

锌挥发窑渣在玻璃工业中的应用^①

卢安贤 黎文献 谢佑卿 卢仁伟 曾 军

(中南工业大学材料系, 长沙 410083)

赵金才 舒毓章 谢汉生 傅作健

(株洲冶炼厂, 株洲 412004)

摘 要

利用紫外—可见光谱仪和宽视域金相显微镜研究了锌挥发窑渣在 $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ 系统玻璃中的着色、透光和澄清效果。研究表明, 这种窑渣可作为平板玻璃工业的着色剂, 制备优质蓝色或深蓝色玻璃; 也可以用于制造具有吸收紫外光、近红外光而透过可见光功能的玻璃; 还可以作为澄清剂以代替或部分代替平板玻璃工业中的澄清剂。

关键词: 窑渣 玻璃 着色剂 澄清剂

长期以来, 有色金属工业中的冶炼窑渣主要用于水泥填料、铺设路面、充填或回填采矿形成的采空区等用途, 大部分窑渣尚未得到合理和妥善使用, 被堆积在全国各大小冶炼厂, 既占用大片土地又容易造成环境污染。如何合理而有效地利用窑渣是当前及今后相当长时期内冶金工业和环境保护系统面临的一大课题。

本研究以株洲冶炼厂堆存及产出量最大的锌挥发窑渣为研究对象, 在分析其成份的基础上, 将这种窑渣引入到 $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ 系统玻璃的配合料中, 并研究窑渣在该系统玻璃中的着色、澄清效果及所得玻璃的透光性能; 同时还比较了研制玻璃与商品平板玻璃理化性能的差异。

1 实验过程

1.1 锌挥发窑渣的成份分析

将锌挥发窑渣在 $120\sim 200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下进行烘干处理, 采用荧光 X 射线谱仪(PW1404)测定这种渣的成份(表 1)。由表 1 可见, 这种窑渣既含有常见玻璃网络形成体氧化物、玻璃中间体

氧化物、玻璃调整体氧化物^[1], 也含有能产生着色和澄清作用的物质。

1.2 引入锌挥发窑渣制备玻璃的熔制试验

采用未加澄清剂的传统玻璃成份为基础成份, 各氧化物的重量百分数(wt.-%)如下: SiO_2 73.07, Al_2O_3 1.01, CaO 8.34, MgO 4.02, Na_2O 13.56。上述五种氧化物分别由分析纯石英砂、氧化铝、碳酸钙、氧化镁和无水碳酸钠引入。先按上述配比计算并称量与各氧化物相应原料的引入量, 混合制得基础玻璃配合料, 然后将基础玻璃配合料及在基础配合料中外加锌挥发窑渣并混合均匀而制得的混合料分别放入刚玉坩埚内, 用硅钼棒电炉从室温加热到 $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$, 并保温 2 h。将熔融玻璃液浇注成型并观察出炉玻璃液在浇注过程中的流动性。将成型后的玻璃送入预热到 $560\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的马费炉内退火 1 h。不同渣添加量制得混合料中各组元的含量及成型过程中玻璃液的流动性变化情况列于表 2。

1.3 测试方法

(1) 透过率测定: 将样品加工成 $20\text{ mm}\times 20\text{ mm}\times 5\text{ mm}$ 的方块, 经过磨、抛光处理后,

^① 收稿日期: 1994 年 4 月 9 日; 修回日期: 1994 年 6 月 15 日

表 1 锌挥发窑渣的组成

组成 (wt.-%)	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	C	PbO	CaO	ZnS	ZnO
	15.40	9.40	30.55	28.04	4.42	3.47	4.56	0.59
组成 (wt.-%)	MnO	CuO	SrO	NiO	K ₂ O	Sb ₂ O ₃	P ₂ O ₅	SnO
	1.16	1.34	0.15	0.02	0.47	0.24	0.11	0.08

表 2 不同渣添加量获得混合料中各组元的含量及玻璃液的流动性

编号	窑渣 添加量 (wt.-%)	各组元的含量(wt.-%)									玻璃液 流动性 观察
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	Fe ₂ O ₃	C	ZnS	其它	
1	0	73.07	1.01	8.34	4.02	13.56					好
2	0.88	72.57	1.01	8.30	3.99	13.45	0.30	0.25	0.04	0.09	好
3	1.76	72.05	1.15	8.26	3.95	13.32	0.56	0.49	0.08	0.14	较好
4	2.64	71.51	1.22	8.20	3.91	13.20	0.88	0.73	0.12	0.23	较好
5	3.52	71.06	1.28	8.16	3.88	13.10	1.08	1.00	0.15	0.29	差
6	4.40	70.67	1.35	8.13	3.85	13.00	1.29	1.19	0.19	0.33	差
7	5.00	70.32	1.39	8.11	3.83	12.92	1.46	1.35	0.22	0.40	最差

