



# 玻璃器皿生产知识

71

· 轻工业出版社

# 玻璃器皿生产知识

陈清华 编著

轻工业出版社

## 内 容 提 要

本书详尽地叙述了器皿玻璃的原料、各种配方及配合料的制备。深入讨论了无色玻璃、有色玻璃、乳白玻璃、晶质玻璃的化学成分,以及熔制工艺要求。书中还介绍了各种结构的坩埚窑和池窑,以及其操作法。

由于本书对日用玻璃器皿的全部生产工艺进行了系统而详细地讨论,也可作为玻璃工厂培训新工人的技术教材。

## 玻璃器皿生产知识

陈 清 华 编 著

轻工业出版社出版  
(北京阜成路8号)

张家口地区印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行,各地新华书店经营

787×1092毫米 1/32 印张: 6 字数: 129千字

1980年6月 第一版第一次印刷

印数: 1—8,000 定价: 0.43元

统一书号: 15042·1522

## 序 言

解放以来,在党的正确领导下,我国玻璃工业获得了很大发展。无论在生产实践还是在科学研究方面都取得了很大成就。就日用玻璃器皿生产而论,品种不断增多,质量显著提高,一些精雕细刻的车刻器皿,各种生动活泼的窑玻璃制品和彩绘装饰器皿,都已大量出现于国内外市场,并获得了一定的声誉。

但是,玻璃器皿的生产还远远不能满足广大人民日益增长的需要。为了适应玻璃工业实现现代化以及广大职工学习技术的要求,在上海市日用器皿工业公司党委和上海玻璃器皿一厂领导下,编者根据多年实际经验,按生产工艺流程,把器皿玻璃所用原料的成分及配料,玻璃的熔制及窑炉,制品的成型、退火、加工,以及原料、成品检验等七个部分作了比较详细地介绍。

本书主要是作为培训工人的基础教材来编写的,当然也可供从事玻璃工业生产的技术人员、管理人员参考。

本书初稿完成后,经有关领导部门和上海市兄弟单位审查过,提出了不少宝贵意见。以后又分别征求过兄弟省市有关工厂的意见,得到热情帮助,谨在此表示衷心感谢。但由于编者水平有限,经验不足,搜集的资料也欠完整,因此谬误之处可能不少,还希读者予以批评和指正。

编 者

# 目 录

概论 .....	1
<b>第一章 原料</b> .....	5
第一节 主要原料 .....	5
一、供给玻璃中酸性氧化物原料 .....	5
二、供给玻璃中碱性氧化物原料 .....	9
第二节 辅助原料 .....	14
一、着色剂 .....	14
二、脱色剂 .....	20
三、乳浊剂 .....	23
四、澄清剂 .....	24
<b>第二章 器皿玻璃的成分及配料</b> .....	25
第一节 普通器皿玻璃的化学组成 .....	26
第二节 晶质玻璃 .....	31
第三节 颜色玻璃 .....	35
第四节 乳浊玻璃 .....	42
第五节 套色玻璃 .....	46
第六节 感光玻璃 .....	48
第七节 配方计算 .....	51
第八节 配料工艺 .....	54
第九节 原料的管理和储藏 .....	57
<b>第三章 玻璃的熔制及玻璃窑炉</b> .....	59
第一节 玻璃的熔制 .....	59
一、玻璃的熔制过程 .....	59
二、影响玻璃形成速度的因素 .....	63

第二节	玻璃窑炉的分类	66
第三节	坩埚窑及其操作	67
一、	坩埚窑型种类	67
二、	坩埚窑的结构	69
三、	坩埚窑的司炉操作	72
第四节	池窑及其操作	74
一、	池窑的种类	75
二、	目前熔制器皿玻璃最常用的两种窑型——小横 火焰和马蹄型焰池窑	75
三、	池窑的结构	77
四、	池窑的操作制度及自动控制	81
五、	提高池窑熔化率的若干措施	83
六、	池窑生产多色料的探讨	85
第五节	燃料及燃烧	87
一、	煤的燃烧及煤气的生成	88
二、	重油及其燃烧	90
第六节	玻璃液的缺陷	95
第七节	测温仪表简介	100
第八节	玻璃窑炉用耐火材料	101
<b>第四章</b>	<b>制品的成型</b>	106
第一节	吹制	107
第二节	压制	112
第三节	压-吹制	115
第四节	套色玻璃和窑玻璃成型	117
第五节	离心法成型	121
<b>第五章</b>	<b>退火</b>	122
第一节	玻璃制品应力的形成	122

