

調查研究報告

第二十七號

國產鉍砂熔煉試驗

中華民國三十一年八月

黃海化學工業研究社
成立廿週年紀念印行

國產鉍砂熔煉試驗

編行者 黃海化學工業研究社

印刷者 龍門聯合書局

上海茂名北路三百弄三號

中華民國卅八年九月重印

目 錄

引言、

金屬鈹之性狀及其冶煉歷史、

江西鈹砂之性狀及化學成份、

試驗、

甲、初步試驗、

(一)、小量熔煉、

(二)、變換配料之試驗、

(三)、半連續式熔煉試驗、

(四)、熔煉法之百分產量與分析結果比較之試驗、

(五)、鈹砂細度對熔煉之關係、

(六)、鈹砂粗粒與細粉之含鈹量、

乙、實用試驗、

(七)、擴大半連續式試驗、

(八)、燃料用量之試驗、

(九)、砂石坩堝熔煉試驗、

(十)、鐵製熔煉鍋消耗之試驗、

(十一)、工業實用之試驗、

結語、

參考書目、

附錄、

熔劑，助熔劑，及還原劑等之分析結果、

國產銻砂之冶煉

趙 博 泉

引 言

銻為有用之金屬元素之一，舉凡工業建設，醫藥品之製造，皆佔重要位置，歐美各國銻礦產量不豐⁽¹⁾，銻之來源，多得自各種冶金業之副產品，而我國江西，廣東，湖南，及湖南等省皆有銻砂出產，經手選，含銻可達百分之六十，堪稱富礦，年產約二三百噸，佔全世界總產額百分之十五至二十⁽²⁾，惟國人尚未注意其冶煉，銻砂全數運銷出口，致國內所需金屬銻或其製品反仰給於外人，爰作國產銻砂熔煉之試驗，庶能自行冶煉，以期補救漏卮於萬一也。

金屬銻之性狀及其冶煉歷史、⁽³⁾

銻有極強之金屬光澤，色白如錫，惟略呈微紅，斷口呈粗結晶狀，硬度為二至二。五之間，性脆可受斧鑿，在普通溫度比重 7.82，熔後增至 10.005，熔點 271°C。是在錫鉛二者之間，沸點 1450°C。導熱力在金屬中為最低者，如以銀之導熱力為 1.000，銻只 18，導電力亦弱，如銀為 100(0°C.)，銻只 1.18(13.8°C.)，其反磁性為各種物體中最強者。又銻之特性為冷脹熱縮，熔銻凝固時其體積膨脹 2.5%，此與錫之物理性相近而與一般金屬之性質相反者。

銻礦中有自然金屬銻存在，故古人已知利用，惟與錫鉛不能作清晰之判明，至十七世紀 Basil Valatine 始確定銻之性質，故典籍中多認銻為彼所發現。

自銻砂提取金屬銻可分乾式法及濕式法二種，視原料之性質而決定，乾式法宜用於富銻及多種冶金副產，貧銻及含銻在百分之二以下之冶金副產，則非濕法不為功。乾法手續簡單，較易處理，故應用最廣，惟所得粗銻含雜質較多，不若濕式法所得產品精良，故製藥用之銻多需再經濕式法精製之。茲概述冶金業現用提煉方法如下：

甲、乾式法、

(一)、含自然金屬銻之銻礦——此種銻砂可用熔離法 (Liquation process) 使銻與鐵質分離，惟效率低，故亦有用熔煉法 (Fusion process) 者，使銻之化合物同時分解產量增加。

(二)、土形銻礦及碳酸銻礦等——此種銻砂以用熔煉法為宜，法將銻砂與還原劑及熔劑充份混合，裝入坩堝，放爐中燒至全熔，坩堝為耐火黏土製或生鐵鑄造，燃料用木炭，還原劑為木炭粉，熔劑為純鹼，石灰，螢石，及鐵屑等，成份之配合比例則視礦質之優劣，熔後因銻之密度較煉渣為大，沉於坩底，括去煉渣，傾熔銻入模型、

此種大量銻砂，熔煉時則用反焰爐，惟因煉渣係強鹼性，對爐壁之腐蝕甚速，故 Borchers 設計之小型反焰爐，其反應室可以移動，下承以輪，以便取出修理，鼓風爐常致銻之損失過多，不合實用。

