịu uốn, chịu nén, va đập, mài mòn của mẫu thử ximăng với cát tiêu chuẩn theo tỷ lệ quy định:

Ximăng poocläng: cát tiêu chuẩn = 1 : 3 và tỉ lệ xi măng: nước là 0,5 đóng rắn sau 28 ngày đêm trong điều kiện dưỡng hộ W >90% và $t^0C= (27\pm1)^0C$. Cường độ ximăng phụ thuộc chủ yếu vào thành phần khóang và độ mịn, xm/N.

Chương 2

ĐẠI CƯƠNG VỀ CÔNG NGHỆ SẢN XUẤT GỐM SỨ

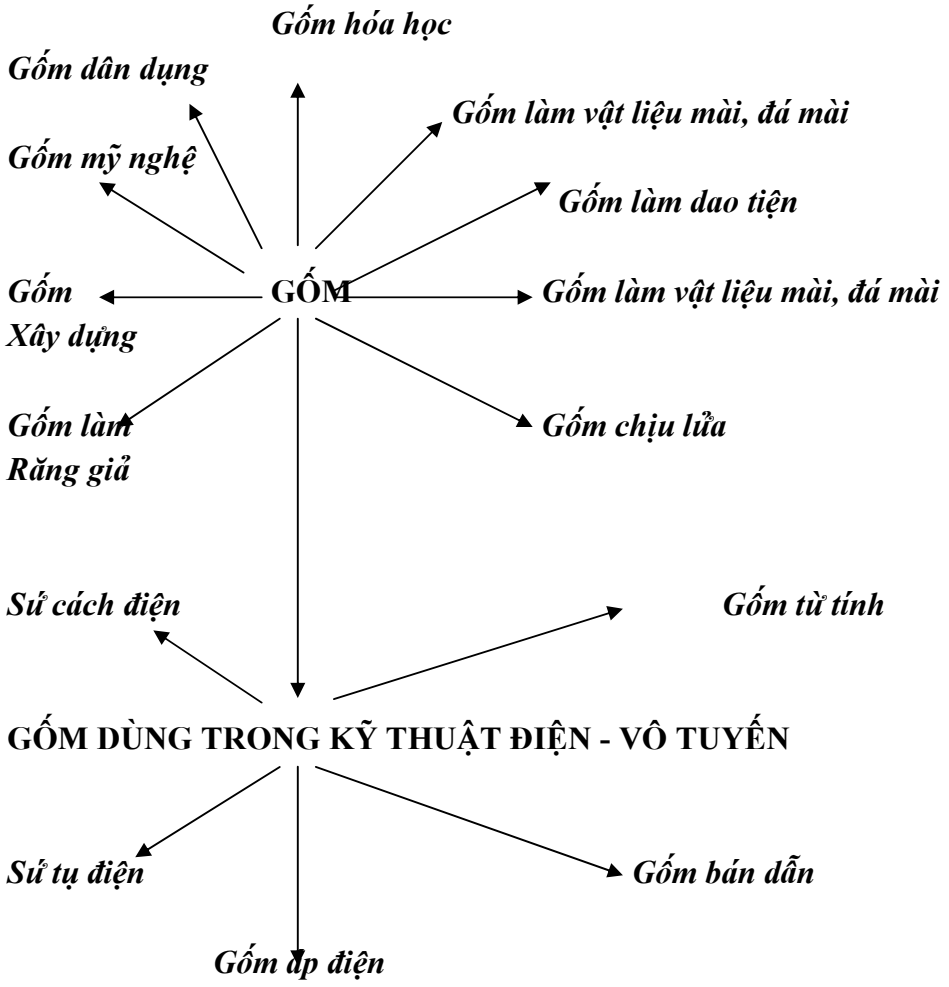
2.1 Khái niệm.

Gốm sứ là những sản phẩm sản xuất bằng cách lấy một phần hay toàn bộ đất sét (cao lanh) đem nhào trộn với nước, ủ và tạo hình, sau đó đem sấy, nung đến kết khối ở những mức độ khác nhau. Tùy thuộc vào mức độ kết khối mà chúng có những tính chất khác nhau và tên gọi cũng khác nhau. Ví dụ: Ngói, gạch, chum vại, gạch lát .. .

Chú ý: Từ ceramic có nghĩa là tấm ốp lát bằng gốm. Nay nghĩa của từ ceramic được hiểu rộng hơn: bao gồm các sản phẩm được sản xuất **từ các nguyên liệu không thuộc silicat** như: titanat, pherit, cermet .. .

2.2 Phân loại Có nhiều cách phân loại:

- Có thể dựa vào cấu trúc và tính chất sản phẩm: gốm thô, gốm mịn, gốm đặc biệt.
- Có thể dựa vào tên mặt hàng: gạch, ngói, sành, sứ....
- Có thể dựa vào lãnh vực sử dụng (cách này phổ biến).



2.3.Nguyên liệu.

Có 3 nhóm nguyên liệu:

- Nguyên liệu dẽo (đất sét, cao lanh).
- Nguyên liệu gầy (tràng thạch (felspat), talc, cát (thạch anh))
- Nguyên liệu khác (BaO, CaO, MgO, ZrO_2 , TiO_2 , Al_2O_3, các hợp chất gây màu, điện giải.. .).

2.3.1 Nguyên liệu dẽo

2.**3.1.1 Đất sét (cao lanh):** đó là những alumosilicat ngậm nước có công thức tổng quát: $Al_2O_3.nSiO_2.mH_2O$. Ví dụ khoáng caolinhit có trong đất sét có công thức $Al_2O_3.2SiO_2.2H_2O$. Các tạp chất có trong đất sét chủ yếu là các ôxít gây màu, cát, sỏi sạn, đá và tạp chất hữu cơ. Ngoài ra trong đất sét còn chứa một ít tràng thạch, ví dụ ta coi đá gốc trực trực tiếp phong hoá thành cao lanh, đất sét là trường thạch:

$$2KAl_2Si_3O_8 + 8\ H_2O \xrightarrow{pH = 3\text{-}4} 2KOH + 2\ Al(OH)_3 + H_4Si_3O_8 \longrightarrow Al_2(OH)_4Si_2O_5 + SiO_2 + K_2O + H_2O.$$

$Al_2(OH)_4Si_2O_5$ chính là $Al_2O_3.2SiO_2.2H_2O$.

Chú ý:

* Khi pH = 8-9 thì khoáng chính hình thành không phải là caolinhít mà là khoáng montmôrilônhit ($Al_2O_3.4SiO_2.H_2O + nH_2O$).

Do trong cao lanh, đất sét ngoài khoáng caolinhít còn có nhiều khoáng khác như: Montmorilonhit ($Al_2O_3.4SiO_2.H_2O + nH_2O$), Khoáng chứa kiềm: muscovit ($K_2O.3Al_2O_3.6SiO_2.2H_2O$), biotit ($K_2O.4MgO.2Al_2O_3.6SiO_2.H_2O$). v.v..., và nhiều thành phần khác như đã nói ở trên, nên để thuận lợi cho việc tính bài phối liệu người ta quy thành phần khoáng về dạng:

%T+ %Q+ %F = 100 %.

Trong đó:

- %T : Khoáng sét tính theo % caolinhit (% $Al_2O_3.2SiO_2.2H_2O$).
- %Q: % thạch anh (%SiO_2).
- %F: % tràng thạch kali .

* Caolinhit hầu như không trương nở trong nước, độ dẻo kém, khả năng hấp phụ trao đổi ion yếu (thường từ 5 ÷10 mili đương lượng gam đối với 100 g cao lanh khô), khối lượng riêng của khoáng caolinhit khoảng 2.41 ÷ 2.60 g/cm^3.

Trong nhóm này còn có khoáng haloysit $Al_2O_3.2SiO_2.4H_2O$ thường đi kèm với caolinhit. Nó được coi là sản phẩm hydrat hóa của caolinit.

2.3.1.2 Các chỉ tiêu kỹ thuât của đất sét.

- ***Thành phần và kích thước hạt***

Kích thước các hạt đất sét và cao lanh nằm trong giới hạn phân tán keo (<60 μm) Nó ảnh hưởng đến: tính dẽo, độ co ngót khi sấy, khi nung, khả năng hấp phụ trao đổi ion, tỉ trọng, độ nhớt của hồ (huyền phù).

- ***Khả năng trương nở thể tích: phụ thuộc vào cấu trúc của đất sét.***

(cấu trúc 3 lớp trương nổ > cấu trúc 2 lớp khi nhào trộn với nước).

ví dụ caolinhít và bentonhít.

- ***Đặc tính của đất sét khi có nước***:

Để nghiên cứu tính dẽo chọn phương pháp tạo hình.

Độ dẻo của đất sét hay cao lanh khi trộn với nước là khả năng giữ nguyên hình dạng mới khi chịu tác dụng của lực bên ngoài mà không bị nứt. Nguyên nhân:

. Khả năng trượt lên nhau của các hạt sét.

. Hiện tượng dính kết các hạt sét với nhau thành một khối.

Thành phần, kích thước và hình dạng (vảy, ống, sợi) của hạt sét, cấu trúc của khoáng sét (ảnh hưởng đến chiều dày màng nước hydrat hoá) là những yếu tố chính ảnh hưởng đến độ dẻo.