第二节	制品的退火 .....	123
第三节	制品的钢化 .....	128
<b>第六章</b>	<b>加工 .....</b>	<b>130</b>
第一节	爆口、磨口和烘口 .....	130
第二节	刻花 .....	136
一、	磨平板 .....	137
二、	草刻 .....	137
三、	转刻 .....	139
四、	雕刻 .....	140
五、	抛光 .....	140
第三节	彩绘 .....	143
一、	颜色釉彩绘 .....	144
二、	彩虹和描金 .....	159
三、	扩散着色 .....	161
四、	珠砂玻璃 .....	169
第四节	化学处理 .....	171
一、	蚀刻 .....	171
二、	化学抛光 .....	174
<b>第七章</b>	<b>原料及成品检验 .....</b>	<b>178</b>
第一节	主要原料中铁、铬等着色杂质分析 .....	178
一、	铁的比色测定——以磺基水杨酸作指示剂 .....	178
二、	铬的比色测定——以二苯偕肼法作指示剂 .....	179
第二节	主要产品标准 .....	179
第三节	成品的检验和包装 .....	182
一、	检验方法 .....	182
二、	包装和标志规定 .....	183
三、	运输和保管 .....	184

## 概 论

在古代，人类已经知道玻璃的制造。公元前 3500 年，埃及已经有了玻璃制品。这一时期的玻璃制品，个别的还一直保存到现在。很长一段时期，玻璃制品的价值很贵，被视为奢侈品。到公元前一世纪，罗马人发明用铁管吹制玻璃制品，这一创举在玻璃制品的制造技术上起了很大作用。

在十一到十三世纪，威尼斯成了玻璃制造业中心，它的制品闻名于世界各地，但产品价格数倍于黄金，生产技术极为保密。

到十七世纪，欧洲很多国家中都先后建立了玻璃工厂，并开始采用煤炭来代替木柴作燃料。二十世纪初期，奥文斯发明了第一台自动瓶罐成型机。本世纪中叶出现了行列式制瓶机，七十年代又相继出现了更为先进的成型设备，生产力有了很大的提高。

我国玻璃生产也有悠久的历史，从战国的楚墓中发现大约在二千年前，我国劳动人民已用琉璃（不透明的玻璃）来制成装饰品和印章。陶瓷的釉和著名的景泰蓝都是用部分玻璃料制造成的。

在半封建、半殖民地的旧中国，我国玻璃工业得不到发展，玻璃工业十分落后，设备和技术水平都很低。到 1917 年在大连正式开办第一家玻璃器皿工厂。随后在天津、上海等地也陆续建立了一些小规模工厂。工人的处境非常困难，童工很多，饱受帝国主义的掠夺和反动统治的压榨，他们每天实际工作时间长达 12~16 小时，劳动条件实在是难于忍受，根本谈不上玻璃制造技术的发展。



随着科学技术的发展，玻璃工业也在国民经济各个部门中得到了广泛地应用。在民用建筑和工业中，大量应用窗玻璃、夹丝玻璃、空心玻璃砖、玻璃纤维制品、泡沫玻璃等。交通运输部门大量需用钢化玻璃、磨光玻璃、有色讯号玻璃等等。化工、食品、石油等工业部门，常常使用化学稳定性和耐热性优良的玻璃。日常生活中所使用的玻璃器皿、玻璃瓶罐、玻璃餐具等更为普遍。在科学技术部门，以及国防领域中则广泛应用光学玻璃。电真空玻璃用来制造电子管、电视荧光屏，以及各种照明灯具。玻璃纤维、玻璃棉可制成玻璃钢、隔热材料及电绝缘材料。随着 X-射线技术、近代原子能工业的发展和宇宙空间技术的发展，各种新型的特种玻璃不断出现。总之，由于玻璃具有优良的物理化学性能，它与人类生活的各个方面都有着密切关系，再加上我国丰富的资源，玻璃工业的发展前途是无限广阔的。