(三)、硫化銻礦——硫化銻礦多混有自然金屬銻，如南美洲 Bolivia 之大量銻礦即屬此類，將此種銻砂與鐵屑混合而強燒之，則硫與鐵化合成硫化鐵，銻乃分離，故亦稱沉澱法。若硫化銻礦混有他種銻之化合物，仍以先行焙燒，使硫化銻成氧化銻，再按熔煉法處理之。

乙、濕式法⁽⁴⁾——濕式法提銻，其原料亦分銻砂及各種冶金副產品。凡氧化性或碳酸性銻礦等，先經磨碎約至八十孔篩，放瓦器內按逆流法用鹽酸處理三次，所得濃液幾含銻砂全部之銻，用虹吸管移清液入一大桶，取鐵棍伸入攪動，則銻還原成黑色粉狀沉澱，濾出洗淨後壓乾，裝碳精鍋內燒融，鑄以模型。如不用鐵棍使之還原，亦可於清液移出後加大量清水，則氯化銻水解成白色氯氧化銻而沉澱，洗淨後壓乾，混以石灰，純鹼，炭粉，螢石等裝入坩堝內燒之，亦得金屬銻。

江西鉍砂之形狀及化學成份。

甲、鉍砂之形狀——本試驗所用鉍砂係江西所產，贛省本為鎢鑛之著名產地，

鉍砂乃自鎢鑛中所檢出，其塊狀之大者不逾半寸，餘為粗細不同之碎粒或粉末，以水洗去細粉，就放大鏡觀查之，狀極美觀，概略言之，土灰色，土黃色，及灰綠色者為鉍之氧化物及鹽基性碳酸鹽，黑色方柱體為硫化物，白色透明之晶體為石英，粉紅色者為含鐵之石英岩，紫紅色者為氧化鐵，又有淺黃色之硫化砒及金黃色之硫化鐵等，故可判定其成份極為複雜，而由下列數種成份所組成：

- (一)、 大部為土形鉍鑛及碳酸鉍鑛、
- (二)、 硫化鉍鑛、
- (三)、 少量硫化銅鉍鑛及自然金屬鉍、
- (四)、 石英及他種雜質、

乙、化學成份——據張定釗先生用弧光分光分析法測得江西大庾縣生龍口鉍砂之

定性分析結果如第一表：

第一表 鉍砂定性分析結果⁽⁵⁾

主要成份： 鉍，鐵，鉬，錫，鉛，鎢，鋁，砒，錳，銀，
 稀少成份： 銅，銻，鈮，鉭(Ta)，釷(Re)(?)鉍(?),
 無： 鈣，銻(Ge)，鋅，鉻，鎳，

依此為準，茲經分析現用鉍砂，得定量結果如第二表：

第二表 鉍砂之化學成份
 (一噸鉍砂之混合樣品)

鉍(全量)	58.33%
氧化鎢	4.28%
氧化鐵	2.94%
氧化鋁	1.74%
鉛	1.86%
硫	1.34%
銻	0.88%
砒	0.83%
銅	0.35%
水份	1.09%

氧化砂等	9.27%
燒失量	5.74%

江西鉍砂就分析結果所示，大部屬土形鉍鐵及碳酸鉍鐵。提鉍之法，自以熔煉法為宜，本試驗之目的則在研究最適宜最經濟之配料比例，考察其實際熔煉情形，以為工業應用之準備、

試 驗

本試驗若按熔煉鍋之容量為準，可分四種，初用之熔煉鍋容量只十分之一公升；繼增至一公升，更擴大至三公升，最後則為十五公升，均係生鐵鑄造，若按操作之性質，可分初步試驗與實用試驗，初步試驗所用熔煉鍋之量小，便於考察各種實際現象，擇初步試驗之優良結果付諸實用，是為實用試驗，茲分別敘述如次、

甲、 初步試驗

試驗一、 小量熔煉——取細度約二十孔篩以下之鉍砂細粉與鹼粉，炭粉，及食鹽充份混合，放入容量約十分之一公升之鐵鍋（70公厘高×60公厘上口徑×50公厘底徑）內，置爐內燃木炭燒之，初則配料緊縮，繼則熔融，漸呈沸騰而有氣體溢出，約二十分鐘後，所有經還風而生出之珠狀鉍完全沉於鍋底，自爐中取出，傾入模型，冷後擊去煉渣，即得粗鉍，記錄如下：