Chỉ số dẻo là hiệu số độ ẩm của giới hạn chảy và giới hạn lăn. Phương pháp xác định chỉ số dẻo trên dụng cụ của Perfferkorn.

Giới hạn chảy được xác định theo vica chuẩn. *Giới hạn lăn* xác định theo phương pháp cổ điển (tạo đất thành sợi ∅=2-3 mm).

Ví dụ: Nếu hàm lượng nước 10% đất sét đã nắm được thành nắm, (21-26)% đất sét đã dẽo có khả năng tạo hình theo phương pháp dẽo, khi lượng nước đủ lớn > 28% thành huyền phù cho phép tạo hình bằng phương pháo hồ đổ rót.

- ***Cường độ mộc.***

Cường độ mộc khi sấy (5- 30)KG/cm^2 vì liên quan đến hiện tượng nứt, vỡ khi sấy, vận chuyển, sửa chữa và tráng men) và phụ thuộc vào:

+ Tỉ lệ vật liệu dẽo trong phối liệu (sét).

+ Thành phần và hàm lượng các khoáng có trong sét.

+ Thành phần cỡ hạt.

+ Phương pháp gia công và chuẩn bị phối liệu.

+ Phương pháp tạo hình.

+ phương pháp sấy, thiết bị sấy.

2.3.1.3.Sự biến đổi đất sét khi nung

Sự biến đổi khoáng $Al_2O_3.2SiO_2.2H_2O$ tóm tắt như sau:

$$Al_2O_3.2SiO_2.2H_2O \xrightarrow{500-600^oC} Al_2O_3.2SiO_2 \text{ (meta)} + 2H_2O$$

$$Al_2O_3.2SiO_2 \xrightarrow{900-1000^oC} Al_2O_3.SiO_2 \text{ (silimanhit)} + SiO_2$$

$$Al_2O_3.SiO_2 + SiO_2 \xrightarrow{> 1000^oC} A_3S_2 \text{ (mulit)} + SiO_2 \text{ (cristobalit).}$$

2.3.1.4 Một số khái niệm.

+ Hiện tượng kết khối: Đó là quá trình sít đặc và rắn chắc lại (tạo vật chất mới) khi vật liệu ở dạng bột tơi bị tác dụng bởi nhiệt độ hay áp suất hay đồng thời cả hai.

Cách nhận biết hiện tượng kết khối, sản phẩm sẽ có:

. Cường độ cơ học lớn.

. %H < (độ xốp giảm).

. Khối lượng thể tích tăng.

Sản phẩm muốn kết khối tốt phải nung ở nhiệt độ t^O = 0.8 T (T nhiệt độ chịu lửa hoặc nhiệt độ nóng chảy). Chú ý: Hiện tượng kết khối xãy ra mảnh liệt khi có mặt pha lỏng (tạo ra quá trình hòa tan và khuếch tán tốt).

+ Khoảng kết khối:

$$\Delta t = t_{ktkk} - t_{bđkk}$$

$t_{bđkk}$: khi có sự thay đổi đột ngột về tính chất của vật liệu nung.

t_{ktkk} : khi tính chất vật liệu nung đạt cực trị.

Phổ biến hay dùng 3 chỉ tiêu sau để đánh giá mức độ kết khối:

. $R_{nén}$, $R_{uốn}$.

. % H.

. ρ: khối lượng thể tích.

Chú ý: Khoảng kết khối nên > 50^OC. Nếu hẹp quá khó nung và ngược lại.

Tóm lại: Tiêu chuẩn chất lượng và phạm vi sử dụng đất sét căn cứ vào:

- *Nguồn gốc, phương pháp khai thác, và phương pháp làm giàu.*
- *Thành phần hoá học trung bình.*
- *Thành phần khoáng hợp lí theo (T - Q - F).*
- *Các tính chất cơ lý: cường độ mộc, khả năng tạo hình, màu sắc khi nung, độ co tổng, độ chịu lửa, độ ẩm tự nhiên, và lượng sót sàng với sàng 0,06mm....*

2.3.2 Nguyên liệu gầy.

2.3.2.1. Tràng thạch thiên nhiên (felspat)

Trang thạch là những alumo silicat của K, Na, Ca có công thức như sau: $K(AlSi_3O_8)$, $Na(AlSi_3O_8)$, $Ca(Al_2 Si_2O_8)$,.

+ Tràng thạch kali nóng chảy ở t^OC= 1170 ^{O}C và khi nóng chảy nó có khả năng hòa tan SiO_2, khoảng chảy rất rộng >300^OC, đó là ***loại thủy tinh dài*** (vì khi tăng nhiệt độ thì độ nhớt của nó giảm rất chậm). Tràng thạch kali có tác dụng tốt trong xương vì cho phép hạ thấp nhiệt độ nung.

+ Tràng thạch natri nguyên chất nóng chảy ở t^OC= 1120 ^{O}C và có độ nhớt rất bé. Tràng thạch natri thích hợp cho men vì độ nhớt bé, dễ chảy, làm men bóng láng hơn.

Tóm lại: Vai trò của Tràng thạch:

+ Quyết định nhiệt độ nung.

+ Cải thiện độ trong, độ bền của sản phẩm khi nó chiếm một tỉ lệ thích hợp trong phối liệu từ (29- 30)% sẽ tăng độ trong, độ bền.

Ghi chú:

Đối với xương sứ khi hỗn hợp 60% tràng thạch kali và 40% tràng thạch natri vẫn dùng rất tốt. Đối với men sứ tỉ lệ $K_2O/Na_2O \approx 1/1$ tính chất men vẫn tương tự như tràng thạch natri nguyên chất.

Sứ muốn có độ trong cao (khả năng cho áng sáng xuyên qua lớn) ngoài việc hạn chế các oxyt gây màu ($Fe_2O_3 + TiO_2$) phải đưa vào một lượng tràng thạch đủ lớn (29 - 30 %). Đối với sứ cách điện cao thế, muốn có độ bền điện cao hàm lượng tràng thạch ≥ 30 %.

2.3.2.2 Thạch anh (quarzit).

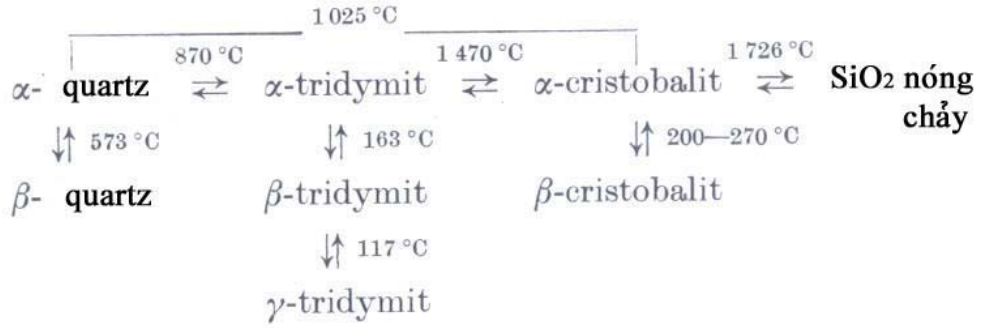
Trong thiên nhiên thạch anh tồn tại ở hai dạng: dạng tinh thể và dạng vô định hình:

+ Dạng tinh thể: bao gồm cát, thạch anh, quarzit, sa thạch.

+ dạng vô định hình: đá cuội, diatomit.

Yêu cầu kỹ thuật: Hàm lượng SiO_2 lớn, lượng ôxit gây màu nhỏ, mịn.

Sự biến đổi thù hình của SiO_2 trong quá trình nung:



2.3.3 Vật liệu khác.

Hoạt thạch (talt:$3MgO.4SiO_2.H_2O$), đá vôi, đolomit, Al_2O_3, các ô xít màu....và các loại phụ gia (CMC, STPP, thuỷ tinh lỏng, NaOH ...)

2.3.4 Nguyên liệu làm khuôn.

3.4.1 Thạch cao thiên nhiên ($CaSO_4.2H_2O$).

Để sản xuất khuôn người ta dùng $CaSO_4.0.5H_2O$: bằng cách sấy thạch cao thiên nhiên:

$$CaSO_4.2H_2O \xrightarrow{170 - 180^OC} CaSO_4.0.5H_2O + 1.5H_2O.$$

Khi trộn $CaSO_4.1.5H_2O$ với lượng nước thích hợp (50- 55% khối lượng), thạch cao sẽ đóng rắn cho cường độ cao nhưng cấu trúc xốp.

Lựa chọn tính chất của các dạng thạch cao để làm khuôn phù hợp với phương pháp đổ:

+ Đổ rót trên dàn dùng α $CaSO_4.0.5H_2O$ để làm khuôn vì: Có cường độ cao và hút nước chậm. Nhưng bảo đảm được tốc độ hút lâu dài, nên tuổi thọ cao (120 -

200 lần). Thường phối (75- 80)% dạng α và (25- 20)% dạng β để làm khuôn đổ rót trên dàn.

+ Đổ rót thủ công dùng β $CaSO_4.0.5H_2O$ vì: nó xốp hút nhanh và tốc độ hút giảm theo thời gian (lổ xốp lớn nên sét dễ chui vào). Tuổi thọ (70-90)lần.

