

国外工业废渣在玻璃工业中的资源综合利用

(第四册)

化学工业废料在玻璃工业中的利用

上海市轻工业局科技情报研究所

目 录

- 一、引言
- 二、生产已内酰胺过程中产生的含钠废料的利用
- 三、生产硫酸胺过程中产生废液的碳酸钙沉淀物的利用
- 四、石油化工废含铬催化剂的利用
- 五、生产合成洗涤剂磷酸盐添加物过程中产生的硅酸钙废料的利用
- 六、生产磷酸时所得石膏废渣的利用
- 七、化工厂废钴——钼催化剂的利用
- 八、其他化学工业废料的利用

一、引言

化工废渣的化学组成与冶金、采矿的废渣不同。后者将大量而品种较多的氧化物同时引入到玻璃组成中去，其中有玻璃形成剂氧化物（如 SiO_2 ）、改良剂氧化物（如 Na_2O 、 K_2O 、 CaO 、 MgO 等）、中间体氧化物（如 Al_2O_3 ）和着色剂氧化物（如 CuO 、 Cr_2O_3 、 Fe_2O_3 等）。

而化学工业废渣应用到玻璃工业中的主要特性是：

- ①除少数废渣外，每种废渣基本上只引入一种或二种氧化物；
- ②化工废料以引入改良剂氧化物、着色剂和澄清剂等为主，例如：

改良剂氧化物

Na_2O ；

CaO 。

着色剂氧化物

Cr_2O_3 ；

CoO 。

澄清剂氧化物

As_2O_3 。

化学工业也是一个很大的产业部门，它所产生的三废产物种类众多，而且对于生态环境产生很大的威胁。

因此，积极利用化工废料为玻璃工业服务，无疑地将是对于国民经济具有重大意义的工作。

这里我们介绍的是国外近年来化工废料在玻璃工业中利用的最新成就。相信随着时间的推移，可以得到利用的化工废渣的范围将大为扩大。

二、生产己内酰胺过程中产生的含钠废料的利用

苏打是玻璃基础原料中价格最贵的原料。而在生产己内酰胺过程中产生的含钠废料，可以代替苏打而把 Na_2O 引入到玻璃中去。

节约苏打的消耗，一直是降低玻璃产品成本的重要途径之一。通常采用的手段如下：

- ①推广和实施合适的、具有低 Na_2O 含量的玻璃配方；
- ②减少原料和玻璃加工过程中的损耗；
- ③改进原料的加工工艺；
- ④提高玻璃料的利用率；
- ⑤增加引入配合料中的玻璃碎片的数量；
- ⑥采用廉价的原料取代苏打。

其中，采用廉价原料代苏打是一项带有根本性的措施。这种原料的代用包括二种方式：

- ①采用含钠的天然矿物原料。

这方面的努力人们过去已进行过许多。利用的含钠天然原料通常为霞石、长石和天然碳酸钾钠混合盐。研究工作指出了对含碱量达 10% 的矿石——如花岗岩、珠光石、火山灰和轻质岩加以利用的价值和前景。

但是，利用天然矿物原料代碱的主要缺点是：

- a. 需要进行粉碎和加工；
- b. Na_2O 含量不高；
- c. 化学组成复杂而不稳定。

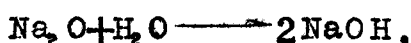
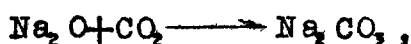
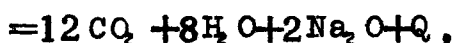
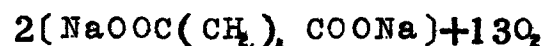
因此，采用天然矿物原料需要事先进行仔细混合并不断调整配合料的原料配比。

