

黄 土 玻 璃

刘 树 棠 編 著

上海科学技术出版社出版



內 容 提 要

本书說明利用黃土制造玻璃的有关技术問題。各地玻璃厂可依照本书所述,利用本地黃土,制造玻璃器皿,对節約化学原料起很大作用。本书談到各地黃土中有丰富的鈉、鉀、鎂、鋁、硅、鈣、鉄、鈦等都是制造玻璃的基本原料;又談到黃土玻璃的配方計算、熔融操作溫度以及玻璃器皿的吹制技术等,可供各地玻璃厂技术人員参考。

黃 土 玻 璃

刘 树 棠 編 著

上海科学技术出版社出版

(上海南京西路2004号)

上海市书刊出版业营业許可証出093号

上海市印刷五厂印刷 新华书店上海发行所总經售

开本787×1092 1/32 印張1 30/32 插頁1 字數42,000

1959年8月第1版 1959年8月第1次印刷

印數1—3,500

統一書号: 15119 · 1315

定 价: (七) 0.18 元

前 言

一九五八年我参加全民炼钢运动，发现青砖在 1300°C 时熔融成玻璃状态，于是想到用黄土为原料制造玻璃。经过多次大胆试验，终于制造成功。

当黄土制成了玻璃的消息在报纸上发表后，各地来信，数以百计，有些来自沈阳、兰州、四川等地，有些来自人民公社和学校，信上都要求说明黄土制造玻璃的有关技术问题。对这些信虽都作了答复，但因限于时间，答得十分简单，不能满足各方面的要求。目前各地普遍创办玻璃厂，对黄土制造玻璃技术资料的要求更为迫切，作者乃将黄土制造玻璃的经过，加以整理归纳，编成此小册子。由于时间匆促与自己对玻璃技术知识尚浅，内容上一定还有不恰当之处，希望读者阅后提出指正。

上海灯泡厂

刘树棠

1959, 3, 30。

目 录

第一章 緒言	1
1. 黄土制玻璃的发现	1
2. 試驗的經過	1
第二章 熔化前处理	6
1. 原料的准备	6
2. 配方的計算	13
3. 原料的拌和	23
第三章 熔炉的結構与操作方法	25
1. 耐火材料的选择	25
2. 坩堝熔炉的結構与操作方法	30
3. 池炉的結構与操作方法	40
第四章 黄土玻璃的熔化	45
1. 熔融阶段	45
2. 澄清阶段	46
3. 冷却阶段	48
4. 熔化时造成的玻璃缺陷及注意事項	49
第五章 黄土玻璃制品的生产方法	51
1. 人工吹制茶杯器皿	51
2. 人工拉制玻璃管	52
3. 机制平板玻璃	54
4. 机器拉制玻璃纖維	56
第六章 黄土玻璃制品的退火	59
1. 退火的意义	59
2. 退火的方法	59

第一章 緒言

一、黃土制玻璃的發現

當你聽到黃土能制玻璃，你一定會感到這是一件奇怪的事情。“泥土是不能制玻璃的”，這一種說法，多少年來在人們腦里一直留下很深刻的印象。一九五八年十月間，在全民煉鋼運動中，作者發現煉鋼爐內的青磚，在 1300°C 時被燒軟化，軟化的程度，在表面上已接近了玻璃的狀態。根據這個發現，當時引起了大膽的想法：青磚是地下黃土做成的，既然青磚在 1300°C 時能燒得軟化，那末，黃土一定也會燒得軟化的。經過反復的考慮，最後，決心做幾次試驗。

二、試驗的經過

第一次試驗，因為不知道黃土的成分，毫無根據的制定了一個配方。從地下挖了 30 斤黃土，烘乾後用 60 目的篩子篩過，加上純鹼 3 斤，硝酸鈉 1 斤，混合好後，加到坩堝爐內熔化，爐溫是 1400°C ，經過 8 小時的熔化，料子已熔融成了漿糊狀，看樣子已經成玻璃的狀態，但由於熔化的時間比較短，玻璃內含的氣體太多，又不透明，不能做玻璃製品。第一次試驗雖然沒有成功，但是通過這個試驗確定了信心，認為黃土是可以做成玻璃的。在分析了這次試驗的情況後，認為黃土雖然熔化已變成了玻璃，但是玻璃的粘度還很大（性硬）。如要做