Hiện nay để làm khuôn người ta còn dùng nhựa nhân tạo: polyester hay epoxi.

2.4.Gia công và chuẩn bị phối liệu.

2.4.1 Gia công và chuẩn bị phối liệu

Bao gồm các nội dung sau:

+ Đồng nhất và ủ nguyên liệu (chủ yếu là đất sét hay cao lanh).

+ Làm giàu: khuấy, lọc, khử từ.

+ gia công kích thước: đập nhỏ, nghiền mịn.

+ Chuẩn bị phối liệu.

Yêu cầu nghiền mịn là kích thước hạt vật liệu sau khi nghiền phải ≤ 63 μm (tức qua hết sàng 10000 lỗ/cm^2) trong đó cỡ hạt từ 1- 20 μm phải chiếm đa số.

Yêu cầu phối liệu:

+ Đồng nhất, bảo đảm thành phần khoáng hóa.

+ Tỉ lệ thành phần cở hạt, độ mịn.

+ Độ ẩm (độ nhớt, tỉ trọng, tốc độ bám khuôn).

+ Loại và hàm lượng của các phụ gia.

Ngoài ra còn chú ý đến

Cường độ mộc, độ co sấy, co nung, màu sắc của mộc sau khi nung, nhiệt độ nung, hệ số dãn nỡ nhiệt.

2.4.2 Tính bài phối liệu

Để tính bài phối liệu người ta căn cứ vào:

+ Các chỉ tiêu kỹ thuật về chất lượng sản phẩm.

+ Thành phần khoáng hóa, tính chất cơ lí của các nguyên liệu ban đầu.

Mục đích tìm ra tỉ lệ % của:

+ Đất sét, cao lanh. (vật liệu dẽo)

+ Tràng thạch.(vật liệu gầy)

+ Cát.(vật liệu gầy)

+ Các loại ôxít.(vật liệu khác)

+ Phụ gia.

+ Mộc cũ.

Sau khi tính phối liệu và gia công phối liệu ***cần kiểm tra lại một số chỉ tiêu kỹ thuật nhất định trước khi tạo hình.***

+ Độ chính xác và độ đồng nhất thành phần hoá.

+ Thành hạt và độ mịn.

+ Độ dẽo, độ co sấy, nung, cường độ mộc ...

+ Nhiệt độ nung phối liệu.

+ Độ lưu động và tỉ trọng hồ ...

Vi du

- **Phối liệu nhóm gốm xây dựng.**

Cơ sở để chọn phối liệu định hướng của nhóm này là thành phần hoá học lý thuyết trên biểu đồ Apgutchinit và biểu đồ thành phần tỷ lệ các cỡ hạt theo Winkler.

Phối liệu sành đá vôi

Đất sét và cao lanh khoảng 62 %

Quăc hay cát khoảng 26 %

Đá vôi hay đá phấn khoảng 12 %

Phối liệu sành trường thạch (hay sành cứng)

Đất sét trắng đến 40 %

Cao lanh đến 20 %

Trường thạch đến 6 %

Phối liệu này nung ở nhiệt độ $\geq 1300^0$ C.

- **Phối liệu các loại sứ.**

Theo hệ ba cấu tử T-Q-F của Gilchrist và Klinefenter năm 1928. Trong đó:

T- vật chất sét tính theo khoáng caolinit.

Q- thạch anh (SiO_2).

F- trường thạch kali nguyên chất.

Việc tính phối liệu theo T-Q-F khi biết thành phần hoá học đã được chuẩn hoá bằng các hệ số sau:

Hàm lượng K_2O x 5.9081 = orthoklaz ($K_2O.Al_2O_3.6SiO_2$)

Hàm lượng K_2O x 1.0823 = Al_2O_3 có trong orthoklaz

Hàm lượng K_2O x 3.8230 = SiO_2 có trong orthoklaz

Hàm lượng Na_2O x 8.4573 = albit ($Na_2O.Al_2O_3.6SiO_2$)

Hàm lượng Na_2O x 1.6440 = Al_2O_3 trong albit

Hàm lượng Na_2O x 5.8128 = SiO_2 trong albit

Hàm lượng CaO x 1.7840 = $CaCO_3$

Hàm lượng MgO x 2.0915 = $MgCO_3$

Hàm lượng Al_2O_3 x 2.5318 = T ($Al_2O_{3.}.2SiO_2.2H_2O$)

Hàm lượng $Al_2O_3^*$ x 1.1783 = SiO_2 trong T

Hàm lượng Al_2O_3 x 0,3530 = H_2O trong T

Hàm lượng mất khi nung x 7.18 = T (dùng để tính kiểm tra)

Lúc đó tính Q : Q = 100 - (T + F)

F = orthoklaz + albit

Lúc tính căn cứ vào lượng K_2O và Na_2O để tính lượng orthoklaz hay albit.

Tính $Al_2O_3^*$ bằng cách lấy lượng Al_2O_3 tổng trừ đi lượng Al_2O_3 có trong orthoklaz và albit.

Nếu kết quả tính kiểm tra T bằng cách lấy lượng mất khi nung nhân với 7.18 sai khác nhiều so với việc tính$T = Al_2O_3^*$ x 2.5318 điều đó có nghĩa là trong nguyên liệu có thêm vật chất hữu cơ hay cacbonat.

Khi quy về T-Q-F thường phải kể đến lượng tổng các oxyt Fe_2O_3, TiO_2, CaO v.v... tức 100 - (T + Q + F) bằng tổng các oxyt.

Nếu giá trị CaO, MgO ≥ 1 % có nghĩa là chúng có mặt trong nguyên liệu ở dạng $CaCO_3$ hay $MgCO_3$.

Ưu điểm của cách tính toán này là đơn giản, thuận tiện, cho phép tra cứu nhiệt độ nung theo biểu đồ và số liệu thu được là đáng tin cậy, sát với điều kiện thực tế sản xuất.

2.5. TẠO HÌNH

2.5.1 Chọn phương pháp tạo hình.

Tùy thuộc vào:

+ Hình dạng hình học, kích thước.

+ Tính chất của phối liệu.

+ Năng suất và giá thành.

Chọn phương pháp tạo hình thích hợp (đổ rót, xây trên máy, ép bán khô, ép dẽo, nện đập thủ công). Ví dụ:

- Các sản phẩm rỗng, thành mỏng đều, hình dàng không phức tạp như: lọ hoa, ấm trà.. . chọn phương pháp đổ rót hồ thừa ($W_{hồ}$ = 32-35%).
- Các sản phẩm rỗng và đặc, hình dạng phức tạp như: các pho tượng.. . chọn phương pháp đổ rót hồ đầy.
- Các sảnphẩm mỏng và hình dạng không phức tạp như: chén, bát, đĩa .. . chọn phương pháp xây (bàn tua máy hay thủ công).
- Các sản phẩm đặc và hình dạng phức tạp như: gạch, ngói lợp, sứ điện .. . chọn phương pháp ép dẽo.
- Gạch ốp, lát chọn phương pháp ép bán khô.

2.5.2 Các dạng khuyết tật do tạo hình.

Mỗi phương pháp tạo hình sẽ có các dạng khuyết tật khác nhau. Nguyên nhân có thể do thiết bị, do phối liệu, do thao tác của công nhân.

Các dạng khuyết tật ở phương pháp tạo hình dẻo

- Nứt, biến hình, vết xước ở mặt trong hay mặt ngoài.
- Thành dày hay mỏng không đều, mật độ mộc ở các vị trí khác nhau trên cùng một sản phẩm chênh lệch nhau v.v...

Nguyên nhân có thể do:

- Phối liệu có độ đồng nhất kém, độ ẩm không đều, lượng không khí trong phối liệu còn lớn và không đều.

- Thiết bị: cơ cấu của máy tạo hình chưa thật hợp lý, dùng lâu bị mòn dễ bị rơ đảo (trục).

Các máy đùn ép chân không ít khi tránh khỏi các khuyết tật như nứt, rạn chân chim hay chữ S. Nguyên nhân là do phối liệu chịu tác dụng của lực ép (ma sát với thành) ở các vị trí không đều nhau do đó mật độ cũng không đồng đều. Ở sát thành ma sát lớn, ở giữa tâm ma sát giảm dần tiến tới không.

Sản phẩm gốm mịn tạo hình trên máy bàn tua dao bản thì dạng khuyết tật hay gặp là nứt, xước mặt, rỗ, biến hình kích thước dày mỏng không đều v.v... Dạng khuyết tật này thường tạo điều kiện thuận lợi cho khuyết tật nứt, biến hình lúc sửa, sấy.

Để giảm khuyết tật ở dạng tạo hình dẻo cần có quy trình công nghệ chính xác, thực hiện nghiêm túc, công tác kiểm tra kỹ thuật phải tiến hành thường xuyên.

Các dạng khuyết tật ở phương pháp đổ rót tính chất của hồ đổ rót trong quá trình tạo hình thay đổi nhiều hơn so với phối liệu dẻo nhất là lúc rót phần hồ thừa (sử dụng lượng hồ thừa chung với hồ mới nghiền) dễ làm thay đổi tỷ trọng của hồ.

Tính chất của khuôn thạch cao trong cùng một ca sản xuất cũng thay đổi rất mạnh: độ ẩm của khuôn kéo theo là khả năng hút nước của khuôn thay đổi rất đáng kể, nhất là các khuôn đã dùng lâu.