解放以来，我国玻璃工业和其它工业一样，进行了大规模的发展，取得了一定的成就。玻璃工业的布局也有了根本变化，全国各地都新建和扩建了许多玻璃工厂。仅日用玻璃器皿行业中比较闻名的大厂就有“大连玻璃制品厂”、“重庆北碚玻璃厂”和上海、北京、天津、广州等地的玻璃器皿厂，中小型玻璃厂更是遍及广大城乡。我国生产的各种酒具、茶具、烟具、花瓶等日用玻璃器皿二百多种，畅销国内外。

我国的玻璃器皿花色品种不断增加，其中有各种水杯、酒杯。高级车刻器皿，色泽鲜艳，精雕细刻，富有光泽和较高的透明度。各种套色车刻器皿，雕刻器皿和窑玻璃等艺术玻璃，不仅色泽悦目，制品上的鸟兽、人物、山水等，都生动活泼，栩栩如生，还有各种玻璃餐具和压制玻璃器皿，也深受用户欢迎。

目前，我国日用器皿玻璃战线广大职工，意气风发，干劲

十足,为赶超世界先进技术水平,实现玻璃工业现代化而努力奋斗。电熔玻璃和电辅助加热也引起了重视。由于玻璃熔窑结构和耐火材料质量的改进,炉龄一般已提高到三年以上,人工吹制逐步为机械吹制所代替,机械化、自动化压制取代了繁重的手工压制。近几年来,新技术、新工艺、新品种不断涌现,如池炉料道着色新工艺、热塑性釉料、多色连续印花、自动吹杯机、程序控制自动油压机、单元式池炉、铅晶质玻璃、稀土着色玻璃和微晶玻璃等等,艺术玻璃品种更为繁多。

目前玻璃制品广泛应用于人类日常生活和科学技术领域,并且它的应用范围随着科学技术的发展和人民生活水平的不断提高日益扩大,需要量则与日俱增。玻璃之所以这样被广泛应用,主要由于下列原因:

1. 具有一系列独特的性质,例如透光性好,化学稳定性能好。

2. 具有良好的加工性能,如可进行切、磨、钻等机械加工和化学处理等。

3. 制造玻璃所用原料,在地壳上分布很广,特别是  $\text{SiO}_2$  蕴藏量极为丰富,而且价格也较便宜。

正是由于玻璃具有优良的和独特的物理化学性质,所以应用十分广泛,品种也繁多。为了方便起见,人们常常将玻璃制品分成若干种类,但其分类方法很多,一般是将玻璃分为十大类。

第一类:平板玻璃,主要的特点是能耐大气中水分与二氧化碳的侵蚀,产量大,成本低。

第二类:瓶罐玻璃,主要的特点是有一定的耐压强度与化学稳定性,产量比较大,成本比较低。

第三类:石英玻璃,主要的特点是性质优良,制造时熔制

温度很高，熔制方法特殊。

第四类：含氧化铅的玻璃，主要特点是具有鲜明的色彩，美丽的光泽和吸收 X-射线等性能，对透明度和折射率要求亦高。氧化铅可使玻璃易熔，并对耐火材料的侵蚀亦大。此类玻璃中最主要的一种是晶质玻璃，多用于制造艺术品和高级玻璃器皿。