成为有用的玻璃还需进一步研究。经过分析，认为料子粘度大的原因，可能是玻璃成分中纯碱太少，于是又作了第二次试验。

第二次试验，考虑到玻璃的粘度，又作了另一个配方：黄土 100 斤，纯碱 16 斤，硝酸钠 4 斤，亚砷酸 0.25 斤，料子拌好后，加到坩埚炉内熔化，炉温仍旧在 1400°C ；经过 14 个小时的熔化，取出料子看样，料子已变成透明的玻璃了。当我们用黄土制成玻璃后，大家高兴极了。当天我们用这些玻璃作了许多灯泡、花瓶、茶杯等制品。经过测定黄土玻璃的性能很好，不过玻璃带有茶色。而且在操作时，冷得较快。后来将黄土作了化学分析，知道黄土内含有氧化铁 (Fe_2O_3) 和氧化铝 (Al_2O_3) 的成分较多，因此，使玻璃冷得快和带有茶色。

黄土制玻璃，虽然颜色不易除掉，但对专做这种颜色的玻璃来说，却又成为优点。它代替了石英砂，节约了纯碱及着色剂，可大大降低成本。另外用黄土制玻璃，黄土的来源丰富，可以就地取材，用之不尽，节省运输费用，对玻璃工业遍地开花，创造了一个有利的条件。

为了进一步了解黄土的成分，曾将许多地方的黄土作了分析（见表 1）。

分析的结果，同一地区的黄土成分相差很大，只有上海地带的黄土各区大致相同，作出的玻璃颜色都接近茶色。

黄土里不但含有铁、铝较多，而且还有其它许多杂物。据南京大学化学系用光谱分析的结果，除了以上几种成分之外，还有铅 (Pb)，锰 (Mn)，钒 (V) 等元素。

为了进一步研究用黄土制成使用范围更广的玻璃，后来我们用各地区的黄土作了多次的试验，根据不同成分的黄土

表 1 各地黃土的化學成分

成 分	上 海	南 京	常 州	沈 陽	黑 山 河 黃 粘 土		戈 壁 砂		嘉裕关紅粘土			三 門 峽
					表面層	中層	黑色	紅色	I	II	III	
氧 化 硅 SiO_2	75.5	74.2	74.6	76.6	52.13	49.95	57.23	52.6	64.75	63.17	63.22	64.08
氧 化 鋁 Al_2O_3	12.8	12.9	12.1	10.0	14.12	17.52	9.67	11.7	18.48	26.85	15.94	12.08
氧 化 鈉 Na_2O	2.55	2.81	2.4	3.48	—	—	—	—	—	—	—	1.69
氧 化 鉀 K_2O	2.25	3.8	2.48	1.8	—	—	—	—	—	—	—	2.23
氧 化 鈣 CaO	2.8	1.75	2.8	3.0	8.2	7.78	9.3	10.15	0.8	0.08	3.27	5.54
氧 化 鎂 MgO	1.8	1.5	2.11	2.6	3.32	3.58	4.77	4.49	1.52	0.12	0.93	2.05
氧 化 鐵 Fe_2O_3	2.3	2.24	3.21	1.55	4.95	5.75	4.4	4.8	4.05	5.04	5.12	4.48
氧 化 鈦 TiO_2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.58
三氧化硫 SO_3	—	—	—	—	0.43	0.34	—	—	—	—	—	—
灼 燒 損 失	—	1.3	1.44	—	8.68	9.38	—	—	6.13	5.11	7.88	—
合 計	100	100	101.14	99.03	91.88	94.2	85.37	83.74	95.73	100.37	96.36	92.78

