

玻璃用砂的檢驗

建筑工程部玻璃陶瓷研究院玻璃物理化学性能研究室 編著

建筑工业出版社

玻璃用砂的檢驗

建筑工程部玻璃陶瓷研究院

蘇密安編著

江苏工业学院图书馆
藏书章

建筑工程出版社出版

• 1960 •

內 容 提 要

玻璃用砂的質量好坏，直接影响玻璃質量。砂子含鉄量过多，影响玻璃的透光度。因此，严格控制玻璃用砂的含鉄量是玻璃工业重要环节之一。

本書闡述了玻璃用砂的各种要求：化学成分、顆粒級比、矿物分析、用砂除鉄可选性分析等，同时还附有其他国家对玻璃用砂的技术要求。

本書內容通俗，可供玻璃工厂化驗人員參考。

玻 璃 用 砂 的 檢 驗

建筑工程部玻璃陶瓷研究院

玻璃物理化学性能研究室編著

1960年4月第1版

1960年4月第1次印刷

5,082册

787×1092 1/32 • 25千字 • 印張 1 1/4 • 定价 (9) 0.15元

建筑工程出版社印刷 印刷 • 新华書店发行 • 統一書号：15040·1810

建筑工程出版社出版 (北京市西郊百万庄)

(北京市書刊出版业营业許可証出字第052号)

目 录

一、緒言	(1)
二、玻璃用砂的取样方法	(2)
三、玻璃用砂的化学成分的技术要求	(6)
玻璃用砂的化学分析	(7)
四、工业上对玻璃用砂顆粒級比的要求	(13)
玻璃用砂的篩分分析	(15)
五、玻璃用砂的矿物分析	(17)
六、玻璃用砂除鉄可选性分析	(25)
附录：国外对玻璃用砂的技术条件	(32)
(一) 苏联的技术条件	(32)
(二) 德意志民主共和国的技术条件	(33)
(三) 波兰的技术条件	(33)
(四) 捷克的技术条件	(34)
(五) 美国的技术条件	(34)
(六) 英国的技术条件	(35)
参考書籍	(37)

一、緒 言

玻璃工业用的主要原料之一是砂子。它包括天然硅砂（海砂、河砂或沙漠砂）和砂岩。我国目前除了一些光学玻璃工厂和器皿玻璃工厂用石英作为原料外，大多数玻璃工厂都使用成本較低的硅砂或砂岩。

含鉄氧化物能使玻璃着色，而降低玻璃的透光度。低价氧化鉄（ FeO ）使玻璃着成藍綠色，而高价氧化鉄使玻璃着成黃棕色。低价氧化鉄給予玻璃的着色强度比高价氧化鉄高十倍，因此低价氧化鉄对玻璃透光度的影响几乎也高十倍。在玻璃中有两种氧化物同时存在时，玻璃的顏色不仅决定于鉄質的多少，而且也决定于这两种氧化物的比例关系。表 1 所示透光度与氧化鉄含量的关系。

厚10毫米玻璃透光度与其中氧化鉄含量的关系 表 1

氧化鉄含量(%)	透光度(%)	氧化亞鉄含量(%)	透光度(%)
0.01	91.3	0.01	89.6
0.02	91.1	0.02	87.8
0.03	90.9	0.03	86.1
0.04	90.7	0.04	84.5
0.05	90.6	0.05	82.5
0.06	90.5	0.06	81.0
0.07	90.3	0.07	79.5
0.08	90.1	0.08	77.8
0.09	90.0	0.09	77.3
0.10	89.8	0.10	74.8

因此，根据各种玻璃要求的透光程度不同，含鉄量的限量亦不同。1952年原苏联建筑材料工业部对各种玻璃含鉄量的規定如下：

窗用玻璃的含鉄量不大于0.1%；

磨光玻璃的含鉄量不大于0.05%；

光学技术玻璃的含鉄量不大于0.03%；

高級光学玻璃的含鉄量不大于0.01%。

評定玻璃用砂的質量，主要是以砂的含鉄量多少为依据。含鉄量主要由下列几方面来判定：

1. 砂的化学分析：

砂的氧化物含量，如 SiO_2 、 TiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 CaO 、 MgO 、 K_2O 、 Na_2O 等，均需要进行化学全分析。如果只要求初步确定砂子的質量，則分析 SiO_2 、 Al_2O_3 和 Fe_2O_3 的含量即可。