- ②采用工业废料代 Na_2O

较有前途的工业废料是化学工业废料的利用。化工废料的利用不仅可克服天然矿物原料所固有的许多缺点，而且还由于利用了工业废料而有益于环境保护。

生产己内酰胺过程中产生的废渣就是一种很好的代 Na_2O 原料。它是用生产过程中产生的废料（一种有机酸钠盐）经氧化（灼烧）后制得的。

灼烧所进行的化学反应如下：



根据有关标准，苏打渣的具体质量要求是：

表面层

为由浅灰到浅褐色的、大小不规则的块状物；亦允许为绿色的。

中间部分

换算为碳酸钠干燥物质的总含碱量不低于 85%。

苏联在这方面开展了许多工作。据报道，1982年苏联生产矿肥的绍金诺、古比雪夫和北顿涅茨几家氮肥联合企业，从含碱废水中每年制得了达 15000 吨的苏打渣。

苏打渣的钠盐含量是很高的，其化学分析结果如下所示：

（重量%）

	古比雪夫厂 №1	古比雪夫厂 №2	绍金诺厂
Na_2CO_3	97.5	98.02	95.43
Na_2SO_4	/	/	2.51

	古比雪夫厂 № 1	古比雪夫厂 № 2	绍金诺厂
NaOH	/	/	0.57
NaCl	/	1.34	1.69
Fe ₂ O ₃	0.034	0.027	0.017
Al ₂ O ₃	/	/	0.05
CaCO ₃	0.28	/	/
H ₂ O	/	10	/
在 HCl 中不溶物	0.10	0.36	0.03
在 H ₂ O 中不溶物	0.19	/	/

苏打渣和标准苏打的差热分析结果并无实际差异。170~175℃ 都有一个吸热峰，相应于去除结晶水；860~870℃ 的吸热峰相应于碳酸钠的熔融。

配合料的差热分析，二者亦无差异。

采用绍金诺氮肥厂的含碱原料在实验室中成功地制得了销地马赛克砖玻璃。玻璃的其他氧化物用传统原料引入，乳浊剂采用氟硅酸钠 (Na_2SiF_6)。

玻璃在硅碳棒电炉中于 1420~1430℃ 下熔炼。把玻璃熔体浇注于金属模具中并在马弗炉中进行退火。在熔炼过程中，与标准苏打的配合料相比无任何差异。玻璃为乳白色并具有足够的乳浊度。

在实验室和工业性试验条件下还进行了高级玻璃制品玻璃料的熔炼。

设计的玻璃组成为：

(重量%)

SiO ₂	70.7,
Na ₂ O	11.65 .

K_2O	5.4,
CaO	6.5,
BaO	3.0,
Al_2O_3	1.6.
B_2O_3	1.0.

在上述配方中 SiO_2 用石英砂引入, 10.8% Na_2O 用古比雪夫苏打渣引入, 0.85% Na_2O 用 $NaNO_3$ 引入以改善澄清。其他氧化物在实验室条件下用化工原料, 在工业性试验条件下则用传统原料引入。

当在实验室条件下时玻璃配合料置于 200ml 刚玉坩埚中在 1410°C 下熔炼 1 小时。

加入苏打渣的玻璃料, 其熔炼速度大大加快, 显然地, 这取决于 $NaOH$ 的存在; $NaOH$ 相对于苏打、硫酸钠和氯化钠来说具有高度的反应能力, 能提高硅酸盐形成的反应速度。用苏打渣熔得的玻璃具有良好的均匀性和足够的澄清度。

用标准苏打制得的玻璃为无色的、积分透过率为 88.6%。由试验苏打制得的玻璃由于存在少量杂质而呈浅蓝色积分透过率为 83.4%。

引入苏打渣的玻璃, 其光谱透过曲线在 500~550、600 和 680~700m μ 处有三个最小值, 这是与具有各种配位状态的 Co^{2+} 的存在相对应的。质谱分析的结果, 进一步证明了钴在玻璃中的存在。

苏打渣中的钴取决于己内酰胺的生产过程, 因曾利用钴为催化剂, 而在废料灼烧过程中部分地残留于苏打中。

苏联“涅孟”玻璃厂进行了用苏打渣熔制玻璃的工业试验。

苏打渣先在锤式粉碎机中粉碎、并用 №9 号筛筛选。窑炉采用气体直接加热的双鬃坩埚窑。玻璃的熔制条件是弱氧化气氛、1420°C 经 16 小时熔炼并用压缩空气鼓泡。