第五类：化学玻璃，它必须具有高度的化学稳定性和热稳定性。

第六类：光学玻璃，为了符合各种光学仪器的要求而制造的各种不同成分的玻璃，它们各具有一定的光学常数。

第七类：搪瓷釉。

第八类：陶瓷釉。

第九类：有色玻璃，具有各种不同的颜色。

第十类：不透明玻璃，实际上此种玻璃已不是纯玻璃态，例如乳白玻璃内就包含着细微的结晶。

上述分类是很不完善的，随着科学技术的发展，各种新型玻璃和特种玻璃陆续诞生和投入生产。同时，玻璃结构学说也随着玻璃工业生产的发展和科学实验资料的不断积累而发展，并愈来愈引起人们的重视。到目前为止，共有十余种玻璃结构方面的学说，其中较有影响的是过冷液体学说、微晶学说和不规则网状结构学说。但它们只能用来局限地解释某些现象，因此一般还没有公认为比较全面反映玻璃结构的理论，有待深入探索。只有进一步弄清玻璃的结构，才可能大幅度地改善玻璃本身的性质，并使玻璃的应用扩大到更加广泛的领域。

日用器皿玻璃制品，用途广泛，品种繁多，是复杂的玻璃制造工艺及丰富多彩的装饰技术与具有独特风格的艺术造型设计相结合的产物。

# 第一章 原 料

玻璃工业中的原料可分为主要原料及辅助原料两大类。主要原料是配合料中的主要组成部分，熔制时形成熔融玻璃体，用量亦大。辅助原料是使玻璃具有某种特性或是加速熔制过程的一些物料，用量较少。如澄清剂、着色剂、脱色剂、乳浊剂及加速剂等等。

## 第一节 主要原料

### 一、供给玻璃中酸性氧化物原料

#### 【石英砂】

引入  $\text{SiO}_2$  的主要原料。

二氧化硅  $\text{SiO}_2$  分子量 60.06 比重根据其晶形不同在 2.203~2.65 之间 熔点 1708~1718°C 沸点 2590°C

引入  $\text{SiO}_2$  的主要原料是石英砂或砂岩，它是玻璃工业中用量最多的原料，通常要占全部配合料用量的三分之二左右。生产玻璃器皿的玻璃中，二氧化硅的含量一般在 70~78% 范围内变动。石英砂是粒状无色透明的晶状体，在自然界中虽然到处都有，可是质量纯净适于熔制优质玻璃的不太多。一般采选石英岩矿石为原料，但石英岩都需要加工粉碎成粉状再使用（俗称石英粉）。粉碎时要加清水，以防止粉尘飞扬。水晶质量很高，但价格太贵，仅用于制造石英玻璃、优质光学玻璃等高级制品，很少用于器皿玻璃。

石英砂（或石英粉）的化学组成主要是  $\text{SiO}_2$ ，它的含量一般要求在 99.5% 以上。杂质中含量最多的是  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ，其

含量要控制在 0.5% 以下。另外还含有少量的 CaO、MgO、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 等，这些杂质除去氧化铁会使玻璃着色外，其余的一般都是玻璃成分中需要的。日用器皿玻璃根据制品的不同，对石英砂允许着色杂质含量(%)大致如下：

无色晶质玻璃	优质器皿玻璃	普通有色玻璃
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0.012	0.02	0.1
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0.0001	0.001	0.001
TiO <sub>2</sub> 0.05	0.05	0.05

用于制造高级晶质玻璃的石英砂，除用水淘洗外，有时还需经过化学除铁处理。化学除铁处理常是用稀酸（含 10% HCl 或 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 的酸液）浸洗四小时以上，然后用清水冲洗干净再使用。因为铬在玻璃中引起的着色比铁强 30~50 倍，所以控制铬的含量十分重要。

化学除铁工艺比较复杂，又有废酸处理等易引起污染的公害问题，为了有效降低铁含量，往往在使用块状石英岩时，可以先进行人工外观挑选，将含较多铁质而变红或含有铁质纹路的岩石剔去。经过初选的块状石英岩，由颚式破碎机和石碾水磨粉碎后，再用永久磁铁装置吸除石英砂中的铁质。这可使石英粉含 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 约在 0.015~0.025% 之间，而用于铅晶质玻璃的石英粉，初选时挑选表面质量较好的大块石英岩，其含 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 可降到 0.007~0.01%。

