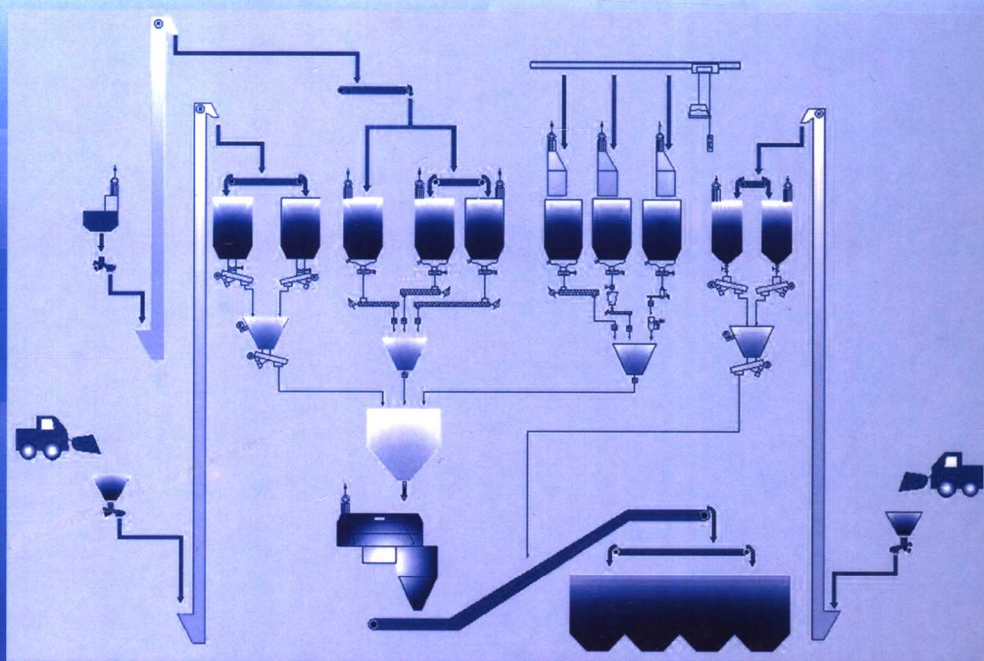


# 浮法玻璃原料

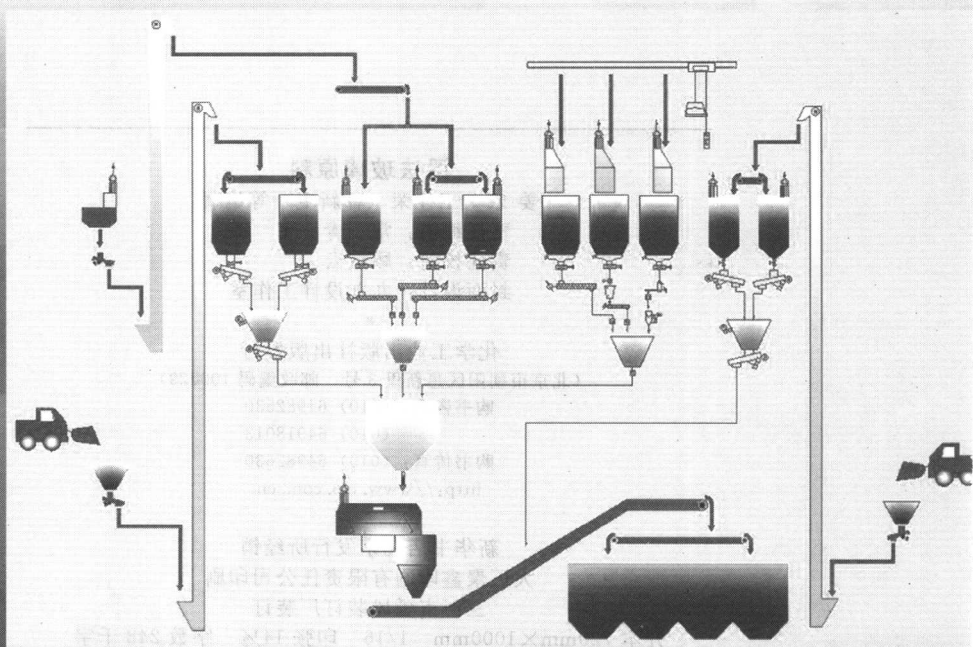
姜 宏 王桂荣 韩新生 等编著



化学工业出版社

# 浮法玻璃原料

姜宏 王桂荣 韩新生 等编著



化学工业出版社

·北京·

**图书在版编目(CIP)数据**

浮法玻璃原料/姜宏等编著. —北京: 化学  
工业出版社, 2006. 6

ISBN 7-5025-8918-X

I. 浮… II. 姜… III. 浮法玻璃-原料  
IV. TQ171.72

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2006) 第 064750 号

---

**浮法玻璃原料**

姜宏 王桂荣 韩新生 等编著

责任编辑: 常青 窦臻

责任校对: 顾淑云

封面设计: 九九设计工作室

\*

化学工业出版社出版发行

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

购书咨询: (010) 64982530

(010) 64918013

购书传真: (010) 64982630

<http://www.cip.com.cn>

\*

新华书店北京发行所经销

大厂聚鑫印刷有限责任公司印刷

三河市延风装订厂装订

开本 720mm×1000mm 1/16 印张 14½ 字数 248 千字

2006 年 7 月第 1 版 2006 年 7 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-8918-X