配方作了适当的修改(見表2),料子均在坩堝炉內熔化,炉溫 1400°C (坩堝內溫度),熔化時間都在10~11个小时之間。試驗的結果,各地區的黃土,作出的玻璃也都有些不同。用常州的黃土作出的玻璃,顏色呈青綠色。南京的黃土作出的玻璃呈草綠色,比上海和常州的顏色好看。沈陽、哈爾濱的黃土作出的玻璃一般都接近茶色。根據這些試驗,用黃土制玻璃因含杂质較多,脫色很困難,如用化學方法處理可以去掉鐵質,但費用太大,很不合算。用黃土制玻璃雖然有顏色,它對製造各種瓶子、器皿、玻璃纖維是沒有關係的。如我們用上海地區的黃土制成的玻璃杯、花瓶及玻璃纖維等,很受人歡迎。有人認為這種茶色很好看,如專作這種顏色,還得放很多材料。用黃土制出的玻璃在物理性能方面很好,化學穩定性和機械強度均比普通玻璃為高。

表 2 黃土玻璃的配方

原料名稱	各地區的黃土玻璃配方				
	上海黃土	南京黃土	常州黃土	哈爾濱黃土	沈陽黃土
黃土	100 斤	100 斤	100 斤	100 斤	100 斤
純碱	16 斤	22 斤	20 斤	22 斤	22 斤
白云石	10 斤	18 斤	10 斤	15 斤	15 斤
硝酸鈉	4 斤	4 斤	4 斤	3 斤	3 斤
白礬	0.5斤	0.3斤	0.4斤		0.3斤

根據上面幾種配方,以上海地區的黃土製造茶色的玻璃最好,它適合製造啤酒瓶,茶色玻璃杯,拉制玻璃纖維也很適合。南京、沈陽、哈爾濱等地的黃土,完全適合製造各種瓶子、器皿、熱水瓶及玻璃纖維等。常州的黃土因含有机物比較多,

作出的玻璃顏色太深，只适合作一般墨水瓶和玻璃器皿。

黃土的顆粒非常細，它比石英砂要細得多，石英砂顆粒1~0.1毫米左右，一般在0.5~0.1毫米；而黃土顆粒大部分在0.05毫米以下。我們用黃土制玻璃，由于顆粒太細，在拌料時應特別注意。

用黃土制玻璃，最好是選擇離地面較深的黃土，或者是選比較干淨的黃土。接近地面的黃土，有許多亂草和碎木片等雜物混在里面，很不干淨，會影響玻璃的顏色。所以，選擇黃土最好是到荒野地方或接近沙灘、河流等地區，這些地方的黃土比較純，用作玻璃原料一定較好。

從地下挖出的黃土應在太陽光下晒干，因為黃土在地下，一般都是潮濕的。如果不晒干，有些結塊雜物不易挑剔出來，使料子拌不均勻。黃土烘干後，應用60目的篩子篩過，然後就可以配料了。

第二章 熔化前处理

一、原料的准备

玻璃的种类很多,它们的化学物理性能也不同,对性能的要求主要是根据产品不同的用途来确定的。如做一般的瓶子并不要求什么透光度、电气性能、颜色等等,只是在做好后,经过很好的退火,不使制品炸裂就可以了;但做茶杯、热水瓶的玻璃,就必须要有较好的抗热性能。窗玻璃虽不要求和茶杯、热水瓶那样的耐热性能,但对透光度和机械性能方面却要求比一般玻璃为更好些。在医学上用的玻璃,象打针用的注射器、盛药水的安瓿等,就必须要有很好的化学稳定性,和药水不起化学作用。这种玻璃,碱的成分较少,大家都叫它为“中性玻璃”。在电气方面用的,如电灯泡(特别是大功率的灯泡)的玻璃,就要考虑它的电气性能。特别是电子管和X光管等玻璃,对电气性能的要求就更高些,因为它们要和各种金属焊接在一起,还需要有稳定的膨胀系数。光学玻璃要有非常好的透明度。耐热玻璃要能耐受温度的激变。

过去我国的玻璃工业是非常不发达的,这些要求很高的玻璃,象电子管玻璃、耐热玻璃、光学玻璃等,根本就不能生产。解放后在党的领导和重视下,我国的玻璃工业有了很大的发展,不但能做各种高级玻璃,而且已进行了大规模的生产。