砂砂用量	50公分
鹼粉用量	40公分
炭粉用量	5公分
食鹽用量	10公分
得粗鉍重	30公分
百分產量	60%

試驗二、 變換配料之試驗——前述試驗已略示熔冶鉍砂之門徑，惟所加熔劑（鹼粉），還原劑（炭粉），與助熔劑（食鹽）之量，超出理論數量過多，未合經濟原則，乃作下述變換配料試驗，同時加大鍋之容量至一公升，能容受半公斤鉍砂之配料而有餘、

法與試驗一相同，只於自爐中取出熔鍋後，待煉渣凝固，用鐵棍穿一孔，此時因鉍之熔點低，尚為流動體，即可傾入模型。計共變換配料成份二十二次，試燒一百次，經過情形列如第三表、

第 三 表

變換配料成份之記錄

次數	鋁砂	鹼粉	炭粉	食鹽	礪砂	河砂	鐵屑	成 績
	公 分							
1	1,000	750	100	200	—	10	—	優 良
2	”	”	”	”	—	20	—	煉渣黏性
3	”	500	”	360	—	—	—	容易溢出
4	”	”	”	300	—	—	—	”
5	”	”	”	250	—	—	—	”
6	”	”	”	—	—	40	—	煉渣極黏
7	”	”	40	120	—	—	—	還原不完全
8	”	400	90	300	—	—	—	容易溢出
9	”	”	”	200	—	—	—	”
10	”	”	70	—	—	—	—	少流動性
11	”	375	80	—	—	—	—	更少流動性
12	”	”	60	—	—	—	—	還原不完全
13	”	”	50	50	—	—	—	”
14	”	350	90	200	—	—	50	優 良
15	”	300	”	”	—	—	20	”
16	”	”	70	—	—	—	”	少流動性
17	”	200	90	200	100	—	10	煉渣富流動性
18	”	150	”	”	50	—	”	優 良
19	”	”	”	150	30	—	”	”
20	”	”	”	100	30	—	”	”
21	”	”	”	50	30	—	”	”
22	”	100	”	100	30	—	”	產量低

附註： 第三表成績欄所示：(1)、「煉渣黏性」是因加入河砂所致，矽酸鈉質黏，珠狀鋋混於煉渣中不能下沉，燒煉所需時間既久，損失復大，故熔煉法以不加河砂為是。

(2)、「容易溢出」係指在赤熱時反應激烈而沸騰，熔質常自鍋口溢出，其原因由於所加助熔劑（食鹽）過多，反之，配料內若不摻用食鹽，則熔質之流動性甚小。

(3)、木炭粉之加入，在使金屬氧化物還原，少於鋋砂量百分之六時，則「還原作用不完全」，所謂「成績優良」者，乃指產量近於理論數值，而熔劑及助熔劑等用量少，燒煉時又易管理，以第二十一之配料法為所得最佳之結果、

(4)、依鋋砂之化學成份計算，每千公分鋋砂應加鹼粉334公分，炭粉60公分以上，鐵屑30公分左右為宜，以與第二十一次配料之成份比較，則減省鹼粉約百分之五十五、

(5)、鐵屑之加入，因鹼粉內含硫酸鈉10.83%，配料受熱之溫度愈高，受炭粉之還原作用愈強，因之生出硫化鈉亦愈多，對鐵製熔煉鍋之腐蝕作用甚強，鐵屑乃在減小此種腐蝕作用。

(6)、助熔劑如食鹽及礬砂等之用量，完全按試驗情形而增減之結果、

(7)、本表未將每次之產量列入，因粗鋋與煉渣不易完全分離，每次所得重量並不可靠，只於計算總產量時，方能得確實之平均結果，計

用鋋砂	50公斤
得粗鋋	28.65公斤
百分產量，平均	57.3%

(8)、粗鋋之化學成份：

鋋	96.67%
鉛	2.99%
鎢	0.22%
鐵	0.11%
銅	0.08%

其他	未測定
(9)、煉渣之化學成份：	
鉍	痕 跡
氧化鎢	22.57%
鐵(氧化鐵)	21.49,,
錳	0.18,,
氯化鈉	12.48,,
氧化鈉	7.12,,
碳	12.73,,
其他	未測定