玻璃具有特别优良的成型性质，不存在结石、条纹和气泡等劣质缺陷并具有高度的装饰——艺术性。

由此可见，苏打渣能代碱生产对于透光率要求不高的制品，如深绿和浅绿色瓶罐、马赛克、饰面砖、泡沫玻璃、玻璃大理石、玻璃管、金星玻璃、矿渣微晶玻璃、花瓶、果盆甚至个别绿色高级艺术品种的制品或工艺品。

如果利用的苏打渣不是粉末状，而是象重碱那样被粉碎成一定大小的颗粒，那么还能减少碱的挥发。

使人感兴趣的是，碱液还可供直接利用。因为在配合料中引入碱时，往往是全部或部分地采用氢氧化物水溶液的形式，其主要优点是高度的均匀性。在这种情况下，可以提高玻璃熔炉的产量。

在苏联，己内酰胺生产过程中的含钠废料的利用是比较广泛的，但苏打渣的组成亦差异甚大。

例如，钦尔钦克斯基的一家生产联合企业，其苏打渣的产量高达每年 39000 吨，其化学组成如下：

(重量%)

	粉末状	渣块状
Na_2CO_3	43.27	56.93
Na_2SO_4	40.35	26.9
NaCl	12.9	13.0
NaOH	1.32	1.95

用苏打灰制成瓶罐玻璃的配合料，苏打灰的含量为 11.7~22.65%

瓶罐玻璃的化学组成为：

(重量%)

SiO_2

72.5

Al_2O_3	2.5
$\text{CaO}+\text{MgO}$	11.0
Na_2O	14.0

将此配合料从20—1450℃按7.5℃/分钟的加热速度进行差热分析，结果与用普通配合料相似。

采用苏打灰后，由于NaCl的存在，降低了苏打分解温度200℃，在硅酸盐形成过程中，并无其他差别。同时，由于苏打灰的引入，玻璃液中剩余石英的含量明显地减少了。

苏联古雪夫斯基实验玻璃厂研究了以苏打灰为基础的配合料的熔化能力。采用双鬃坩埚窑在1470℃下进行了对比试验。熔制是在弱氧化气氛中进行的。结果表明，加入苏打灰的配合料与传统配合料的硅酸盐及玻璃形成过程并无差异，而苏打灰配合料的澄清过程却比加入硫酸钠和煅烧苏打为基础的配合料提早40分钟完成。

在苏联塔什干玻璃瓶厂，对绿色瓶罐玻璃的熔炼工艺进行了工业性试验。玻璃的化学组成如下：

(重量%)

SiO_2	69.5.
Al_2O_3	4.2.
Fe_2O_3	1.5.
$\text{CaO}+\text{MgO}$	10.1.
Na_2O	14.7.

在玻璃配合料中引入占14.5%的己内酰胺含钠废料。在应用于工厂配合料的情况下，可以完全取代硫酸钠并大量节省苏打的消耗。

塔什干玻璃厂配合料的原料组成如下：

(公斤/吨玻璃液)

	旧	新
石英砂	674.3	674.3
硫酸钠	81.9	/
苏打	146.4	47.1
霞石	103.0	103.0
白云石	202.0	202.0
黄铁矿渣	14.8	14.4
碳粉	5.0	2.7
苏打渣	/	178.3

塔什干玻璃厂的实践表明，引入苏打粉或苏打渣后，其效益如下：

- ①明显地加速配合料的熔炼；
- ②可降低玻璃熔炼温度 10°C ；
- ③可使玻璃中的 Na_2O 由 14.7 % 降低为 14.0 %；
- ④节约大量的苏打、硫酸钠等价格较贵的原料。

