

玻璃生产工艺

第一节 概述

玻璃是一种具有各种优良性能和易加工的材料，它广泛用于各个领域，如建筑玻璃、日用玻璃、光学玻璃、电真空玻璃、药用玻璃、仪器玻璃、激光玻璃等。它们的品种与用途虽各不一样，但它们的生产工艺却有如下相近的生产流程：

成分设计 → 原料加工 → 协作料制备 → 坩埚窑熔化或池窑熔化 → 成型 → 一次制品 → 退火窑退火 → 缺陷检验 → 一次制品 → 深加工 → 检验 → 二次制品

在上述流程中，不同制品的差异处在于：有各自的成分设计和各自的成型方法；一次制品经深加工可得二次制品。例如，窗用玻璃在成分设计上承受钠钙硅玻璃系统，由浮法成型制得一次制品窗用玻璃；光学玻璃在成分设计上承受磷酸盐玻璃系统，由压制法成型，经研磨、抛光而制得一次制品光学透镜，等等。

把一次制品经深加工后，增加了的性质与的用途，这种玻璃称二次制品，常称深加工玻璃。例如，把一次制品的窗用玻璃，经磁控离子溅射法制成二次制品镀膜玻璃，使玻璃增加了彩色和反射光的性质，等等。以下按上述生产流程表达玻璃生产工艺。

其次节 原料与协作料的制备

一 • 原料的选择

原料的选择与协作料的制备是玻璃生产工艺的重要组成局部，它直接影响制品的产量、质量与本钱。因此，能否获得优质高产的协作料对后续的熔制工艺和成型工艺的关系极大。在品种玻璃投产前必需选用原料，有时为协作工艺要求，需要在日常生产中转变原料品种，因此选择原料是一项重要工作。不同的玻璃品种对原料的要求不尽一样，但也有一些选择原料的共同准则，这些准则是：

- (1) 原料的质量应符合玻璃制品的技术要求，其中包括化学成分稳定、含水量稳定、颗粒组成稳定、有害杂质少（主要指 Fe_2O_3 ）等。
- (2) 便于在日常生产中调整成分；

- (3) 适于熔化与澄清，挥发与分解的气体无毒性；
 - (4) 对耐火材料的侵蚀要小；
 - (5) 原料应易加工、矿藏量大、分布广、运输便利、价格低等。
- 对所选原料在使用前应进展破粉碎试验、熔制试验和制品的物性检验。

第三节 原料

玻璃原料通常分为主要原料及关心原料。

主要原料：在一般玻璃中，它的主要成分有 SiO_2 、 Na_2O 、 CaO 、 Al_2O_3 、 MgO 等五种成分，为引入上述成分而使用的原料称主要原料。关心原料：为使玻璃获得某种必要的性质，或为加速玻璃熔制过程而引入的原料通称为关心原料。以下分别表达上述两类原料。

一• 引入 SiO_2 的原料

SiO_2 是玻璃中最主要的成分，它使玻璃具有高的化学稳定性、力学性能、电学性能、热学性能，但含量过多时使熔制的玻璃液粘度过大，为此需相应提高熔化温度。引入 SiO_2 的原料主要有硅砂和砂岩。

1 . 硅砂

也称石英砂，它主要由石英颗粒所组成。质地纯洁的硅砂为白色，一般硅砂因含有铁的氧化物和有机质而呈淡黄色、红褐色。评价硅砂的质量主要有以下三个指标：

(1) 硅砂的化学组成。它的主要成分是 SiO_2 ，另含有少量的 Al_2O_3 、 Na_2O 、 K_2O 、 CaO 等无害杂质。主要的有害杂质为氧化铁，它能使玻璃着成蓝绿色而影响玻璃透亮度。有些硅砂中尚含有 Cr_2O_3 ，它的着色力量比 Fe_2O_3 大 30-50 倍，使玻璃着成绿色； TiO_2 使玻璃着成黄色，假设与氧化铁同时存在可使玻璃着成黄褐色。

(2) 硅砂的颗粒组成。它是评价硅砂质量的重要指标。它的颗粒大小与颗粒组成对原料制备、玻璃熔制、蓄热室堵塞均有直接影响。通常颗粒度越细，其铝铁含量也越大。硅砂的粒径应在 0.15 ~ 0.8mm 之间。

(3) 硅砂的矿物组成。与其伴生的无害矿物有长石、高岭石、白云石、方解石等；与其伴生的有害矿物主要有赤铁矿、磁铁矿、钛铁矿等。

2 . 砂岩

是由石英颗粒和粘性物质在地质高压下胶结而成的坚实致密的岩石。依据粘性物质的性质可分为粘土质砂岩、长石质砂岩和钙质砂岩。所以砂岩成分不仅取决于石英颗粒，而且与粘性物质的种类和含量有关。砂岩中的有害杂质是氧化铁。表 2 — 3 — 1 为硅质原料的成分范围。

表 2 — 3 — 1 硅质原料的成分范围 (%)

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	R_2O
硅砂	90-98	1-5	0.1-0.2	0.1-1	0-0.2	1-3

砂岩	95-98	0.3-0.5	0.1-0.3	0.05-0.15	0.1-0.15	0.2-0.15
----	-------	---------	---------	-----------	----------	----------

二、引入 Al_2O_3 的原料

引入 Al_2O_3 的原料主要有长石和高岭土。

1. 长石

在自然界中的长石有：呈淡红色的钾长石 ($K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$)、呈白色的钠长石 ($Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$) 和钙长石 ($CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$)。在矿物中它们常以不同的比例存在，所以长石的化学组成波动较大。对长石的质量要求是： $Al_2O_3 > 16\%$ ； $Fe_2O_3 < 0.3\%$ ； $R_2O > 12\%$ 。

2. 高岭土

又称粘土 ($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$)，由于所含 SiO_2 及 Al_2O_3 均为难熔氧化物，所以在使用前应进展细磨。对高岭土的质量要求是： $Al_2O_3 > 25\%$ ； $Fe_2O_3 < 0.4\%$ 。表 2—3—2 为长石和高岭土的成分范围。

表 2—3—2 长石和高岭土的成分范围 (%)

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	R_2O
长石	55 ~ 65	18 ~ 21	0.15 ~ 0.4	0.15 ~ 0.8	-	13 ~ 16
高岭土	40 ~ 60	30 ~ 40	0.1 ~ 0.45	0.15 ~ 0.8	0.05 ~ 0.5	0.1 ~ 1.35

三、引入 Na_2O 的原料

主要有纯碱和芒硝。

1. 纯碱 (Na_2CO_3)

纯碱是微细白色粉末，易溶于水，它是一种含杂质少的工业产品，主要杂质有 $NaCl$ (不大于 1%)。纯碱易潮解、结块，它的水含量通常波动在 9%~10%之间，应储存在通风干燥的库房内。对纯碱的质量要求是： $Na_2CO_3 > 98\%$ ； $NaCl < 1\%$ ； $Na_2SO_4 < 0.1\%$ ； $Fe_2O_3 < 0.1\%$ 。

2. 芒硝 (Na_2SO_4)

有无水芒硝和含水芒硝 ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) 两类。使用芒硝不仅可以代碱，而且又是常用的澄清剂，为降低芒硝的分解温度常参加复原剂（主要为碳粉、煤粉等）。使用芒硝也有如下缺点：热耗大、对耐火材料的侵蚀大、易产生芒硝泡，当复原剂使用过多时， Fe_2O_3 复原成 FeS 而使玻璃着成棕色。对芒硝的质量要求是： $\text{Na}_2\text{SO}_4 > 85\%$ ； $\text{NaCl} < 2\%$ ； $\text{CaSO}_4 < 4\%$ ； $\text{Fe}_2\text{O}_3 < 0.3\%$ ； $\text{H}_2\text{O} < 5\%$ 。

四、引入 CaO 的原料

主要有石灰石、方解石。上述原料均为 CaCO_3 ，后者的纯度比前者高。对含钙原料的质量要求是： $\text{CaO} \geq 50\%$ ； $\text{Fe}_2\text{O}_3 < 0.15\%$ 。

五、引入 MgO 的原料

主要为白云石 ($\text{MgCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$)，呈蓝白色、浅灰色、黑灰色。对白云石的质量要求是： $\text{MgO} \geq 20\%$ ； $\text{CaO} \leq 32\%$ ； $\text{Fe}_2\text{O}_3 < 0.15\%$ 。

六、澄清剂

凡在玻璃熔制过程中能分解产生气体，或能降低玻璃粘度促使玻璃液中气泡排解的原料称澄清剂。常用的澄清剂可分为以下三类：

1. 氧化砷和氧化锑

均为白色粉末。它们在单独使用时将升华挥发，仅起鼓泡作用。与硝酸盐组合作用时，它低温吸取氧气，在高温放出氧气而起澄清作用。由于 As_2O_3 的粉状和蒸气都是极毒物质，目前已很少使用，大都改用 Sb_2O_3 。