驗試三、 半連續式熔煉試驗 —— 上述試驗係屬間斷式操作，感覺費時費力，乃按其第二十一之配料法，作半連續式熔煉試驗，即於反應完止以後，不即傾出熔鉍，而用鐵杓括去上層煉渣，加入新配料，如此連續操作，至鍋不能再容受半公斤鉍砂之配料時為止，此法較前簡捷省事，結果亦佳，計

用鉍砂(混合)	50公斤
得粗鉍	29公斤
百分產量	58%

試驗四、 熔煉法之百分產量與分析結果比較之試驗——鉍砂係分裝於麻袋，每袋50公斤，各袋鉍砂含鉍量自難一致，乃自不同麻袋中抽取樣品七份，每份約六公斤，再按法縮減，磨細，用容量分析法分別測定含鉍量，同時再按熔煉法求粗鉍之產量，二者加以比較，以求熔煉時鉍量是否蒙受損失，結果見四表。

第 四 表

熔煉鉍砂之百分產量與分析結果之比較

號 數	鉍 砂 用 量 (公斤)	冶 得 粗 鉍		原鉍砂之 分析結果 Bi%	差 數
		公 斤	%		
1	5	2.90	58	56.22	+1.78
2	5	3.50	70	67.90	+2.10
3	5	2.75	55	53.45	+1.55
4	5	2.90	58	56.22	+1.78
5	5	2.75	55	53.61	+1.93
6	5	2.75	55	53.79	+1.12
7	5	2.80	56	54.10	+1.90
平 均		2.91	58	56.47	+1.75

按試金學(Fire assaying)書籍中所示(6)，由試金法考驗鉍砂之成色，恆較含鉍之實量約低百分之八，乃因鉍在高溫揮發及混入煉渣中所致。本試驗則熔煉結果反較鉍砂含鉍之實量增高百分之一至二，此超出數量於理並無不合，因鉍砂中含鉛，鎢等項雜質，亦同時還原成金屬而熔於粗鉍中，其量約在百分之二、故鉍砂經熔煉，鉍量無甚損失，可斷言也、此法可能應用於試金術中，以之考驗鉍砂成色，甚感便利，惟用鉍砂之量過多，尚待作進一步之研究。

試驗五、鉍砂細度對熔煉之關係——以前之試驗，係將鉍砂磨細，使完全透過二十孔篩，再與熔劑等混合熔煉，現則將同一袋內之鉍砂，其打碎與不打碎者分別熔煉，結果產量相同，只熔煉所需時間略有差異，故大規模之熔煉可以不必打碎，而減省人工，結果列如第五表。

第 五 表

鉍砂細度對熔煉之關係

	原 鋁 砂	細 鋁 砂
用量 (公斤)	5.0	5.0
得粗鋁 (公斤)	2.8	2.8
百分產量 (%)	56	56
需用時間 (分鐘)	40	30

試驗六、 鋁砂之粗粒與細粉含鋁量有無差異之試驗——為考察鋁砂粗粒與細粉含鋁之數量有無差異，曾自同一麻袋取樣，過篩，分別熔煉，結果差異極微，列如第六表。

第 六 表

	二十孔篩以上之粗粒	二十孔篩以下之細粉
鋁砂用量 (公斤)	5.0	5.0
得粗鋁 (公斤)	2.8	2.8 弱
百分產量 (%)	56	56

乙、實用試驗。

試驗七、 擴大半連續式試驗——試驗三所用之熔煉鍋之容量過小，本次另鑄新鍋，其容量為三公升(235公厘高×177公厘外口×150公厘內口)，法同試驗三，計

用鋁砂	50公斤
得粗鋁	29公斤
百分產量	58%

試驗八、 燃料用量之試驗：

(一)• 燃木炭——按試驗七之手續熔煉，計

用鋁砂	20 公斤
得粗鋁	11.4公斤
燃木炭	23.3公斤

即每熔煉鋁砂一公斤，用木炭1.165公斤、

(二)、燃烟煤——所用燃料，若以焦炭代替木炭，當能順利進行，惟當時市面無焦炭出售，故用烟煤代之，計

用鋁砂 80公斤

燃烟煤 125公斤

即每熔煉鋁砂一公斤，需煤1.563公斤、

試驗九、 砂石坩堝熔煉試驗——以鐵鍋熔煉鋁砂，鐵鍋內外被腐蝕甚鉅，後見川省產質鬆之砂石，分青色與黃色二種，後者能耐高溫，本地工廠多用以代替耐火材料，乃着匠人鑿砂石成坩堝狀，試燒鋁砂，結果耐燒與耐腐均佳，但其熱傳導力較鐵鍋相差遠甚，再砂石驟然受熱受冷，皆易破裂，故管理上更感困難也，現將二者比較之試驗結果列如第七表、

