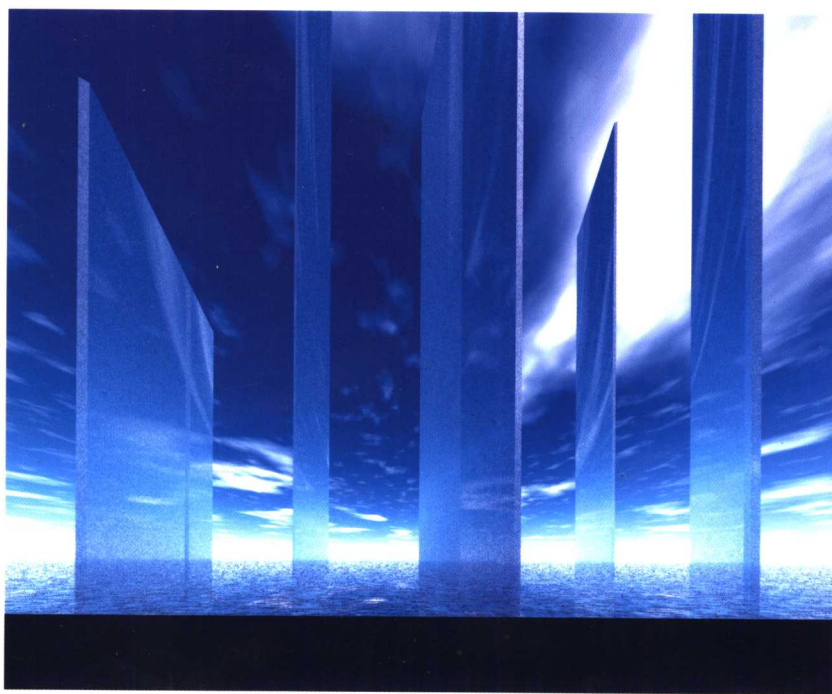


张战营 姜宏 黄迪宇 刘缙 等编著

浮法玻璃 生产技术与设备



Chemical Industry Press



化学工业出版社
材料科学与工程出版中心

浮法玻璃生产技术与设备

张战营 姜 宏 黄迪宇 刘 缙 等编著



化学工业出版社
材料科学与工程出版中心

· 北 京 ·

(京)新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

浮法玻璃生产技术与设备/张战营等编著. —北京:
化学工业出版社, 2005. 4
ISBN 7-5025-6838-7

I. 浮… II. 张… III. ①浮法玻璃-生产工艺
②浮法玻璃-生产-化工设备

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2005) 第 023394 号

浮法玻璃生产技术与设备

张战营 姜 宏 黄迪宇 刘 缙 等编著

责任编辑: 窦 臻

责任校对: 凌亚男

封面设计: 潘 峰

*

化 学 工 业 出 版 社 出版发行
材料科学与工程出版中心

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

发行电话: (010) 64982530

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

*

新华书店北京发行所经销

北京市彩桥印刷厂印刷

三河市前程装订厂装订

开本 787mm×1092mm 1/16 印张 18¼ 字数 451 千字

2005 年 6 月第 1 版 2005 年 6 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-6838-7

定 价: 38.00 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 1959 年英国 Pilkington 玻璃兄弟有限公司宣布浮法工艺成功以来,浮法玻璃技术得到迅速推广。到 2003 年底,全世界已有 36 个国家和地区(不包括中国内地)建成了 140 多条浮法玻璃生产线,其玻璃熔窑拉引规模在 150~1000t/d 之间不等,总产量达到了 3000 万吨左右,可以生产出 0.5mm~25mm 之间各种厚度的浮法玻璃。

截至 2003 年底,我国已成为世界上生产规模最大的平板玻璃生产国,拥有浮法玻璃生产线 98 条(目前已有 120 多条),其中具有我国自主知识产权的“洛阳浮法”技术的生产线多达 80 余条,日拉引量一般为 300~700 吨,原板厚度 1.1~25mm 多个品种,总生产能力达到 1065 万吨/年(2.13 亿重箱/年)。我国玻璃科技工作者经过 30 多年的努力,先后在熔窑日熔化量、玻璃生产技术装备、节能降耗、环境保护、多功能玻璃开发以及超薄、超厚品种研制与产业化等方面都取得了重大突破。

20 世纪 90 年代末以来,由于对外技术交流和国际间合作,我国浮法玻璃生产技术得到迅速发展,逐渐缩小了中国洛阳浮法玻璃与国外浮法玻璃技术的差距。但是或许是因为浮法玻璃生产技术发展太快,人们还不能适应;也或许是因为其他种种原因,1998 年以来没有关于浮法玻璃生产技术的学术著作出版发行。为了填补这一空白,作者编写了这本《浮法玻璃生产技术与设备》,以满足从事浮法玻璃生产、研究、教学人员的需求,尤其是刚刚从事浮法玻璃生产的工作人员,可以用此书作为尽快了解和掌握浮法玻璃生产技术之钥匙。

本书作者于 20 世纪 80 年代初大学毕业后,即开始从事浮法玻璃生产、研发和教学工作,可以说是经历了中国洛阳浮法玻璃由土到洋,由小到大,由弱到强,由国内走向国际的艰难而光辉的发展历程,在此过程中积累了丰富的理论和工程实践知识。2001 年作者编写了《浮法玻璃生产技术》讲义,经过几年的试用,得到同行和社会各界的认可,经多次修改和补充完善成为现在这本《浮法玻璃生产技术与设备》。

本书按照浮法玻璃生产工艺流程为主线,主要包括浮法玻璃生产的原料和配合料技术、玻璃的熔制与熔窑操作技术、玻璃的成形与锡槽操作技术、玻璃的退火与退火窑操作技术、冷端设备操作技术、玻璃缺陷的分类与防止、玻璃窑用耐火材料以及保护气体生产技术等内容。本书的编写得到了孙承绪教授、高振昕教授、陈正树教授以及其他师长、同事、好友的诸多鼓励和帮助,在此谨向他们致以衷心的感谢!