2. 硫酸盐原料

主要有硫酸钠，它在高温时分解逸出气体而起澄清作用，玻璃厂大都承受此类澄清剂。

3. 氟化物类原料

主要有萤石 (CaF_2) 及氟硅酸钠 (Na_2SiF_6)。萤石是自然矿物，是由白、绿、蓝、紫色组成的微透亮的岩石。氟硅酸钠是工业副产品。在熔制过程中，此类原料是以降低玻璃液粘度而起澄清作用。对耐火材料侵蚀大，产生的气体 (HF 、 SiF_4) 污染环境，目前已限制使用。

七、着色剂

依据着色机理，着色剂可分为以下三类：

1. 离子着色剂

锰化合物的原料有：软锰矿 (MnO_2)、氧化锰 (Mn_2O_3)、高锰酸钾 ($KMnO_4$)。 Mn_2O_3 使玻璃着成紫色，假设还原成 MnO 则为无色。钴化合物的原料有：绿色粉末的氧化亚钴 (CoO)、深紫色的 Co_2O_3 和灰色的 Co_3O_4 。热分解后的 CoO 使玻璃着成天蓝色。

铬化合物的原料有：重铬酸钾 ($K_2Cr_2O_7$)、铬酸钾 (K_2CrO_4)。热分解后的 Cr_2O_3 使玻璃着成绿色。

铜化合物的原料有：蓝绿色晶体的硫酸铜 ($CuSO_4$)、黑色粉末的氧化铜 (CuO)、红色结晶粉末的氧化亚铜 (Cu_2O)。热分解后的 CuO 使玻璃着成湖蓝色。2. 胶体着色剂金化合物的原料有：三氯化金 ($AuCl_3$) 的溶液，为得到稳定的红色玻璃，应在协作料中参加 SnO_2 。银化合物的原料有：硝酸银 ($AgNO_3$)、氧化银 (Ag_2O)、碳酸银 (Ag_2CO_3)。其中以 $AgNO_3$ 所得的颜色最为均匀，添加 SnO_2 能改善玻璃的银黄着色。铜化合物的原料有： Cu_2O 及 $CuSO_4$ ，添加 SnO_2 能改善铜红着色。

3. 化合物着色剂

硒与硫化镉：常用原料有金属硒粉、硫化镉、硒化镉。单体硒使玻璃着成肉红色； $CdSe$ 着成红色； CdS 使玻璃着成黄色； Se 与 CdS 的不同比例可使玻璃着成由黄到红的系列颜色。

八、脱色剂

主要指减弱铁氧化物对玻璃着色的影响。依据脱色机理可分为化学脱色剂和物理脱色剂两类。

常用的物理脱色剂有 Se 、 MnO_2 、 NiO 、 Co_2O_3 等；常用的化学脱色剂有 As_2O_3 、 Sb_2O_3 、 Na_2S 、硝酸盐等。

九、氧化剂和复原剂

在熔制玻璃时能释出氧的原料称氧化剂，能吸取氧的原料称复原剂。属氧化剂的原料主要有硝酸盐（硝酸钠、硝酸钾、硝酸钡）、氧化铈、 As_2O_5 、 Sb_2O_5 等。属复原剂的原料主要有碳（煤粉、焦炭、木屑）、酒石酸钾、氧化锡等。

十、乳浊剂

使玻璃产生乳白不透亮的原料称乳浊剂。最常用的原料有氟化物（萤石、氟硅酸钠）、磷酸盐（磷酸钙、骨灰、磷灰石）等。

十一、其他

玻璃工业所承受的原料主要是矿物原料与工业原料两类。随着工业进展，的矿物原料不断觉察，工业废渣、尾矿的不断增

加，影响了环境，为此，应依据玻璃制品的要求而选用矿与废渣来转变现有的原料构造。国内目前承受的有含碱矿物、矿渣、尾矿，用它们来引入局部氧化钠。这些原料主要有以下品种：

1. 自然碱

其中含较多的 Na_2CO_3 和 Na_2SO_4 ，是一种较好的自然矿物原料，它的成分为： SiO_2 5% ~ 6%； Na_2CO_3 67%； Na_2SO_4 17%； Fe_2O_3 0.3%。

2. 珍宝岩

它是火山喷出岩浆中的一种酸性玻璃熔岩，其成分随各地而异，一般为灰绿、绿黑，并有珍宝状光泽。其成分主要为： SiO_2 73%； Al_2O_3 13%； R_2O 9%； Fe_2O_3 0.9% ~ 4%。

3. 钽铌尾矿

其主要成分为： SiO_2 70%； Al_2O_3 17%； R_2O 8%； Fe_2O_3 0.1%。它是目前应用较多的一种代碱尾矿。

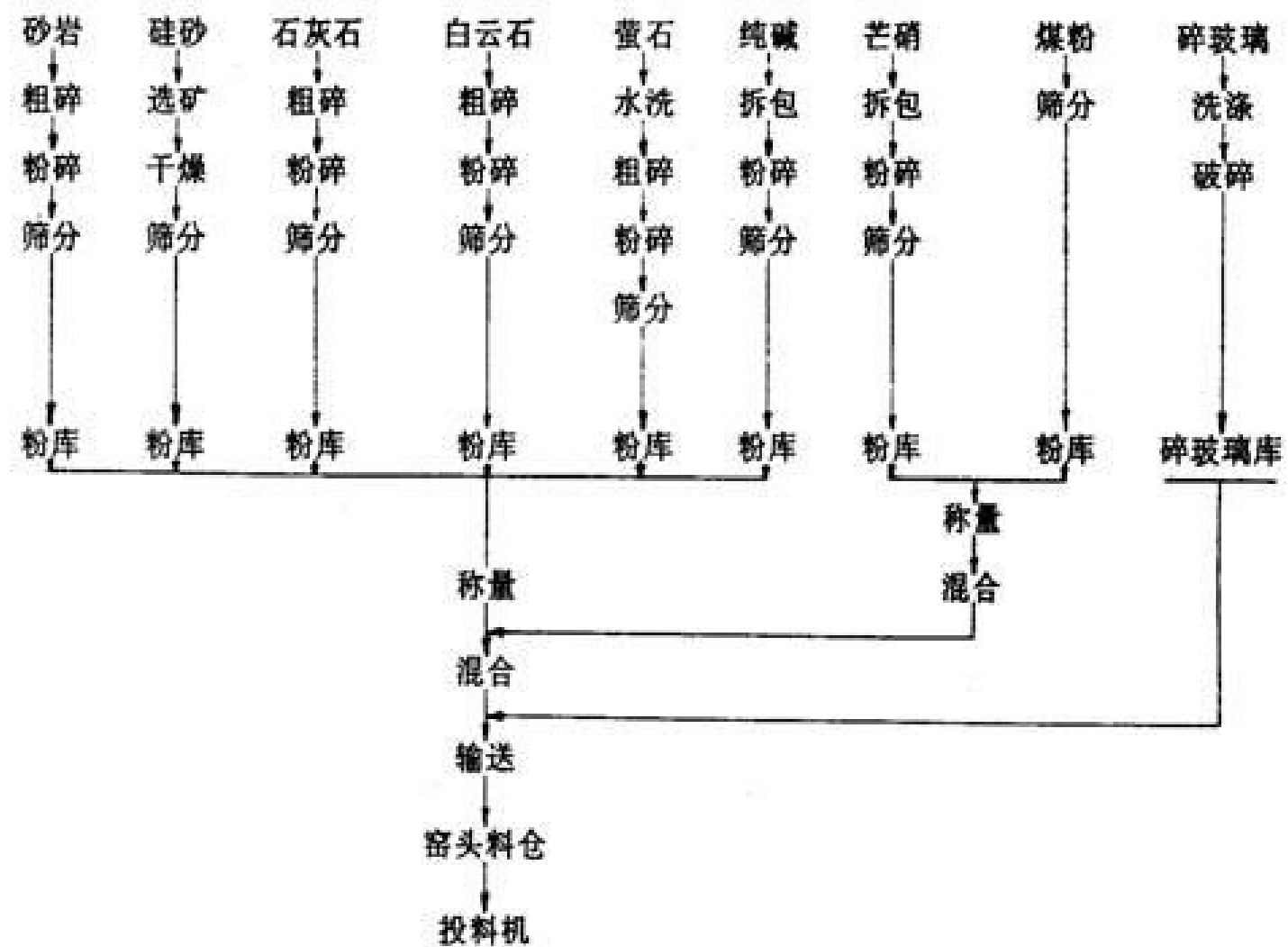
4. 碎玻璃

它是生产玻璃时的废品，常用作回炉料。对制品质量要求不高的小型企业也可全部承受碎玻璃来生产玻璃制品。

第四节 原料的加工

一. 工艺流程

假设承受块状原料进厂都必需经过裂开、粉碎、筛分而后经称量、混合制成协作料，其一般工艺流程如下：



各厂的工艺流程并不一样，这主要表现在以下几个方面：

1 . 破粉碎系统的选择

一般日用玻璃厂由于熔化量不大，常以粉料进厂，直接拆包把粉料送入粉料仓，因此原料车间不设原料的破粉碎。日熔化量大的平板玻璃厂，一般以块料进厂，则须设原料的破粉碎设备。原料的破粉碎系统可分为单系统、多系统与混合系统。单系统是指各种原料共用一个裂开、粉碎、筛分系统；多系统是指每一种原料单独使用一套。实际上，大中型厂大都承受混合系统，即把用量较多的原料组成多系统，而把用量较少、性质相近的原料组成单系统。