第 七 表

	鐵 熔 煉 鍋	砂 石 坩 堝
熱傳導力	強	弱
溫度驟變	不破	易破
耐燒	勝任	強
耐腐	不強	較強
熔煉需時	20分鐘	2—3小時
用燃料比例	1	6—7

試驗十、 鐵製熔煉鍋消耗之試驗——按試驗七之手續作鐵熔煉鍋消耗之試驗，共試四次，分別以木炭及煤炭為燃料，結果列如第八表、

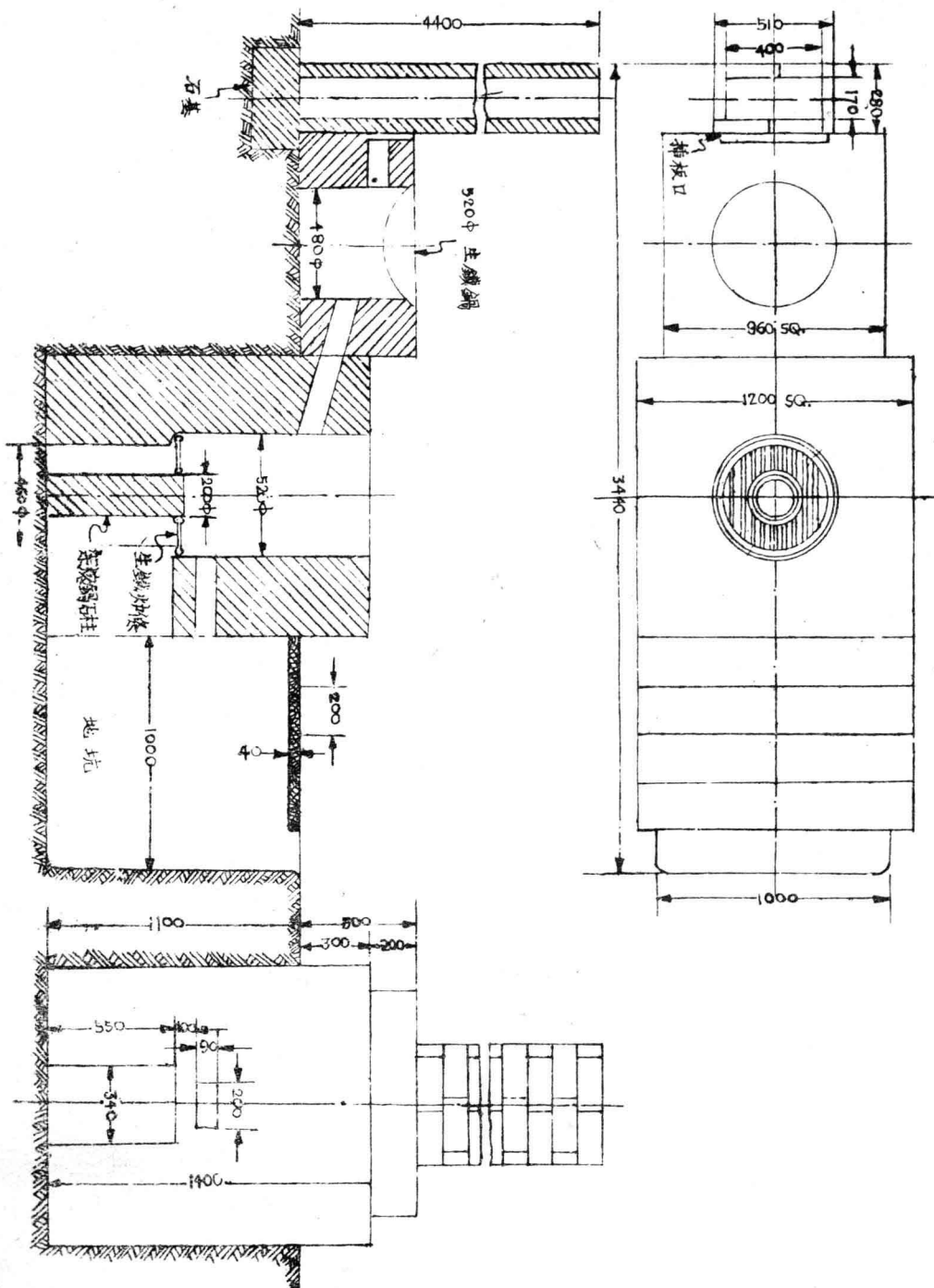
第八表

燃料類別	熔鍋號數	鍋重	共熔錒砂	每公斤鐵鍋熔錒砂量	
					平均
木炭	-	公斤	公斤	公斤	公斤
	1	5.5	37.0	6.73	
	2	5.5	39.5	7.18	6.95
煤炭	3	5.5	24.4	4.44	
	4	5.5	24.4	4.44	4.44

試驗十一，工業實用之試驗——依據上述各試驗之結果加以檢討，熔煉法極合江西所產錒砂之實用，乃將規模更為放大，另鑄新鍋，新砌煉爐，使一切設施均本諸小工廠作業之實況，試驗工業式錒砂之熔煉，考核管理，產量，及燃料用量等項，分別記述如下。

(一)、熔煉鍋之設計——鍋之形狀如普通坩堝，灰口生鐵鑄成，容量十五公升，重六十六公斤，附鐵蓋一只。

(二)，熔煉爐之設計——以前試驗所用鐵鍋量小，連配料共重不過十公斤，爐條尙能承其重。現設計之熔煉鍋淨重六十餘公斤，連配料及粗錒之重不少於一百二十公斤，若仍以爐條承之，勢不可能，故新砌之爐中，於其中央加石柱一塊，以負熔鍋等之全重，爐之構造詳附圖。



(三)、工業式熔煉方法——先將鍋放爐中央之石柱上，發火後加塊煤至與鍋口平，約半小時後烟盡，鍋赤熱，即一次加入十五公斤鉍砂之配料，又半小時後完全熔化，此時內部作用最烈，可聞清晰沸騰聲，二十分鐘後漸漸靜止，上層煉渣較黏，大部為矽酸鈉及他種渣滓，中層極稀，主為熔融之食鹽，兩層皆不復混有鉍珠。