由此可见，生产己内酰胺的含钠废料，完全可以在工业生产中取代传统的含钠原料并能加速玻璃的熔炼过程。

三、生产硫酸铵过程中产生废液的碳酸钙沉淀物的利用

德意志民主共和国系统地报道了这方面的方法、工艺和技术。

通常采用的硫酸铵制备方法，乃是用硫酸钙与碳酸铵反应，形成碳酸钙沉淀并制得硫酸铵的。

反应方程式如下：



这种碳酸钙沉淀物，可以作为优质的含CaO原料引入到玻璃中去。

沉淀物的主要成分是CaCO₃。此外，还含有25~30% H₂O、一定量的铵盐和CaSO₄，而铁的化合物几乎不存在。

沉淀物的处理过程大致分为二个阶段：

①除氨

把沉淀与碱性物料（如苏打、熟石灰、生石灰、碱）进行反应，使氨挥发。

②除水

加热沉淀物，使水份蒸发掉。

例如：

将120kg潮湿的石灰质沉淀〔含水23.6%、(NH₄)₂SO₄ 2.5%〕与87kg生石灰混合（生石灰中含CaO 96%）。在混合过程中释放出热量，混合物经5分钟便自行加热至>100℃。同时，在此过程中激烈地分解而放出氨。

当氨的释放完毕后，将产物继续加热至130℃干燥。经冷却后，得到白色的粉末状颗粒。

这种原料与其他玻璃原料混合时，将不再释放出氨。

另一种原料的处理方案是：

将碳酸钙沉淀物与生产苏打时的中间沉淀物——潮湿的NaHCO₃

沉淀物混合，然后在300°C下煅烧以排除氨和水。

例如，把100kg碳酸钙沉淀和147kg碳酸氢钠潮湿料相互混合。

碳酸钙沉淀物的含量为(kg)：

CaCO_3	69.0,
CaSO_4	2.4.
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	2.2.
SiO_2	0.4.
H_2O	26.

碳酸氢钠沉淀物的含量为(kg)：

NaHCO_3	119.06,
NH_4Cl	0.59,
NH_4HCO_3	3.24.
NaCl	0.15.
$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	1.18.
H_2O	22.78.

把二种沉淀物混合并加热，结果，使 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 、 NH_4HCO_3 和 NaHCO_3 经热分解而形成 Na_2CO_3 、 NH_3 、 H_2O 和 CO_2 。

形成的 Na_2CO_3 与沉淀中的 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 和 NH_4Cl 继续反应，生成挥发性物质 NH_3 、 H_2O 和 CO_2 并由混合物中分离出来。

反应的最终产物，其组成为(kg)：

Na_2CO_3	72.78,
CaCO_3	69.0,
NaCl	0.79,
Na_2SO_4	2.37.
CaSO_4	2.4,

SiO_2

0.4.

最终产物中不含 Fe_2O_3 ，是一种高质量的含钠和含钙的原料。

另据民主德国报道，还有一种不加碱性物而直接处理的方法。

将碳酸钙沉淀物压成圆柱体并置于间接加热的干燥传送带上，在 $50 \sim 200^\circ\text{C}$ 下进行干燥并同时排除氨。

然后，将干燥料块在粉碎轧辊中粉碎成大小为 1 % 的颗粒并过筛。颗粒的湿度为 3 ~ 5 %。

用这种沉淀物可熔制透明钠钙玻璃，配合料的原料配比如下：

(kg)

石英砂	100,
苏打	28,
BaCO_3	9.
K_2CO_3	8.
Na_2SO_4	1,
KNO_3	2.
$\text{Al}(\text{OH})_3$	2.
碳酸钙沉淀物	15.

碳酸钙沉淀的湿度为 8 % 并含有 0.5 % $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 或 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 。

现举一具体实例如下

原始的碳酸钙沉淀物的组成如下：

(重量%)

CaCO_3	52,
H_2O	28,
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	2.6,
$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	2.3.

Fe_2O_3

0.02.

颗粒大小为 $<0.063\%$ 的颗粒超过80%。

将其压成长10~25%、直径为12%的圆柱体，在用蒸气间接加热（120~150℃下）的传送带上使它的湿度达到8%，然后粉碎成 $<1\%$ 的颗粒。

将所得产物装入容量为10吨的料斗中存放12天，然后送入混料器中与其他组成混合。配合料的湿度为1.2%，接着装入池炉的料斗中。

熔得的玻璃质量较高。用新配合料的经济效益是：

- ①高度透明；
- ②脱色剂用量比用传统石灰石的配合料减少达30%；
- ③玻璃中无气泡、结石和条纹；
- ④可使熔炉的产量提高5~10%。

四、石油化工废含铬催化剂的利用

在苏联，生产有色玻璃和微晶玻璃的配合料中已经广泛地利用各种类型的工业废料。

使人感到有趣的是，苏联利用一种石油化工废弃的含铬催化剂作为玻璃着色剂得到成功。

这种废料的化学组成如下：

(重量%)

SiO_2	7.0,
Al_2O_3	70.83,
Fe_2O_3	0.46,
Cr_2O_3	20.56,
K_2O	1.12.