2 . 设备的选择

不同的工艺流程对设备的选择也不尽一样，例如，承受排库或塔库的工艺流程时，前者的每种原料多使用单独称量，而后者使用集中称量。

二、原料的裂开与粉碎

日熔化量较大的平板玻璃厂一般都是矿物原料块状进厂。为此，必需进展裂开与粉碎。依据矿物原料的块度、硬度和需要的粒度等来选择加工处理方法和相应的设备。要进展破粉碎的原料有砂岩、长石、石灰石、萤石、白云石等。

砂岩是胶结致密、莫氏硬度为 7 的坚硬矿物。早先是把砂岩煅烧水淬后再进展破粉碎，由于劳动强度大、能耗高、生产率低而不再使用煅烧的方法，目前一般直接由裂开机裂开。承受的粗碎设备是各种型号的颚式裂开机，常用的有复摆式的颚式裂开机。可供选用的中碎与细碎的设备有还击式裂开机、锤式裂开机及对辊裂开机。

颚式裂开机的构造简洁、修理便利、机体结实，能处理粒度范围大和硬度大的矿物。因此，至今它仍是广泛使用的粗碎设备。其缺乏之处是裂开比不大，一般为 4 ~ 6 。它不宜用于片状岩石和湿的塑性物料的裂开。还击式裂开机适宜对硬脆矿物进展中碎，具有裂开比大、效率高、电耗小、生产力量大、产物粒度均匀、构造简洁等优点，其缺乏之处是板锤和还击板磨损大，须常常更换。它主要用来进展砂岩的中碎。

对辊裂开机的优点是过粉碎的物料少，能裂开坚硬的物料，设备的磨损小，常用作中块砂岩的细碎设备。其缺点是入料粒度不能过大、产量偏低、噪声和震惊大。锤式裂开机适于中等硬度物料的中、细碎，具有较高的粉碎比（10 ~ 50），产品粒度较细、机体紧凑，但锤子的磨损较大。它主要用于白云石、石灰石、长石、萤石、菱镁石等原料的中细碎。

图 2 — 3 — 1 ~图 2 — 3 — 4 为上述设备的示意图。

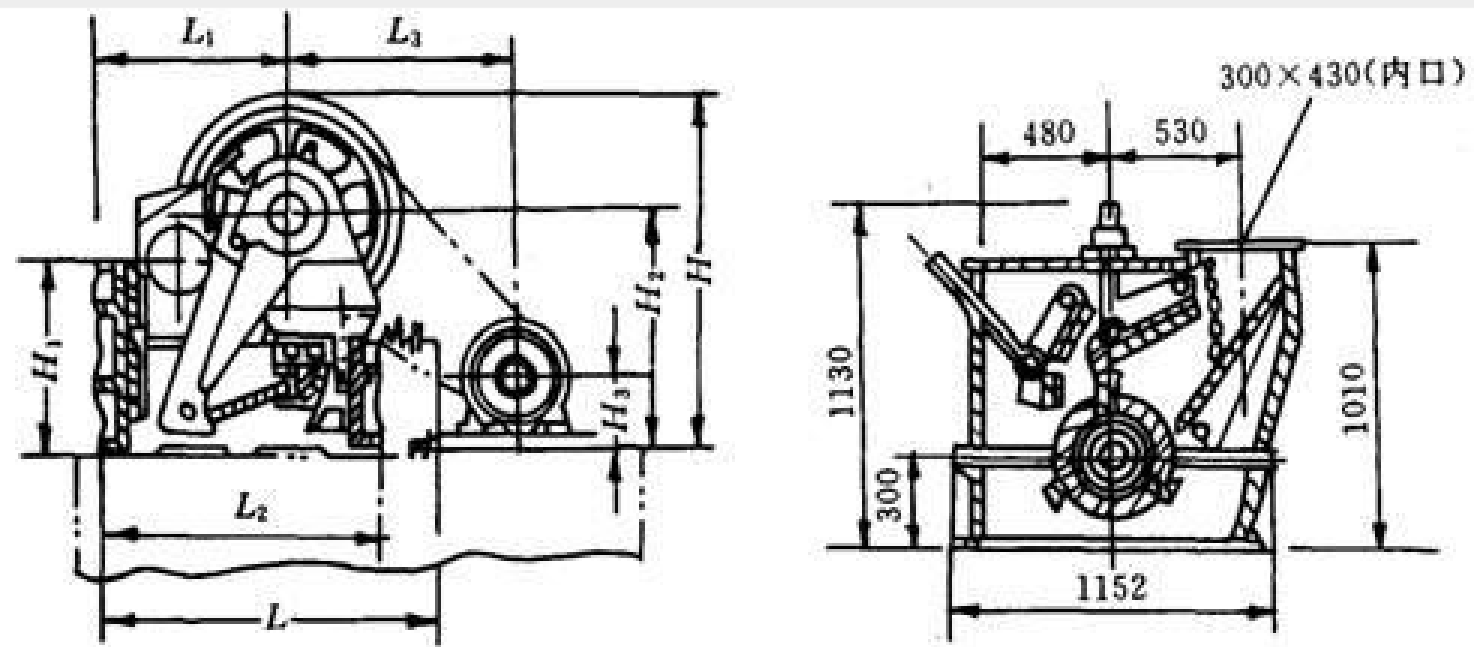


图 2 — 3 — 1 颚式裂开机 图 2 — 3 — 2 反击式裂开机

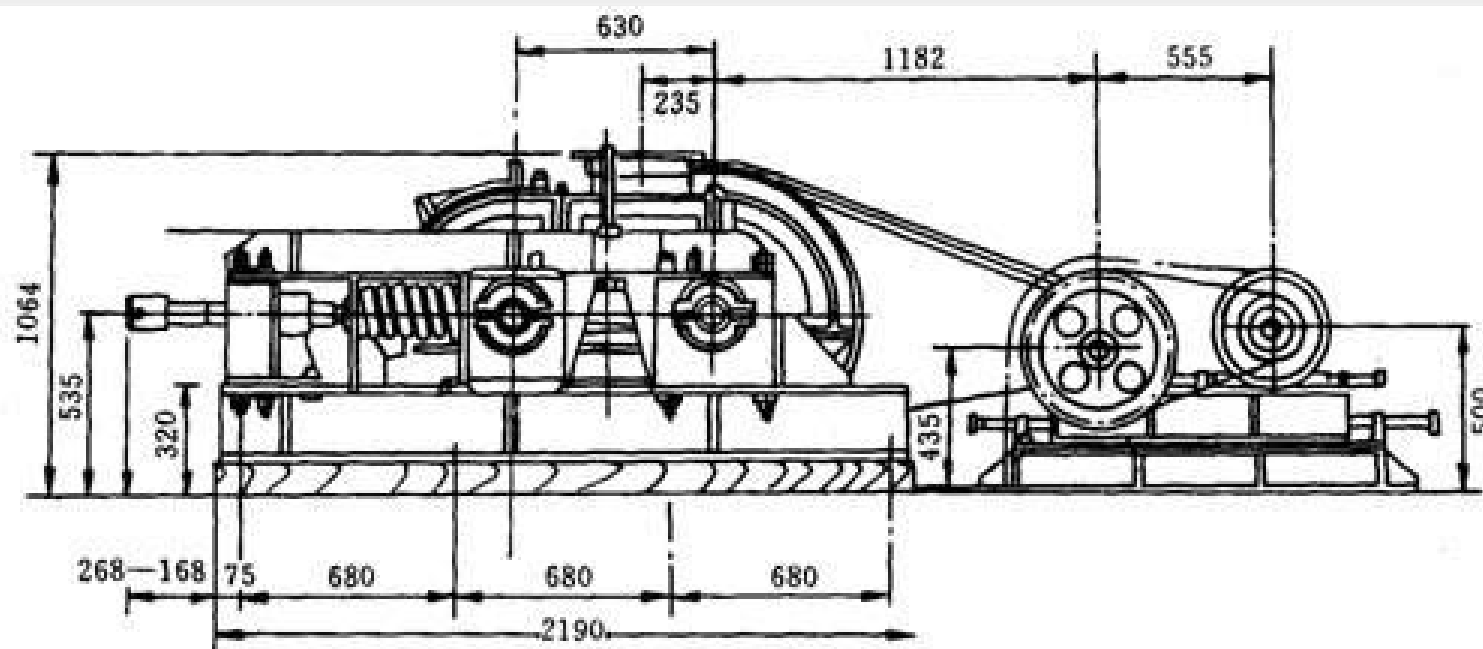


图 2 — 3 — 3 对辊机

三、原料的筛分

原料粉碎后都必需进展筛分。生产中常用的筛分设备主要有六角筛和机械振动筛两种。在小型厂常承受摇筛。六角筛适用于筛分砂岩、白云石、长石、石灰石、纯碱、芒硝等粉料，但不适用于含水量高的物料。其优点是运转平稳、密闭性好、振动小、噪声小，其缺点是筛面利用率仅为整个筛面的 $1/6$ ，因而产量低。目前大型厂都承受机械振动筛来筛分砂岩粉。