同时，石英砂的颗粒度以及各种大小颗粒含量的比例，在玻璃生产中具有很大的意义，因为它们对玻璃熔化的速度及玻璃的均化有很大的影响。例如在细颗粒的砂中若含有粗颗粒，当细颗粒已熔化，粗颗粒可能尚未完全熔化，就会在玻璃液中产生结石或条纹等缺陷。若用非常细小的砂粒虽然使玻璃形成速度急剧增快，但同时会带来某些不良现象，首先是过

细的砂粒会降低玻璃液的澄清速度，而在玻璃液内形成微小气泡(灰泡)。另外细砂粒比粗砂粒含有更多的氧化铁，细颗粒在配料时会影响均匀度。同时配合料投入窑内时，细粒石英砂会被气流带进蓄热室，而易堵塞格子体。因此，对石英砂的颗粒度必须加以选择，一般通用颗粒范围在 40 目至 150 目之间，即约为 0.1~0.5 毫米，最适宜的颗粒为 0.25~0.5 毫米，对铅晶质玻璃应适当细些。

### 【氧化硼】

硼酐  $B_2O_3$  分子量 69.64 比重 1.84 在  $700^\circ C$  熔化  
氧化硼能降低玻璃的膨胀系数，提高玻璃的热稳定性。因此  $B_2O_3$  在耐热玻璃和特种玻璃的生产上得到十分广泛的应用。

在器皿玻璃中引入少量氧化硼(0.5~1.5%)，能大大地促使玻璃熔化和澄清，并可以降低熔制温度，减少燃料消耗和对耐火材料的侵蚀。在池窑中熔制时能显著地增加熔化率。氧化硼同时还能改善玻璃的成型性能，不管是人工吹制还是高速机械成型，用少量  $B_2O_3$  代替一部分  $SiO_2$  都是十分有益的。

引入  $B_2O_3$  的主要原料有硼砂和硼酸。

(1) 硼砂 硼砂有含结晶水硼砂与无水硼砂两种。含结晶水硼砂的分子式为  $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ ，无水硼砂的分子式为  $Na_2B_4O_7$ 。

硼砂为白色晶体，易溶于水，加热时产生脱水现象。当温度升高到  $380 \sim 400^\circ C$  时失水而成无水硼砂  $Na_2B_4O_7$ 。无水硼砂的熔点是  $747^\circ C$ ，在此温度以上便成为玻璃态。硼砂是从自然界中含硼砂的盐湖中提炼出来的，由于它的价格较硼酸为低，所以在器皿玻璃生产中大都使用硼砂，而较少用

硼酸。

(2) 硼酸 它是白色发亮的鳞片状物质,易溶于热水中,硼酸在加热时脱水最后形成硼酐( $B_2O_3$ )。



多用于化学仪器玻璃和特种玻璃。器皿玻璃中只有生产套色玻璃器皿时,为调整其热膨胀系数,才使用。

### 【氧化铝】

氧化铝  $Al_2O_3$  分子量 101.94 比重 3.85 熔点  $2050^\circ C$  它不溶于水,而能溶于浓酸和浓碱中。

氧化铝能增加玻璃粘度和机械强度,改善成型性能,但在不同组成的玻璃中其作用亦不同。如在氧化钙含量较高,碱含量相当低的玻璃中,加入氧化铝能使其易于熔融和澄清。而在碱含量较高的玻璃中其作用正好相反。在含氟化物的乳白玻璃中它主要能促使氟的稳定,并使乳浊均匀。在一般器皿玻璃中引入 1~2% 的氧化铝能明显地减少结晶、条纹等缺陷。

氧化铝多数是通过长石、蜡石或高岭土引入玻璃成分内的,但也有直接使用工业氧化铝或氢氧化铝的。

(1) 长石 长石在自然界中分布很广,主要有钠长石( $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$ )、钾长石( $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$ )及钙长石( $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ )三种。它们的化学组成波动很大,即使从同一矿内开采的矿石,组成也不相同。

使用长石在配合料中除供给  $Al_2O_3$  外,还可以引入一部分  $K_2O$  或  $Na_2O$ ,以代替一部分纯碱,有利于玻璃熔制。因价格低廉,近年来已作为节约代用纯碱的一条重要途径。但是一般长石中含铁较高,低于 0.1% 的却很少,所以只用于一般器皿、瓶罐等玻璃中。