Khi đổ rót các loại sản phẩm kích thước lớn, hình dáng lại phức tạp thường phải rót hồ vào khuôn nhiều lần (rót hồ bổ sung), thời gian đổ rót dài do đó sự thay đổi tính chất của hồ có thể xảy ra ngay trong cùng một sản phẩm (hồ dễ lắng, đóng sánh).

Tất cả các điều đã nêu trên làm tăng thêm khả năng gây ra khuyết tật ở khâu thoát khuôn, sửa, sấy và cả ở khâu nung.

2.6.SẤY

6.1 Mục đích sấy

Loại bỏ nước liên kết lí học và nước liên kết hóa lí để tăng cường độ mộc, để tiện việc sửa mộc, vận chuyển, tráng men và nung dễ dàng.

Nước liên kết lý học (còn gọi là nước tự do, nằm ở các lổ trống giữa các hạt vật liệu) hay *nước liên kết hoá lý* (bao gồm nước hấp phụ, nước hydrat hoá và ở các loại khoáng sét ba lớp silicat là nước trương nở).

6.2 Kỹ thuật sấy

Nội dung gồm có:

+ chọn phương pháp sấy.

+ chọn thiết bị sấy.

+ Chọn động lực sấy.

Yêu cầu:

+ Sấy nhanh, rẽ, an toàn, bảo đảm vệ sinh môi trường.

+ Tiêu tốn nhiệt nhỏ.

+ Sấy đồng đều.

+ Dễ điều chỉnh các thông số của động lực sấy.

+ dễ cơ giới hóa và tự động hóa.

2.6.NUNG

6.1 Nung

Nung là khâu quan trọng nhất trong kỹ thuật sản xuất gốm sứ. Nó quyết định đến chất lượng và giá thành.

Khi nung các cấu tử trong nguyên liệu sẽ xảy ra phản ứng, quá trình kết khối, quá trình xuất hiện pha lỏng, quá trình hoà tan và tái kết tinh các tinh thể. Và kết quả của quá trình nung: tạo ra vật liệu mới có vi cấu trúc mới.

Sản phẩm gốm sứ chỉ nung đến kết khối, nung là quá trình không thuận nghịch và không bao giờ diễn ra đến cùng (do không có cân bằng pha). Dấu hiệu nhận biết: sản phẩm sít đặc, rắn chắc lại (có cường độ), và co so với ban đầu.

6.2 Các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình nung

+ Thành phần hóa học

Các ôxit bazơ, ôxit axit tương tác với nhau và chúng quyết định độ chịu lửa của sản phẩm tức là quyết định nhiệt độ nung, vì t^O nung = 0.8 t^O chịu lửa.

+ Kích thước và thành phần hạt.

Tăng bề mặt tiếp xúc, tăng khả năng kết khối và khi độ mịn tăng thì hạ nhiệt độ nung từ 20- 35^{O}C. Đặc biệt khi có mặt pha lỏng sẽ tăng khả năng hòa tan của hạt rắn trong pha lỏng dẫn đến làm thay đổi mạnh các tính chất của pha đó (chẳng hạn như η, α, σ...). Kết quả là làm thay đổi mọi tính chất của sản phẩm. Ví dụ sứ giàu SiO_2 chỉ đạt độ bền cơ cao nhất khi các hạt SiO_2 đạt độ mịn 5-15 μm.

+ Mật độ của bán thành phẩm

Mật độ càng cao (khi ép mộc với áp suất lớn) kết khối càng dễ.

+ Nhiệt độ nung cực đại và thời gian lưu

Hai yêú tố này rất quan trọng vì chúng quyết định đến chất lượng sản phẩm. Nếu lượng pha lỏng tăng từ từ (chậm) và tính chất của nó cũng thay đổi chậm theo nhiệt độ thì pha lỏng đó gọi là " loại thủy tinh dài ". Do đó khoảng kết khối rộng và dễ nung. Và ngược lại ta có " loại thủy tinh ngắn ", khoảng kết khối hẹp khó nung.

Kết luận:

Khoảng kết khối hẹp nên chọn t^Onung thực tế < t^O nung lý thuyết từ 20^{O}C-30^{O}C.

Và ngược lại.

+ Tốc độ thay đổi nhiệt độ

Tốc độ thay đổi nhiệt độ có ảnh hưởng đến biến đổi thù hình, hiệu ứng nhiệt, khoảng kết khối, sự xuất hiện pha lỏng, ứng suất. Nếu thay đổi tốc độ nâng nhiệt không hợp lý thì dễ sinh ra khuyết tật (phế phẩm).

Đối với sản phẩm có kích thước nhỏ, chiều dày mỏng, hình dạng đơn giản nâng nhanh nhiệt. Và ngược lại.

Chú ý: Ở những nhiệt độ có biến đổi thù hình trong quá trình nung.

Kích thước lò lớn và chênh lệch nhiệt độ lớn nên nung chậm.

Vi du:

Tốc độ làm nguội chẳng những ảnh hưởng đến việc phát triển các tinh thể pha rắn mà còn liên quan đến sự xuất hiện ứng suất nội trong sản phẩm chứa pha thuỷ tinh. Pha lỏng khi hạ nhiệt độ sẽ chuyển từ trạng thái dẻo nhớt sang dòn kèm theo co thể tích lớn. Nếu co không đều (ngoài nguội nhanh co trước) gây ứng suất làm nứt vỡ sản phẩm nhất là loại lớn, dày và hình dạng phức tạp. Trường hợp pha rắn có mặt các khoáng có đặc tính biến đổi thù hình mãnh liệt sẽ làm thay đổi cấu trúc và thể tích ở giai đoạn chuyển pha lại càng nguy hiểm nếu chế độ làm nguội không hợp lý.

Thông thường pha thuỷ tinh trong sản phẩm gốm sứ chuyển từ trạng thái dẻo nhớt sang dòn từ $900^{O}C$ đến $800^{0}C$, do đó từ nhiệt độ nung cực đại đến khoảng $950^{0}C$ được phép làm nguội nhanh, sau đó tốc độ làm nguội giảm dần. Loại sản phẩm chứa nhiều SiO_2 dạng tự do thì ở $573^{O}C$ là giai đoạn nguy hiểm.

+ Môi trường

Có ảnh hưởng đến qúa trình phân hủy, quá trình cháy của nhiên liệu, khử màu của các ôxít gây màu và làm thay đổi bản chất sứ kỹ thuật.

Vi du:

Đối với sứ mềm châu Á nung ở nhiệt độ $1280^{O}C$-$1300^{O}C$

+ $900^{O}C$ -$1050^{O}C$: duy trì môi trường ôxy hoá mạnh để tạo thuận lợi cho quá trình phân huỷ các hợp chất $CaCO_3$, $MgCO_3$ hoặc thực hiện phản ứng cháy hoàn toàn các hợp chất hữu cơ có trong nguyên liệu.

+ $1050^{O}C$ -$1250^{O}C$: môi trường ôxy hoá hay trung tính (thường tráng men đục) vì nếu là môi trường khử (dư CO) sẽ xảy ra phản ứng

$$2CO \longrightarrow CO_2 + C$$

và các hạt cacbon sẽ bám lên bề mặt sản phẩm gây nên khuyết tật chấm đen.

+ $1250^{O}C$ -$1300^{O}C$: duy trì môi trường khử (dư CO) để khử màu nâu của Fe^{3+} sang dạng Fe^{+2} để sứ trắng hơn.

$$Fe_2O_3 + CO \longrightarrow 2FeO + CO_2$$

FeO tạo nên dễ dàng phản ứng với SiO_2 để tạo thành silicat sắt dễ nóng chảy

$$FeO + SiO_2 \longrightarrow FeO.SiO_2 \text{ (wustit, } t^{0}_{nc} = 1170^{0}C)$$

$$2FeO + SiO_2 \longrightarrow 2FeO.SiO_2 \text{ (fayalit, } t^{0}_{nc} = 1205^{0}C)$$

Nếu như FeO tạo nên chưa kịp phản ứng với SiO_2 mà môi trường lại là ôxy hoá (dư O_2) thì Fe^{2+} lại dễ chuyển thành Fe^{+3}:

$$4FeO + O_2 \longrightarrow 2Fe_2O_3$$

Và ngay cả các silicat sắt cũng có thể xảy ra phản ứng Fe^{2+} chuyển thành Fe^{+3} trong môi trường ôxy hoá (dư ôxy)

$$2(2FeO.SiO_2) + O_2 \longrightarrow 2Fe_2O_3 + 2SiO_2$$

Hàm lượng CO dư trong khói lò ở giai đoạn khử cần từ 2-5%.

2.7.MEN.

2.7.1 Định nghĩa

Men là lớp thủy tinh có chiều dày từ 0.15mm đến 0.4mm phủ lên bề mặt xương. Men được hình thành trong quá trình nung hổn hợp gồm nhiều cấu tử được nghiền rất mịn: đất sét, cao lanh, tràng thạch, cát, các ôxit (CaO, MgO, BaO, ZrO_2 , Al_2O_3 .. .). Men chưa nung gọi là men sống.

Nhiệt độ nóng chảy của nó phụ thuộc vào nhiệt độ kết khối của xương gốm sứ, thông thường dao động trong khoảng 900^0C-1400^0C.