机械振动筛主要用来筛分砂岩。其优点是筛分效率高、构造简洁、修理便利、密闭性好，能分出多种粒级的物料，电耗低。其缺点是振动和噪声大。假设筛与筛间分隔不当易蹦大颗粒。

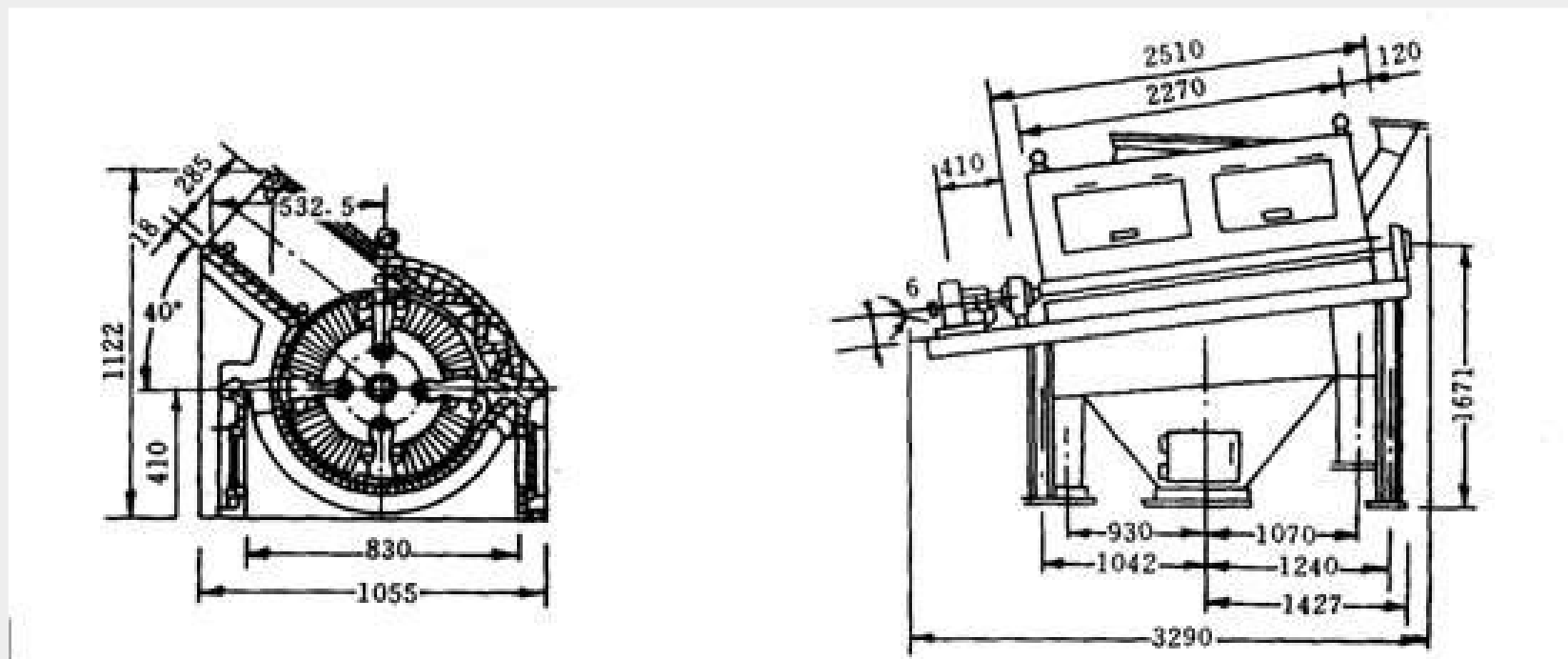
图 2 — 3 — 5 及图 2 — 3 — 6 为六角筛示意图和机械振动筛的示意图。

四、协作料的制备

1 . 协作料的称量

依据所设计的玻璃成分及给定的原料成分，进展料方计算，确定配料单，按配料单逐个进展原料的称量。常用的秤有台秤、耐火材料秤、标尺式自动秤、多杆秤、自动电子秤等。当工艺上承受排库，一般就承受单独称量，即一种原料单独使用一个秤，

通常承受耐火材料秤；当工艺布置承受塔库，则承受集中称量，即各种原料共用一个秤进展称量，此时往图 2 — 3 — 4 锤式



裂开机 图 2 — 3 — 5 六角筛构造示意图

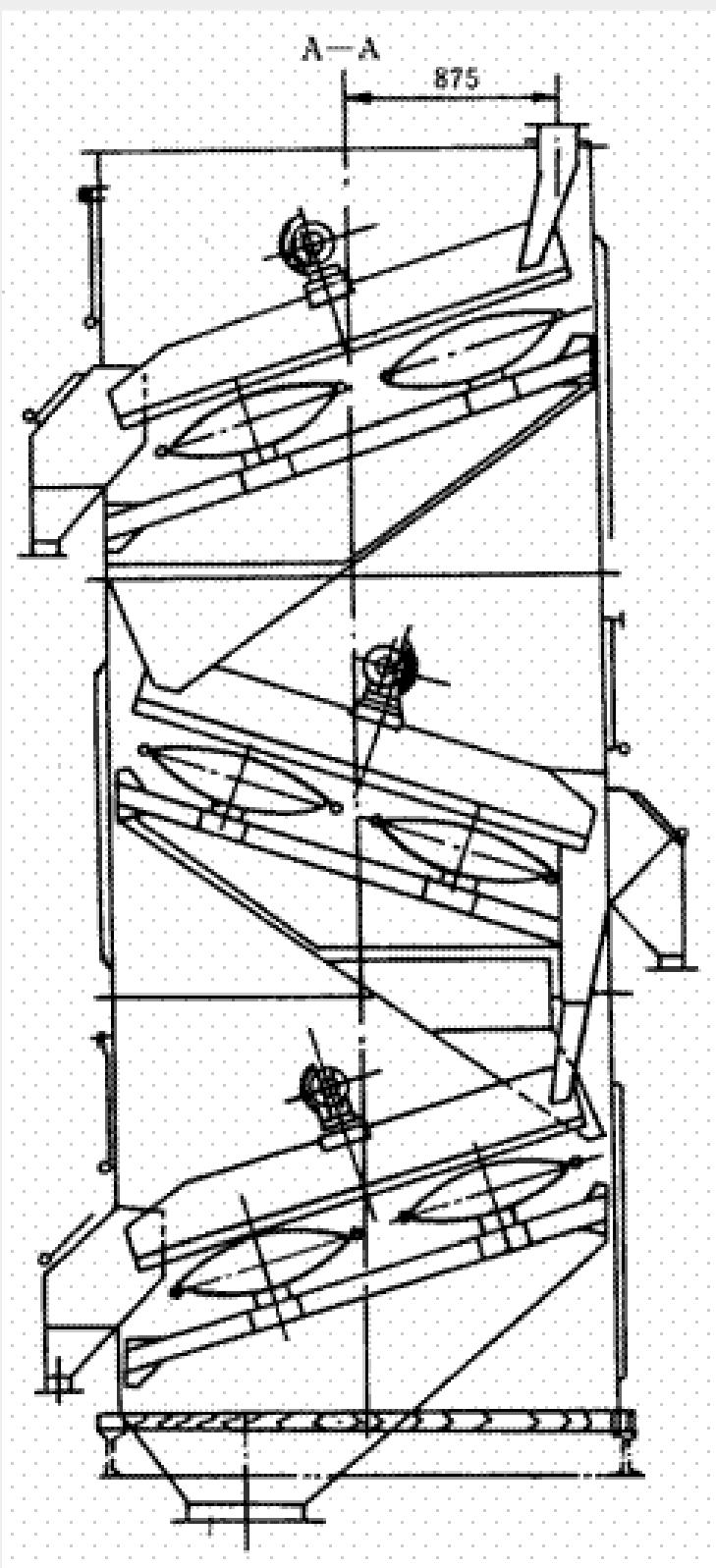


图 2—3—6 振动筛

往承受多杆秤；小型厂一般承受磅秤；自动化程度高的大厂则承受标尺式自动秤；假设配料承受电脑掌握，则承受自动电子秤；其优点是可以实行远距离给定、远距离操作及回零指示，这样可到达配料线自动化。对秤的精度要求是依据玻璃成分允许波动范围而定，一般要求成分稳定在 0.05 % ~ 0.1 % 之间，对 SiO₂ 要求在 0.2 % 以内，所以要求秤在使用时的称量精度在 1/500 以上，为保证这一精度，要求秤在出厂时的精度到达 1/1000 。