本书主要由张战营、姜宏、黄迪宇、刘缙编著完成,参加编写的人员还有王桂荣、王慧生、王晓峰、吴武伟、徐伟、张保军、李红霞、王晓红、张爱芹、李冬、渠波等。

本书的出版发行工作得到了化学工业出版社的大力支持和帮助,在此表示感谢。

由于作者学识水平所限,难免有挂一漏万甚至错误之处,敬请有识之士批评、指正。

作者

2005 年 3 月

内 容 提 要

本书较系统地叙述了浮法玻璃生产过程，从玻璃成分设计、原料的制备、配合料的称量与混合、玻璃的熔制、玻璃的成形、玻璃的退火到保护气体制备等工艺技术及操作规程；较详细地介绍了玻璃熔窑、锡槽、退火窑三大热工设备及冷端设备的结构以及相关的设计计算等内容；较为翔实地论述了玻璃缺陷产生的原因和防止措施、玻璃窑用耐火材料的种类和选材等内容。

本书可作为从事浮法玻璃生产、设计、科研等工程技术人员的参考书，也可作为相关高等学校专业的教学用书。

目 录

1 绪论	1	3.1 玻璃熔制工艺原理	35
1.1 平板玻璃的发展进程	1	3.1.1 配合料的熔化	36
1.2 浮法玻璃技术的发展概况	2	3.1.2 玻璃的形成	38
1.2.1 国外浮法玻璃生产概况	2	3.1.3 玻璃熔制工艺制度	43
1.2.2 国内浮法玻璃工业发展概况	2	3.2 浮法玻璃熔窑	47
1.3 浮法玻璃的新技术、新产品发展趋势	3	3.2.1 浮法玻璃熔窑各部结构及尺寸	47
1.3.1 浮法生产技术方面	3	3.2.2 浮法玻璃熔窑结构尺寸及设计 计算	52
1.3.2 发展新品种方面	5	3.2.3 浮法玻璃熔窑工作原理	66
2 原料工艺及其设备	7	3.3 燃烧器的选型及其安装布置	73
2.1 浮法玻璃的化学成分及原料	7	3.3.1 燃烧器的设计选型及其要求	73
2.1.1 浮法玻璃化学成分的设计	7	3.3.2 重油燃烧器的安装位置	73
2.1.2 玻璃中各种氧化物的作用	8	3.3.3 天然气燃烧器的布置安装方式及其 要求	75
2.2 浮法玻璃生产原料及质量要求	10	3.4 仪表及自动控制	77
2.2.1 主要原料	10	3.4.1 概述	77
2.2.2 辅助原料	15	3.4.2 投料方式与液面控制	77
2.3 原料均化	18	3.4.3 熔窑的燃烧控制	79
2.3.1 原料的均化系统	18	3.4.4 熔窑压力的检测和控制	79
2.3.2 原料预均化堆场	19	3.4.5 换向系统控制	80
2.3.3 原料贮存	20	3.5 熔窑操作及控制	80
2.4 配合料及配合料制备	22	3.5.1 工艺技术指标	80
2.4.1 配料表计算及配料表调整	22	3.5.2 主要设备的操作	81
2.4.2 与配料计算相关的参数	22	3.5.3 正常操作	81
2.4.3 玻璃获得率	23	3.6 熔窑的热修	82
2.4.4 配料计算	23	3.6.1 日常维修	82
2.4.5 原料称量系统工艺原理及方法	26	3.6.2 热修补	83
2.4.6 原料混合系统工艺原理及方法	30	3.6.3 熔窑热修	83
2.4.7 配合料质量检测控制原理	30	3.7 事故应急处理	84
2.4.8 碎玻璃控制原理及方法	31	3.7.1 停电	84
2.4.9 配合料 REDOX 控制原理及 方法	31	3.7.2 停水	84
2.4.10 玻璃成分偏离设计值原因分析及 解决办法	33	3.7.3 停油（燃料）	84
3 玻璃的熔制及熔窑	35	3.7.4 漏玻璃液	84
		3.7.5 冷却装置漏水	84

