

玻璃中的气体

B.T. 斯拉維揚斯基 著

化学博士K.C. 葉夫斯特罗普夫 主編

建筑工程出版社

81.25
2.00

玻 璃 中 的 气 体

朱 世 靖
劉 樹 蘭 合 譯

建 筑 (工 程 出 版 社) 出 版

1958

内容提要 本书主要是阐明各种气体与硅酸盐玻璃熔融的相互作用、玻璃液中所含之气体的分析和析出结果、气泡中气体的分析方法和结果、其中主要是光学玻璃方面的问题,以及各种玻璃中气泡的发生原因。

本书可供玻璃工厂技术人员、研究机关、实验室工作人员及玻璃专业学校学生参考。

原本说明

书 名 ГАЗЫ В СТЕКЛЕ

著 者 В.Т. Славянский

出版者 Государственное издательство оборонной промышленности

出版地点 及 年份 Москва—1957

玻璃中的气体

朱世靖 刘树兰 合译

編輯: 殷龙珠

設計: 閻正坚

1959年3月第1版 1959年3月第1次印刷 4,560册
850×1168 • $\frac{1}{32}$ • 120千字 • 印張 $4\frac{3}{4}$ • 定价(10)0.81元
成都印制厂印刷 • 新华书店发行 • 書号 1326

建筑工程出版社出版 (北京市西郊百万庄)

(北京市書刊出版業營業許可証出字第 052 号)

序 言

在玻璃的熔化过程中，各种原料的混合物(配合料)，通常即各种結晶物质的混合物，经历着一系列的变化。由于这些变化的結果，形成了玻璃。在加热配合料时，发生各种物理和化学現象，例如：多相转变，熔融，互相溶解，配合料各組分的分解，随温度增高化合物的形成和分解，易挥发組分的蒸发，液态玻璃与气体介质及耐火材料的相互作用等等。

研究玻璃熔化的全部过程是一个艰巨的任务。本书仅討論与“熔融玻璃-气体”系部分的研究有关的一些問題。

玻璃液中夹杂气泡乃是玻璃制品的主要缺陷之一。大量气泡的存在破坏了玻璃的均一性、透光性、机械强度和抗热强度，这就导致了玻璃制品质量的降低。在高温下玻璃-气体体系中所进行的过程的机理还远远未被揭露。但是，现有的資料，如：关于各种气体在不同成分的玻璃中的溶解度、在不同条件下玻璃-气体体系中所发生的化学反应、玻璃熔体中气体的过飽和现象以及关于某些因素对玻璃-气体分界面上过程的方向的影响等資料，对于为了得到高质量的玻璃而正确选择玻璃融化工艺过程的条件具有重大的意义。

玻璃-气体体系的研究工作可分为三类，即：1) 熔融玻璃与各种气体的相互作用的研究；2) 玻璃液中所含气体的提取和分析；3) 玻璃中气泡的起源的研究。对这些問題的大多数研究工作，特别是有关玻璃中气泡的起源和气泡中气体成分的問題，都已由苏联的研究家們完成。然而，应当指出，这些研究工作在玻璃的技术文献中还没有得到应有的闡述。本书试图填补这一空白。

提請讀者注意的是，本书中除发表在各种出版物中的研究結果外，还采用了作者自己的工作成果。这些工作是在 И. В. 格列

宾希柯夫院士和K.C.叶夫斯特罗别夫教授的指导下完成的。

书中的一部分实验资料是在研究光学玻璃时得出的。但是，玻璃状态、硅酸盐玻璃生产工艺的共同性使我们能够将得出的结论在颇大程度上推广到其他非光学玻璃上去。

目 录

序 言.....	5
第一章 气体与玻璃的相互作用.....	7
第一节 二氧化硫与熔融玻璃的相互作用	8
第二节 二氧化碳与熔融玻璃的相互作用	21
第三节 氧与熔融玻璃的相互作用	32
第四节 其他气体与熔融玻璃的相互作用	37
第二章 玻璃液中所含气体的分析.....	42
第一节 沃什博恩、富提特和班亭对玻璃中气体组成的 最早研究	43
第二节 康德拉胡娃对几种仪器玻璃中的气体组成的研究	44
第三节 萨尔曼格和别克尔对几种类型的光学和工业玻璃中 气体组成的研究	46
第四节 达尔顿对钠钙玻璃和硼硅酸盐玻璃中的气体组成的 研究	50
第五节 加涅尔, 佛依格特和费因对几种类型的光学玻璃和 窗玻璃中气体组成的研究	52
第六节 克拉西柯夫对几种类型光学玻璃中气体组成的研究	55
第七节 沙达克和万集对几种类型的铅玻璃和器皿玻璃中气 体组成的研究	59
第八节 斯拉维扬斯基对几种光学玻璃中气体组成的研究	62
第九节 玻璃中气体组成的研究总结	70
第三章 气泡中的气体	76
第一节 玻璃中气泡内气体组成的分析方法	76
克罗赫—恩斯—万诺法	77
国立光学研究所的方法	81
其他方法	93
各种方法的比较	95