2 . 协作料的混合

第五节 玻璃的熔制

- 玻璃熔制过程概述

合格协作料经高温加热形成均匀的、无缺陷的并符合成型要求的玻璃液的过程称为玻璃的熔制过程。玻璃熔制是玻璃生产最重要的环节，玻璃制品的产量、质量、成品率、本钱、燃料耗量、窑炉寿命等都与玻璃熔制过程亲热相关。因此，进展合理的玻璃熔制是格外重要的。

玻璃熔制过程是一个很简单的过程，它包括一系列的物理的、化学的和物理化学的现象和反响，其综合结果是使各种原料的混合物形成了透亮的玻璃液。

协作料在高温加热过程中所发生的变化如表 2-3-3 所示。

从加热协作料直到熔成玻璃液，常可依据熔制过程中的不同实质而分为五个阶段：硅酸盐形成阶段；玻璃形成阶段；玻璃液的澄清阶段；均化阶段；玻璃液的冷却阶段。

玻璃熔制的五个阶段互不一样各有特点，但又彼此关联，在实际熔制过程中并不严格按上述挨次进展。例如，在硅酸盐形成阶段中有玻璃形成过程，在澄清阶段中又包含有玻璃液的均化。熔制的五个阶段，在池窑中是在不同空间同一时间内进展，在坩埚炉中是在同一空间不同时间内进展。

表 2 — 3 — 3 协作料加热时的各种过程

物理过程	化学过程	物理化学过程
1 . 协作料加热	1 . 固相反响	1 . 共熔体的生成
2 . 协作料脱水	2 . 各种盐类分解	2 . 固态溶解、液态互溶
3 . 各个组分熔化	3 . 水化物分解	3 . 玻璃液、炉气、气泡间的相互作用
4 . 晶相转化	4 . 结晶水分解	4 . 玻璃液与耐火材料间的作用
5 . 个别组分的挥发	5 . 硅酸盐的形成与相互作用	

以下分别表达玻璃熔制的五个阶段。

二、玻璃的熔制

(一) 硅酸盐的形成

硅酸盐生成反应在很大程度上是在固体状态下进展的，协作料各组分在加热过程中经过了一系列的物理的、化学的和物理化学变化，完毕了主要反应过程，大局部气态产物逸散，到这一阶段完毕时协作料变成了由硅酸盐和剩余 SiO_2 组成的烧结物。对一般钠钙硅玻璃而言，这一阶段在 $800 \sim 900^\circ\text{C}$ 终结。

从加热反应看，其变化可归纳为以下几种类型：

多晶转化：如 Na_2SO_4 的多晶转变，斜方晶型 - 单斜晶型；

盐类分解：如 $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$ ；生成低共熔混合物：如 $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{Na}_2\text{CO}_3$ ；形成复盐：如 $\text{MgCO}_3 + \text{CaCO}_3 \rightarrow \text{MgCa}(\text{CO}_3)_2$ ；生成硅酸盐：如 $\text{CaO} + \text{SiO}_2 \rightarrow \text{CaSiO}_3$ ；排解结晶水和吸附水：如 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + 10\text{H}_2\text{O}$ 。

(二) 玻璃的形成

烧结物连续加热时，在硅酸盐形成阶段生成的硅酸钠、硅酸钙、硅酸铝、硅酸镁及反应后剩余的 SiO_2 开始熔融，它们间相互溶解和集中，到这一阶段完毕时烧结物变成了透亮体，再无未起反应的协作料颗粒，在 $1200 \sim 1250^\circ\text{C}$ 范围内完成玻璃形成过程。但玻璃中还有大量气泡和条纹；因而玻璃液本身在化学组成上是不均匀的，玻璃性质也是不均匀的。

由于石英砂粒的溶解和集中速度比之其他各种硅酸盐的溶集中速度低得多，所以玻璃形成过程的速度实际上取决于石英砂粒的溶集中速度。石英砂粒的溶集中过程分为两步，首先是砂粒外表发生溶解，而后溶解的 SiO_2 向外集中。这两者的速度是不同的，其中集中速度最慢，所以玻璃的形成速度实际上取决于石英砂粒的集中速度。由此可知，玻璃形成速度与以下因素有关：玻璃成分、石英颗粒直径以及熔化温度。除 SiO_2 与各硅酸盐之间的相互集中外，各硅酸盐之间也相互集中，后者的集中有利于 SiO_2 的集中。

硅酸盐形成和玻璃形成的两个阶段没有明显的界限，在硅酸盐形成阶段完毕前，玻璃形成阶段就已开头，而且两个阶段所需时间相差很大。例如，以平板玻璃的熔制为例，从硅酸盐形成开头到玻璃形成阶段完毕共需 32min，其中硅酸盐形成阶段仅需 3 ~ 4min，而玻璃形成却需要 28 ~ 29min。

(三) 玻璃液的澄清

玻璃液的澄清过程是玻璃熔化过程中极其重要的一环，它与制品的产量和质量有着亲热的关系。对通常的钠钙硅玻璃而言，此阶段的温度为 $1400 \sim 1500^{\circ}\text{C}$ 。

在硅酸盐形成与玻璃形成阶段中，由于协作料的分解、局部组分的挥发、氧化物的氧化还原反响、玻璃液与炉气及耐火材料的相互作用等缘由析出了大量气体，其中大局部气体将逸散于空间，剩余气体中的大局部将溶解于玻璃液中，少局部以气泡形式存在于玻璃液中，也有局部气体与玻璃液中某种组分形成化合物，因此，存在于玻璃液中的气体主要有三种状态，即可见气泡、物理溶解的气体、化学结合的气体。

随玻璃成分、原料种类、炉气性质与压力、熔制温度等不同，在玻璃液中的气体种类和数量也不一样。常见的气体有： CO_2 、 O_2 、 N_2 、 H_2O 、 SO_2 、 CO 等，此外尚有 H_2 、 NO_2 、 NO 及惰性气体。

熔体的“无泡”与“去气”是两个不同的概念，“去气”的概念应理解为全部排解前述三类气体，但在一般生产条件下是不行能的，因而澄清过程是指排解可见气泡的过程。从形式上看，此过程是简洁的流体力学过程，实际上还包括一个简单的物理化学过程。

以下介绍与玻璃澄清机理有关的几个主要方面。

1. 在澄清过程中气体间的转化与平衡

在高温澄清过程中，溶解在玻璃液内的。气体、气泡中的气体及炉气这三者间会相互转移与平衡，它打算于某类气体在上述三相中的分压大小，气体总是由分压高的一相转入分压低的另一相中。

依据道尔顿分压定律可知，气体间的转化与平衡除与上述气体的分压有关外，还与气泡中所含气体的种类有亲热关系。气体在玻璃液中的溶解度与温度有关。在高温下 ($1400 \sim 1500^{\circ}\text{C}$) 气体的溶解度比低温 ($1100 \sim 1200^{\circ}\text{C}$) 时为小。

由上可知，气体间的转化与平衡打算于澄清温度、炉气压力与成分、气泡中气体的种类和分压、玻璃成分、气体在玻璃液中的集中速度。

2. 在澄清过程中气体与玻璃液的相互作用

在澄清过程中气体与玻璃液的相互作用有两种不同的状态。一类是纯物理溶解，气体与玻璃成分不产生相互的化学作用；另一类是气体与玻璃成分间产生氧化还原反响，其结果是形成化合物，随后在肯定条件下又析出气体，这一类在肯定程度上还有少量的物理溶解。

(1) O_2 与熔融玻璃液的相互作用。氧在玻璃液中的溶解度首先取决于变价离子的含量， O_2 使变价离子由低价转为高价离子，如 $2FeO + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow Fe_2O_3$ 。氧在玻璃液中的纯物理溶解度是微不足道的。

(2) SO_2 与熔融玻璃液的相互作用。无论何种燃料一般都含有硫化物，因而炉气中均含有 SO_2 气体，它能与协作料、玻璃液相互作用形成硫酸盐，如： $xNa_2O \cdot ySiO_2 + SO_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow Na_2SO_4 \cdot (x-1)Na_2O \cdot ySiO_2$