3.7.6 玻璃断板	84	4.7.9 锡槽保护气体净化循环装置	112
4 浮法玻璃成型及锡槽	86	4.7.10 浮法玻璃擦锡装置	112
4.1 浮法玻璃成型过程及其对锡槽的 要求	86	4.8 自动控制	112
4.1.1 浮法玻璃成型工艺过程	86	4.8.1 铁铬铝电阻丝加热元件的锡槽 温控	113
4.1.2 浮法玻璃成型工艺因素	86	4.8.2 三相硅碳棒加热元件的锡槽 温控	113
4.1.3 浮法玻璃成型过程对锡槽的 要求	87	4.9 操作规程及生产控制	114
4.2 浮法玻璃成型原理	89	4.9.1 日常操作规程	114
4.2.1 玻璃液在锡液面上的摊开过程	89	4.9.2 浮法成型主要设备操作法	115
4.2.2 平衡厚度	89	4.9.3 改品种	116
4.2.3 玻璃液在锡液面上的抛光时间	90	4.9.4 锡槽的烘烤及加锡	117
4.2.4 玻璃液的拉薄	92	4.9.5 其他主要操作规程	118
4.3 浮法玻璃成型工艺	92	4.9.6 常见事故及处理	119
4.3.1 浮法玻璃成型工艺流程	92	4.10 成型过程对玻璃质量的影响	122
4.3.2 浮法玻璃成型方法	92	4.10.1 玻璃表面的渗锡	122
4.4 工作原理	97	4.10.2 影响玻璃成型质量的几种锡化 合物	122
4.4.1 锡槽内锡液的流动	97	4.10.3 锡槽中的污染循环和防止缺陷的 途径	123
4.4.2 玻璃带的热传递	98	4.10.4 氢和氧对形成“雾点”的 影响	123
4.4.3 锡液的热交换	100	4.10.5 浮法生产线投产初期锡槽气泡问题 分析	124
4.4.4 锡槽内保护气体的流动	100	4.11 锡槽设计与计算	125
4.5 作业制度	101	4.11.1 锡槽结构设计与尺寸计算	125
4.5.1 温度制度	101	4.11.2 锡槽热平衡计算	138
4.5.2 气氛制度	103	5 玻璃的退火及退火窑	140
4.5.3 压力制度	104	5.1 玻璃的退火原理	140
4.5.4 锡液液面位置和锡液深度	104	5.1.1 概述	140
4.6 锡槽	105	5.1.2 退火工艺制度的计算	142
4.6.1 锡槽的分类	105	5.2 浮法玻璃退火技术的回顾与展望	146
4.6.2 锡槽结构和材质匹配	106	5.2.1 浮法玻璃退火理论的发展	146
4.7 锡槽的附属设备	110	5.2.2 我国浮法玻璃退火技术状况	149
4.7.1 拉边机	110	5.2.3 浮法玻璃退火存在的问题	149
4.7.2 直线电机	111	5.2.4 浮法玻璃退火技术的发展方向	151
4.7.3 八字砖	111	5.3 退火窑的分区及传动	152
4.7.4 挡边轮	111	5.3.1 退火窑结构概述	152
4.7.5 冷却器	111		
4.7.6 锡槽玻璃测厚仪	111		
4.7.7 扒渣机	112		
4.7.8 锡槽排气装置	112		

5.3.2 钢壳体的退火窑结构	152	6.2.6 玻璃的堆垛与装箱	192
5.3.3 STAIN 公司退火窑钢结构	156	6.3 工艺指标及操作要求	195
5.3.4 退火窑辊道及其传动装置	156	6.3.1 工艺技术指标	195
5.4 各种厚度玻璃的退火	158	6.3.2 操作技术要求	196
5.4.1 厚玻璃的退火	158	6.3.3 对装架的技术操作规定	199
5.4.2 薄玻璃的退火	163	6.4 仪表及自动控制	200
5.4.3 5~8mm 玻璃的退火	164	6.4.1 概述	200
5.5 玻璃在退火窑出现的问题及解决方法	164	6.4.2 应急区控制系统	200
5.5.1 玻璃带上下表面不对称冷却	164	6.4.3 切割区控制系统	200
5.5.2 玻璃带横向温度不均匀	165	7 浮法玻璃缺陷种类、成因及处理	
5.5.3 玻璃板横向温度不对称分布	165	措施	206
5.5.4 实际退火操作中玻璃炸裂的分析与处理	166	7.1 浮法玻璃缺陷的分类	206
5.5.5 因退火质量造成玻璃切割异常情况的处理	169	7.1.1 按形成部位分类	206
5.6 过渡辊台与密封渣箱	170	7.1.2 按在玻璃中的位置分类	206
5.6.1 过渡辊台	170	7.1.3 按显微结构分类	206
5.6.2 密封渣箱	171	7.2 原料及熔化部位产生的缺陷	207
5.7 在线镀膜	172	7.2.1 气泡	207
5.8 仪表及自动控制	173	7.2.2 晶态缺陷	209
5.8.1 A、B、C 三区的温控	173	7.2.3 析晶结石	212
5.8.2 RET ₁ 、RET ₂ 区的温控	174	7.2.4 光学变形	215
5.9 生产控制与操作规程	175	7.3 成型缺陷	215
5.9.1 退火窑各区的温度分布	175	7.3.1 概述	215
5.9.2 操作规程	175	7.3.2 二氧化锡 (SnO ₂)	215
5.9.3 事故处理	176	7.3.3 上表面杂质	216
6 冷端设备及自动控制	178	7.3.4 上表面边部析晶	218
6.1 冷端的工艺原理	178	7.3.5 下表面杂质	218
6.1.1 概述	178	7.3.6 成型过程产生的气泡	219
6.1.2 冷端工艺流程	178	7.3.7 钢化彩虹	220
6.2 冷端设备的功能和结构	179	7.3.8 线道	220
6.2.1 概述	179	7.3.9 划痕及划伤	221
6.2.2 冷端各项设备的功用、结构、性能和特点	180	7.4 退火过程中的缺陷及处理	221
6.2.3 浮法玻璃检测装置	184	7.4.1 概述	221
6.2.4 玻璃的切裁系统	187	7.4.2 退火缺陷的分类判定及解决措施	222
6.2.5 浮法玻璃表面保护	191	7.4.3 冷端的切割缺陷	227
		7.4.4 水平堆垛划伤	227
		7.4.5 玻璃存放过程中“发霉”	227
		8 浮法玻璃生产用耐火材料	228