2. 砂的顆粒分析。

3. 砂的矿物分析。

根据这三方面的分析，一般就能确定砂子是否适合作某种玻璃的原料。如果砂中鉄的氧化物的含量超过規定含量时，則須进行可选性分析，从而找出該砂中含鉄雜質的形式及其可选性程度，然后进行适当的除鉄試驗。

二、玻璃用砂的取样方法

在确定建立玻璃厂以前，必須对当地的主要原料——砂的矿山进行評價。为了正确地确定砂子是否合乎产品的要求，是否要加工和选矿，必須采取具有充分代表性的試样，所以采样的工作必須做好。

在初步找到砂子資源后，应和当地地質部門或地質勘測队联系，以进行初步勘測，确定該矿各地区砂子質量的波动情况（包括成分、粒度）及埋藏量。然后以砂子質量比較均匀、稳定而埋藏量較多的某一个地区或某几个地区作为取样对象。如果选定的是某一个地区則可单独取样，如果选定的是几个地区則可分別取样，作分別評价，或者按埋藏量和混合开采情况作一定比例的混合样进行評价。

为了作化学分析、篩分析、矿物分析及可选性分析等小型試驗，需要从矿山采取具有代表性的矿样一至二吨。矿山采样方法需在地質部門指导下进行。

試样的重量与顆粒粒度之間的关系可按下列公式計算：

$$Q = Kd^a$$

式中：Q——試样重量，公斤；

d——最大矿块的直徑，毫米；

K——視矿石組成和矿物性質而定的系数；

a——是一个变数，在0.5~3之間波动。一般計算为2。

K值可以采用以下几个数值，矿石組成不复杂如嵌布状均匀的矿石，K可以采用0.05~0.1；矿石組成复杂，但矿物分布均匀，K=0.2~0.3；如果矿物分布不均匀，K=0.3~1.0。

如果試样是天然硅砂，可以将1~2吨試样混合均匀后縮分，重复混合縮分直到試样滿足各种分析要求为止。

如果試样是砂岩或石英，預先煅燒到1,000°C左右，使矿石疏松后經過粗碎、中碎、細碎（或者粗碎后即細碎）。为了比較，可留出一部分不經煅燒而破碎的样品。每破碎一次后加以混合均匀，进行縮分，一直縮分到粒度符合 $Q = Kd^a$ 公式的要求为止，然后再破碎再縮分，一直分成到小試样止。

原矿在破碎以前要采取試样作矿物分析試驗。

縮分步驟參考圖 1。

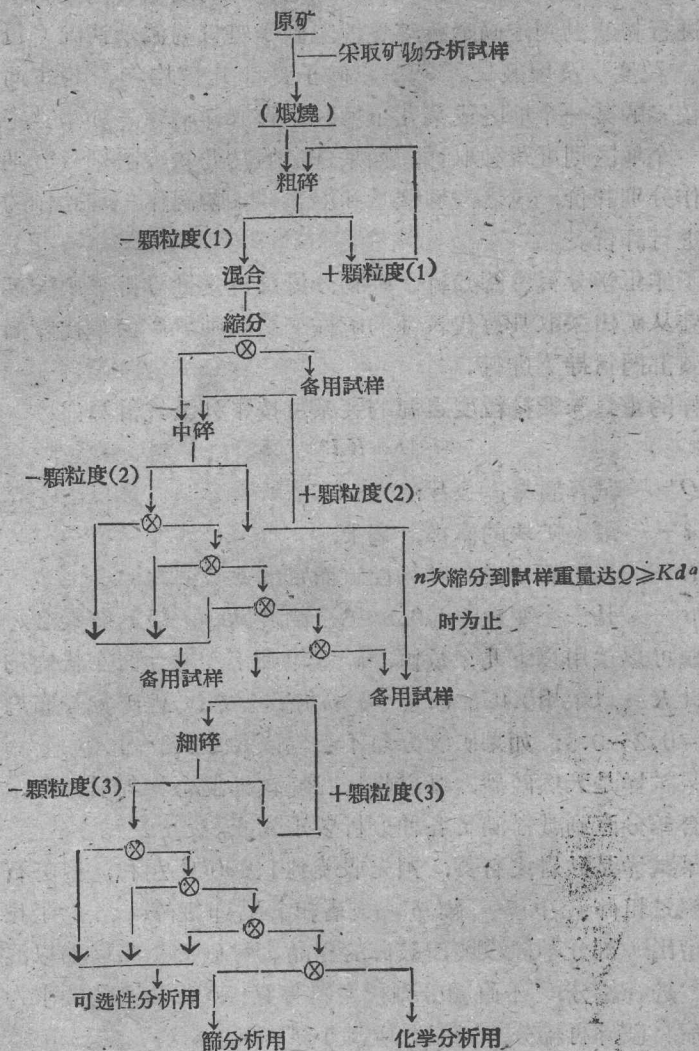


图 1 縮分步驟流程图

縮分方法有下列几种:

1.四分法: 將試样用堆錐法混合均匀, 一般要堆成錐, 再將錐變成环, 再堆成錐反复进行三次以上, 使試样粗細顆粒混合均匀。然后, 將錐用刮板刮平分成四等分, 取对角的两个四分之一合并作为一份, 繼續以同样方法縮分。

2.条式分样器 (見图 2): 分样器是由一組具有傾斜角的流槽組成, 流槽为扁形匣状, 其寬窄尺寸都相等, 流槽按斜傾角方向一正一反交替間隔安装, 上端連接在一个長方箱內, 流槽壁焊在一起, 流槽下端的孔在相反方向, 兩側各有相同数量的流出口, 兩側流出口下各設一个長方形接受器。

要縮分的試料由上部均匀傾入, 由此器的下部卸出分成两份重量和顆粒度差不

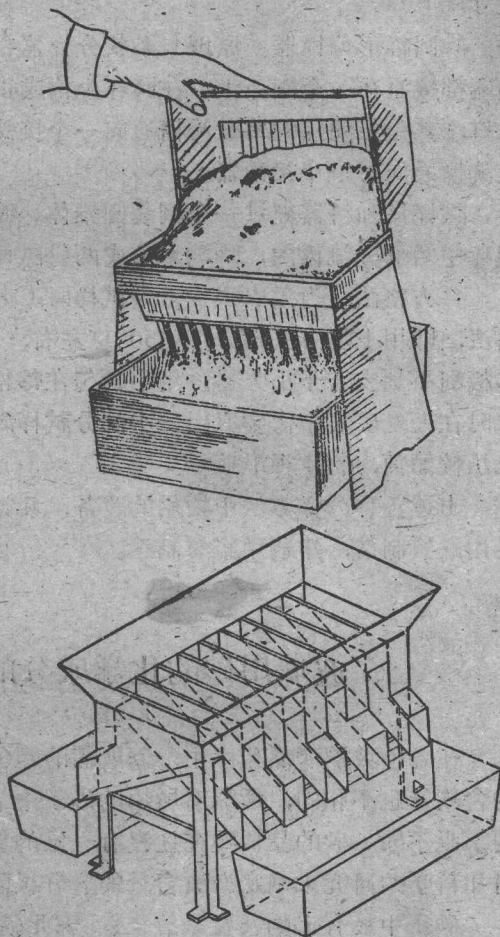


图 2 条式分样器

多相等的部分，然后将一半試样再一次用此器分离得出四分之一的試样。

条式分样器可以根据縮分試料的数量制造成大、中、小各种尺寸。

3.圓錐形分样器：原理与条状分样器相同，构造为許多流槽上端都接連在一个圓环上，在圓环上构成很多相等尺寸的双数流入口，其中相間隔的單数流槽通向一个接受器而相邻的另一組双数流槽通向另一个接受器。

試样从加料器經過一个倒装圓錐体从圓錐頂点平均分布流入圓环中两部分流槽內，均匀地分成两份試样。

4.方格法：当采取很少数量試样时（几克或几十克）可用方格法，即用上述方法縮分至約500克左右，然后混勻堆成錐，用木板刮平划成若干小方格，用牛角勺在每格或間隔空格內取样。有时在大量矿石中需要取出一小部分試样时，亦可采取方格法，此法較簡便，但不很准确。

上述各种分样方法中所用的設備，凡接触試料的部位應該避免用鉄質制造，建議用銅質制造。

三、玻璃用砂的化学成分的技术要求

在各种玻璃产品生产中，因所需的顏色及透光度不同，允許的含鉄量也不相同，所以对所用的砂子中氧化鉄最大容許含量的要求也不同。砂的品級現在还没有一定的标准，需根据实践的資料和科学的研究来确定杂质含量的容許极限。