由上可知， SO_2 在玻璃液中的溶解度与玻璃中的碱含量、气相中 O_2 的分压、熔体温度有关。单纯的 SO_2 气体在玻璃液中的溶解度较上述反应式小。

(3) CO_2 与熔融玻璃液的相互作用。它能与玻璃液中某类氧化物生成碳酸盐而溶解于玻璃液中，如： $BaSiO_3 + CO_2 \rightleftharpoons BaCO_3 + SiO_2$

(4) H_2O 与熔融玻璃液的相互作用。熔融玻璃液吸取炉气中的水汽的力量特别显著，甚至完全枯燥的协作料在熔融后其含水量可达 0.02%。当在 1450℃ 熔体中通 1h 的水蒸气后，其含水量可达 0.075%。 H_2O 在玻璃熔体中并不是以游离状态存在，而是进入玻璃网络。如：

$Si-O-Si + H_2O \rightarrow 2(Si-OH)Na$ 或 $2(Si-O-Si) + Na_2O + H_2O \rightarrow (Si-O-H) + (Si-O-Na)$ 其他如 CO 、 H_2 、 N_2 、惰性气体与玻璃液的相互作用，或化学结合，或物理溶解。

3. 澄清剂在澄清过程中的作用机理

为加速玻璃液的澄清过程，常在协作料中添加少量澄清剂。依据澄清剂的作用机理可把澄清剂分为三类。

(1) 变价氧化物类澄清剂。这类澄清剂的特点是在低温下吸取氧气，而在高温下放出氧气，它溶解于玻璃液中经集中进入核泡，使气泡长大而排解。这类澄清剂如 As_2O_3 、 Sb_2O_3 ，其作用如下： $As_2O_3 + O_2 \xrightarrow{400-1300} As_2O_5$

(2) 硫酸盐类澄清剂。它分解后产生 O_2 和 SO_2 ，对气泡的长大与溶解起着重要的作用。属这类澄清剂的主要有硫酸钠 Na_2SO_4 。它的澄清作用与玻璃熔化温度亲热相关，在 1400 ~ 1500℃ 就能充分显示其澄清作用。

(3) 卤化物类澄清剂。它主要降低玻璃粘度，使气泡易于上升排解。属这类澄清剂的主要有氟化物，如 CaF_2 、 NaF 。氟化物在熔体中是以形成 $[FeF_6]^{3-}$ 无色基团、生成挥发物 SiF_4 、断裂玻璃网络而起澄清作用。如： $Na + Si-O-Si + NaF \rightarrow Si-O-F-Si$

4. 玻璃性质对澄清过程的影响

排解玻璃液中的气泡主要有两种方式同时进展，大于临界泡径的气泡上升到液面后排解，小于临界泡径的气泡，在玻璃液的外表张力作用下气泡中的气体溶解于玻璃液而消逝。如前所述，在上述过程中伴随有各种气体的交换。因此，玻璃液的粘度和外表张力与澄清亲热相关，实际上前者的作用大大高于后者。

玻璃液的粘度 η 与气泡上升速度 V 有如下关系

$$V = \frac{2}{9} g r^2 \frac{d - d'}{\eta} \quad (2-3-1)$$

式中： g ——重力加速度， r ——气泡半径； d 、 d' ——玻璃液的密度和气泡中气体的密度。

（四）玻璃液的均化

玻璃液的均化包括对其化学均匀和热均匀两方面的要求，本节主要表达玻璃液的化学均匀性。

在玻璃形成阶段完毕后，在玻璃液中仍带有与主体玻璃化学成分不同的不均体，消退这种不均体的过程称玻璃液的均化。对一般钠钙硅玻璃而言，此阶段温度可低于澄清温度下完成，不同玻璃制品对化学均匀度的要求也不一样。

当玻璃液存在化学不均体时，主体玻璃与不均体的性质也将不同，这对玻璃制品产生不利的影响。例如，两者热膨胀系数不同，则在两者界面上将产生构造应力，这往往就是玻璃制品产生炸裂的重要缘由；两者光学常数不同，则使光学玻璃产生光畸变；两者粘度不同，是窗用玻璃产生波筋、条纹的缘由之一，等等。由此可见，不均匀的玻璃液对制品的产量与质量有直接影响。玻璃液的均化过程通常按下述三种方式进展。

1. 不均体的溶解与集中的均化过程

玻璃液的均化过程是不均体的溶解与随之而来的集中。由于玻璃是高粘度液体，其集中速度远低于溶解速度。集中速度取决于物质的集中系数、两相的接触面积、两相的浓度差，所以要提高集中系数最有效的方法是提高熔体温度以降低熔体的粘度，但它受制于耐火材料的质量。

明显，不均体在高粘滞性、静止的玻璃液中仅依靠自身的集中是极其缓慢的，例如，为消退 1mm 宽的线道，在上述条件下所需时间为 277h。

2. 玻璃液的对流均化过程

熔窑和坩埚内的各处温度并不一样，这导致玻璃液产生对流，在液流断面上存在着速度梯度，这使玻璃液中的线道被拉长，其结果不仅增加了集中面积，而且会增加浓度梯度，这都加强了分子集中，所以热对流起着使玻璃液均化的作用。热对流对玻璃

液的均化过程也有其不利的一面，加强热对流往往同时加剧了对耐火材料的侵蚀，这会带来的不均体。在生产上常承受机械搅拌，强制玻璃液产生流淌，这是行之有效的均化方法。

3. 因气泡上升而引起的搅拌均化作用

当气泡由玻璃液深处向上浮升时，会带动气泡四周的玻璃液流淌，形成某种程度的翻滚，在液流断面上产生速度梯度，导致不均体的拉长。在玻璃液的均化过程中，除粘度对均化有重要影响外，玻璃液与不均体的外表张力对均化也有肯定的影响。当不均体的外表张力大时，则其面积趋向于削减，这不利于均化。反之，将有利于均化过程。

在生产上对池窑底部的玻璃液进展鼓泡，也可强化玻璃液的均化，这是行之有效的方法。对坩埚炉常承受往坩埚底压入有机物或无机气化物的方法，可产生大量气体到达强制搅拌的目的。

(五) 玻璃液的冷却

为了到达成型所需粘度就必需降温，这就是熔制玻璃过程冷却阶段的目的。对一般的钠钙硅玻璃通常要降到 1000 °C 左右，再进展成型。在降温冷却阶段有两个因素会影响玻璃的产量和质量，即玻璃的热均匀度和是否产生二次气泡。

在玻璃液的冷却过程中，不同位置的冷却强度并不一样，因而相应的玻璃液温度也会不同，也就是整个玻璃液间存在着热不均匀性，当这种热不均匀性超过某一范围时会对生产带来不利的影响，例如造成产品厚薄不均、产生波筋、玻璃炸裂等。

在玻璃液的冷却阶段，它的温度、炉内气氛的性质和窑压与前阶段相比有了很大的变化，因而可以认为它破坏了原有的气相与液相之间的平衡，要建立的平衡。由于玻璃液是高粘滞液体，要建立平衡是比较缓慢的，因此，在冷却过程中原平衡条件转变了，虽不肯定消灭二次气泡，但又有产生二次气泡的内在因素。二次气泡的特点是直径小（一般小于 0.1mm）、数量多（每 1cm² 玻璃中可达几千个小气泡）、分布均（密布于整个玻璃体中）。二次气泡又称再生泡，或称尘泡。

生产实践说明，产生二次气泡的主要状况有：

(1) 硫酸盐的热分解。在澄清的玻璃液中往往残留有硫酸盐，这种硫酸盐可能来源于协作料中的芒硝以及炉气中的 SO₂、O₂ 与玻璃中的 Na₂O 的反响结果。当已冷却的玻璃液由于某种缘由又被再次加热，或炉气中存在复原气氛，这样就使硫酸盐分解而产生二次气泡。

(2) 物理溶解的气体析出。在玻璃液中有纯物理溶解的气体，气体的溶解度随温度上升而降低，因而冷却后的玻璃液假设再次升温就放出二次气泡。

(3) 玻璃中某些组分易产生二次气泡，例如 BaO₂ 随温度的变化：低温 BaO₂ BaO+O₂ 高温

三、影响玻璃熔制过程的因素

在玻璃生产中往往需要不断地争论燃料耗量、熔窑生产率、窑的侵蚀、产品的产质量、产品本钱等，而这些与玻璃熔制过程的状况亲热相关。因此，争论影响玻璃熔制过程的因素是必要的。以下表达一些主要因素。

1 . 玻璃成分

玻璃成分对玻璃熔制速度有很大的影响，例如玻璃中 SiO_2 、 Al_2O_3 含量提高时，其熔制速度就减慢；当玻璃中 Na_2O 、 K_2O 增加时，其熔制速度就加快。