定 价: 35.00 元

---

**版权所有 违者必究**

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

# 前 言

自浮法玻璃工艺发明以来，已有近五十年的历史，至今浮法玻璃技术已取得了较大的发展，技术装备及自动化程度越来越高。随着产品质量、品种等的不断发展及更新，对玻璃原料及配合料质量的要求越来越高，特别是对原料的生产工艺控制提出了更高的要求，原料的重要性不言而喻。然而，在国内还没有一本系统介绍浮法玻璃原料的图书，为了弥补这一缺憾，作者编写了这本书。

在本书的编写过程中，作者参考了大量的有关浮法玻璃原料研究及配料工艺控制的最新成果及发展状况方面的资料，并结合多年的实际生产经验，以浮法玻璃原料工艺流程为主线，较系统地介绍了从原料原矿开采、加工、粉碎、储存、配料、上料等工序，直到将配合料输送到窑头料仓的全过程。同时，介绍与之相关的原料质量控制、配合料质量控制、除尘、碎玻璃使用、配料控制系统、原料配合料引起的缺陷及解决措施等内容，并着重介绍了一些新工艺、新技术、新观点。本书以满足浮法玻璃生产技术人员、教学人员及研究人员之所需为出发点，力求使本书具有较强的参考性、实用性，同时尽可能做到文字通俗易懂，叙述条理清晰，使读者对原料工艺控制技术有较深的理解，以便为生产优质浮法玻璃提供更好的帮助。

本书作者从事浮法玻璃生产、研发工作已有二十余年，在此过程中积累了丰富的理论和工程实践知识，特别对优质浮法玻璃、超厚超薄浮法玻璃的生产有切身体会和深刻理解，并对国内外现状及发展状况有较全面的了解。作者2005年与同仁出版了《浮法玻璃生产技术与装备》一书，对浮法玻璃生产技术作了总体介绍，受到了广大同行的认可。受该书鼓舞，作者又根据自己多年在浮法玻璃原料方面积累的生产管理、工程设计、科研总结、国外考察等方面的知识和经验，有针对性地进行了系统总结，编著成《浮法玻璃原料》一书。在本书的编写过程中得到了张战营教授、赵修建教授、高茗苓教授、龚方田教授等业内专家的指导和帮助，在此谨向他们表示衷心的感谢！

本书主要由姜宏、王桂荣、韩新生编著完成，参加编写的人员还有李红霞、鲁鹏、有学军、岑治宝、薛之光、乐炳年、高向伟、赵会峰、郅晓、赵晓敏、隋修业、谢军、陈静、张宇干等。

由于浮法玻璃生产技术不断发展，加之作者学识水平有限，书中不妥之处在所难免，敬请同行专家批评、指正。

**编著者**  
**2006年5月**

# 目 录

<b>第 1 章 原料与玻璃成分</b> .....	1
1.1 概述 .....	1
1.2 浮法玻璃的组成 .....	1
1.2.1 氧化物的作用 .....	3
1.2.2 普通浮法玻璃组成 .....	5
1.2.3 特种浮法玻璃组成 .....	8
1.3 主要原料 .....	11
1.3.1 硅质原料 .....	11
1.3.2 白云石 .....	12
1.3.3 石灰石 .....	13
1.3.4 长石 .....	13
1.3.5 纯碱 .....	14
1.3.6 芒硝 .....	14
1.4 辅助原料 .....	15
1.4.1 澄清剂 .....	15
1.4.2 着色剂 .....	16
1.4.3 脱色剂 .....	16
1.4.4 还原剂 .....	18
1.5 碎玻璃 .....	18
1.6 国内外玻璃原料使用状况 .....	19
<b>第 2 章 原料的选点定点及加工</b> .....	23
2.1 原料选点定点 .....	23
2.1.1 国内原料矿藏及品位 .....	23
2.1.2 原料选点的原则及方法 .....	32
2.2 原料的加工 .....	35
2.2.1 原料加工方式 .....	36
2.2.2 原料破碎 .....	39
2.2.3 原料筛分及分级 .....	41
2.2.4 原料精选 .....	43
2.3 原料加工设备 .....	44
2.3.1 破碎设备 .....	44