采用紫外—可见光谱仪(Perkin-Elmer Lambda 17)测定不同样品透过率随波长的变化。

(2) 气泡观察：采用宽视域金相显微镜(POLYVAR-MET)测定气泡分布和大小。

(3) 密度测定：采用排液失重法。

(4) 显微硬度：采用 HMT-3 显微硬度仪(前苏联)，用金刚石四棱锥以 200 g 的负荷(荷载时间约 15 s)，在玻璃表面打出印痕，测量印痕对角线长度，查表得出显微硬度值。

(5) 抗弯强度：采用 Instron 8032 型材料力学性能试验机，用三点弯曲法(跨距为 30 mm)测定抗弯强度。

(6) 化学稳定性：用 37% 的盐酸浸蚀材料(约 1 h)，测定表面浸出量。

nm 为可见光区，780~2 500 nm 为近红外区)^[2]

短波侧玻璃的透过率接近于零，玻璃的颜色从无色透明(1[#])到深蓝色(7[#])。这是因为，随着渣引入量的增加，引入的铁含量也增加。

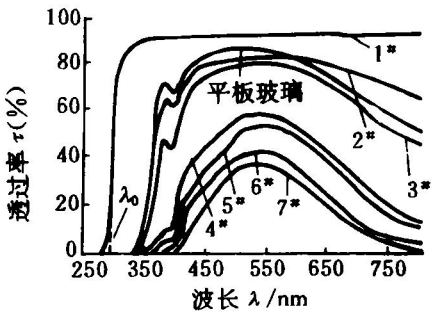


图 1 窑渣引入量对 Na₂O-CaO-SiO₂ 玻璃透过率的影响

2 结果与分析讨论

2.1 渣添加量对透过率的影响

图 1 表示渣添加量对玻璃透过率的影响。1[#] 配方中未添加窑渣，杂质很少，获得玻璃的短波吸收限波长 λ_0 ^[2] 小于 300 nm，在波长为 340~800 nm 间玻璃的透过率大于 85%。添加渣后总的趋势是：短波吸收限波长 λ_0 随渣引入量的增加而向长波方向移动，透过率随渣引入量增加而减小，当渣引入量为 5% 时，在近红外光区(300~400 nm 为近紫外区，400~780

一般认为：在 Na₂O-CaO-SiO₂ 系统玻璃中，Fe³⁺ 与 Fe²⁺ 离子共存^[3, 4]。由于 Fe³⁺、Fe²⁺ 离子分别在 225 nm 和 200 nm 产生强烈的紫外吸收^[3, 4]，Fe³⁺ 在接近可见区的 380 nm 处也产生弱的吸收带，这些吸收带常延伸到可见光区。吸收强度则取决于离子的含量或浓度，浓度愈高，吸收强度愈大。因此随着窑渣引入量的增加，Fe³⁺、Fe²⁺ 离子的浓度同时增加，玻璃的短波吸收界限 λ_0 向长波方向移动，可见光区的透过率降低。颜色的产生主要由着色物质在可见光区的选择性吸收所引起，其吸收强度取决

于着色剂的种类和浓度。锌挥发窑渣引入的着色物质主要是 Fe^{3+} 和 Fe^{2+} 离子, 由于 Fe^{3+} 的外层电子构成为 $3d^5$, 呈半充满状态, 5 个 $3d$ 轨道中每个轨道各有 1 个电子, 电子在轨道间的跃迁是自旋禁阻的, 需要较高的能量才能激发电子从基态跃迁, 因此在可见区仅产生很弱的吸收, 相应颜色呈很弱的淡黄色。而 Fe^{2+} 外层电子构成为 $3d^6$, 其基态光谱项的总角量子数为 2, 处于 D 态, 在可见光区有一个宽广的吸收带^[1], 而吸收强度与 Fe^{2+} 的浓度有关, 因此随着渣引入量的增加。 Fe^{2+} 的浓度也增加, 相应地, 玻璃的颜色从浅蓝变为深蓝。

此外, 随着渣引入量的增加, 由于 Fe^{2+} 在可见区的吸收也增加, 玻璃的透过率大幅度下降。而且 Fe^{2+} 还具有吸收近红外线的特征^[2], 其吸收强度同样与 Fe^{2+} 浓度有关。因此随渣引入量的增加, 在近红外区的吸收也增加。引起玻璃中存在 Fe^{3+} 和 Fe^{2+} 两种价态的原因很多^[2], 碳粉的存在在玻璃熔制过程中所起的还原作用是原因之一。例如商品平板玻璃一般采用 $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ 系统, SiO_2 由石英砂引入, 其中往往含有 Fe_2O_3 杂质; 同时又引入芒硝和碳粉以产生澄清作用, 碳粉的存在有可能使得一部分 Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+} , 在透过曲线上既有 380 nm 处的吸收峰, 又在近红外区产生一定的吸收。在 $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ 系统基础玻璃成份中引入渣后, 由于渣中含有大量碳粉, 一部分碳与空气中氧所发生反应生成 CO_2 , 一部分碳使 Fe_2O_3 反应生成 FeO 。渣引入量愈多, 配合料中碳含量愈高, 还原性愈强。因此随渣引入量的增加, 获得玻璃中的 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 之比值逐渐减少, Fe^{2+} 浓度增加。正如图 1 所示, 当渣引入量为 0.88 wt.-%~1.76 wt.-% 时, 玻璃的透过曲线与商品玻璃的透过曲线基本相似, 谱线中 λ_0 及透过率随波长的变化方面存在的细小差异, 是由引入铁的含量、配合料中还原物质含量及熔制工艺上的差异而引起。当渣引入量为 2.64 wt.-%~5 wt.-% 时, 可获得能吸收紫外线和近红外线但透过可见光的玻璃。