Tuy nhiên, so với thuỷ tinh thông thường thì nó cũng có những tính chất khác: nó không đồng nhất, lớp trên khi nung phản ứng với môi trường của lò nung, lớp dưới thì phản ứng với xương, trong lớp men có những chất không tan hay kết tinh.

Mục đích: Để tăng giá trị sản phẩm vì:

+ Sản phẩm nhẵn, bóng, không thấm nước.

+ Tăng độ bền: cơ, hóa, điện, nhiệt.

Yêu cầu:

+ Nhiệt độ nóng chảy của men thấp hơn nhiệt độ kết khối của xương

+ α xương xấp xỉ α men.

2.7.2 Phân loại men.

Men có thể được phân loại theo nhiều cách khác nhau.

- Theo sản phẩm: men sành, men sứ.
- Theo độ láng bề mặt: men láng, men sần.
- Theo môi trường nung trong lò: men ôxi hoá hay men khử.

Thường phân loại men theo phạm vi nhiệt độ: men khó chảy và men dễ chảy.

+ Men khó chảy: t^Onung từ 1250^OC đến 1450^OC vì men này có hàm lượng SiO_2 cao, kiềm thấp. Loại men này dùng để tráng lên các loại sản phẩm: sứ, sành mịn, sành đá.

+ Men dễ chảy: t^Onung < 1250^OC, vì men này có hàm lượng SiO_2 thấp, kiềm cao. Loại men này dùng để tráng lên các loại sản phẩm: sành dạng đá, hàng đất nung.

Chú ý:

+ Khi đưa vào thành phần men các hợp chất dễ chảy (hợp chất kiềm), mà hòa tan trong nước lớn hoặc độc hại thì phải frit hóa trước.

+ Các loại men frit thường có nhiệt độ nóng chaỷ thấp hơn men sống từ 60 đến 80^{O}C nhưng dễ bị lắng. Để chống lắng nên đưa vào huyền phù men từ 10 đến 20% đất. sét hay cao lanh chưa nung.

+ Khi nung dễ chảy thì dễ bay hơi các cấu tử kiềm riêng lẻ. Khắc phục bằng cách đưa vào men từ 1 đến 1.5 silicat chì hoặc B_2O_3 dưới dạng canxiborat .

2.7.3 Các tính chất của men.

Vì bản chất của men là thủy tinh nên các tính chất của men cũng giống thủy tinh.

2.7.3.1 Độ mhớt.

Độ nhớt của men phụ thuộc vào nhiệt độ và thành hóa.

+ Nhiệt độ tăng thì độ nhớt giảm và ngược lại.

+ Các ôxit sau làm tăng độ nhớt: SiO_2, Al_2O_3, ZrO_2, Cr_2O_3, SnO_2 . riêng CaO, MgO chỉ tăng khi đưa vào hàm lượng lớn.

Chú ý: Khi sản xuất men nên tìm bài men có **khoảng chảy mềm rộng** (có độ nhớt ít thay đổi hoặc thay đổi chậm theo nhiệt độ). Mục đích để men nóng chảy hoàn toàn và bám chặc vào xương, không có hiện tượng dồn men.

2.7.3.2 Sức căng bề mặt.

Men có sức căng bề mặt lớn có khuynh hướng co lại thành dạng hình cầu.

Điều này có nghĩa nếu tráng hai loại men cách nhau và muốn có ranh giới tiếp xúc sắc nét hoặc chồng lên nhau thì chúng phải có sức căng bề mặt phù hợp (thường là bằng nhau). Nếu không:

+ Men có sức căng bề mặt lớn sẽ co và kéo dãn men sức căng bề mặt nhỏ.

+ Men có sức căng bề mặt lớn sẽ thấm ướt với xương kém dễ sinh ra khuyết tật: phồng rộp, nứt, sủi tăm, cuốn men.

2.7.3.3 Sự giãn nở.

Sự giãn nở của được biểu thị bằng sự giãn nở của vật khi nâng lên 1^{O}C, gọi là hệ số giãn nở. Nếu men có hệ số giãn nở lớn khi nung sẽ giãn nở mạnh, khi làm nguội co nhiều, và ngược lại. **Chú ý : α xương xấp xỉ α men.**

+Những ôxít làm hệ số giản nở tăng: $Al_2O_3 < K_2O < Na_2O < Li_2O$.

+Những ôxít làm hệ số giản nở giảm: CaO >ZnO > MgO > SnO_2 > B_2O_3 > SiO_2

2.7.3.4 Độ cứng.

Đo bằng 3 chỉ tiêu kỹ thuật sau:

+ Độ xước:Dùng các vật liệu cứng vạch lên bề mặt men (thang MohS). Ví dụ: dùng kim cương vạch lên bề mặt men. Độ cứng của men theo dãy sau:

MgO < CaO< SnO_2 < ZnO < Al_2O_3 <TiO_2 và B_2O_3 . Riêng B_2O_3 có hàm lượng < 12% tăng độ bền chống xước. Và ngược lại.

+ Độ lún: Đo bằng lực ấn của kim cương có dạng hình nón lên bề mặt men. Sau đó xem chiều sâu của lổ.

+ Độ bài mòn: Đo khối lượng của men trước và sau khi bị bào mòn. Vật liệu mài mòn có thể bằng : cát (phổ biến), corun .. . Độ mài mòn theo dãy sau:

PbO < Al_2O_3 < SnO_2 <SrO < MgO < CaO < B_2O_3 và SiO_2 . Riêng B_2O_3 = 12% có độ mài mòn cao nhất.

2.7.3.5 Tính chất điện.

Khả năng dẫn điện là do sự co măt của kiềm. Hàm lượng kiềm càng cao thì khả năng dẫn diện càng lớn, ứng với sự dao động của các ion kiềm trong mạng lưới thuỷ tinh. Vì vậy men cho sứ cách điện không dùng kiềm.

0,8 PbO 0,2 Al_2O_3 1,7 SiO_2 /0,2 ZrO_2

0,2 ZnO 0,75 B_2O_3

Men này nung ở 800 ^{0}C. PbO cao làm giảm sự dao động của các ion kiềm.

Bảo đảm cách điện và không bị nứt hoặc bong men đối với sứ điện khi làm việc. Độ cách điện theo dãy sau: CaO< BaO< B_2O_3< PbO< Fe_2O_3< MgO< ZnO <SiO_2.

2.7.3.6 Độ bền hóa.

Chống lại các tác nhân ăn mòn như: bazơ, axít, môi trường ẩm.

+ Men hoàn toàn chỉ có kiềm, men phosphát, PbO, B_2O_3 kém bền hóa nhất.

+ Men chứa nhiều SiO_2 có độ bền hóa cao.

Men sẽ bền hoá nếu ít kiềm. Các ôxit nâng cao độ bền hoá: SiO_2, Al_2O_3. Khi Al_2O_3 tăng thì độ bền hoá tăng nhưng phải < 18% nếu không sẽ làm xấu đi các tính chất của men.

Men sứ trên thực tế không thải ra các chất độc hại. Nhưng men nhẹ lửa, rất không bền với các chất axit từ trong thực phẩm.

2.7.3.7 Sự tạo men màu.

Có hai phương pháp tạo men màu:

+ Cho vào men các ôxit màu hoặc các muối, khi nung chúng sẽ tác dụng với các ôxít khác có trong men sẽ tạo ra các silicat gây màu hòa tan trong men. Trường hợp này, cường độ màu phụ thuộc vào nồng độ các ôxít màu hoặc các muối có màu.

+ Dùng các chất màu bền nhiệt, các chất này không tan trong chất nóng chảy mà phân tán đều trong men tạo nên men màu. Trường hợp này thường tạo màu đục do các hạt màu không tan trong men mà phân tán rất đều trong men. Nên người ta thường gọi chất tạo màu nhuộm màu.

2.8. CÔNG THỨC MEN.

Để biết phạm vi chảy men Seger đã đưa ra công thức của men như sau:

1(RO+RO_2) xAl_2O_3 y SiO_2

(z B_2O_3).

Công thức có 3 nhóm: RO, RO_2: ôxít bazơ

xAl_2O_3 ôxít lưỡng tính.(R_2O_3)

y SiO_2 : ôxít axít. (RO_2)

Trong đó: $\sum(RO+RO_2) = 1$, (R gồm: Pb, K, Na, Ca, Mg, Ba, Li, Zn). Đối với men màu R còn có thể Co, Ni, Cu, Fe, Mn..

Các mol phần của các ôxít lưỡng tính, và các ôxít acid tính qui đổi theo tổng ôxít bazơ làm chuẩn.

Đối với men sứ thì xR_2O_3/yRO_2 thường dao động trong khoảng từ 1/9 đến 1/11, nghĩa là lượng mol của ôxit axit gấp (9-11) lần ôxit lượng tính.

Một yếu tố chúng ta cần quan tâm là hệ số axit của men.

$y = RO_2 / (R_2O + RO + 3R_2O_3)$

Như vậy hệ số axit càng lớn thì SiO_2 càng nhiều và men có nhiệt độ chảy cao.