2.3.2	粉磨设备 .....	50
2.3.3	粒度分级设备 .....	59
2.3.4	原料破碎、筛分分级应注意的问题 .....	67
2.4	矿山均化 .....	68
<b>第3章</b>	<b>配合料制备 .....</b>	<b>70</b>
3.1	配料系统总体布置 .....	70
3.1.1	原料系统概述 .....	70
3.1.2	原料车间组成 .....	71
3.2	原料的储存 .....	76
3.3	原料的均化 .....	77
3.3.1	概述 .....	77
3.3.2	均化库结构 .....	78
3.3.3	均化设备 .....	79
3.4	上料系统 .....	80
3.4.1	上料方式 .....	80
3.4.2	上料设备 .....	83
3.4.3	料仓及附件 .....	91
3.5	称量 .....	97
3.5.1	称量方式 .....	98
3.5.2	称量流程 .....	100
3.5.3	称量精度 .....	101
3.5.4	水分测定与补偿 .....	102
3.5.5	称量设备 .....	104
3.5.6	电子秤的校验 .....	106
3.6	混合 .....	107
3.6.1	概述 .....	107
3.6.2	混合设备 .....	107
3.6.3	配合料加水 .....	111
3.6.4	配合料混合均匀性 .....	111
3.7	配合料输送 .....	113
3.8	碎玻璃 .....	115
3.8.1	碎玻璃的破碎 .....	116
3.8.2	碎玻璃的存储 .....	117
3.8.3	碎玻璃收集与净化 .....	119
3.8.4	碎玻璃输送 .....	121

3.8.5	碎玻璃称量	122
<b>第4章</b>	<b>除尘</b>	124
4.1	概述	124
4.2	原料车间除尘点	124
4.2.1	上料区域	124
4.2.2	称量区域	126
4.2.3	混合区域	126
4.2.4	配合料输送区域	127
4.3	除尘设备的类型	127
4.3.1	旋风收尘器	127
4.3.2	脉冲袋式除尘器	128
4.3.3	电除尘器	129
4.3.4	新型单体除尘设备	129
<b>第5章</b>	<b>配料控制系统及网络通讯</b>	131
5.1	配料控制系统概述	131
5.2	原料制备控制系统功能	132
5.2.1	上料控制系统	132
5.2.2	称量控制系统	132
5.2.3	混合控制系统	133
5.2.4	碎玻璃控制系统	134
5.2.5	输送控制系统	135
5.3	采用传统 PLC 控制技术的原料制备系统	135
5.3.1	某配料生产线简介	135
5.3.2	配料控制系统简介	137
5.4	现场总线技术在玻璃配料控制系统中的应用	138
5.4.1	现场总线技术简述	138
5.4.2	PROFIBUS 现场总线技术在玻璃配料控制系统中的应用	141
5.4.3	应用现场总线技术的配料系统的特点	147
5.5	原料制备控制技术展望	148
<b>第6章</b>	<b>配料计算</b>	150
6.1	概述	150
6.2	配合料的手工计算方法	152
6.3	配合料的计算机辅助计算方法	157
6.4	线性规划优化配合料计算	161
6.5	特种玻璃配料计算	165



<b>第 7 章 原料及配合料的质量控制</b> .....	168
7.1 概述 .....	168
7.2 原料的质量控制 .....	168
7.2.1 外观质量 .....	169
7.2.2 粒度控制 .....	169
7.2.3 水分控制 .....	175
7.2.4 成分控制 .....	175
7.2.5 难熔重矿物及污染物控制 .....	177
7.2.6 原料进厂前的预控制 .....	178
7.2.7 原料的商检 .....	178
7.2.8 原料生产过程中的控制 .....	179
7.3 配合料质量控制 .....	180
7.3.1 均匀性控制 .....	180
7.3.2 料温控制 .....	185
7.3.3 水分控制 .....	186
7.4 碎玻璃管理及使用 .....	189
7.4.1 碎玻璃管理 .....	189
7.4.2 碎玻璃的使用 .....	190
7.5 原料的控制网点 .....	190
7.6 原料与配合料氧化还原势控制 .....	191
7.6.1 概述 .....	191
7.6.2 原料的 COD 值 .....	192
7.6.3 配合料 REDOX 值 .....	194
7.6.4 氧化还原势的控制 .....	195
7.7 原板玻璃 $\text{Fe}^{2+}$ 及 $\text{Fe}^{3+}$ 的测定及控制 .....	196
7.7.1 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 的快速测定 .....	197
7.7.2 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 的控制技术 .....	197
<b>第 8 章 浮法玻璃常见原料缺陷及事故处理</b> .....	200
8.1 原料大颗粒引起的缺陷 .....	200
8.2 原料细粉过多引起的缺陷 .....	202
8.3 配合料工艺参数不合理及其引起的缺陷 .....	203
8.4 原料引入杂质形成的缺陷 .....	205
8.5 配合料混合不均引起的缺陷 .....	207
8.6 配合料氧化还原性变化引起的缺陷 .....	207
8.7 从含碱量变化规律推断配料中潜在的问题 .....	209

8.8 常见事故及处理 .....	212
8.8.1 原料质量事故 .....	212
8.8.2 常见配合料工艺事故 .....	213
8.9 设备故障事故 .....	215
8.9.1 上料系统事故 .....	215
8.9.2 混合机故障 .....	215
8.9.3 控制系统故障 .....	216
8.9.4 其他事故处理方法 .....	216
<b>参考文献</b> .....	<b>217</b>