黄土玻璃由于原料条件的限制,制造高级玻璃是比较困

难,做窗玻璃也不太好;但制造一般的玻璃器皿,如茶杯、酒瓶、盆子、花瓶、香烟缸和拉玻璃纖維等,是完全可以的。目前全国各地,如上海、南京、沈阳、天津、哈尔滨等地許多玻璃厂,都已投入了正常的生产。今后經過大家努力,黃土很可能制造出很好的高級玻璃来。所以黃土玻璃有很大的发展前途。

玻璃的原料种类很多,过去对于原料的使用,主要是根据玻璃制品的性能要求,在每一种成分上使用一种化学原料,成本較貴的。用黃土作原料,因为它本身含有玻璃的許多成分,所以制造一般瓶子器皿等玻璃,就不需要很多原料,只需加入一部分純碱(降低玻璃粘度)和硝酸鈉(起氧化沸騰澄清作用)就可以了。但实际上由于玻璃的产品种类繁多,在物理的性能上也各不相同,我們为使讀者了解各种原料在玻璃內所起的作用,在这一节里將简单地談談玻璃常用的一些原料。

根据物理化学的作用,玻璃原料应分为主要原料和輔助原料两大类。主要原料在熔化时直接形成玻璃,輔助原料是帮助玻璃澄清、着色、脱色、氧化和还原作用。

(一)主要原料:

(1)石英砂

石英砂(SiO_2)是玻璃的主要原料,它在配料中占的成分最多。現在用黃土代替石英砂,主要的是引入其中的氧化硅(SiO_2),成为玻璃的主要成分,但是在黃土里除了氧化硅以外,它还含有氧化鈉(Na_2O),氧化鈣(CaO),氧化鋁(Al_2O_3)等杂质,这些杂质对制造普通玻璃无害。黃土中的氧化鋁(Al_2O_3),不但可提高玻璃的化学稳定性,同时还可增强玻璃的机械强度,使玻璃不易打碎,因此在一般高級玻璃中都不能缺少氧化鋁。只是在黃土內含氧化鋁較多,使玻璃的粘度提高,給玻璃

制品增加了操作上的困难。黄土中又有氧化铁(Fe_2O_3),在玻璃中是属于有害的杂质,它能减低玻璃的透光率,并使玻璃产生淡黄色、黄绿色,甚至成深褐色。但如做啤酒瓶或器皿等,则又必须加入氧化铁,使成褐色。

(2) 硼酸(H_3BO_3)

制造高级玻璃和特种玻璃常用硼酸,它在玻璃中引入氧化硼(B_2O_3),能使玻璃膨胀系数降低,在急热急冷变化中不易爆裂,并能提高化学稳定性。氧化硼还能帮助熔化。如光学玻璃,耐热玻璃中都要用它,但价格比较贵,做一般玻璃均节约少用,或不用它。

(3) 硼砂($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)

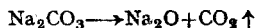
硼砂也在玻璃中引入氧化硼(B_2O_3),同时也引入部分的氧化钠(Na_2O),在硬质玻璃中往往和硼酸并用,但价格较硼酸还高2~3倍,故有的增加硼酸和纯碱,而少用硼砂,这样是比较经济一些。在一般玻璃中,也有增加少量的硼砂,以帮助玻璃熔化的。

(4) 纯碱(Na_2CO_3)

纯碱的化学名称叫碳酸钠,是在玻璃中引入氧化钠(Na_2O)的主要原料,它能帮助玻璃降低熔化温度,并使操作方便,对玻璃制品冷加工如研磨雕刻等也比较容易。但如加得太多,会增高玻璃的膨胀系数,热胀冷缩得很厉害,对化学稳定性也不好,容易受天气的侵蚀,在潮湿的空气中时间长了些,玻璃表面会发生霉点,表面会变得粗糙,失去光泽。

纯碱是白色的粉末,容易吸收水分,结成硬块,吸水量最高能达到10%以上,因此,纯碱必须放在干燥通风的地方保管。在熔制玻璃时,纯碱分解为氧化钠(Na_2O)和碳酸气

(CO₂)。氧化鈉留在玻璃內，碳酸氣跑掉，反應式如下：



(5) 芒硝(Na₂SO₄)