砂子中最有害的杂质是氧化鉄。因此，我們着重就氧化鉄的允許含量和除鉄可选性程度等問題加以討論。氧化鉻也是强着色剂，

但这种杂质在砂中的含量不大。二氧化钛杂质仅对要求透光比较严格的光学玻璃有不良影响。

我国目前对玻璃用砂还没有制定出等级指标或技术条件。一般地认为用作窗玻璃原料的砂，氧化铁含量在0.15%，最好在0.1%以下。但，即在0.2%以下的砂子也可勉强使用。如超过0.2%则对玻璃的颜色及透光度都是有害的。用作技术玻璃或光学玻璃的砂子，一般规定砂子含氧化铁在0.05%或0.02%以下不等。

砂中氧化铁含量的主要鉴别方法之一是用化学分析，兹将化学分析方法简单介绍于后。

玻璃用砂的化学分析

(一) 二氧化硅的测定

(1) 试剂:

①无水碳酸钠；②盐酸（比重1.19）；③盐酸（1:1）；④盐酸（5:95）；⑤盐酸（1:99）；⑥乙醇；⑦硫酸（1:1）；⑧硫酸（1:4）；⑨氢氟酸40%。

(2) 分析步骤:

精确称取在105°C 烘干后的试样约0.5克，置于铂金坩埚内，然后加入0.5~1克无水碳酸钠（分数次加入）；用铂丝或玻璃棒混合均匀，刷净铂丝或玻璃棒，再以0.5克无水碳酸钠铺在样品的表面。以微火加热3~4分钟。逐渐增高温度，使其熔融，待二氧化硅气泡停止发生后，即以高温（1,000°C 以上）烧10~15分钟，冷却后用热水把熔融物全部溶下，置于磁蒸发皿内，加热水50毫升，盖上表面皿，自蒸发皿口渐渐滴加10毫升盐酸（1:1）。作用停止后，坩埚用热盐酸（5:75）充分洗涤。用胶头扫棒仔细擦下所有粘着物，将它并入蒸发皿内，并加数滴乙醇，把蒸发皿放在

水浴上蒸干。用平头玻璃棒小心輕輕压碎盐类。蒸发至无盐酸气味，取下，待冷却后，加入 5 毫升盐酸（比重 1.19）靜置 5 分鐘，然后加热水 50 毫升，用玻璃棒攪拌，待盐类完全溶解后，用中密滤紙过滤，用胶头扫棒洗淨皿壁。再以热盐酸（5:95）洗滌沉淀 10~12 次，热水洗滌 1~2 次。在沉淀上加硫酸（1:4）数滴沉淀保留。滤液置原蒸发皿中再一次在水浴上蒸干。待无盐酸气味后，在 105~110°C 干燥箱中干燥一小时。冷却后，加 5 毫升盐酸（比重 1.19）并靜置 5 分鐘，然后加热水 50 毫升，待盐类完全溶解后，用密滤紙过滤，用胶头扫棒仔細擦淨蒸发皿，然后用冷的盐酸（1:99）充分洗滌沉淀及滤紙約 10 次，再用冷水洗 4 次。在沉淀上加硫酸（1:4）数滴。然后将两次沉淀放入鉚坩堝中；先以微火小心烘干灰化，最后在 1,050~1,100°C 高溫下灼燒 30 分鐘。至恒重后，用数滴水潤湿灼燒物，加硫酸（1:1）4 滴，再加氫氟酸約 6~7 毫升慢慢蒸发到干。干后稍冷，小心擦淨坩堝外壁，以小火加热把少量剩余硫酸蒸发掉。然后在 1,050~1,100°C 灼燒 5 分鐘，取下冷却，称量，反复灼燒直至恒重。