# 第 1 章 原料与玻璃成分

## 1.1 概述

玻璃是由酸性氧化物（二氧化硅、三氧化二硼、氧化磷等）、碱性氧化物、碱土金属氧化物（或盐类）、中性氧化物（三氧化二铝、氧化钛、氧化锌）组合而成。

自然界中含有玻璃构成元素的物质很多。用于制备玻璃配合料的各种物质，统称为玻璃原料。为了在生产中得到合理的技术经济指标，通常玻璃原料很少使用纯粹的氧化物，而多使用天然矿物原料。生产浮法玻璃的原料根据它们的用量和作用不同，可分为主要原料和辅助原料两大类。对于浮法玻璃来说，主要原料引入  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$ （或  $\text{K}_2\text{O}$ ）等氧化物，决定着玻璃的物理性质和化学性质。引入  $\text{SiO}_2$  的原料一般为砂岩和硅砂，引入  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的原料一般采用长石，一般采用白云石、石灰石和菱镁石引入  $\text{CaO}$  和  $\text{MgO}$ ，由纯碱引入  $\text{Na}_2\text{O}$ 。辅助原料是使玻璃获得某些必要的特性和加速熔制过程的原料，用量虽少，但作用却很重要。根据作用的不同，辅助原料分为澄清剂、助熔剂、氧化剂与还原剂、着色剂与脱色剂等。

本章主要介绍普通浮法玻璃成分设计和部分特种浮法玻璃的组成、构成玻璃各主要氧化物的作用、浮法玻璃所使用的原料等。

## 1.2 浮法玻璃的组成

根据玻璃结构学说，玻璃组成体系有石英玻璃体系、钠钙硅玻璃体系、硼硅酸盐玻璃体系、磷酸盐玻璃体系、铝硅酸盐玻璃体系、铝硼酸盐玻璃体系等。普通浮法玻璃属于钠钙硅体系，是传统玻璃成分。新型浮法玻璃为满足产品特殊性能的要求（如防火性能、光电信息性能等），已逐步开始向铝硅酸盐体系和硼硅酸盐体系过渡。

玻璃的组成是指其化学成分组成，反映了构成玻璃的各种氧化物的含量，通常用质量分数表示。玻璃的化学组成是计算玻璃配合料的主要依据。玻璃的化学组成决定着玻璃的物理和化学性能，改变玻璃的组成即可以改变玻璃的结构状态，从而使玻璃在性质上发生变化。在实际生产中，往往通过改变玻璃的组成来调整玻璃性能和生产工艺参数。

玻璃化学成分的设计是一项十分重要而又复杂的工作，它将直接影响到产品

的产量和质量以及各项经济指标。由于玻璃成分中各种氧化物既有有利的一面，又有不利的一面，因此要选择一种各方面的性能和要求都很理想的配方是非常困难的。初始设计时，先抓住主要方面，使产品的要求和主要性能得到基本满足，之后通过性能测试对玻璃成分作进一步调整，使所设计的玻璃成分逐步达到最终产品性能及生产工艺的要求。

玻璃科学为玻璃化学成分设计提供了重要的理论基础，玻璃形成和结构理论、相平衡以及化学组成与产品性能、结构之间的关系等为成分设计提供了理论依据；产品性能测试、实验室小试以及生产中试为玻璃组成设计提供了保证。化学成分设计的原则和步骤基本如下。

玻璃成分设计的总原则：满足玻璃产品性能要求（如热稳定性、化学稳定性、机械性能、光学性能等）；满足玻璃生产工艺的要求（如熔制温度、成型性能、退火温度等）。

设计的具体过程如下。

首先，根据玻璃制品要求的物理-化学性能和生产工艺性能，选择适宜的玻璃组成体系。决定玻璃产品主要性能的氧化物，一般为 3~4 种，往往占玻璃总组成的 90% 左右。主成分确定后为进一步完善玻璃性能，需要适当加入一些对主要性能影响不大而又能赋予玻璃更为理想性能的氧化物，如为了提高玻璃的热稳定性和化学稳定性，一般引入适量的  $B_2O_3$  和  $Al_2O_3$ ，其作用主要是在一定条件下存在  $[BO_3]=[BO_4]$  和  $[AlO_4]=[AlO_6]$  的转变；在考虑化学稳定性时，也可以适当运用“双碱效应”；当考虑表面张力影响时，可以用适量  $K_2O$  代替  $Na_2O$ 。

其次，为了使玻璃具有较小的析晶倾向，或使玻璃熔制温度降低，成分设计时应当趋向于多组分。相图和玻璃形成区域图可以作为玻璃成分设计的参考依据。根据相图确定玻璃成分时，选取的成分要尽可能接近相图中的共熔点或相界线，在此区域不仅熔化温度低，而且析晶时可形成两种或两种以上不同组成的晶

体，引起相互干扰，从而大大降低了成核概率和晶核生长速度。相反，在应用玻璃形成区域图时，应当选择离开析晶区与玻璃形成区分界线较远的组成点，使成分具有较低的析晶倾向。图 1-1 中阴影部分为 A-B-C 玻璃形成区域示意图。