8.1 概述	228
8.2 耐火材料的组成和性质	228
8.2.1 化学组成	229
8.2.2 耐火制品的结构	229
8.2.3 耐火材料的力学性质	231
8.2.4 耐火材料的热学性质和导电性 ...	233
8.2.5 耐火材料的使用性质	235
8.2.6 耐火材料的作业性	238
8.2.7 耐火制品的牌号及分型	240
8.3 玻璃熔窑用耐火材料各论	242
8.3.1 硅砖	242
8.3.2 黏土砖	245
8.3.3 高铝砖	246
8.3.4 熔铸 AZS 系制品	249
8.3.5 烧结 AZS 系制品	251
8.3.6 锆英石制品	252
8.3.7 镁铝砖	253
8.3.8 镁铬砖	254
8.3.9 轻质耐火材料	255
8.3.10 不定形耐火材料	257
8.4 玻璃工业用耐火材料的选择和应用 ...	260
8.4.1 选用原则	260
8.4.2 耐火材料在窑炉中使用时损坏 情况	261
8.4.3 玻璃熔窑耐火材料的选择	263
8.4.4 特殊部位耐火材料的选用	266
8.4.5 隔热耐火材料	267

8.4.6 延长耐火材料使用寿命的措施 ...	268
-------------------------	-----

9 保护气体

9.1 保护气体组成对浮法玻璃性能的 影响	269
9.1.1 保护气体组成对浮法玻璃表面耐水性 的影响	269
9.1.2 保护气体组成对浮法玻璃表面黏附性 的影响	270
9.1.3 保护气体组成对浮法玻璃机械和热学 性质的影响	270
9.2 保护气体的主要技术参数	270
9.2.1 保护气体的主要技术参数	270
9.2.2 保护气体的压力波动对锡槽工况 的影响	270
9.2.3 保护气体压力稳定的调节措施 ...	271
9.2.4 锡槽内保护气体压力的变化对玻璃 渗入量的影响	271
9.3 保护气体的制备和净化	272
9.3.1 氮和氢的物化性质及其在保护气体 中的作用	272
9.3.2 氮气、氢气的制备方法	272
9.3.3 氮气的制备——空气分离法	272
9.3.4 氢气的制备	276
9.4 保护气体的输送和混合	281
9.4.1 保护气体的输送	281
9.4.2 保护气体的混合	281

主要参考文献	282
--------------	-----

1 绪 论

1.1 平板玻璃的发展进程

浮法玻璃生产技术是目前平板玻璃生产技术中最大规模的机械化、自动化生产方法。

玻璃生产技术可以追溯到公元前 650 年以前,但平板玻璃规模化生产一直到 18 世纪才真正出现。在 18 世纪,生产平板玻璃的方法主要有两种:①冠形制板法,就是将在浅底料盆中形成的料滴挑到料杆,然后重新加热和手工旋转,借助于离心力的作用使料滴摊开成几乎平整的圆盘,此圆盘具有良好的火抛光表面。采用这种方法生产平板玻璃的主要缺点是与挑料杆接触的中心部位较厚,因而形成厚薄不均的玻璃板,一般厚度偏差在 1~2.5mm 之间。②圆筒法,是将玻璃液吹制成圆筒,切掉两头,沿纵向将玻璃圆筒切开,然后在分隔式窑炉中重新加热,使圆筒摊平成薄板而制得平板玻璃。采取这种方法可以生产较大面积的平板玻璃,但由于在操作过程中需要用一种木制耙子将圆筒展平,而这种工具往往在与玻璃接触的位置留下纹状痕迹,因此,采用圆筒法生产的平板玻璃表面质量一般较冠形法的要差。

此后,平板玻璃生产方法得到进一步改进,出现了 Sieverts 法。Sieverts 法使圆筒吹制玻璃板实现机械化,但 1903 年发明的 Lubers 法则更为重要,它使大尺寸圆筒吹制实现机械化,圆筒长度可达 12m 左右,直径达到 0.6~0.8m,以上两种方法虽然较 18 世纪的生产方法有了较大进步,但都还要在摊平窑中纵向切开和摊平。同时,采用上述方法虽然可以扩大生产规模,生产出更大尺寸的平板玻璃,但对于改进玻璃质量效果并不明显。

19 世纪的工业革命促进了平板玻璃工业的发展,20 世纪初涌现了各种生产方法的设想或专利。最著名的有 Fourcault 的有槽垂直引上法,Colburn 的平拉法,Pittsburgh 的无槽垂直引上法,以及 Hitchcock 和 Heal 在 1902 年提出的使玻璃液在熔融金属液表面进行热处理的设想——浮法玻璃生产雏形。

Fourcault 在 1902 年因发明平板玻璃引上拉制法而获得比利时专利,但直到 1916 年才第 1 次成功地连续拉制出平板玻璃。Colburn 在 1903 年获得了一项美国专利,在 1905 年获得了一项法国专利,但同样直到 1916 年 Libbey Owens 公司成立后生产才获得成功。1928 年,Pittsburgh 平板拉引法首先在美国投入运行,1930 年传到欧洲。垂直引上平板玻璃存在克服玻璃板本身重力的不可改变的缺陷,致使玻璃板面质量存在波筋、波纹等表面不平整现象。当时,用于压铸玻璃双面磨光的 Pilkington 连续法是 20 世纪 30 年代技术上的巨大成就。

提起平板玻璃生产方法的革命,应当归功于英国 Pilkington 兄弟在 20 世纪 50 年代对浮法玻璃生产技术的发明和为之所付出的坚持不懈的努力,自 1953 年开始到 1959 年取得成功,共耗时 7 年,投入了 400 万英镑巨额费用。同时,美国的 Ford 公司也为浮法玻璃的成功做出了许多贡献,遗憾的是 Ford 公司递交专利申请的时间比 Pilkington 兄弟晚了几个月,而让 Pilkington 兄弟独享了此项殊荣。