Công thức Seger cho một cái nhìn tổng quan về các thành phần của men và chúng ta có thể dễ dàng so sánh các loại men với nhau, cũng có thể biết khả năng chảy của nó. Tuy nhiên nó không xét đến khả năng phản ứng của những nguyên liệu khác nhau đưa vào cùng một ôxit (Na_2O trong tràng thạch, trong cacbônat hay trong sulfat). Nó chỉ là định hướng và không có khả năng xác định toàn diện.

2.9 Khuyết tật của men và một số biện pháp khắc phục

Các khuyết tật thường xuất hiện là: nứt men, bong men, cuốn men, phồng men, tạo nên các bọt nhỏ như lổ chân kim, trên bề mặt men có hiện tượng màu sắc không đồng nhất hoặc có những màu không mong muốn, men mờ nhám.

Đặc biệt đối với hiện tượng lổ chân kim, nguyên nhân là do khí thoát ra trong quá trình men chảy lỏng. Khí hình thành trong xương hay từ trong men (nếu từ trong men thì các bọt khí thường rất nhỏ) và bắt nguồn từ:

- Không khí còn lại trong phối liệu đúc rót.

- Phối liệu có chứa những thành phần cháy.

- Phối liệu có chứa những chất tạo khí trong quá trình nung (SiC, C, SO_4^{2-}, FeS_2).

- Bản thân men thoát khí do các ôxit trong men hay chất màu sinh ra. Thường là cobalt, crôm, mangan, zircon...

Từ nguyên nhân trên ta có thể đưa ra các biện pháp khắc phục:

- Hút chân không phối liệu.
- Nung cao lửa lên.
- Làm cho men chảy dàn đều tốt hơn (chảy lỏng hơn)
- Đối với men zircon cần nghiền mịn hay dùng $ZrO_2.SiO_2$.

Chương 3

ĐẠI CƯƠNG VỀ CÔNG NGHỆ SẢN XUẤT THUỶ TINH.

3.1 Định nghĩa.

Thông qua các phương pháp nghiên cứu cấu trúc của thủy tinh:

+ phương pháp kính hiển vi điện tử.

+ phương pháp rơnghen.

+ phương pháp khảo sát các tính chất thuộc thủy tinh chiết suất.

Có hai định nghĩa:

Định nghĩa 1: (Thuyết cấc trúc liên tục vô định hình của Zachariasen):

Thủy tinh là vật thể silicat vô định hình hình được hình thành từ các đơn vị cấu trúc là SiO_2. Chúng sắp xếp hỗn độn trong không gian 3 chiều. Các tứ diện SiO_2 liên kết với nhau qua "cầu O_2". Thuyết này giải thích tính đẳng hướng, tính không gian đối xứng. . .

Định nghĩa2: Thuyết cấu trúc vi tinh thể của Lêbêđép:

Thủy tinh silicat là tập hợp của các tinh thể có độ phân tán cao gọi là vi tinh thể. Trong đó chủ yếu là các vi tinh thể thạch anh. Thuyết này giải thích chiết suất chiết suất phụ thuộc vào nhiệt độ.

3.2 Quá trình sản xuất thủy tinh

3.2.1 Nguyên liệu có hai nhóm :

- Nhóm chính: Thiên nhiên & nhân tạo: cung cấp các ôxít axít, kiềm thổ, kiềm.
- Nhóm phụ: Chủ yếu nhân tạo cung cấp :một số ôxit để cải thiện tính chất công nghệ

Ví dụ: Chất nhuộm màu, khử bọt, khử bọt rút ngắn quá trình nấu, gây đục, dolomit, đá vôi, Na_2CO_3...

3.2.1.1 Nhóm nguyên liệu chính.

- **Nguyên liệu cung cấp SiO_2.**

SiO_2 là thành phần chủ yếu của đa số các thuỷ tinh công nghiệp. SiO_2 là ôxít tạo thuỷ tinh. SiO_2 là thành phần có tác dụng làm tăng độ bền hoá, bền cơ, bền nhiệt. Nhưng hàm lượng SiO_2 trong phối liệu càng lớn thì càng khó nấu.

Trong thiên nhiên thường gặp SiO_2 dưới các dạng: thạch anh (quartz), tôpazơ và các dạng vô định hình khác như: ôpan, trêpn, điatômít. Để nấu thỷ tinh thường sử dụng cát thạch anh.

Yêu cầu kĩ thuật: Cát có $SiO_2 > 98\%$ loại tinh khiết để nấu thủy tinh quang học tạp chất gây màu (Fe_2O_3, MnO_2). << 0.04%. Nếu cát không đạt yêu cầu có thể làm giàu cát qua các giai đoạn sau:

Giai đoạn 1:

+ Lí: rửa, tuyển nổi

+ Hóa: Chuyển sắt thành hợp chất sắt 3 dễ bay hơi.

$HCl_{khí} + Fe \longrightarrow FeCl_3 + H_2$

+ Điện từ: khử sắt

Giai đoạn 2:

Sấy và sàng để phân loại cỡ hạt.

Yêu cầu kĩ thuật:

Kích thước và thành phần hạt.

Kích thước và thành phần hạt có ảnh hưởng nhiều đến tốc độ nấu và sự hình thành các khuyết tật của thuỷ tinh. Cát tự nhiên có kích thước từ (0,1-2)mm.

Cát có có kích thước > 0,6mm khó nấu do hòa tan lâu, để nấu dùng cát có kích thước (0,1 - 0,5)mm.

Cát có kích thước nhỏ (cát mịn) dễ nấu nhưng có nhược điểm tạo bụi khi nạp liệu và lẫn nhiều tạp chất có hại ví dụ như ôxít sắt.

Ngoài ra hình dạng cát cũng nên chú ý, hạt tròn, trơn, phẳng: Khó nóng chảy và dễ phân lớp so với cát có dạng góc, cạnh, sắc, nhọn.

- **Nguyên liệu cung cấp B_2O_3.**

Đưa B_2O_3 vào thuỷ tinh thay thế Na_2O để hệ số giãn nở nhiệt của thuỷ tinh giảm, làm tăng độ bền nhiệt, bền hoá. Ở nhiệt độ cao B_2O_3 có tác dụng giảm sức căng bề mặt, giảm độ nhớt nhằm tăng quá trình nấu.

Dạng nguyên liệu: Axít boríc H_3BO_3, Borax (hàn the) $Na_2B_4O_7.10H_2O$.

- **Nguyên liệu cung cấp Al_2O_3.**

+ Al_2O_3 có tác dụng: + Giảm khả năng kết tinh của thuỷ tinh, giảm hệ số giãn nở.

+ Tăng đô bền cơ, bền hóa, bền nhiệt.

Dạng nguyên liệu đưa vào: tràng thạch, cao lanh, nhêphlin...

3.2.1.2 Nhóm nguyên liệu cung cấp ôxít kiềm.

Nguyên liệu phụ cung cấp ôxit kiềm: Na_2O, K_2O, Li_2O, CaO, MgO, PbO, BaO...

- **Nguyên liệu cung cấp Na_2O.**

Cùng SiO_2, thì Na_2O là thành phần không kém quan trọng

+ Na_2O có tác dụng**:**

+ Giảm độ nhớt, giảm nhiệt độ nấu, giảm độ bền cơ, bền hoá, bền nhiệt.

+ Tăng tốc độ hoà tan các hạt cát, tốc độ khử bọt.

Dạng nguyên liệu đưa vào: Sođa khan Na_2CO_3, sođa ngậm nước $Na_2CO_3.10H_2O$.

: Sunfat Na_2SO_4.

: NaCl; $NaNO_3$.

⇨ phổ biến dùng Na_2CO_3.

- **Nguyên liệu cung cấp K_2O.**

+ K_2O có tác dụng:

+ Giống như Na_2O, nhưng tốt hơn ở chỗ giảm khả năng kết tinh thuỷ tinh, làm thuỷ tinh ánh hơn, sắc thái đẹp hơn dùng để sản xuất thuỷ tinh cao cấp: thuỷ tinh pha lê ...

Dạng nguyên liệu đưa vào: K_2CO_3, hỗn hợp K_2CO_3và Na_2CO_3.

- **Nguyên liệu cung cấp Li_2O.**

+ Li_2O có tác dụng:

+ Tăng nhanh quá trình nấu, tạo pha lỏng sớm.

+ Giảm độ nhớt, giảm hệ số giản nở nhiệt hơn các ôxít kim loại kiềm khác.

Dạng nguyên liệu đưa vào:Li_2CO_3, spođumen $Li_2O.Al_2O_3.4SiO_2$.

- **Nguyên liệu cung cấp CaO.**

+ CaO có tác dụng**:** khử bọt dễ, tăng độ bền hoá, nếu dùng lượng nhiều => thủy tinh dễ bị kết tinh và dòn.

Dạng nguyên liệu đưa vào: các loại đá vôi chất lượng cao ($CaCO_3$ >54%).

Yêu cầu: đá vôi có thành phần ổn định, ôxit gây màu < 0,2 %.

+MgO: Giảm khả năng kết tinh, tăng độ đóng rắn khi thủy tinh tạo hình.

Dạng nguyên liệu đưa vào:dolomit $CaCO_3.MgCO_3$.

Yêu cầu :MgO > 19 %, CaO > 30%, cặn không tan trong HCl < 2%.