2.2 窑渣的澄清作用考察

通常把从玻璃中排除气泡称狭义的澄清。玻璃液中气泡的腾升遵从 Stokes(斯托克斯)定律^[2], 即气泡腾升速度与玻璃液粘度成反比, 而与气泡半径的平方成正比。从表 2 所列玻璃液流动性情况来看, 玻璃液的粘度是随渣引入量的增加而增加的。因此, 从粘度变化这个角度看, 渣的引入不利于玻璃液中气泡的排除。但是, 从实物及宽视域金相显微镜下观察发现, 未加渣的玻璃中含有大量气泡, 而随着渣的引入, 气泡数量明显减少而气泡直径增大, 当渣引入量达到一定值时, 气泡几乎全部排除。例如, 单位面积内 1# 玻璃中大于 1 mm 的气泡数为 7 个, 小于 1 mm 的气泡数为 100 个; 2# 玻璃中大于 1 mm 的气泡 11 个, 小于 1 mm 的气泡数 19 个; 4# 玻璃中仅观察到 1 个大于 1 mm 的气泡。这表明锌挥发窑渣有优良的澄清作用。有两种可能的澄清机制: 一是窑渣中的碳在氧化过程中形成 CO_2 气体, 使得熔体中因 Na_2CO_3 、 CaCO_3 等物质分解而放出气泡周围的分压 P_{CO_2} 增加, 导致受压气泡的破裂而形成直径更大的气泡, 使得气泡腾升速度增加; 二是渣中碳在氧化反应过程中形成的 CO_2 气体在从熔体内部上升到表面的过程中, 带动了熔体中原有气泡一起排除, 从而产生澄清效果。

2.3 研制玻璃与商品平板玻璃部分理化性能的比较

表 3 列出了研制玻璃和商品平板玻璃的密度、力学和化学性能。

从表 3 可以看出, 研制玻璃与商品玻璃的密度, 断裂强度、显微硬度和化学稳定性都很接近, 部分性能优于商品平板玻璃, 这与组成有关。

3 结 论

(1) 用锌挥发窑渣作添加剂可以制得优质蓝色到深蓝色玻璃, 渣的外加量以 2 wt.-%~6 wt.-% 为合适。起着色作用的是 Fe^{2+} 离子。引入的渣愈多, Fe^{2+} 浓度愈高, 玻璃的颜色愈深。

(2) 由于玻璃中同时存在 Fe^{3+} 和 Fe^{2+} 离

表 3 研制玻璃与商品平板玻璃的性能				
样品	密度 /g·cm ⁻³	断裂强度 /MPa	显微硬度 /kg·mm ⁻²	化学稳定性 /g·cm ⁻²
商品玻璃	2.463 1	68.6	548.5	3.185×10 ⁻⁵
4 [#]	2.473 0	69.6	551.3	4.205×10 ⁻⁵
6 [#]	2.458 2	75.1	568.7	2.535×10 ⁻⁵

子，Fe³⁺、Fe²⁺强烈的吸收紫外线而 Fe²⁺还强烈地吸收近红外线，因而在 Na₂O-CaO-SiO₂ 基础玻璃中引入渣，可制得具有吸热功能的玻璃。

（3）锌挥发窑渣可以作为熔制玻璃的澄清剂，产生优良澄清效果的渣引入量约为 2 wt.-%~3 wt.-%。

（4）玻璃透过率随渣引入量的增加而减少，一部分原因归结为 Fe³⁺、Fe²⁺在紫外区产

生的吸收带向可见光区的延伸，一部分原因归结为 Fe²⁺在可见区的宽吸收带及 Fe²⁺在近红外区产生强吸收带向可见区的延伸。

参考文献

1 西北轻工业学院主编，玻璃工艺学，北京：轻工业出版社，1982，34.

2 作花济夫等编(日)，玻璃手册，北京：中国建筑工业出版社，1985，654.

3 Johnston W D. J Am Ceram Soc, 1965, 48: 184.

4 Johnston W D, Chelko A J. J Am Ceram Soc, 1970, 53: 295.

5 Stell F N, Douglas R W. Phys Chem Glasses, 1965, 6(6): 246.