芒硝也在玻璃中引入氧化鈉(Na₂O)，但它和其它硫酸鹽一樣，不易分解。故使用時必須加入相當於芒硝重量約5~6%左右的炭粉，幫助分解。如用池爐熔化玻璃，可以摻用芒硝，代替純鹼，降低成本；據某些工廠使用的經驗，效果一般很好。但如用坩堝爐熔化玻璃，使用芒硝的效果不好，因為不能避免“浮硝”的出現。芒硝雖然比純鹼價格便宜，但一般工廠不願採用。

(6) 碳酸鉀(K₂CO₃)

碳酸鉀是和純鹼一樣幫助玻璃熔化的，但其助熔作用較純鹼要差些。碳酸鉀使玻璃增加光澤和透明度。故光學玻璃和高級器皿玻璃中都需加入碳酸鉀。鉀玻璃的電氣性能比鈉玻璃好，故在電真空玻璃中，含鉀的成分需要多些。但碳酸鉀的價格比純鹼要高好幾倍，所以普通玻璃中也不用它。碳酸鉀的化學反應式如下：



(7) 碳酸鈣(CaCO₃)

碳酸鈣，又名石灰石，如白堊、大理石粉都是碳酸鈣。在高溫時碳酸鈣分解成氧化鈣(CaO)和碳酸氣(CO₂)。



碳酸鈣能幫助玻璃熔化，並能提高化學穩定性，但如用得太多，會使玻璃性變短（冷的太快），在高溫時很稀，象水一樣；在溫度稍低時，硬得很快，給操作上造成很大困難。

(8) 白云石粉(CaCO₃, MgCO₃)

白云石是碳酸鈣和碳酸鎂的化合物，在高溫中分解成氧化鈣(CaO)氧化鎂(MgO)和碳酸氣。



氧化鎂，除能提高玻璃化學穩定性外，還能增加玻璃機械強度和熱穩定性，故很多玻璃廠喜歡用它。

(9) 鉀長石粉($\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$)

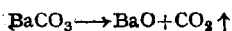
長石的種類很多，具有較大工業價值的有鉀長石($\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$)、鈉長石($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$)、鈣長石($2\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$)三種，在玻璃廠中用得最多的是鉀長石粉。它在玻璃中主要是引入氧化鉀(K_2O)、氧化鋁(Al_2O_3)的成分。用了長石粉還可以減少碳酸鉀或純鹼的用量。在黃土玻璃中，因黃土本身含鋁很多，不需要加入長石粉。

(10) 紅丹(Pb_3O_4)

紅丹在玻璃中引入氧化鉛(PbO)。氧化鉛能使玻璃變得明亮，透明度極好，并使玻璃更容易熔化。鉛玻璃也容易加工(如雕刻、拋光等)。紅丹一般用來製造水晶玻璃、光學玻璃與高級玻璃器皿、電真空管等。在電燈泡玻璃中可使玻璃性能韌軟，便利操作，同時還有良好的電氣性能。

(11) 碳酸鋇(BaCO_3)

碳酸鋇的作用和紅丹差不多，能增加玻璃的重量與折光率，一般工廠因碳酸鋇容易損蝕坩堝，用者不多。碳酸鋇在高溫時分解成氧化鋇和二氧化碳。



(二) 輔助原料：

(1) 白砒(As_2S_3)

白砒又名亞砷酸，它是用來作為澄清劑使用的。在高溫

时它会迅速升华变为气体，成为较大的气泡，经过玻璃层而上升。当气泡上升时搅动了玻璃液，并将玻璃液内的小气泡集成较大气泡，使它们很容易逸出玻璃外面，使澄清时间缩短。

白砷性极毒，0.06 克即能致人死命，故使用时和保管时均需特别注意。

(2) 金属锑(Sb)

和白砷一样作为玻璃的澄清剂用。一般玻璃厂用金属锑的较多。在玻璃发现条纹时，加入少量金属锑有很好的效果。不过在低温时作用不大，在高温时要能很快的变成大气泡逸出玻璃外面，对澄清消除花纹有很好的作用。在使用前须打碎磨成粉状加入配料中。又有硫化锑(Sb_2S_3)，作用和金属锑效果大致相同。

(3) 硝酸钠($NaNO_3$)