(2) 氧化铝及氢氧化铝 这两种都是工业原料,呈白色

粉末状。氢氧化铝化学式为  $\text{Al}(\text{OH})_3$  或  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ，氧化铝  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 。这两种原料的含铁量较少，但价格比矿石原料贵，只有在要求较高的器皿玻璃配料中才引用。

## 二、供给玻璃中碱性氧化物原料

### 【氧化钠】

氧化钠  $\text{Na}_2\text{O}$  分子量 62 比重 2.27

氧化钠为玻璃的主要助熔成分。其用量增加玻璃虽易于熔融，但玻璃的许多化学、物理性能也随之变差，特别是玻璃的化学稳定性和耐热性。化学稳定性差的玻璃制品日久则受侵蚀，而表面发蒙，俗称“霉变”，故必须严格控制。日用器皿玻璃中一般氧化钠含量不应超过 17%。其用量与熔制条件有密切关系，目前大都在 14~16% 之间。

引入  $\text{Na}_2\text{O}$  的主要原料有纯碱( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ )、芒硝( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ )、小苏打( $\text{NaHCO}_3$ )和硝酸钠等。

(1) 纯碱 碳酸钠( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ )又名苏打 碳酸钠则又可分为结晶碳酸钠( $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ )和煅烧的碳酸钠( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ )两种。玻璃工业用的纯碱绝大部分是用氨碱法制成的不含结晶水的纯碱。这种纯碱又可分为轻质碳酸钠和重质碳酸钠，前者为粉末状，后者为颗粒状，两者的容重不同，目前我国玻璃工业都是用轻质碳酸钠。纯碱置于空气中易吸收水分而潮解，并结块成团，而使配料的混合难于均匀，因此必须保存在干燥的仓库中。

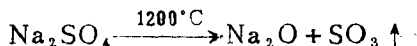
器皿玻璃使用的纯碱应有如下的化学成分(%)：

$\text{Na}_2\text{CO}_3$	不小于	98
$\text{NaCl}$	不大于	1
$\text{Na}_2\text{SO}_4$	不大于	0.1
灼减量(主要是水分)	不大于	4



故在使用前，要先测定水分。在玻璃中纯碱是主要原料之一，它的用量仅次于石英砂，在配合料中一般占 20% 左右。

(2) 硫酸钠 俗称芒硝 在生产器皿玻璃时，用硫酸钠 ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) 加入配合料中主要是作为澄清剂和加速剂，一般只占玻璃氧化物总量的 1% 左右。芒硝的分解温度较高，只有当温度升高到  $1200^\circ\text{C}$  以上时，才开始缓慢分解：



由于  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  比重较玻璃小，在玻璃液中的溶解度亦低，因而在配合料熔制时往往会形成液态，浮在玻璃液表面，俗称“硝水”，此现象在用硫酸盐作乳浊剂的玉色玻璃中尤其严重。为降低其分解温度，减少“硝水”，可在配合料中加入适当的还原剂。

天然芒硝我国蕴藏量极大，但杂质含量高，多用于有色瓶罐玻璃中，器皿玻璃很少使用。

### 【氧化钾】

氧化钾  $\text{K}_2\text{O}$  分子量 94.2% 比重 2.32

氧化钾在玻璃中的作用和氧化钠基本相同。但与引入同样数量的氧化钠相比，能使玻璃具有较大的粘度，因而需要较长的澄清时间。氧化钾能使玻璃更富有光泽，许多着色剂(如  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{NiO}$ 、 $\text{MnO}_2$  等)在钾玻璃中能比在钠玻璃中获得更美丽的色调，见表 1。

表 1

颜 色 玻璃组成	着 色 剂 用 量		
	0.2% $\text{NiO}$	0.5% $\text{MnO}_2$	1% $\text{CuO}$
$\text{K}_2\text{O}$ 、 $\text{PbO}$ 、 $5\text{SiO}_2$	紫蓝色	带紫蓝色	蓝绿色
$\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{CaO}$ 、 $5\text{SiO}_2$	紫红色	紫红色	天蓝色