废料的矿物组成为：

刚玉	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$,
氧化铬	Cr_2O_3 ,
α -石英	$\alpha\text{-SiO}_2$,
γ -氧化铝	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

在苏联，这种废料的每年产量超过50000吨。其中一部分，被用于制造大型和小型的混凝土制品。

这种废催化剂可以取代纯氧化铬、重铬酸钾和以铬铁矿渣为基础的着色剂来生产绿色透明玻璃。

这种着色剂为灰绿色的细粉，其堆积密度为 $1000 \sim 1400 \text{ kg/m}^3$ ，比表面为 $0.03 \sim 0.05 \text{ m}^2/\text{kg}$ 。

伦琴射线的结构分析表明，此着色剂在 1300°C 下经热处理后，氧化铬将转变为 $(\text{Cr}, \text{Al})\text{O}_3$ 固溶体。显然地，这说明它能良好地

溶解于玻璃溶体中並能排除特别是在象使用纯净氧化铬时会出现一些黑色疵点的可能性。又由于这种着色剂具有较高的 Cr_2O_3 含量，因而它将优于目前生产玻璃瓶和金星玻璃时所采用的以铬铁矿渣为基础的着色剂。

废料在 $20 \sim 1300^\circ\text{C}$ 的差热分析和显微热分析法测定结果表明，除 400°C 下开始排除吸收水分（这个过程进行得非常缓慢）外，未发现任何其他的热反应。整个过程的最终失重率为 3.05% 。

在苏联加里宁玻璃厂的配合料中，进行了用 Cr_2O_3 和废催化剂为基础的着色剂对比试验，研究了这些配合料到 1100°C 的行为特性。

玻璃的化学组成如下：

（重量%）

SiO_2	71.79,
Al_2O_3	2.70,
Fe_2O_3	0.4,
CaO	5.8,
MgO	4.1,
Na_2O	14.8,
Cr_2O_3	0.11,
SO_2	0.3.

配合料的原料组成为：

（kg / 100 kg 玻璃）

	用 Cr_2O_3	用废催化剂
石英砂	67.4	68.1
霞石精矿	8.9	7.2
白云石	20.6	20.6

煅烧苏打	17.7	17.7
硫酸钠	5.0	5.0
碳	0.3	0.3
氧化铬	0.1	/
废催化剂	/	0.73

差热分析的结果表明，二种配合料的硅酸盐形成反应过程并无差异。

在古雪夫斯基的弗利阿尔实验玻璃厂的坩埚炉中在实验室条件下进行了这些配合料的熔融能力试验。熔炼是在弱氧化条件、 1480°C 维持 4 小时。玻璃能很好地熔炼、澄清并具有令人舒服的绿宝石色彩。

玻璃料能用吹制法成型为各种形状的制品。在这些制品中，加入催化剂者无黑色斑点，而加入 Cr_2O_3 者则带有少量的黑色斑点。

在加里宁玻璃厂中进行了用废催化剂配合料的池炉熔炼试验。池炉生产能力为 89 吨/昼夜，最高温度为 1500°C ，熔化率为 $1044 \text{ kg}/\text{m}^2\cdot\text{昼夜}$ 。

实验表明，着色剂代用后，玻璃料的生产水平、熔炼和成型均无变化，整个生产周期都很稳定。

目前，加里宁玻璃厂已在生产中利用新的着色剂。由于催化剂废料的利用，可以进一步扩大工业废料利用的领域并在加里宁玻璃厂的条件下取代 53 吨纯 Cr_2O_3 ，减少了 1000 吨霞石精矿的消耗。若每吨着色剂价格为 5 卢布计，则该厂的经济效益已达 27000 卢布。

在苏联，这种废催化剂的利用工作已经在其他玻璃厂开始推广实施。