1.2 浮法玻璃技术的发展概况

浮法玻璃因熔融玻璃液漂浮在熔融锡液表面成型为平板玻璃而得名。这种生产方法由于无需克服玻璃本身重力,可使玻璃原板板面宽度加大,拉引速度大大提高,产量和生产规模增大;由于成型是在熔融金属液表面进行,因此可以获得双面火抛光的优质镜面,其表面平整度、平行度可以与机械磨光玻璃相媲美,而机械性能和化学稳定性又优于机械磨光玻璃;同时,采取该方法可以生产出厚度在 0.5~25mm 之间多种品种、规格的玻璃,以满足不同用途的要求;另外,浮法工艺还可以在线生产各种本体着色玻璃和镀膜玻璃,大大丰富了平板玻璃的范畴,扩大了玻璃在各个领域的应用。因此,随着浮法玻璃生产工艺的出现和不断发展,使得垂直引上法等生产工艺逐渐被淘汰,唯有 Colburn 法与之并存。

除了英国 Pilkington 公司的浮法技术之外,还有美国 Pittsburgh 技术比较有名。1975 年,美国 Pittsburgh 平板玻璃公司宣布,他们在 Pilkington 工艺基础上,采用把玻璃液流动和流槽相结合的宽玻璃液输送系统,使流入锡槽的玻璃液带宽度与成品玻璃的宽度相近,这样可以缩短玻璃液在锡槽锡液面上的横向摊平和展薄时间,使玻璃具有更好的内在质量和横向平直性。

1981 年,我国科技人员在经历了十多年试验和探索之后宣布,“洛阳浮法技术”作为世界第 3 种浮法玻璃工艺技术诞生。

1.2.1 国外浮法玻璃生产概况

浮法玻璃具有比机械磨光玻璃更优良的表面,所以得到了很快的发展和广泛的应用,并逐步替代了其他平板玻璃生产方法。自 1959 年 2 月,英国 Pilkington 玻璃兄弟有限公司宣布浮法工艺成功以来,浮法玻璃技术得到迅速推广。截至 2003 年底,全世界已有 36 个国家和地区(不包括中国内地)建成了 140 多条浮法玻璃生产线,总产量达到 3 亿吨左右,并占到平板玻璃总量的 80% 以上。目前,国外一些大公司掌握了较为先进的玻璃制造技术,可以生产出 0.5~25mm 之间各种厚度的浮法玻璃,其玻璃熔窑拉引规模也在 150~1000t/d 之间不等。

在当今国际玻璃市场上,玻璃与玻璃加工业主要由 5 家玻璃公司所垄断,其总生产能力占全世界玻璃生产能力的 70% 以上,仅日本旭硝子一家公司的市场占有率就达到了 21%,英国皮尔金顿公司为 12%、美国 PPG 公司为 11%、法国圣戈班公司为 11%、美国加迪安公司为 9%。世界最大的玻璃企业旭硝子公司有 37 条浮法线,资产 157.8 亿美元,年销售额 67 亿美元。

1.2.2 国内浮法玻璃工业发展概况

我国浮法生产工艺从 1965 年开始实验室试验,到 1971 年生产性试验线建成投产并取得成功,用了近 7 年时间。在试验线投产时只能生产 6mm 厚的玻璃,到 1972 年能够比较稳定地生产出 4~9mm 玻璃,并试拉了 3mm 玻璃;1978 年,对试验线进行了熔窑改烧重油、扩大生产能力的改建;1980 年,国内仅有的一条试验线已能稳定地生产出 3~10mm 厚度的浮法玻璃;1981 年 4 月,试验线采取的生产技术通过国家级技术鉴定,获国家银质发明奖。由于该生产试验线是在原洛阳玻璃厂试验成功,故命名为中国“洛阳浮法玻璃工艺技术”

(简称“洛阳浮法”)。

自“洛阳浮法”诞生以来,我国玻璃工业进入了一个快速发展时期。浮法玻璃技术被迅速推广,一批采用“洛阳浮法”技术的浮法玻璃生产线陆续建成,目前我国已成为世界上生产规模最大的平板玻璃生产国。截至 2003 年底,我国已建成投产的浮法玻璃生产线有 98 条,而采用“洛阳浮法”技术的生产线多达八十余条,其日拉引量一般为 300~700t,原板厚度 1.1~25mm,总生产能力达到 2.13 亿重箱/年。目前,我国玻璃工业先后在日熔化量、玻璃技术装备、节能降耗、环境保护、多功能玻璃开发以及超薄、超厚品种研制等方面都取得了重大突破,一些先进技术与国外的差距正逐步缩小,我国浮法工艺技术从 20 世纪 80 年代已开始向发展中国家出口。

与发达国家相比,我国玻璃企业规模一般比较小,并且技术水平参差不齐。目前,我国有大大小小的玻璃企业几百家,但普遍存在着规模小、整体水平不高、结构单一的特点,并且地域分布不均衡,经济发达地区数量多、规模较大、技术也较为先进,代表着我国浮法技术发展的新水平。目前,国内比较大的几家玻璃企业市场占有率仍然较低,最大的玻璃集团年销售额仅 2~3 亿美元,与国外大公司相比差距很大。

1.3 浮法玻璃的新技术、新产品发展趋势

目前国际玻璃新技术均向能源、材料、环保、信息、生物等五大领域发展。在材料方面,主要指玻璃原片的生产向大片、薄片、厚片、白片四个方向发展。在研发新技术方面,通过对玻璃产品进行表面和内在改性处理,使其更具备强度、节能、隔热、耐火、安全、阳光控制、隔声、自洁、环保等优异功能。