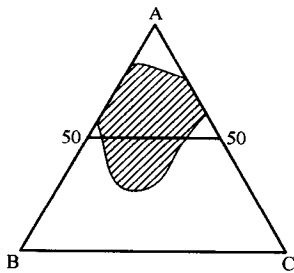


图 1-1 A-B-C 玻璃生成区

最后，为了使设计的成分能够付诸工艺实践，在工艺上能够进行熔制、成型等工序，需要加入一定量的促进熔制、调整料性等为目的的氧化物。它们的用量尽管不多，但从工艺上考虑是不可缺少

的。此外，成分设计还必须选用适当的澄清剂，其选用与玻璃的系统、品种、熔制工艺条件等有关。在制造颜色玻璃时，还必须考虑基础玻璃成分对着色剂的影响。

上述三点是相互联系的。尽管目前可以借助计算机进行玻璃成分设计，但是一种具有实用意义、符合预期物理-化学性能和工艺性能的玻璃成分，仍需要通过多次实践和性能测定，对成分进行多次校正。玻璃成分设计实际上分两种情况：一是当人们企图在玻璃的物理-化学性能上有所突破时，如为了研制一些新型玻璃，往往要求设计新的玻璃成分；二是在不少工业实践中，一般并不摒弃原有的基础玻璃，为了改善玻璃产品的某些性质，仅仅只对成分作局部调整。浮法玻璃成分就是在普通平板玻璃成分基础上根据浮法成型特点设计出来的。

在确定了玻璃成分之后，通过选择合适的原料、确定配合料的组成、熔化后生产出符合配方要求的玻璃。选择适用的原料，也就是采用那种原料引入玻璃成分中的氧化物。原料选择是否合理将直接影响到原料的供应、玻璃的熔制工艺、玻璃产品的质量以及玻璃的成本等。设计玻璃成分时，有必要对构成玻璃组成的氧化物作用有充分的了解。

### 1.2.1 氧化物的作用

浮法玻璃化学组成的选择，是按玻璃制品的用途和成型方法来决定的。浮法玻璃和普通平板玻璃一样，都是钠钙硅玻璃体系，只是因其成型工艺特点而得名，其化学成分与普通平板玻璃相似，主要氧化物仍然是二氧化硅、氧化钠和氧化钙、氧化铝、氧化镁和微量的氧化钾等，生产特种浮法玻璃时需加入其他氧化物。这些氧化物在玻璃熔制和成型过程中的作用及对玻璃性能的影响如下。

(1) 二氧化硅 二氧化硅分子式为  $\text{SiO}_2$ ，分子量 60.08，密度  $2.4 \sim 2.5 \text{g/cm}^3$ ，熔点  $1710^\circ\text{C}$ ，是制造平板玻璃最主要的成分，约占浮法玻璃成分的 70% 左右，是最佳的玻璃形成剂。 $\text{SiO}_2$  以硅氧四面体  $[\text{SiO}_4]$  的结构单元形成不规则的连续网络，成为玻璃的“骨架”。它能赋予玻璃一系列优良性能，能增加玻璃液的黏度，降低玻璃的结晶倾向，提高玻璃的化学稳定性和热稳定性、玻璃的机械强度、透明度等。玻璃的密度和热膨胀系数随  $\text{SiO}_2$  含量增加而降低。 $\text{SiO}_2$  的缺点是熔点高、黏度大，因而熔化、澄清和均化困难，热量消耗多。

(2) 氧化铝 氧化铝分子式为  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ，分子量 101.96，密度  $3.99 \text{g/cm}^3$ ，熔点  $2050^\circ\text{C}$ ，约占传统浮法玻璃成分的 1%。 $\text{Al}_2\text{O}_3$  有两种配位体，即四面体  $[\text{AlO}_4]$  和八面体  $[\text{AlO}_6]$ 。少量的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  在玻璃中为四面体结构，起到修补网络的作用。 $\text{Al}_2\text{O}_3$  能降低玻璃的析晶倾向和结晶速度，降低玻璃的膨胀系数，提高玻璃黏度、表面张力、软化温度、热稳定性、化学稳定性和机械强度，是最有

效的玻璃稳定剂。 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 对增加玻璃液黏度的影响程度比 $\text{SiO}_2$ 大,会使熔化速度减慢和澄清时间延长,容易在玻璃板面形成波筋及线道;同时,对玻璃液在锡槽中的抛光、摊平、展薄也不利。因此应对玻璃成分中的 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 含量严格控制。

(3) 氧化钙 氧化钙分子式为 $\text{CaO}$ ,分子量56.08,密度 $2.62\text{g}/\text{cm}^3$ ,熔点 $2570^\circ\text{C}$ ,约占玻璃成分的8.3%。 $\text{CaO}$ 能提高玻璃的机械强度、硬度及化学稳定性。适量的 $\text{CaO}$ 在高温时能降低玻璃液黏度,有利于熔化和澄清,低温时能增加玻璃液黏度,加快硬化速度,有利于玻璃的快速成型。因此浮法玻璃成分中采用较高含量的 $\text{CaO}$ 来适应浮法生产工艺高速拉引、快速成型的要求。但 $\text{CaO}$ 会增加玻璃的析晶倾向,因此玻璃中的 $\text{CaO}$ 含量不宜太大,如大于10%则会使玻璃发脆,成型难度增大。