- **Nguyên liệu cung cấp BaO.**

+BaO: làm thuỷ tinh tăng độ ánh đẹp, tăng khối lượng riêng, tăng chiết suất. BaO dùng trong sản xuất thuỷ tinh quang học, thuỷ tinh có hằng số điện môi cao, thuỷ tinh bát đĩa cao cấp.Nó cũng dùng làm chất rút ngắn quá trình nấu với (0,2-0,5)%

Dạng nguyên liệu đưa vào: $BaCO_3$, $BaSO_4$+ chất khử , $Ba(NO_3)$.

- **Nguyên liệu cung cấp PbO.**

+PbO: Tăng khối lượng riêng, tăng chiết suất, dễ nấu chảy +khử bọt, dễ mài, đánh nhẵn tăng độ ánh đẹp, nhưng kém bền hoá và gây độc hại.

BaO dùng trong sản xuất thuỷ tinh quang học, thuỷ tinh pha lê, thuỷ tinh bát đĩa cao cấp, ngọc thạc nhân tạo...

Dạng nguyên liệu đưa vào: Pb_3O_4.

Pb_3O_4 được sử dụng rộng rãi hơn PbO vì Pb_3O_4 không lẫn chì kim loại, và ôxy thoát ra do Pb_3O_4 phân huỷ lại có tác dụng khử bọt tốt hơn.

3.2.1.3 Nhóm nguyên liệu phụ..

+ chất nhuộm màu.

Để tạo ra các loại thuỷ tinh có các màu sắc khác nhau, có thể căn cứ theo kích thước hạt nhuộm màu trong thuỷ tinh, chia ra làm 3 loại chất nhuộm màu:

+ Chất nhuộm màu ion.

+ Chất nhuộm màu phân tử.

+ Chất nhuộm màu khuếch tán keo.

Chất nhuộm màu ion: Tồn tại trong thuỷ tinh dạng ion kích thước bé < $10A^0$. Đó là các ion của các nguyên tố chuyển tiếp Fe, Mn, Co, Ni, Cu, Cr và các nguyên tố hiếm. Màu của thuỷ tinh gây ra do chất nhuộm màu ion được hình

thành ngay sau khi nấu và không bị thay đổi trong các quá trình gia công nhiệt sau này.

Chất nhuộm màu phân tử : Tồn tại trong thuỷ tinh dạng phân tử có kích thước lớn hơn chất nhuộm màu ion và nhỏ hơn chất nhuộm màu khuếch tán keo.

Màu xuất hiện ngay sau khi nấu hoặc sau khi gia nhiệt (nghĩa là khi nấu chưa có màu, qua gia nhiệt mới có màu).

Chất nhuộm màu khuếch tán keo: Tồn tại trong thuỷ tinh dạng hạt keo (tinh thể nhỏ có kích thước từ 50 A^0 đến 70A^0 . Màu chưa xuất hiện sau khi nấu, chỉ xuất hiện sau khi gia công nhiệt.

Để có màu sắc thủy tinh theo ý muốn của chất nhuộm màu cần phải xét đến các yếu tố ảnh hưởng: thành phần thủy tinh cơ sở, loại và hàm lượng chất nhuộm màu. Ngoài ra còn xét ảnh hưởng giữa chất nhuộm màu với điều kiện nấu và chế độ gia nhiệt.

+ Chất khử màu: có hai phương pháp khử màu:

+ Khử màu bằng phương pháp hóa học.

+ Khử màu bằng phương pháp vật lí.

Khử màu bằng phương pháp hóa học.

Ví dụ: Để thủy tinh trong suốt không màu khi nguyên liệu có lẫn Fe_2O_3 , Fe có các biện pháp sau:

- Chuyển toàn bộ sắt về ôxít sắt 3 khi đó màu sắc của thuỷ tinh sẽ giảm đi, thuỷ tinh sẽ có màu vàng lục hơi nhạt và độ thấu quang tăng lên.
- Đưa sắt về hợp chất dễ bay hơi.

Ví dụ các chất khử màu hoá học thường là các chất ôxy hoá mạnh: nitrát, ôxít asenic, các hợp chất flor ...

Khử màu vật lý.

Thực chất đưa vào thuỷ tinh một chất nhuộm màu khác và có khả năng tạo ra màu phụ với màu đỏ do sắt gây ra. Kết quả của việc chọnh màu kép làm cho thuỷ tinh trở nên không màu, nhưng độ thấu quang của thuỷ tinh bị giảm đi.

Vídụ: các chất khử màu vật lí: selen, ôxít niken có hoá trị thấp, nguyên tố hiếm ...

Chất khử bọt

Bọt tạo ra trong quá trình nấu thuỷ tinh do khuấy, ẩm trong phối liệu tách ra, các muối bị phân huỷ tách ra như $CaCO_3$, $MgCO_3$, Na_2CO_3...

Các chất khử bọt có tác dụng không chỉ khử bọt mà còn đồng nhất thuỷ tinh, làm tăng quá trình nấu, đôi khi còn có tác dụng khử màu. Chất khử bọt hay dùng Na_2SO_4 hoặc kết hợp KNO_3với As_2O_3.

$$Na_2SO_4 + nSiO_2 \rightarrow Na_2O.nSiO_2 + SO_3$$

$$SO_3 \rightarrow SO_2 + O_2$$

$$KNO_3 + As_2O_3 \longrightarrow As_2O_5 + K_2O + N_2O + O_2$$

Ở nhiệt độ 1300 ^oC $\quad As_2O_5 \rightarrow As_2O_3 + O_2$ (phản ứng khử bọt)

Chất gây đục.

Thủy tinh đục là do các hạt gây đục phân bố đồng đều trong thủy tinh và có chiết suất khác với chiết suất thuỷ tinh làm cho ánh sáng khuếch tán trong thuỷ tinh nên có màu đục sữa. Mức độ đục phụ thuộc vào sự khác biệt về chiết suất giữa thuỷ tinh và chất gây đục, kích thước và lượng chất gây đục trong một đơn vị thể tích, thành phần hóa thủy tinh cơ sở, loại chất gây đục.

Chất gây đục có thể dạng tinh thể, dạng nhủ tương, dạng bọt khí.

Dạng tinh thể: Là những chất tạo hạt gây đục là những tinh thể, các tinh thể này xuất hiện và phát triển trong thủy tinh nóng chảy.

Ví dụ: Na_2SiF_6, Na_2AlF_6, CaF_2 hoặc đưa vào thủy tinh với những hợp chất khó tan như SnO_2, TiO_2 .

Dạng nhũ tương: hạt gây đục là dạng hạt nhũ tương (giống hạt mỡ trong sữa). Hay dùng Na_2HPO_4, $CaHPO_4$, $Ca_3(PO_4)_2$.

Dạng bọt khí: Dạng bọt khí có kích thước nhỏ ví dụ :SO_2.

Chất rút ngắn quá trình nấu.

Đó là những chất có khả năng giảm nhiệt độ nấu, giảm độ nhớt, giảm sức căng bề mặt của thuỷ tinh làm bọt khí thoát ra dễ dàng và thuỷ tinh chóng đồng nhất. Hay dùng Na_2SO_4, CaF_2, Na_2SiF_6.

3.3 Bài phối liệu giống gốm sư.

Căn cứ vào thành phần hóa thủy tinh cần sản xuất, nguồn nguyên liệu, cơ sở vật chất + con người.

Quan trọng độ đồng nhất: Tỉ lệ, thành phần hóa, thành phần hạt.

3.4 Quá trình nấu chảy thủy tinh sử dụng Lò nồi, lò điện, lò bể.

Theo Liên Xô: 5 giai đoạn

1) Tạo silicat
2) Tạo thủy tinh
3) Khử bọt
4) Đồng nhất
5) Làm lạnh

Theo Cộng Hòa Séc: 3 giai đoạn

1) Nấu chảy
2) Khử bọt và đồng nhất
3) Làm lạnh

+ Tạo silicát:Tách ẩm, phân hủy các muối, các hyđrôxít. Phản ứng pha rắn xãy ra

+ Tạo thủy tinh: Các hợp chất nóng chảy hình thành hòa tan cát còn lại, các hợp chất khó nóng chảy Ví dụ: Al_2O_3, ZrO_2 ...

+ Giai đoạn khử bọt: Ở nhiệt độ cực đại.

+ Giai đoạn đồng nhất: Khí nén, khuấy.

+ Giai đoạn làm lạnh: Điều chỉnh độ nhớt để tạo hình.

3.5 **Tạo hình có** - Phương pháp thủ công.

- Phương pháp kéo, ép**,** cán, ly tâm, ép và thổi.

Các yếu tố ảnh hưởng đến tạo hình: Sức căng bề mặt, độ nhớt, khuôn tạo hình.

Ví dụ: Nhờ có sức căng bề mặt mới tạo giọt thủy tinh từ máy tạo giọt. **D**ùng phương pháp đánh nhẵn để tạo thủy tinh bóng, bằng phẳng, thủy tinh không bị sức mẻ cạnh. Hay đối với khuôn tạo hình như khuôn bằng gang, khuôn bằng hợp kim chứa thép yêu cầu:.

- Nhẵn sạch, chính xác, bền nhiệt, bền cơ, bền hóa.
- Đốt nóng đồng đều, thoa dầu bôi trơn không cháy.