第二节	熔化过程中玻璃中气泡内的气体組成	96
	在玻璃液澄清过程中气泡中的气体組成	98
	在玻璃液溫度降低时气泡中的气体組成	106
②	在15公升白金坩堝中熔化过程中TK10玻璃气泡中 的气体組成	109
第三节	成品玻璃的气泡中的气体組成	114
	直径大于 0.5公厘的气泡中的气体組成	114
	直径小于0.2公厘的气泡中的气体組成	121
第四节	各种因素对玻璃中气泡形成的影响	125
	玻璃組成和配合料的作用	125
	熔融玻璃的溫度及其对气泡形成的影响	128
	耐火材料的作用	130
	机械因素的作用(扰动、搅拌)	135
	玻璃中气泡形成的其他来源	138
第五节	說明在几种玻璃熔化时产生气泡的原因的实例	141
結 論		147
参考文献		149

81.25
2.00

玻 璃 中 的 气 体

朱 世 靖
劉 樹 蘭 合 譯

建 筑 [工 程 出 版 社] 出 版

1958

内容提要 本书主要是阐明各种气体与硅酸盐玻璃熔融的相互作用、玻璃液中所含之气体的分析和析出结果、气泡中气体的分析方法和结果、其中主要是光学玻璃方面的问题,以及各种玻璃中气泡的发生原因。

本书可供玻璃工厂技术人员、研究机关、实验室工作人员及玻璃专业学校学生参考。

原本说明

书 名 ГАЗЫ В СТЕКЛЕ

著 者 В.Т. Славянский

出版者 Государственное издательство оборонной промышленности

出版地点 及 年份 Москва—1957

玻璃中的气体

朱世靖 刘树兰 合译

編輯: 殷龙珠

設計: 閻正坚

1959年3月第1版 1959年3月第1次印刷 4,560册
850×1168 • $\frac{1}{32}$ • 120千字 • 印張 $4\frac{3}{4}$ • 定价(10)0.81元
成都印制厂印刷 • 新华书店发行 • 書号 1326

建筑工程出版社出版 (北京市西郊百万庄)

(北京市書刊出版業營業許可証出字第 052 号)

目 录

序 言.....	5
第一章 气体与玻璃的相互作用.....	7
第一节 二氧化硫与熔融玻璃的相互作用	8
第二节 二氧化碳与熔融玻璃的相互作用	21
第三节 氧与熔融玻璃的相互作用	32
第四节 其他气体与熔融玻璃的相互作用	37
第二章 玻璃液中所含气体的分析.....	42
第一节 沃什博恩、富提特和班亭对玻璃中气体组成的 最早研究	43
第二节 康德拉胡娃对几种仪器玻璃中的气体组成的研究	44
第三节 萨尔曼格和别克尔对几种类型的光学和工业玻璃中 气体组成的研究	46
第四节 达尔顿对钠钙玻璃和硼硅酸盐玻璃中的气体组成的 研究	50
第五节 加涅尔, 佛依格特和费因对几种类型的光学玻璃和 窗玻璃中气体组成的研究	52
第六节 克拉西柯夫对几种类型光学玻璃中气体组成的研究	55
第七节 沙达克和万集对几种类型的铅玻璃和器皿玻璃中气 体组成的研究	59
第八节 斯拉维扬斯基对几种光学玻璃中气体组成的研究	62
第九节 玻璃中气体组成的研究总结	70
第三章 气泡中的气体	76
第一节 玻璃中气泡内气体组成的分析方法	76
克罗赫—恩斯—万诺法	77
国立光学研究所的方法	81
其他方法	93
各种方法的比较	95

第二节	熔化过程中玻璃中气泡内的气体組成	96
	在玻璃液澄清过程中气泡中的气体組成	98
	在玻璃液溫度降低时气泡中的气体組成	106
②	在15公升白金坩堝中熔化过程中TK10玻璃气泡中 的气体組成	109
第三节	成品玻璃的气泡中的气体組成	114
	直径大于 0.5公厘的气泡中的气体組成	114
	直径小于0.2公厘的气泡中的气体組成	121
第四节	各种因素对玻璃中气泡形成的影响	125
	玻璃組成和配合料的作用	125
	熔融玻璃的溫度及其对气泡形成的影响	128
	耐火材料的作用	130
	机械因素的作用(扰动、搅拌)	135
	玻璃中气泡形成的其他来源	138
第五节	說明在几种玻璃熔化时产生气泡的原因的实例	141
結 論		147
参考文献		149