(4) 氧化镁 氧化镁分子式为 $\text{MgO}$ ,分子量40.30,密度 $3.65\text{g}/\text{cm}^3$ ,熔点 $2800^\circ\text{C}$ ,约占玻璃成分的4%。适量的 $\text{MgO}$ 可降低玻璃的高温黏度,降低玻璃的析晶倾向和析晶速度,提高机械强度和化学稳定性,对提高玻璃的热稳定性也有良好的影响,在超薄玻璃生产时应相应增加 $\text{MgO}$ 的含量。 $\text{MgO}$ 对玻璃的黏度有复杂的作用:当温度高于 $1200^\circ\text{C}$ 时,会使玻璃液的黏度降低;而在 $900\sim 1200^\circ\text{C}$ 之间,又有使玻璃液的黏度增加的倾向。因此,玻璃中的 $\text{MgO}$ 含量不宜太大。

(5) 氧化钠、氧化钾 氧化钠分子式为 $\text{Na}_2\text{O}$ ,氧化钾分子式为 $\text{K}_2\text{O}$ ,在玻璃设计成分中一般以二者合量计,表示为 $\text{R}_2\text{O}$ ,约占玻璃成分的14%。 $\text{Na}_2\text{O}$ 分子量61.98,密度 $2.27\text{g}/\text{cm}^3$ 。 $\text{K}_2\text{O}$ 分子量94.20,密度 $2.32\text{g}/\text{cm}^3$ 。 $\text{Na}_2\text{O}$ 能降低玻璃的熔化温度,大大降低玻璃液的黏度,增加玻璃液的高温流动性,是良好的助熔剂。 $\text{Na}_2\text{O}$ 含量过多,会降低玻璃机械强度、化学稳定性及热稳定性,增大玻璃膨胀系数,使玻璃发脆,而且还容易使玻璃析碱发霉,增加玻璃生产成本。因此玻璃成分中 $\text{Na}_2\text{O}$ 含量不能太高。用少量的 $\text{K}_2\text{O}$ 代替 $\text{Na}_2\text{O}$ ,具有“双碱效应”,能够提高玻璃的化学稳定性,显著减少析晶。在浮法玻璃生产中引入 $\text{K}_2\text{O}$ 主要是由于它能够大大降低玻璃的表面张力,有利于玻璃液在锡槽中的摊平和抛光,获得高质量的玻璃表面,并改善玻璃的光泽。在 $\text{R}_2\text{O}$ 含量一定时,适当增加 $\text{K}_2\text{O}$ 会提高玻璃的化学稳定性。但 $\text{K}_2\text{O}$ 价格昂贵,一般不单独引入。

(6) 氧化铁 氧化铁分子式为 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,分子量159.69,密度 $5.12\text{g}/\text{cm}^3$ 。在无色透明浮法玻璃生产中, $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 纯属有害杂质,它能使玻璃着成黄绿色而影响玻璃的光学性能。玻璃成分中的铁含量不仅影响到玻璃的色泽,而且影响到玻璃液的黏度、透热性、硬化速度等性能。钠-钙-硅玻璃中的 $\text{Fe}$ 一般以 $\text{Fe}^{2+}$ 或 $\text{Fe}^{3+}$ 状态存在。 $\text{Fe}^{3+}$ 离子的3d轨道呈半充满状态,故着色很弱,使玻璃产生淡黄色。而 $\text{Fe}^{2+}$ 会使玻璃产生淡蓝色,着色能力比 $\text{Fe}^{3+}$ 高10倍左右。因此,在生产无色透明浮法玻璃时,成分中的 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 含量及稳定性要严加控制。目前高档

无色浮法玻璃制品中  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \leq 0.08\%$ 。

(7) 三氧化二硼 三氧化二硼分子式为  $\text{B}_2\text{O}_3$ ，分子量 69.62，密度  $1.84\text{g}/\text{cm}^3$ ，也是玻璃形成氧化物，它以硼氧三角体  $[\text{BO}_3]$  和硼氧四面体  $[\text{BO}_4]$  为结构组元。 $\text{B}_2\text{O}_3$  能降低玻璃的膨胀系数，提高玻璃的热稳定性、化学稳定性，增加玻璃的折射率，改善玻璃的光泽，提高玻璃的机械性能。 $\text{B}_2\text{O}_3$  在高温时能降低玻璃液黏度，在低温时则能提高玻璃液黏度，所以含  $\text{B}_2\text{O}_3$  较高的玻璃，成型温度范围较窄，可以提高拉引速度。由于在高温时  $\text{B}_2\text{O}_3$  能降低玻璃液黏度，有利于玻璃的熔化和澄清，并能改善玻璃的析晶性能，还能起助熔剂作用。但是  $\text{B}_2\text{O}_3$  挥发性很强，熔化温度越高，时间越长，挥发量也越多，玻璃液表面容易起皮，熔制技术不易掌握，一般不用作制造平板玻璃，仅用于光学玻璃和特种玻璃。在生产特种浮法玻璃时往往加入适量的  $\text{B}_2\text{O}_3$ 。