3.6 **Ủ.**

Ủ là quá trình gia nhiệt để làm giảm ứng suất nội trong thủy tinh đến mức độ bảo đảm sự làm việc lâu dài và bền vững của sản phẩm thủy tinh.

Tác dụng của quá trình ủ là khử ứng lực trong thủy tinh xuất hiện trong giai đoạn tạo hình. Nguyên nhân xuất hiện ứng suất do thủy tinh dẫn nhiệt kém.

Ví dụ: Quả cầu bằng thủy tinh khi hạ nhiệt độ thì lớp ngoài co lại, lớp trong không co. Kết quả lớp trong bị nén và lớp ngoài bị kéo sinh ra ứng suất.

Khoảng nhiệt độ ủ = t^o ủ trên - t^o ủ dưới.

Nhiệt độ ủ trên còn gọi là nhiệt độ ủ cao. nhiệt độ ủ dưới còn gọi là nhiệt độ ủ thấp.

Nhiệt độ ủ trên là nhiệt độ ở đó thủy tinh có độ nhớt $\eta = 10^{13}$ P.

Nhiệt độ ủ dưới là nhiệt độ ở đó thủy tinh có độ nhớt $\eta = 10^{14,5}$ P.

Quá trình ủ thủy tinh thường 4 giai đoạn:

Giai đoạn 1: Nâng hoặc hạ nhiệt độ sản phẩm thủy tinh về nhiệt độ ủ cao với vận tốc sao cho không nứt sản phẩm.

Giai đoạn 2: Thời gian lưu hợp lí ở nhiệt độ ủ trên để khử ứng suất đến ứng suất cho phép.

Giai đoạn3: Làm lạnh chậm với tốc độ hợp lí sao cho không tạo ứng suất vĩnh cữu vượt quá ứng suất cho phép.

Giai đoạn 4: Làm lạnh nhanh nhưng bảo đảm không để ứng suất tạm thời lớn hơn mức cho phép.

3.7 Các tính chất của thủy tinh.

- Các tính chất đơn giản.
- Các tính chất phức tạp.

3.7.1 Các chất đơn giản.

Vì có thể tính toán từ thành phần thủy tinh thường có tính chất cộng. Các tính chất đó là: Thể tích mol, hệ số dãn nở trung bình, nhiệt dung riêng, mật độ, chiết suất, hằng số điện môi, tỉ nhiệt, hệ số dẫn nhiệt người ta sử dụng công thức sau:

$$G = a_i\, g_i$$

G: là tính chất nào đó của thủy tinh cần tính.

g_i:là tính chất riêng phần của cấu tử i

a_i:nồng độ mol phần của cấu tử i

3.7.2 Các tính chất phức tạp.

Ngược lại không thể tính toán khả năng kết tinh, độ bền hóa học, sức căng bề mặt, độ nhớt, độ dẫn điện, sức căng bề mặt ...

Độ bền hoá học của thuỷ tinh.

Mỗi loại thuỷ tinh có một độ bền hoá học và độ bền này phụ thuộc vào thành phần thuỷ tinh và điều kiện phá huỷ nó. Độ bền thuỷ tinh có thể sắp xếp như sau: Thuỷ tinh thạch anh bền nhất, thuỷ tinh hoà tan được (thuỷ tinh lỏng) kém bền nhất. Sự phá huỷ thuỷ tinh xãy ra mạnh khi nhiệt độ, áp suất môi trường tăng lên. Ví dụ:

- Nước có tác dụng đặc biệt mạnh ở nhiệt độ > 100^0C.

$$R_2O.xSiO_2 + (1+y)\,H_2O \longrightarrow ROH + xSiO_2.yH_2O.$$

- Độ bền axít (trừ HF và H_3PO_4) ăn mòn tương tự như nước nhưng yếu hơn.
- Độ bền kiềm: Kiềm ăn mòn thuỷ tinh khác với nước và axít, kiềm phá huỷ liên kết Si-O-Si và lượng thuỷ tinh hoà tan tỉ lệ thuận với thành phần tác dụng. Sự ăn mòn thuỷ tinh theo qui luật tuyến tính. Chỉ có nồng độ kiềm rất loảng (0,001N) thì ăn mòn thuỷ tinh giống nước.

Tính chất cơ học của thuỷ tinh.

- Mật độ của thuỷ tinh phụ thuộc vào thành phần của nó, có thể dao động từ (2,2-6,5)g/cm^3. Trong đó nặng nhất là thuỷ tinh chứa nhiều ôxít chì.
- Những tính chất cơ học khác: độ bền nén của thuỷ tinh (3000-12000) KG/cm^2, độ bền uốn xấp xỉ độ bền kéo và bằng (1/15-1/10) độ bền nén. Độ va đập kém. Độ cứng của thủy tinh dao động từ (5-7) theo thang Moóc.

Tính chất nhiệt của thuỷ tinh.

Thuỷ tinh là loại vật liệu dẫn nhiệt rất kém, đây là một trong những nguyên nhân gây ra ứng suất phá thuỷ tinhkhi đốt nóng hay làm lạnh đột ngột.

- Độ dẫn nhiệt λ = (0,0017-0,0032) cal/s. cm. ^{o}c.
- Tỉ nhiệt C= (0,08-0,25)Cal/g.^{0}C.
- Hệ số dãn nở nhiệt phụ thuộc vào thành phần hoá của thuỷ tinh. Khi hệ số dãn nở nhiệt < $5{,}8.10^{-7}$ thuỷ tinh bền nhiệt, thuỷ tinh thạch anh bền nhiệt nhất.
- Độ bền xung nhiệt Tính chất này phản ảnh khả năng chịu đựng của thuỷ tinh khi nhiệt độ thay đổi đột ngột. Thuỷ tinh có khả năng chịu đốt nóng đột ngột tốt hơn khả năng chịu lạnh đột ngột.

Để đặc trưng cho độ chịu nhiệt của thuỷ tinh có thể dùng hệ số K:

$$K = \frac{P}{\alpha.E}\sqrt{\frac{\lambda}{C.\rho}}$$

Trong đó:

P: Cường độ giới hạn chịu kéocủa thuỷ tinh.

α: Hệ số dãn nở nhiệt theo chiều dài.

E: Môđun đàn hồi.

λ : Hệ số dẫn nhiệt.

C: Tỉ nhiệt và ρ mật độ của thuỷ tinh.

Tính chất điện của thuỷ tinh.

Ở nhiệt độ thường thuỷ tinh không dẫn điện và được sử dụng làm vật liệu cách điện, nhưng ở nhiệt độ nóng chảy thuỷ tinh dẫn điện rất tốt và dẫn điện bằng ion. Nên độ dẫn điện của thuỷ tinh phụ thuộc vào thành phần hoá của thuỷ tinh và vào nhiệt độ.

Tính chất quang học của thuỷ tinh.

- Chiết suất.

Chiết suất của thuỷ tinh thường đo với tia D (vạch vàng trong quang phổ Na) có $\lambda_D = 5893A^0$ kí hiệu n_D. Chiết suất tỉ lệ thuận với mật độ của thuỷ tinh, do đó thuỷ tinh càng nặng chiết suất càng lớn. Mặt khác chiết suất thuỷ tinh còn phụ thuộc và quá trình gia công nhiệt và làm lạnh thuỷ tinh.

- Hiện tượng tán sắc khi chiếu ánh sáng qua lăng kính thuỷ tinh được đặc trưng bằng 3 thông số:

. Hệ số tán sắc trung bình $n_F - n_C$.

. Hệ số tán sắc riêng $n_D - n_C$ và $n_F - n_D$ hoặc Hệ số tán sắc γ

$$\gamma = \frac{n_D - 1}{n_F - n_C}$$

Chiết suất của thuỷ tinh n = (1,35-2,25) và γ = (25-100)

- Sự phản xạ ánh sáng.

Tỉ lệ giữa cường độ ánh sáng phản xạ I trên bbè mặt thuỷ tinh với cường độ ánh sáng tới I_o gọi là hệ số phản xạ.

$$R = \frac{I}{I_0}.100$$

R tỉ lệ thuận với góc tới của tia sáng. Đối với các tia chiếu vuông góc với bề mặt thuỷ tinh, R có thể xác định:

$$R = \frac{(n-1)^2}{(n+1)^2}$$

Ví dụ: n = 1,53 thì R = 0,04 = 4%

Tài liệu tham khảo:

[1] Trần Hồng Côn - Công nghệ hóa học vô cơ - NXB KHKT Hà Nội 2005.

[2] Bùi Văn Chén - Kỹ thuật sản xuất xi măng portland - ĐHBK Hà Nội 1992

[3] Huỳnh Đức Minh, Phạm Xuân Yên, Nguyễn Thu Thủy - Kỹ thuật sản xuất gốm sứ - NXB KH&KT Hà Nội 1995.

[4] Nguyễn Thị Huyền - Công nghệ sản xuất thủy tinh - ĐHBK ĐN lưu hành nội bộ

[5] Bộ môn Silicat ĐHBK Hà Nội - Giáo trình công nghệ sản xuất thủy tinh.

[6] Tạp chí xây dựng, xi măng trong nước -Bộ xây dựng, tổng công ty xi măng VN

[7] Tài liệu hội thảo quốc tế chuyên đề : " Công nhgệ sản xuất xi măng tiên tiến thế giới " - Hà Nội 11/ 2002.