序 言

在玻璃的熔化过程中，各种原料的混合物(配合料)，通常即各种結晶物质的混合物，经历着一系列的变化。由于这些变化的結果，形成了玻璃。在加热配合料时，发生各种物理和化学現象，例如：多相转变，熔融，互相溶解，配合料各組分的分解，随温度增高化合物的形成和分解，易挥发組分的蒸发，液态玻璃与气体介质及耐火材料的相互作用等等。

研究玻璃熔化的全部过程是一个艰巨的任务。本书仅討論与“熔融玻璃-气体”系部分的研究有关的一些問題。

玻璃液中夹杂气泡乃是玻璃制品的主要缺陷之一。大量气泡的存在破坏了玻璃的均一性、透光性、机械强度和抗热强度，这就导致了玻璃制品质量的降低。在高温下玻璃-气体体系中所进行的过程的机理还远远未被揭露。但是，现有的資料，如：关于各种气体在不同成分的玻璃中的溶解度、在不同条件下玻璃-气体体系中所发生的化学反应、玻璃熔体中气体的过飽和现象以及关于某些因素对玻璃-气体分界面上过程的方向的影响等資料，对于为了得到高质量的玻璃而正确选择玻璃融化工艺过程的条件具有重大的意义。

玻璃-气体体系的研究工作可分为三类，即：1) 熔融玻璃与各种气体的相互作用的研究；2) 玻璃液中所含气体的提取和分析；3) 玻璃中气泡的起源的研究。对这些問題的大多数研究工作，特别是有关玻璃中气泡的起源和气泡中气体成分的問題，都已由苏联的研究家們完成。然而，应当指出，这些研究工作在玻璃的技术文献中还没有得到应有的闡述。本书试图填补这一空白。

提請讀者注意的是，本书中除发表在各种出版物中的研究結果外，还采用了作者自己的工作成果。这些工作是在 И. В. 格列

宾希柯夫院士和K.C.叶夫斯特罗别夫教授的指导下完成的。

书中的一部分实验资料是在研究光学玻璃时得出的。但是，玻璃状态、硅酸盐玻璃生产工艺的共同性使我们能够将得出的结论在颇大程度上推广到其他非光学玻璃上去。

第一章 氣體与玻璃的相互作用

各种气体与玻璃的相互作用可有不同的性质。造成玻璃吸收气体的过程，或决定于化合物的形成，或决定于玻璃中某些气体的物理溶解性。

作如下的设想是十分自然的：即象 CO_2 、 SO_2 、 O_2 这样的气体能够与玻璃中的个别组分起相互作用而形成化合物，这些化合物在某种程度上溶解于玻璃中。另一方面，很难想象氮和玻璃组分間能够形成稳定的化合物。玻璃中有氮的存在只能用氮本身在玻璃液中有某种物理溶解性来解释。

配合料的组分性态，即碳酸盐、硝酸盐、加热时可变价的氧化物等与玻璃熔化工艺过程的条件有关的物理溶解在玻璃中的气体的吸收和析出，都对玻璃中气泡的产生和消失有影响，同时还决定着妨碍得到均质玻璃液的某些过程（例如，二次液相的析出）。

到目前为止，对气体和玻璃相互作用而形成化合物的过程已经做了很好的研究。主要的结果是由 И.И. 基泰戈罗德-斯基和 Я.А. 施科尔尼可夫，В.В. 瓦尔金同各研究员、维尔及其他研究者得到的。气体在玻璃中的物理溶解性问题迄今还很少研究。关于这个问题仅有一些定性性质的实验资料和假定性的意见。

下面将叙述能够同玻璃中的组分形成化合物的各种气体与玻璃的相互作用的研究工作结果。

各研究者曾经对气体-玻璃分界面上所发生的过程进行了一系列的研究工作。主要研究了不同成分的熔融玻璃与二氧化硫的相互作用，并对二氧化碳与熔融玻璃的相互作用及其他气体与玻璃的相互作用也作了某些研究。