1.3.1 浮法生产技术方面

在平板玻璃原片制造技术上,目前国际上还没有新的更好的方法能够取代浮法成型工艺,但浮法技术本身仍需继续完善和提高。

1.3.1.1 超薄技术

薄浮法玻璃成型与锡液控制问题紧密相关,在众多不同的调节锡液流的方法中,有一个共同的趋势,即抑制锡槽中的锡液流动并减小锡槽每个截面沿锡液宽度方向和液层厚度方向的温度梯度。

无色透明优质超薄玻璃是生产 ITO 导电膜玻璃的重要材料之一,目前该产品正走俏国际国内市场,供不应求。不少国家的玻璃制造商早已看到这个有利的商机,纷纷将原有的个别生产线改成超薄玻璃生产线。英国 Pilkington (皮尔金顿) 公司将一条较小的浮法线改成在线镀膜超薄玻璃生产线,可生产 0.4~1.1mm 的薄玻璃,板面的平整度极佳,微波纹起伏只有 30~50nm。

1.3.1.2 在线镀膜技术

世界先进国家在浮法线上成功地进行了在线金属化合物热解镀膜技术、化学气相沉积镀膜技术,并成功在线生产出了低辐射镀膜玻璃和阳光控制低辐射玻璃。英国、法国、比利时等国还能在线生产玻璃镜。

1.3.1.3 浮法玻璃退火窑辊道技术

在退火窑的热端,解决“辊印”有两种不同的方法和途径。一是开发一种非常硬的应用

于金属辊的陶瓷表面涂层，它易于清洁并恢复到光滑的抛光表面。二是开发一种能阻止表面附着物形成的辊道包覆材料，目前所用的主要是热惯性低的铝硅酸盐或钙硅酸盐纤维辊道包覆材料。在退火窑的冷端，金属辊在不同工艺参数下仍然会有硫化物和锡等附着物。包覆辊道及采用硬质涂层辊道已基本解决了这一问题。

1.3.1.4 一窑多线

国际上的玻璃商为适应市场需求，节约能源和控制生产总量，防止积压，设计建成了一窑两线（两个品种）的生产方式。美国加迪安公司在美国南卡罗来纳州的浮法玻璃工厂进行技术改造使之成为一窑两线，改造后的 600t/d 级浮法线新增设 100t/d 压花玻璃生产线，可同时生产浮法玻璃及压花玻璃。美国另一家公司在沙特建设 550t/d 级浮法线的同时，建有 100t/d 级压花玻璃线。日本旭硝子公司在国内建设一条 500t/d 浮法玻璃生产线的同时，也建造了 100t/d 级压花玻璃生产线。欧洲的玻璃制造商也在改造建设浮法及压延一窑两线生产线，英国皮尔金顿公司已经发明了一窑三线的专利。

1.3.1.5 计算机模拟技术在玻璃工业中的应用

我国目前一些浮法玻璃企业通过设备引进，虽然在装备上已接近国际水平，但就其整体技术水平和产品质量与国际先进水平比尚有不小差距。究其原因，问题主要在于我们对浮法成型的机理和稳定控制认识上还不到位，工艺调整主要靠经验进行，没有理论依据做支持。二十多年来，国外利用计算机模拟技术对熔化、成型和退火进行了大量研究，已取得了可喜成绩。荷兰 TNO 组织开发的“玻璃池窑三维数学模型”已被美国福特公司、PPG 公司以及比利时格拉威伯尔等十几家公司应用，取得了良好效果。而国内三维模拟只对生产电真空玻璃熔窑进行过试用，对玻璃熔窑的仿真模拟一般只限于二维，有的公司虽然做过三维的模拟，但不够深入，还不足以真正地指导生产。采用计算机数学模拟技术加强对浮法玻璃的熔化、成型和退火控制，对进一步提升国内浮法玻璃整体水平和产品质量至关重要。

1.3.1.6 节能工艺技术

玻璃熔窑的各种氧气燃烧技术，包括富氧燃烧、喷氧、富氧空气补给、纯氧燃烧助燃、全部纯氧燃烧五种形式正成为研究试用的热点之一。

另外，严格控制热交换、设备配置的标准化、玻璃带的加宽等，可以大大提高浮法工艺的生产能力和经济效益。传统工艺规定在锡槽的头部和中部区域加热，在尾部区域强烈冷却。新的观点则要求锡槽中的热交换调节不仅要减小加热功率，而且要减小冷却强度，这样可节约热能。为此而采用更为准确调节锡槽热工制度的新方法，例如采用安置在锡槽窥孔上的专用加热器以及可调节选择温度的工艺冷却器等。为了节省锡液及合理利用锡槽，在玻璃带宽度和板根宽度比例不断增大的趋势中通过改进拉边机，以及有效加热和冷却，可以生产宽度接近于板根宽度的玻璃带。

1.3.1.7 环保技术

玻璃熔窑废气中的硫氧化物 SO_x 、氮氧化物 NO_x 和烟尘是污染大气环境的主要有害成分，为了保护大气环境，国际上许多国家相继制定了严格的玻璃熔窑废气排放标准和相应的排污收费标准，建立了较为完善的环保管理体系，对 SO_x 、 NO_x 和烟尘等有害物质的排放作了严格限制。有关玻璃生产企业积极开发和推广应用新的玻璃熔窑废气治理技术，一是静电除尘技术，静电除尘器有板状和管状两种；二是降低硫氧化物排放量的技术，硫氧化物 SO_x 主要指 SO_2 和 SO_3 ，可与碱性吸收剂反应而生成硫酸盐和亚硫酸盐，而废气脱硫，则根据吸

收工艺的不同,可以分为湿法、干法和半干法等,目前蚌埠院等已有此项技术;三是降低氮氧化物排放量的技术,氮氧化物 NO_x 主要指 NO 和 NO_2 ,一次治理措施有氧助燃技术、分层燃烧技术、采用低的空气过剩系数、选用低氧喷枪等,二次治理措施有 3R 技术、选择性催化还原法、非催化选择性还原法等。