(8) 二氧化锆 二氧化锆分子式为  $\text{ZrO}_2$ ，分子量 123.22，熔点高达  $2700^\circ\text{C}$ ，是自然界中耐火性能最好的材料之一，是一种耐高温、耐磨损、耐腐蚀的无机非金属材料。它的导热性能差，但导电能力很强，抗蚀能力也很强。玻璃成分中引入一定量的  $\text{ZrO}_2$  能有效地提高玻璃的折射率和耐碱性。随着  $\text{ZrO}_2$  含量增加玻璃黏度逐步增大，熔化难度增大。

(9) 二氧化钛 二氧化钛化学分子式为  $\text{TiO}_2$ ，分子量 79.87，是由金红石矿和钛铁矿提炼出来的，是雪白的粉末，俗称钛白，是高折射率玻璃的成分，当钛与铁一起引入玻璃中时，能得到深色玻璃，在玻璃成分中  $\text{TiO}_2$  能降低热膨胀系数。

(10) 二氧化锶 二氧化锶分子式为  $\text{SrO}_2$ ，分子量 119.62，在玻璃中是一种特殊成分，助熔作用比氧化钙大，可以降低熔化温度，拓宽熔融温度范围。

(11) 二氧化铈 二氧化铈分子式为  $\text{CeO}_2$ ，分子量 172.11。 $\text{CeO}_2$  作为玻璃添加剂，能吸收紫外线与红外线，大量应用于汽车玻璃，不仅能防紫外线，还可降低车内温度。

(12) 氧化钡 氧化钡分子式为  $\text{BaO}$ ，分子量 153.33。 $\text{BaO}$  是光学玻璃的主要成分，能增大玻璃的折射率，并改善其他光学性能。

(13) 氧化锌 氧化锌分子式为  $\text{ZnO}$ ，分子量为 81.41。玻璃成分中加入  $\text{ZnO}$  能降低玻璃的热膨胀系数和提高玻璃的化学稳定性，并可使料性变长，通常在熔制耐化学玻璃和低熔玻璃时使用。

随着信息产业、光电产业的发展，玻璃的应用日益广泛，为了取得特殊的性能，往往加入各种特殊的成分，例如  $\text{BeO}$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{WO}_3$  等，有时还需要引入单质或硫化物。在这里就不一一赘述。

### 1.2.2 普通浮法玻璃组成

普通浮法玻璃成分是在普通平板玻璃成分基础上根据浮法成型特点设计出来

的,是由钠-钙-硅玻璃组成演变而来的。根据浮法玻璃成型工艺的特点和要求,与普通平板玻璃相比,浮法玻璃成分中  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的含量要适当减少,一般不应超过 2.0%;而  $\text{CaO}$  和  $\text{MgO}$  的总含量可以适当增加,等于或略大于 12%; $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$  可以在 14%左右; $\text{Fe}_2\text{O}_3$  含量国外都控制在 0.1%以下,国内一般不大于 0.15%,高档优质无色浮法玻璃  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  含量不大于 0.08%。

### (1) 浮法生产的特点

① 玻璃成型的温度比较高。玻璃液由流槽流入锡槽,温度在  $1120\sim 1150^\circ\text{C}$ ,黏度为  $10^2\text{Pa}\cdot\text{s}$ ;经过摊平抛光区,温度在  $900\sim 1050^\circ\text{C}$ ,黏度为  $10^{2.7}\sim 10^{3.2}\text{Pa}\cdot\text{s}$ ;均匀流入的玻璃液在锡槽表面摊平并抛光,再经徐冷区,温度为  $850\sim 900^\circ\text{C}$ ,玻璃液黏度为  $10^{3.2}\sim 10^{4.25}\text{Pa}\cdot\text{s}$ ;然后在拉薄区温度从  $850^\circ\text{C}$  下降到  $700^\circ\text{C}$ ,黏度由  $10^{4.25}\text{Pa}\cdot\text{s}$  增加到  $10^{5.75}\text{Pa}\cdot\text{s}$ ,在此区域玻璃受张力作用伸展变薄,且厚度和宽度按比例减少,故此区也称变形区,设有拉边机,以防止边部收缩;最后进入硬化区,温度由  $700^\circ\text{C}$  降低到  $600^\circ\text{C}$ ,黏度为  $10^{5.75}\sim 10^{10}\text{Pa}\cdot\text{s}$ ,使玻璃硬化,进入退火窑而不变形。

② 玻璃成型速度快。一般 6mm 玻璃拉引速度为 120m/h,甚至更高。

③ 玻璃液流在锡槽锡液面上后,由于玻璃液表面张力、锡液表面张力和玻璃-锡液表面张力共同作用的结果,使玻璃液摊平、伸展、自抛光,从而得到光洁平整、不产生光学畸变的表面。为此必须在成型温度范围内,使玻璃保持一定黏度与表面张力。一般认为玻璃液与锡液开始接触黏度为  $10^{2.6}\text{Pa}\cdot\text{s}$ ,玻璃液在锡液界面上的黏度为  $10^{2.7}\sim 10^{2.9}\text{Pa}\cdot\text{s}$ ,玻璃自抛光的黏度为  $10^{2.7}\sim 10^{3.2}\text{Pa}\cdot\text{s}$ ,与自抛光黏度范围对应的表面张力为  $(328\sim 334)\times 10^{-3}\text{N/m}$ ,玻璃成分不同时,此值也会不同。