2 . 协作料的物理状态

对熔制过程影响较大的因素有：

(1) 原料的选择。当同一玻璃成分承受不同原料时，它将在不同程度上影响协作料的分层（如重碱与轻碱）、挥发量（硬硼石与硼酸）、熔化温度（铝氧粉 Al_2O_3 的熔点为 2050°C ，钾长石为 1170°C ）等。

(2) 原料的颗粒组成。其中影响最大的是石英的颗粒度，这是由于它具有较高的熔化温度和小的集中速度。其次是白云石、石灰石、长石的颗粒度

3 . 熔窑的温度制度

熔窑的熔制温度是最重要的因素。温度越高，硅酸盐反响越猛烈，石英颗粒的溶解与集中越快，玻璃液的去泡和均化也越简洁。试验说明，在 $1450 \sim 1650^\circ\text{C}$ 范围内，每上升 10°C 可使熔化力量增加 $5\% \sim 10\%$ 。因此，提高熔窑温度是强化玻璃熔融，提高熔窑生产率的最有效措施。但必需留意：随着温度的上升，耐火材料的侵蚀将加快，燃料耗量也将大幅度提高。

4 . 承受加速剂和澄清剂

大局部加速剂是化学活性物质。它通常并不转变玻璃成分和性质，其分解产物也可组成玻璃成分，它们往往降低熔体的外表张力、粘度，增加玻璃液的透热性，所以加速剂往往也是澄清剂。澄清剂是用来加速玻璃液的澄清过程。

属于此类的物质有：硝酸盐、硫酸盐、氟化物、变价氧化物等。

5 . 承受高压与真空熔炼

在石英光学玻璃生产工艺中常承受真空和高压熔炼技术来消退玻璃液中的气泡。承受高压使可见气泡溶解于玻璃液中，承受真空法能使可见气泡快速膨胀而排解。

6 . 关心电熔

在用燃料加热的熔窑作业中，同时向玻璃液通入电流使之增加一局部热量，从而可以在不增加熔窑容量下增加产量，这种的熔制方式称为关心电熔。一般分别设在熔化部、加料口、作业部，可提高料堆下的玻璃液温度 $40 \sim 70^\circ\text{C}$ ，这就大大提高了

熔窑的熔化率。

7 . 机械搅拌与鼓泡

在窑池内进展机械搅拌或鼓泡是提高玻璃液澄清速度和均化速度的有效措施。

四、玻璃熔窑

玻璃熔窑的作用是把合格的协作料熔制成无气泡、条纹、析晶的透亮玻璃液，并使其冷却到所需的成型温度。所以玻璃熔窑是生产玻璃的重要热工设备，它与制品的产质量、本钱、能耗等有亲热关系。

玻璃熔窑可分为池窑与坩埚窑两大类。把协作料直接放在窑池内融化成玻璃液的窑称池窑；把协作料放入窑内的坩埚中熔制玻璃的窑称坩埚窑。凡玻璃品种单一、产量大的都承受池窑。假设产品品种多、产量小的都承受坩埚窑。以下主要介绍池窑。

玻璃池窑有各种类型，按其特征可分为以下几类：

1 . 按使用的热源分

(1) 火焰窑。以燃烧燃料为热能来源。燃料可以有煤气、天然气、重油、煤等。

(2) 电热窑。以电能作热能来源。它又可分为电弧炉、电阻炉及感应炉。

(3) 火焰 - 电热窑。以燃料为主要热源，电能为关心热源。

2 . 按熔制过程的连续性分

(1) 间歇式窑。把协作料投入窑内进展熔化，待玻璃液全部成型后，再重复上述过程。它是属于间歇式生产，所以窑的温度是随时间变化的。

(2) 连续式窑。投料、融化与成型是同时进展的。它是属于连续生产，窑温是稳定的。

3 . 按废气余热回收分

(1) 蓄热式窑。由废气把热能直接传给格子体以进展蓄热，而后在另一燃烧周期开头后，格子体把热传给助燃空气与煤气，回收废气的余热。

(2) 换热式窑。废气通过管壁把热量传导到管外的助燃空气到达废气余热回收。

4 . 按窑内火焰流淌走向分

(1) 横火焰窑。火焰的流向与玻璃液的走向呈垂直向。

(2) 马蹄焰窑。火焰的流向是先沿窑的纵向前进而后折回呈马蹄形。

(3) 纵火焰窑。火焰沿玻璃液流方向前进，火焰到达成型部前由吸气口排至烟道。

依据我国目前的能源状况，国内全部玻璃厂都承受火焰窑，或用重油，或用煤气为燃料。大中型平板玻璃厂一般均承受横焰蓄热式连续池窑来熔化玻璃，图 2—3—7 为其平面图，图 2—3—8 为其立面图。