1.3.2 发展新品种方面

平板玻璃在品种、规格、内在和表面功能等方面都有了很大发展,应用范围也越来越广泛。人们对平板玻璃的要求已由过去单纯的采光和挡风雨发展到控光、调温、节能、隔声、安全、舒适等多种功能。从长远来看,根据可持续发展的要求,平板玻璃必须是具有与生态环境的适应性、资源能源消耗少、对生态环境污染少、可再生资源利用率高、在生命周期中与生态环境相协调的生态环境建筑材料。

1.3.2.1 利用太阳能发电的平板玻璃

与平板玻璃有关的太阳能发电系统有两类。第 1 类是在单体建筑物的屋顶和幕墙上安装的光伏发电系统,它是利用硅光电池、硒光电池、碲光电池等在阳光照射下能产生一个定向电动势(即光伏效应)的半导体元件,拼接黏合在超透明平板玻璃上成为光电板,将光能转换成电能并经整流、升压后供建筑物内部直接使用。第 2 类是大面积集热式太阳能发电系统,是由以色列索来尔公司开发成功的以太阳能作为热源带动传统的大型蒸汽涡轮发电机发电的新型太阳能技术,就是以数座通体透明的大型玻璃建筑物作为集热装置的。

1.3.2.2 电致变色玻璃

近十年来,美国、英国、意大利、德国及其他国家就最新的玻璃产品——电致变色玻璃窗进行了深入广泛的研究并获得了令人满意的结果。起初,此种玻璃窗主要是为汽车工业而开发的,最近,人们又开始探讨此种玻璃窗的大规格化及其在建筑上的应用。尽管此种玻璃窗还没有完全实现工业化生产,但具有很好的市场前景。目前,已推出了新型的用户控制型电致变色玻璃窗。

1.3.2.3 光致变色玻璃

是含卤化银等胶体光敏剂的玻璃,受到光照射就会变暗或着色,停止光照射又能恢复到原来的透明状态。目前国内已经开发出的产品有光致变色太阳镜,同时研发了有机光致变色材料并用其做成光致变色夹层玻璃,但在色调的搭配等方面还有待进一步提高。

1.3.2.4 SUNERGY 硬镀膜多功能玻璃

比利时格拉威伯尔集团生产的全球唯一的新型镀膜产品 SUNERGY,集热反射和 Low-E 玻璃功能于一体。由于其优越的透光性和低反光性能,满足了现代建筑潮流所需。其优点是没有特殊的运输需求,玻璃表面不容易划伤,没有堆放和储存的问题,可以进行钢化、热弯、夹层等深加工处理,可以单片使用也可制作中空玻璃,可以在其非膜面上釉和丝网印刷处理。

1.3.2.5 自洁净玻璃

在玻璃表面镀一层 TiO_2 纳米膜,在紫外线照射下就可把污物分解,不用擦洗玻璃也能长期洁净。这种玻璃的制作方式主要有以下几种:一是在常温常压下涂镀一层有机钛膜;二是采用工艺较成熟的凝胶-溶胶镀膜工艺;三是浮法在线化学气相沉积法(CVD)。目前国内前两种工艺已基本成熟,并有部分产品面世,但都有耐久性和成本等方面的不足。从国外发

展趋势来看,采用在线 CVD 法生产自洁净玻璃,很有发展前景。

1.3.2.6 信息产业玻璃

包括 CD 玻璃(玻璃光盘)、HDMD(PC 用玻璃磁盘)、STN(超扭曲向列型)液晶显示器玻璃、TFT 薄膜液晶显示器玻璃、PDP 等离子显示板、ELD 场致发光显示板、VFD 真空荧光显示板、TCD 热致变色调光玻璃、DPS 微粒子分极配向玻璃、BM 彩色滤光玻璃等,这些新品种玻璃正成为未来玻璃工业研发重点。

1.3.2.7 计算机硬盘用玻璃基板

目前,世界范围内计算机硬盘的 75% 以上用铝材制造。以表面镀磷化镍铝盘(简称为 NiP/Al)为代表的硬盘具有存储器密度高、旋转速度快、磁头浮动高度低、便于数据的记忆和检索的特点,所以占有相当大的市场。随着信息产业的发展,市场要求高性能、大容量、快速存取的袖珍便携式数据存储机型,相应要求薄而结实的磁盘。玻璃材料具有这种特点,它能比 NiP/Al 盘具有更高的存储密度,能经得起频繁的取上取下,能保证长期使用性能不减。因此玻璃基板作为计算机硬盘基板的一种新型材料,以其信息记录密度大幅度增加、信息存取速度快、符合硬盘技术发展的趋势,将成为取代铝基板的新产品。

1.3.2.8 折光玻璃

能把太阳光折射到房间的阴暗角落,使处于室内的人能享受阳光的温暖。对那些光线不足的房间,它是一种节电的用品。这种玻璃是因涂上了一层能折射光线的涂层,因此具有折射光线的作用。

1.3.2.9 防静电和抗电磁波干扰玻璃

是具有导电性和屏蔽或吸收各种电磁波功能的玻璃。

1.3.2.10 天线玻璃

这种玻璃内层嵌有很细的天线、可作为无线电广播和电视天线。安装后,室内电视机就能呈现更为清晰的画面。

1.3.2.11 蓄光玻璃

在可吸收光能的玻璃中掺入了稀土元素铽(Tb),经过 1~30min 照射后它可发光 1~10h。

1.3.2.12 防盗玻璃

这种玻璃为多层结构,每层之间嵌有极细的金属丝,而金属丝与报警装置相联结,当玻璃被打破时,会立即响起警报声。

总之,今后玻璃工作者的工作目标是致力于将常规的和特殊的技术进步结合起来,实现浮法玻璃生产技术、装备的新突破,并且在新产品开发、功能化、环境保护等诸多方面加大技术研究力度,以促进玻璃工业的可持续发展。