用長柄杓括去煉渣，繼續裝入五至十五公斤鉍砂之配料，隨即熔化而起反應，如此連續操作，可煉鉍砂一百公斤，則下層粗鉍已達鐵鍋之半。括去煉渣，再用鐵杓取出粗鉍，注於模型中，或取內徑一公分以內之鐵管一根，長約130公分，彎成虹吸管狀，烤熱後注滿熔鉍，凝固後倒置，以短臂中入熔鉍之下層，長臂則自爐條間通過，達於灶坑，管內之鉍受熱熔化下流，鍋內之鉍亦於頃刻間流盡，此時可重新填入配料，繼續熔煉。結果列下。

第九表

	鉍砂	鹼粉	食鹽	炭粉	鐵屑	附註
配料成份 (公斤)	10	0.15	0.05	0.09	0.01—0.03	
每日用料 (十小時) (公斤)	100	15	5	9	1—3	
燒五日共用(公斤)	400	60	20	36	4	第五日鍋生漏洞

共用鉍砂 400公斤

共得粗鉍 234公斤

百分產量 58%

共燃煤炭 685公斤

鐵鍋重量 90公斤

即每煉鉍砂一公斤

需燃煤 1.56 公斤

消耗鐵鍋 0.185 公斤

結語、全世界銻礦產量並不豐富，我國銻砂分產於湘，桂，粵，贛等省之錫鐵區域，年產雖只二、三百噸，在國際產額中亦佔相當位置，江西銻砂之主成份為氧化性及碳酸性銻酸鹽，含銻最多者達百分之六十八，平均約百分之五十八。提取金屬銻以熔煉法為最宜，配料成份以銻砂 100 份，鹼粉 15 份，木炭粉 9 份，食鹽 5 份，鐵屑 1-3 份為所得最滿意之結果。煉爐則坩堝，爐為最適用，因我國銻砂產地分散，似無應用反焰爐施行大規模熔冶之必要。本試驗所得產量為百分之五十八，幾與理論數量吻合，但粗銻之純度為百分之九六，〇七。

於四川五通橋黃海化學工業研究社

民國三十年五月

附啓。著者受管理中英庚款董事會協助，承 張子豐先生熱心指導，暨經濟部資源委員會供給大量銻砂，本試驗始得順利進行，均附此敬致謝忱。