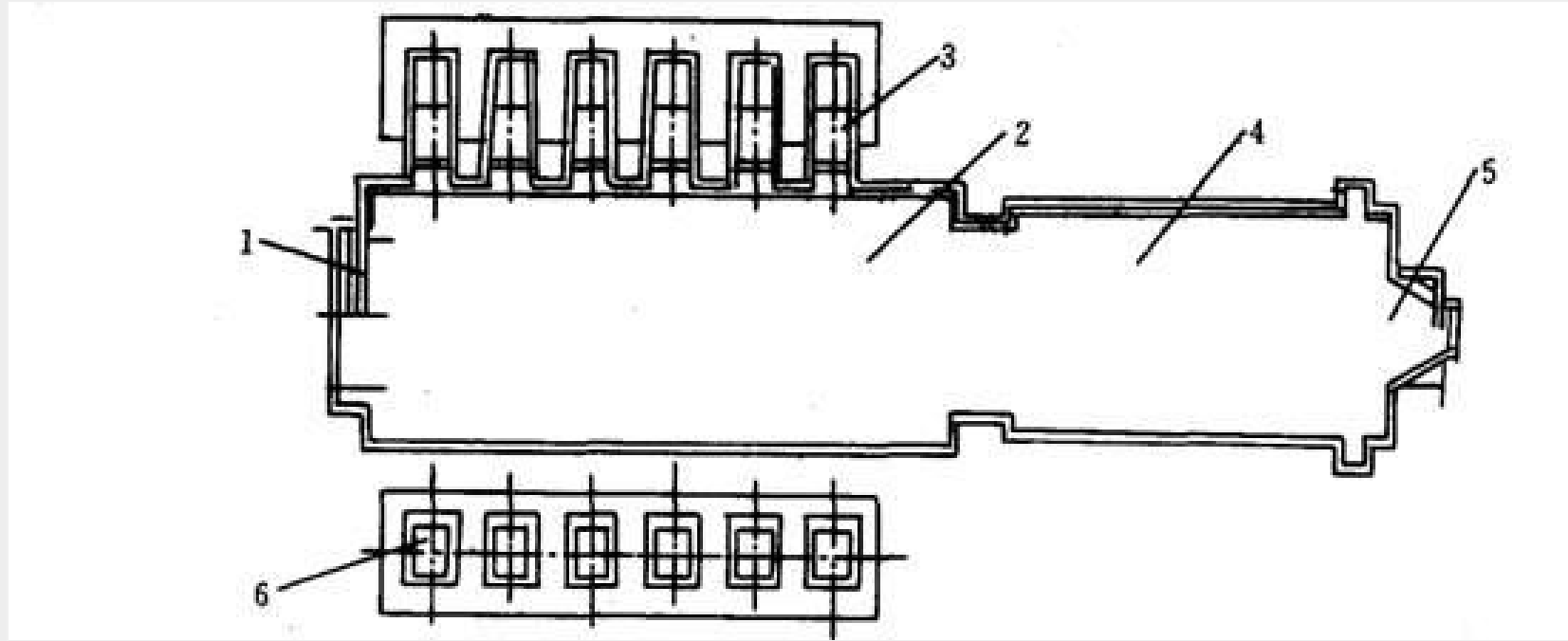


图 2—3—7 浮法窑平面图

1- 投料口； 2- 熔化部； 3、6- 小炉； 4- 冷却部； 5- 流料口

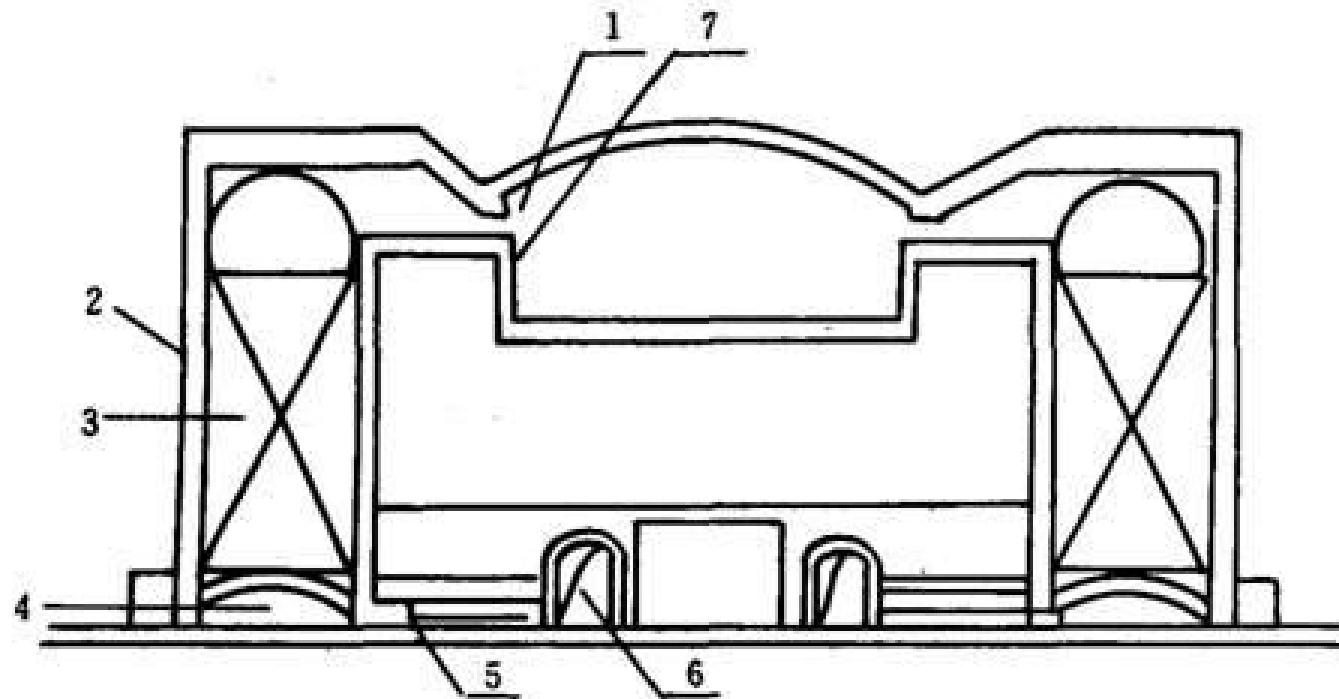


图 2 — 3 — 8 浮法窑立面图

1- 小炉口； 2- 蓄热室； 3- 格子体； 4- 底烟道； 5- 联通烟道； 6- 支烟道； 7- 燃油喷嘴

从图 2-3-7 可以看出，协作料由投料口 1 进入熔化部 2 ，由窑的一侧的小炉 3 喷焰加热，火焰把热量传给协作料，熔化与澄清后的玻璃液进入冷却部 4 ，经流槽口 5 进入锡槽。燃烧后的废气进入另一侧的小炉 6 。

从图 2-3-8 可以看出，燃烧后的废气进入小炉口 1 ，在蓄热室 2 中废气把热量传给格子体 3 ，使格子体的温度上升，废气经蓄热室下部烟道 4 、联通烟道 5 进入支烟道 6 ，汇至总烟道由烟囱把废气排放于大气中。

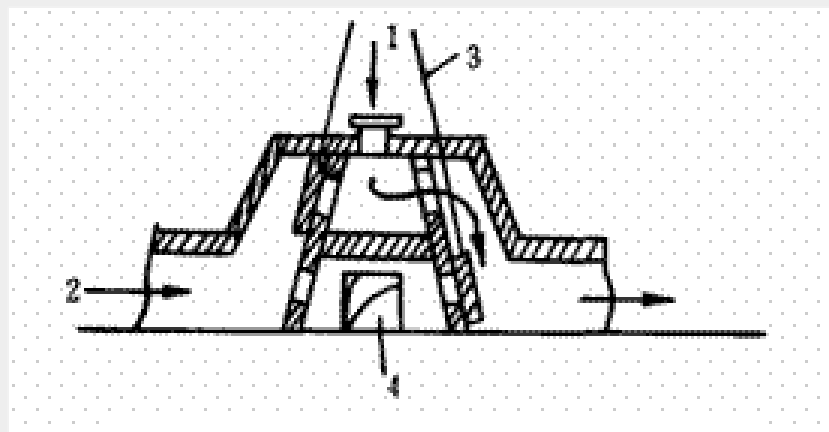


图2—3—9 换向闸板

1-空气；2-废气；3-升降索；4-总烟道

通常每隔 20min 火焰就换向一次，即通过换向设备，使气流（废气与助燃空气）的流向相反。其过程为助燃空气经换向设备进入支烟道 6、联通烟道 5 进入蓄热室下部烟道 4，助燃空气在蓄热室 2 上升过程中，被已加热的格子体 3 所加热，它经小炉口 1 进入熔窑内火焰空间，与此同时，设在小炉口 1 下部的燃油喷嘴 7 同时喷射雾化油，与助燃空气形成火焰燃烧，它把燃烧热传给协作料以进展熔化，燃烧后废气进入另一侧的小炉口中。

图 2 — 3 — 9 为换向闸板。

上述类型的平板玻璃窑以重油为燃料，熔化温度为 $1580 \sim 1600^{\circ}\text{C}$ ，熔化率为 $2 \sim 2.5\text{t}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ ，窑的使用周期为 5 ~ 8 年。

五、窑用耐火材料

近 40 年来，由于耐火材料的质量有了显著的提高，型耐火材料又不断涌现，使玻璃工业在高温强化熔融技术上取得了很大的进展。例如，熔化温度由 1450°C 提高到 $1580 \sim 1600^{\circ}\text{C}$ ，熔化率由 $1.2 \text{t}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ 提高到 $3 \text{t}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ ，窑的使用周期由 1.5 年延长到 5 ~ 8 年，由熔制造成的缺陷大幅度降低，等等。

熔窑用耐火材料在长期使用中，要经受高温、火焰、碱性飞料、玻璃液等的物理化学侵蚀作用。因而玻璃窑用耐火材料除应具备一般工业炉用耐火材料的根本性质外，还必需满足玻璃熔制工艺上的特别要求。包括（1）有足够高的耐火度；（2）有相当高的高温力学强度；（3）高温体积稳定性好；（4）抗玻璃液、碱性飞料、火焰的侵蚀力量强。此外，还有对玻璃液不产生污染、热稳定性好以及对尺寸公差、价格等的要求。

耐火材料按其耐火度可分为 $1580 \sim 1770^{\circ}\text{C}$ 的一般耐火制品； $1770 \sim 2023^{\circ}\text{C}$ 的高耐火制品； $> 2023^{\circ}\text{C}$ 的特高耐火制品。按其化学成分可分为： SiO_2 系、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-ZrO}_2$ 系、 MgO 系等。以下介绍玻璃熔窑常用的

耐火材料。

1 . 硅氧质耐火材料 (SiO₂ 系)

(1) 硅砖。是以 SiO₂ 为主体的耐火材料。它是由纯度高、结晶细密的石英质岩石与少量石灰乳混合后经煅烧而成。其中熟料是废硅砖粉。其成分范围是： SiO₂ 94 %~ 98 %； CaO 1.5 %； 3.5 %； Al₂O₃ 0.2 %~ 2 %； Fe₂O₃ 0.3 %~ 3.0 %； R₂O 0 ~ 0.5 %，国家标准规定有三种牌号，如表 2 — 3 — 4 所示。

表 2 — 3 — 4 硅砖的理化性能指标

项 目	GB — 96	GB — 95	GB — 94
SiO ₂ (%)	95.5	95	94
Fe ₂ O ₃ (%)	1.0	1.2	1.5
耐火度 (°C)	1710	1710	1710
0.2MPa 荷重软化温度 (°C) 不低于	1650	1650	1630
单重 <15k 的硅砖的显气孔率 (%) 不大于	20	21	22
常温耐压强度 (MPa) 不小于	29.4	29.4	24.5
真密度 (g/cm ³) 不大于	2.37	2.38	2.38

硅砖的主要耐火矿相是鳞石英和方石英、少量未转化的剩余石英，此外还有极少量的玻璃相。硅砖中各种不同变体的晶型转化都伴随有体积的变化，如表 2 — 3 — 5 所示。最大的热膨胀发生在 300°C 以下，因此，在烤窑时须特别留意；在 700°C 以上一般不会对硅砖砌体造成破坏。硅砖的热稳定性较差，850°C 的硅砖在水中急冷而不破坏的次数只有 1 ~ 2 次。硅砖是酸性耐火材料，有良好的抗酸性渣性能，但对碱性组分的耐蚀力量差，抗玻璃液的冲刷力量也差。

由于硅砖的荷重软化温度高、抗玻璃液中 R₂O 的力量差，所以它适用于砌筑各种碓体、山墙、冷却部胸墙等。不适宜砌筑与玻璃液相接触的池壁等。

表 2-3-5 硅砖中 SiO₂ 各种晶型的转化