2 原料工艺及其设备

2.1 浮法玻璃的化学成分及原料

2.1.1 浮法玻璃化学成分的设计

2.1.1.1 玻璃成分设计的一般原则

玻璃科学为玻璃成分设计提供了重要的理论基础,包括玻璃形成和结构理论、相平衡、成分和性质与结构的关系等方面,但迄今在大部分情况下,理论还只能定性地为玻璃成分设计指出方向,必须反复通过实践调整成分以获得所需性能的玻璃。

一般说来,玻璃成分设计要考虑的主要方面如下。

(1) 必须满足使用性质的要求,即依赖于成分和性质与结构间的关系。就目前玻璃科学发展的水平而言,主要阐述成分和性质之间的关系,成分和结构间的关系还未能精密确定。

(2) 所设计的成分必须能够形成玻璃并具有较小的析晶倾向,因而可以借助于玻璃形成区域图和相图来确定。

(3) 必须符合熔制、成型等工艺要求。

首先,必须根据玻璃制品要求的物理-化学性质和工艺性能,选择适宜的氧化物系统,这样就确定了决定主要性质的氧化物,一般为3~4种,总量往往达到90%左右。同时根据玻璃性能的要求,适当加入一些尽量对主要性质影响不大而又能赋予玻璃具有其他必要性质的氧化物。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 ,主要是在一定条件下存在 $[BO_3] \rightleftharpoons [BO_4]$ 和 $[AlO_4] \rightleftharpoons [AlO_6]$ 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和依据。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,而且析晶时要形成两种或两种以上不同组成的晶体,相应地在熔体中形成晶核时的核前群结构也不同,从而引起相互干扰,使成核几率减少,也就降低了每种晶体的晶核形成速度。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。

最后,为了使设计的成分能够付诸工艺实践,即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。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-化学性质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。

概括地说，玻璃成分设计实际上是两种情况，一是当人们企图在玻璃的物理-化学性质上有所突破时，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，一般并不抛弃原有的基础玻璃，而为了改善某些性质，仅仅需要对成分作局部调整，如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。

2.1.1.2 浮法玻璃化学成分

浮法玻璃成分的设计除了遵循上述三原则之外，还要满足 3 个要求。

(1) 产品的使用要求 所设计的成分应使玻璃具有平整度好，化学稳定性好和透光率高等特点。

(2) 生产工艺要求 所设计的成分应易于熔化和澄清；玻璃液的黏度-温度曲线应符合成型作业要求，既要有适当的作业黏度范围和硬化速度，以满足玻璃的成型和退火制度。

(3) 生产成本要求 所设计的成分尽量减少或不用贵重原料引入的氧化物，以降低成本，提高市场竞争能力。

浮法玻璃化学成分是由普通平板玻璃基础上设计出来的，是由钠钙硅玻璃组成演变而来的。根据 $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ 系统相图确定该系统中能够形成玻璃的组成范围为：12%~18% Na_2O ，6%~16% CaO ，68%~82% SiO_2 ，但在实用玻璃组成中该系统的组成范围为：12%~15% Na_2O ，8%~12% CaO ，69%~73% SiO_2 。在这个三元系统玻璃组成中，容易形成两种析晶组成，失透石 ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$) 和硅灰石 ($\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$)，在生产实践中当引入 MgO 和 Al_2O_3 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，因而形成了普通平板玻璃化学成分（见表 2-1）。表中 Fe_2O_3 为原料中杂质所致，并非设计数值，而是限制数值；而 SO_3 主要是由澄清剂芒硝引入。

表 2-1 平板玻璃化学成分 单位：%

化学成分	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	$\text{Na}_2\text{O}(\text{K}_2\text{O})$	SO_3
普通玻璃	71~73	1.5~2.0	<0.2	6.0~6.5	4.5	15	<0.3
浮法玻璃	71.5~72.5	<1.0	<0.1	8.0~9	4.0	14~14.5	<0.3

在浮法玻璃化学成分设计时，根据浮法玻璃成型的特点，在普通玻璃化学成分基础上进行了局部调整。①由于浮法玻璃拉引速度比垂直引上快得多，在成型中必须采用硬化速度快的“短”性玻璃成分，即调整 CaO 到 8%~9%。但是 CaO 含量增加，使玻璃发脆并容易产生硅灰石析晶，因此 MgO 控制在 4% 左右，以改善玻璃的析晶性能。②为了获得优质的玻璃表面质量，将 Al_2O_3 的含量降低到 1.3% 以下，并注意不能影响玻璃的机械强度、热稳定性。③ Fe_2O_3 是原料中杂质引入的，它是一种着色剂，因此严格限制在 0.1% 以内，最好在 0.08% 以下，以使玻璃有良好的透光率。经调整后浮法玻璃的化学成分见表 2-1。

2.1.2 玻璃中各种氧化物的作用

2.1.2.1 SiO_2

SiO_2 是形成玻璃的最主要成分，也是构成玻璃的基础，故称为玻璃形成体氧化物。 SiO_2 是玻璃的“骨架”，其结构为硅氧四面体 $[\text{SiO}_4]$ 。它能赋予玻璃一系列优良性能，如透明度，机械强度，透紫外光性、化学稳定性和热稳定性等。玻璃液的黏度、热稳定性和化