### (2) 浮法玻璃对成分要求

① 玻璃黏度-温度曲线和表面张力要适合浮法成型和自身抛光的需要;同时料性要短,以适合于高速拉引。浮法玻璃的硬化速度通常以黏度  $10^{3.2}\text{Pa}\cdot\text{s}$  冷却到  $10^{6.65}\text{Pa}\cdot\text{s}$  相对应的温度之间的温差表示,即  $\Delta t = t_{4.2}$  (黏度为  $10^{4.2}$  泊的温度)  $- t_{7.65}$  (黏度为  $10^{7.65}$  泊的温度) (1 泊 =  $0.1\text{Pa}\cdot\text{s}$ ) 的数值,此值通常在  $260\sim 290^\circ\text{C}$  之间,  $\Delta t$  值愈小,硬化速度愈快。

② 玻璃析晶上限温度要低于成型温度。由于浮法成型阶段温度均比较高,如熔窑冷却部温度在  $1220^\circ\text{C}$  以上,流槽温度  $1100^\circ\text{C}$  以上,高温区锡液温度  $990\sim 1020^\circ\text{C}$ ;成型温度比有槽垂直引上、无槽垂直引上都高。故对玻璃析晶上限温度可以放宽,即玻璃析晶上限温度可以略高。浮法玻璃允许的析晶上限温度(开始结晶温度)应低于  $1025^\circ\text{C}$ 。析晶上限温度应比成型温度低  $25^\circ\text{C}$  以上。

③ 玻璃成型时,不易产生波筋、条纹等缺陷。玻璃的化学稳定性要好,不易风化(发霉)。玻璃的透明度高,可见光透射率达到国标要求以上。有机械强



度高、热稳定性好等特点。

普通浮法玻璃拉引速度比垂直引上快得多，因此在成型中必须采用硬化速度快的“短”性玻璃成分，即调整 CaO 含量到 8%~9%。但是随着 CaO 含量的增加，会使玻璃发脆并容易产生析晶。因此 MgO 控制在 4% 左右，以改善玻璃的析晶性能。为了得到好的表面质量和减少波筋，采用低的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量；为了增加透光率，降低了 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量。浮法玻璃成分的特点是高钙、低铝、中镁、微铁。一般化学成分组成：CaO+MgO 含量为 11%~13%，CaO/MgO 为 1.5~3.0，Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量在 2% 以下。

根据 Na<sub>2</sub>O-CaO-SiO<sub>2</sub> 系统相图确定系统中能够形成玻璃的组成范围：12%~18% Na<sub>2</sub>O，6%~16% CaO，68%~82% SiO<sub>2</sub>。但在实际生产中该系统的组成范围为：12%~14% Na<sub>2</sub>O，5%~12% CaO，69%~73% SiO<sub>2</sub>。在该三元系统玻璃组成中，有两种析晶容易形成，失透石 (Na<sub>2</sub>O·CaO·SiO<sub>2</sub>) 和硅灰石 (CaO·SiO<sub>2</sub>)，在生产实践中当引入 MgO 和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 时，不仅玻璃的析晶性能得到改善，而且热稳定性和化学稳定性均得到改善。综上所述，根据国内和国外的情况，现提出普通浮法玻璃的化学成分范围，以供参考。表 1-1 中 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 为原料中杂质所致，并非设计数值，而是限制数值；SO<sub>3</sub> 主要是由澄清剂芒硝引入。

表 1-1 普通玻璃与浮法玻璃化学成分及其构成 单位：%

化学成分	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O(K <sub>2</sub> O)	SO <sub>3</sub>
普通玻璃	71.00~ 73.00	1.50~ 2.00	<0.20	6.00~ 6.50	4.50	15.00	<0.30
无色浮法玻璃	71.00~ 73.00	0.10~ 2.00	0.02~ 0.15	7.70~ 11.80	2.50~ 4.50	13.40~ 14.50	<0.30

现将了解到的国内外浮法玻璃的化学成分列于表 1-2 中，以供参考。

表 1-2 国内外浮法玻璃的化学成分及其构成 单位：%

国别	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	SO <sub>3</sub>
中国	72.20	1.20	0.08	8.40	4.00	13.92		
	72.05	1.50	0.14	8.05	4.00	14.06		
	72.46	1.40	0.09	8.56	3.98	13.25		
	70.90	1.84	0.09	9.07	3.82	14.07		
	71.90	2.00		8.70	4.00	14.00		0.20
英国	72.33	1.20		9.19	3.00	13.99		
	72.79	1.10	0.10	8.94	3.11	13.35	0.50	
	72.50	1.00	0.09	9.00	3.20	13.30	0.50	0.21