在研究二氧化硫与熔融玻璃的相互作用的基础上，目前已得

到了一些資料，這些資料是對熔化光學玻璃和其他某些玻璃時配合料中硫酸鹽含量和爐氣中二氧化硫含量的現代要求的基础。關於二氧化碳與熔融玻璃的相互作用至今還沒有足夠明確的概念。下面列舉的是各種氣體與玻璃相互作用的主要研究結果和從這些研究中得出的幾點結論。

第一节 二氧化硫與熔融玻璃的相互作用

二氧化硫與熔融的鈣鈉硅酸鹽玻璃的相互作用是由基泰戈羅德斯基和施科爾尼可夫^①研究的。從熔融窗玻璃中排出 SO_2 的动力學是由易卜生-馬維德爾和別凱爾^②研究的。二氧化硫與熔融硼玻璃的相互作用是由斯拉維揚斯基^③研究的。二氧化硫與各種和施科玻璃粉及配合料的相互作用的研究是前面提到的基泰戈羅德斯基和施科爾尼可夫的研究工作以及塔卡茨^④進行的。現將這些研究結果敘述于下。

基泰戈羅德斯基和施科爾尼可夫的研究是為了和某工廠窗玻璃生產中出現的一種特殊類型的廢品作鬥爭。在引上通路中，玻璃液表面上常常形成4~5公厘厚的液體層。它隨同玻璃一起引出的時候，玻璃原板的表面好似失透一樣，完全不能使用。對表層的分析表明，其中含有97.5%的硫酸鈉。既然硫酸鹽不是玻璃配合料的組成，那麼，它的唯一來源只能是發生爐煤氣燃燒的生成物與配合料、玻璃液的相互作用。這種相互作用的結果形成了硫酸鈉。用來製取發生爐煤氣的煤含有達4.5%的硫。

① Н.Н. 基泰戈羅德斯基和 Н.А. 施科爾尼可夫著“純鹼玻璃中硫酸鈉液的形成”。“玻璃技術”文集第一期114~129頁。玻璃科學研究所編，聯合科學技術出版社、國立化學科技書籍出版社1934年出版。

② H. JebSen—Marwedel, A. Bøker, 玻璃中 SO_2 的含量。Glastechn. Ber, VIII, 1936, S. 525. 并請參看Г. 易卜生-馬維德爾著“玻璃的生產技術缺陷”第一章，俄譯版115~118頁，輕工業出版社1941年于莫斯科-列寧格勒出版。

③ B. T. 斯拉維揚斯基著“硼玻璃吸收二氧化硫問題”，物理化學雜誌，1956年，卷30，第9期。

④ T. W. Takats, “硅酸鹽與二氧化硫的反應問題”，Glastechn. Ber. XIV, 1936, S. 103~106。

曾經选择了五份三組分玻璃来作研究。这些玻璃含 68% 到 78% 的二氧化硅, 10% 到 20% 的氧化鈉和 12% 的氧化鈣。試驗是在实驗室中用 3 克配合料或玻璃的試料来做的。将盛試料的瓷坩堝放在炉中, 并在試料的表面的上方通以二氧化硫和氧的混合气体。試驗結果查明, 炉內气氛中的二氧化硫的含量越高, 則在 460°C 左右的温度下配合料对它的吸收也越强烈(图 1)。

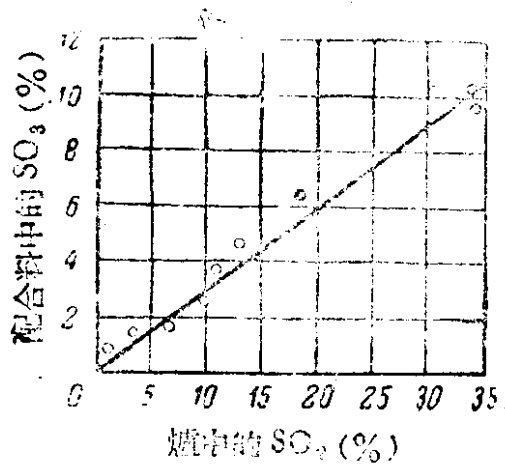


图 1 爐內二氧化硫的浓度对它在 460°C 下被配合料吸收的影响

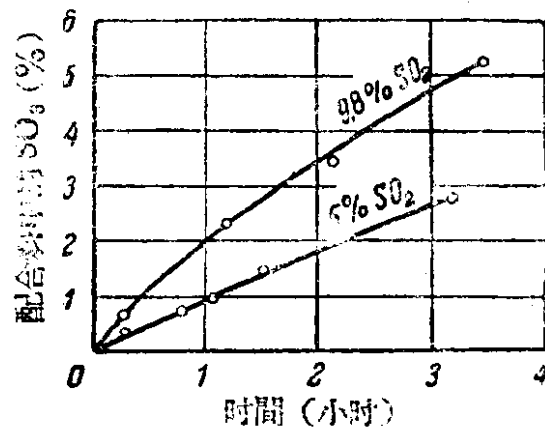


图 2 配合料吸收二氧化硫的速度与爐內气氛中二氧化硫浓度的关系

純碱含量的不同(两份配合料中一份含 15%, 一份含 17.5%) 实际上并不影响在通过一个半小时二氧化硫时所形成的硫酸鈉的数量。在另一批試驗中测定了硫酸鈉的生成量与含 5% 和 9.8% 二氧化硫的混合气体的通过時間的关系。其結果示于图 2。