二氧化硅的百分重量按下式計算：

$$\text{SiO}_2\% = \frac{(A-B) \times 100}{G}$$

式中：A——用氫氟酸处理前坩堝和沉淀的重量，克；
 B——用氫氟酸处理后坩堝和沉淀的重量，克；
 G——試样重量，克。

（二）三氧化物的測定

（1）試剂：

①无水碳酸鈉；

②盐酸（1:1）；

③硝酸（比重1.42）；

④甲基紅酒精溶液（0.2%）；

⑤氫氧化鉍（1:1）；

⑥硝酸鉍溶液（2%）：將硝酸鉍20克溶於水中並稀釋至1升，以甲基紅為指示劑，加氫氧化鉍使呈弱鹼性。

（2）分析步驟：

將氫氟酸處理二氧化矽後的殘渣用0.2克碳酸鈉熔融，或用約為殘渣重量15~20倍的焦硫酸鉀熔融以熱水浸出熔融物，加鹽酸（1:1）使其溶解後，並入濾去矽後的濾液中。稀釋至150~200毫升，加硝酸1滴煮沸1~2分鐘，滴入甲基紅1~2滴，並慢慢地用氫氧化鉍（1:1）中和至溶液變色且略有氨味，然後煮沸1~2分鐘，取下靜置，待沉淀沉下，立即用中密濾紙過濾。用熱的2%的硝酸鉍溶液洗滌沉淀至氯根反應消失為止（用硝酸銀溶液試驗），將沉淀及濾紙一併移入已灼燒恒重的鉑坩堝內，烘乾灰化，在900~1,000°C高溫下灼燒30分鐘。冷卻，稱量，反復灼燒直至恒重。

三氧化物的百分重量按下式計算：

$$R_2O_3\% = \frac{G_1 \times 100}{G}$$

式中： G_1 ——灼燒後沉淀重量，克；

G ——試樣重量，克。

（三）氧化鐵的測定

（1）試劑：

①無水碳酸鈉；

②焦硫酸鉀；

③硫酸（比重1.84）；

④盐酸（比重1.19）；

⑤盐酸（1:1）；

⑥硝酸（比重1.42）；

⑦过氧化氢3%新配制溶液：取純淨的30%过氧化氢5毫升将其稀釋到50毫升，充分振蕩均匀，保存于具有磨口的棕色玻璃瓶中；

⑧20%的硫氰化鉀溶液；

⑨氧化鉄标准溶液：称取再結晶过的純粹的硫酸銨鉄 $[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}]$ 1~2克溶于少許蒸餾水中，加热溶解以盐酸（比重1.19）将溶液酸化呈强酸性（約加入5毫升左右），从酸化好的溶液中吸取10毫升，以高錳酸鉀滴定法測定該溶液中每毫升之含鉄量，并将其稀釋至每毫升中含0.01毫克三氧化二鉄的濃度含量。

（2）比色基准液的配制（繪制标准曲綫用）：

精确吸取含鉄量不同（0.05、0.10、0.15、……0.4毫克）的标准溶液，分別注入体积100毫升的容量瓶內，分別用蒸餾水稀釋至50毫升，滴加2毫升濃硝酸（比重1.42）酸化，再加入0.2毫升（用精确移液管）新配制的3% H_2O_2 ，充分予以振蕩，然后加入15毫升20%硫氰化鉀溶液，重行振蕩之，然后讓其靜止20~30分鐘，使其反应趋于完全。靜置后用蒸餾水将其稀釋至刻度标记。振蕩后即在光电比色計上进行測定，選擇625号綠色滤光片。

（3）标准曲綫的繪制：由于采用偏斜法进行比色測定，故必須繪制标准曲綫，其繪制方法如下：

将上述配制好的比色基准液于光电比色計上測定得到的吸光度讀数分別注于横坐标上，所吸取的标准溶液濃度分別注于縱坐标上，根据朗伯-斐耳定律，連接測定求得的各点而繪制成标准曲綫，測定未知濃度含量时，則可由所得吸光度讀数查出未知濃

計算出百分含量。

(4) 操作步驟:

精確稱量試料0.2克于瓷坩堝內，混合6~8倍量純淨的焦硫酸鉀，先放在電爐上加熱至熔融物氣泡冒盡，再移放在噴燈上灼熱5分鐘，待熔融物全部澄清狀取下，冷卻后用熱水將其脫入燒杯中，加入少許硫酸（比重1.84）約1~2毫升。加熱使充分溶解，過濾倒入一定量的容量瓶中（視含量多寡而定）稀釋至刻度標記，並充分振蕩均勻，作為試樣溶液。或者用前面分離去二氧化矽後的濾液作為試樣溶液。