硝酸钠在高温时分解成为氧化钠、氧气和氮气。



氧化钠成为玻璃的组成部分。大量的氧气、氮气集成气体逸出玻璃外面。作用和白砷一样，搅动玻璃液，带出小气泡，帮助玻璃澄清和均化，同时它又是一种强烈熔融剂和氧化剂。

硝酸钾和硝酸钠的作用是一样的，但因发出的气体稍少，故澄清作用要小些。作澄清剂一般用硝酸钠的比较多，硝酸钾用的很少。

(4) 萤石粉(CaF_2)

萤石粉和冰晶石(Na_3AlF_6)粉一样，是一种强烈熔融剂，能使玻璃粘度减少，小气泡容易逸出，虽只加入很少量，生产

效率也可提高很多。在炉温低的情况下使用,效果非常显著。但它们对坩埚和池炉的侵蚀特别厉害,用量太多,则易使玻璃产生条纹的缺点。

螢石粉和冰晶石粉以及长石粉等,可使玻璃生成乳浊色。制乳白的玻璃,不能缺少此种原料。

以上主要原料与辅助原料在熔化前皆須经过一系列的准备工作。矿物原料如黄砂、白云石、石灰石、长石等,都須经过粉碎、研磨、筛析等加工手續,但一般规模較小的玻璃厂,都是从石粉厂購買已經加过工的粉状原料,直接应用的,这样可以减少很多的加工設備和厂房面积,工艺过程也大大地簡化了。市上采購的原料顆粒都是很均匀的。如发现粗細不均匀,必須將粗的粒子篩去,以免影响熔化時間和玻璃的质量。

石英砂,一般以能通过 60 目(每吋孔数)的篩子比較适合。太粗必須提高熔融溫度和延长熔化時間,这对熔炉寿命和生产效率上是很不利的;太細如变成了石英粉則容易引起粉尘的飞揚,影响工人健康。如在湿处作业时,則較难拌勻。池炉用的砂顆粒可以稍大些,但仍以篩目超过 40 目以外者为宜。現代化的大型池炉則不在此限。

黄土的挖取地点,应选洁淨和杂质較少的地方,耕田內的黄土,有机物质太多,不宜采用。如必須采用,則須刨掉表面上的泥土,取地下未經翻耕过的使用。黄土挖来后,要經過干燥,在炉子旁烘干,或利用日光晒干均可;在特制的干燥炉上烘干更好,但費用較大,小規模的生产是不合算的。干燥后用石輓筒压碎或用木錘等打碎研細,然后用 60 目篩子篩过,以清除粗粒子和小石头等杂物。

白云石、石灰石、长石等,如購自石粉厂已經过加工成粉

狀的可直接應用。如採用礦石，則需經過粉碎、研磨、篩析等手續才能使用。

純鹼，碳酸鉀，硼砂等的塊狀物，須先研碎過篩後使用。純鹼用量較多，含水量需經過測定設備，可用稱重法解決。手續簡便誤差也很小，方法如下：

例如純鹼一包，稱重後知其總重量為 170 公斤，根據袋上注明淨重為 160 公斤，皮重 2 公斤，則知含水量為百分之五

$$\frac{170 - (160 + 2)}{160} = 0.05 = 5\%$$

一般原料如用量不多或含量不多時，在製造無特殊要求的普通玻璃時可以不予考慮。

二、配方的計算

玻璃的化學性能和物理性能，基本上由玻璃的成分決定。玻璃的成分又決定於玻璃的配方。配方設計的好壞和玻璃的熔化和澄清也有直接的影響。所以決定配方是一件很重要的事情。關於配方設計方法舉例如下：

為了簡化手續，便於掌握，故採取預算方法計算。一般從原料中的氧化物百分率，計算出玻璃的部分。

表 3 玻璃原料的氧化物百分率

原料名稱	化學式	氧化物	氧化物百分率
白 石 英	SiO_2	SiO_2	100 %
硼 酸	H_3BO_3	B_2O_3	56.4%
硼 砂	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$	B_2O_3	69.3%
		Na_2O	30.7%
含水硼砂	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	B_2O_3	35.6%
		Na_2O	16.2%
純 鹼	Na_2CO_3	Na_2O	56 %
芒 硝	Na_2SO_4	Na_2O	48.7%