在下述的試驗中查明了, 配合料中純碱含量在 10~12% 之間, 不会影响硫酸鈉的生成量。試驗是在 467°C 的温度下进行的, 送入气体的時間为一小时半, 气体中 SO_2 的含量按体积計算为 9.5% 和 11%。

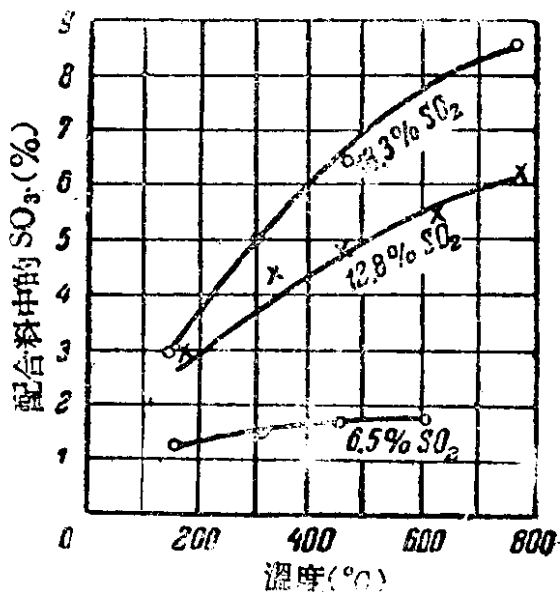
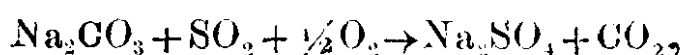
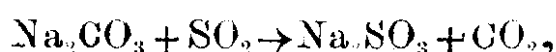


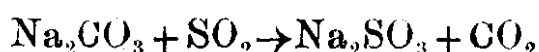
图 3 配合料吸收二氧化硫与爐內溫度及二氧化硫浓度的关系

图3所示是温度对配合料中硫酸钠的形成的影响。随着温度的增高，硫酸钠的生成量也大大增加。在一小时半的时间内，炉内气氛中 SO_2 的浓度在 770°C 时等于18%的情况下，配合料中所含的半数以上的纯碱都成了硫酸盐。

根据所得的试验结果，基泰戈罗德斯基和施科尔尼可夫得出这样的结论，即配合料中的纯碱同熔炉气氛中的气体相互作用形成硫酸盐，其反应式如下：



反应的速度决定于上述过程中最慢的反应；在上面的情况下最慢的反应是：



二氧化硫、空气与各种成分的玻璃粉的相互作用是由塔卡茨研究的、为了这一目的，他在从 300°C 到 550°C 的温度下向不同成分的玻璃粉上放送5公升掺合5%二氧化硫的空气两小时之久。结果证明，在 $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 系的玻璃中相当于 $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ 成分的玻璃粉吸收二氧化硫最剧烈；随着温度的增高，被玻璃吸收的二氧化硫的数量也增加。塔卡茨的研究结果列于表1中。

二氧化硫与熔融玻璃发生的相互作用却完全是另一种情形。正如基泰戈罗德斯基和施科尔尼可夫所确定的那样：玻璃中所形成的硫酸盐的数量在很大程度上决定于玻璃中氧化钠的含量。随着氧化钠含量的增加，在 1100°C 时所形成的硫酸盐的数量也大大增加(图4)。温度对玻璃中形成的硫酸盐的数量有着特殊的影响。图5表示温度对于含15%氧化钠的玻璃吸收 SO_2 的影响。玻璃中含有大量的硫酸盐及其在温度高于 1200°C 时含量锐减是由于硫酸盐的热分解；这种热分解作用在温度升高到 1300°C 时几乎完全停止。这时玻璃中只剩下少量的 SO_3 。斯拉维扬斯基也观察到温度对于熔融玻璃吸收二氧化硫有同样的影响(见下述)。

图5的曲线不能算作是平衡的。无疑，在低于 1200°C 的温