從配制好的試樣溶液中，吸取一定量的體積（視含鐵量而定）于100毫升容量瓶中，用蒸餾水將其稀釋至50毫升。滴加2毫升硝酸（比重1.42）予以酸化，再滴加0.2毫升3%過氧化氫溶液，振蕩後，加入15毫升20%的硫氰化鉀溶液重行振蕩，讓其靜置20~30分鐘，再行稀釋至刻度標記，充分振蕩即行比色。

$$\text{Fe}_2\text{O}_3\% = \frac{C \times V \times 100}{G \times V'}$$

式中：C——在標準曲線上查得被測定溶液每毫升濃度含量，克；

V——試料溶液稀釋的體積數，毫升；

V'——比色時所吸取的溶液數，毫升；

G——試料的重量，克。

(四) 氧化鈦 (TiO_2) 的測定

若有鈮、鉻、鉬、錫、鉍及鈾等元素存在時會妨礙氧化鈦的測定，鐵、鎳、鈷的存在也會妨礙氧化鈦的測定，但當含鐵量不多時，影響則不大。此法測定氧化鈦含量在5%以下較為適用。

(1) 試劑:

- ① 焦硫酸鉀;
- ② 正磷酸;
- ③ 过氧化氢 (30% 溶液);
- ④ 硫酸 (比重 1.84);
- ⑤ 硫酸 (5% 溶液);
- ⑥ 硫酸 (1:1 溶液);

⑦ 氧化鈦标准溶液: 精确称取 0.1000 克純淨的氧化鈦混入 8~10 倍量的焦硫酸鉀熔融, 把熔融物溶于稀硫酸中, 移入 1 升容量瓶中, 并用 5% 硫酸将其稀釋至刻度标记, 充分振蕩, 配制好的标准溶液 1 毫升含有 0.1 毫克氧化鈦。

(2) 比色基准液的配制 (繪制标准曲綫用):

精确吸取相当量 (2.5; 5.0; 7.5; 10;25 毫升) 的鈦标准溶液于 50 毫升容量瓶中, 各加 5 毫升硫酸 (1:1) 及 1 毫升正磷酸, 然后滴加 5 滴 30% 过氧化氢, 用水稀釋至刻度标记, 充分振蕩即进行比色, 应用 621 号淺藍色滤光片, 同时作一空白試驗。

(3) 标准曲綫的繪制: 同氧化鐵的比色測定法。

(4) 操作步驟:

精确称量試料 0.5 克, 混以 8 倍量的焦硫酸鉀熔融, 將熔融物用热水将其脫下, 加入少量硫酸, 加热使其充分溶解, 过滤入适当的容量瓶中, 稀釋至刻度标记, 并充分振蕩。

从上述配制好的样品溶液內, 精确吸取一定容积溶液于 50 毫升的容量瓶中, 加入 1 毫升正磷酸, 然后加入 5 滴 30% 过氧化氢, 用水稀釋至刻度标记, 振蕩均匀后进行比色, 同时作一空白試驗。

$$\text{TiO}_2\% = \frac{C \times V \times 100}{G \times V'}$$

式中: C ——在标准曲线上查得被测定溶液每毫升浓度含量,
克;

V ——試料溶液稀释的体积数, 毫升;

V' ——比色时所吸取的溶液数, 毫升;

G ——試料的重量, 克。

(五) 氧化鋁的測定

按下式計算:

$$\text{Al}_2\text{O}_3\% = \text{R}_2\text{O}_3\% - \text{Fe}_2\text{O}_3\% - \text{TiO}_2\%。$$

四、工业上对玻璃用砂顆粒級比的要求

砂的顆粒級比对砂的質量鉴定是非常重要的。砂粒的大小及其粒度的均匀性对配料的分层、熔化的速度以及玻璃中的缺陷的形成都有重大关系。并且砂中的含鉄量也与粒度的粗細有关系。一般來說, 砂子太粗不好, 太細也不适宜, 粒度适中而比較均匀者为最适宜。

苏联玻璃工作者認為下列砂的粒度最为适当(以直徑計):

(1) 在坩堝中熔制时, 粒度在0.15~0.60毫米;

(2) 在池窖中熔制时, 粒度在0.15~0.80毫米。

苏联科学委员会曾按照粒度定出玻璃砂的規格, 如表2。

我国目前尚未訂定出技术条件, 不过在池窖生产方面粒度在0.75~0.8毫米以下; 坩堝生产方面粒度在0.5毫米以下为合宜。細粉粒愈少愈好。粒度均匀在0.2~0.4毫米范围的百分数最多者为最好。

不同粒級的砂中含鉄量不同。一般地說, 在較細粒級的砂中