

红丹

张端元 编著

科学技术出版社

紅 丹

張 端 元 編 著

科 学 技 術 出 版 社

內 容 提 要

本書是以上海市地方國營開林油漆廠的生產經驗為基礎詳盡地敘述了紅丹的物理性、化學性、製造方法和檢驗方法，以及它用於製造蓄電池和用作鋼鐵表面的打底防銹塗料的兩個主要用途。同時對紅丹中毒症狀和預防治療方面也都提供了一些資料。本書可作為紅丹生產和使用單位及技術員工的指導，亦可供內科醫師參考閱讀。

紅 丹

編 著 者 張 端 元

*

科學技術出版社出版

(上海南京西路 2004 號)

上海市書刊出版業營業許可証出 079 號

科學出版社上海印刷廠 新華書店上海發行所總經售

*

統一書號：13119 · 130

叢本 787×1092 耗 1/32 · 印張 2 3/16 · 字數 43,000

1958 年 4 月第 1 版

1958 年 4 月第 1 次印刷 印數 1—2,000

定價：(10) 0.32 元

序

紅丹是一種紅色顏料，它廣泛地被應用在各個不同的工業部門中。本書首先說明紅丹的簡史、制造用的主要原料的成分和檢驗方法。其次詳細敘述了紅丹的制造方法和檢驗方法，並對紅丹的物理性與化學性也曾加以詳細的分析說明。紅丹常用的生產方法有熔鉛氧化法、島津式鉛粉法和噴霧法三種。本書對此三種方法都作了敘述，但着重說明了島津式鉛粉法。此法在解放後在黨的正確領導下加強了研究，繼承了我國經驗，找到了從黃丹（ PbO ）轉化為紅丹（ Pb_3O_4 ）的關鍵因素。使紅丹中 Pb_3O_4 含量從解放前的 65% 提高到 80%，第二步再提高到 90% 以上。到 1955 年學習了蘇聯先進經驗後，開始能夠製出 Pb_3O_4 含量 97% 的高度分散紅丹，趕上了國際水平。其特點是生產過程短，純度高，特別是不含鐵質，顆粒細，對改進紅丹漆的肝化起了很大作用。

本書就用途方面，則着重說明了它用於制造蓄電池和用作鋼鐵表面的打底防銹塗料的兩個主要用途，但對蓄電池的極片制法和用於打底防銹塗料時被塗物面的處理方法也作了說明。同時還敘述了鉛皂生成對防銹作用的原理，以及對紅丹漆變質的影響而且對肝化作用產生的原因，檢驗方法和解決方法等。

最後，對紅丹是有毒的鉛化合物，易於飛揚空中，侵入工作人員身體，造成鉛中毒，關於空中含鉛濃度的測定和侵入人體方式，以及其中毒症狀和預防治療方法，也都提供了一些意見，以

供各單位參考,以便加強勞動保護,保證生產安全。

為了使大家了解和掌握紅丹的性能,以及如何來使用它,特將歷年來我們在生產工作中體會,結合着國內外的經驗,特別是蘇聯先進經驗,把它寫出來供給同行們參考。

本書所採用的化學名稱、單位名稱、設備名稱等,是根據日常習慣的稱呼,結合化學化工術語,關於度量衡的單位,為了便於 cm 與 g 在工程上都稱為公分的區別起見,特把 cm 稱為厘米, mm 稱為毫米, gram 稱為克,工廠中習慣稱呼的公斤稱為千克。

寫成這個內容時承上海市造漆顏料工業公司陳廣順、季崇訓兩位工程師,上海市地方國營開林油漆廠姜英波、徐步云、孫樂等工程師的審閱和幫助,這裡特提出向他們志謝。

張端元

1957 年 1 月

目 錄

序	I
第一章 紅丹的簡史及其制造用原料	1
第一節 紅丹的簡史	1
第二節 紅丹制造用原料(包括檢驗方法)	1
第二章 制造方法	6
第一節 熔鉛氧化法	6
第二節 島津式鉛粉法	8
(一) 熔鉛	9
(二) 鉛粉磨制	10
(三) 半制品制造	13
(四) 半制品粉碎	16
(五) 紅丹焙燒	17
(六) 成品粉碎及包裝	18
第三節 噴霧法	19
第三章 化学性質	21
第一節 化学成分	21
第二節 化学作用	22
(一) 紅丹漆變質情况	23
(二) 紅丹漆肝化作用的 檢查方法	23
(三) 油漆肝化作用產生的主 要原因	24
(四) 紅丹漆肝化作用的解決	26
第三節 紅丹中 Pb_3O_4 含量的測定	27
(一) 各种溶液的配制	27
(二) 硫代硫酸鈉溶液的 校准	29
(三) 紅丹含真紅丹(Pb_3O_4)的 滴定法	30
第四章 物理性質	31
第一節 一般物理性能	31

第二節 物理性質的試驗方法	31
(一) 過濾試驗	32
(二) 吸油量試驗	32
(三) 遮蓋力試驗	33
(四) 比重	34
(五) 沉降速度	35
第五章 用途	37
第一節 防銹塗料上的應用	37
(一) 腐蝕作用	37
(二) 防止腐蝕的方法	38
(三) 紅丹防銹漆的配方	39
(四) 紅丹漆的塗裝方法 和被塗物面的塗前	39
處理	39
(五) 紅丹漆防銹效能的鑒定法	41
1. 天然曝露試驗	41
2. 加速曝露試驗	42
3. 鹽水噴霧試驗	45
第二節 蓄電池極片的製造	49
(一) 作用原理	49
(二) 蓄電池的極片製造	50
第三節 其他用途——玻璃製造	51
(一) 鉛質玻璃性能	51
(二) 鉛質玻璃的成分	52
(三) 所用的主要原料	52
(四) 製造法	53
附錄一 黃丹的製造和爐前檢驗方法	55
1. 島津式鉛粉法	55
2. 爐前檢驗方法	56
附錄二 金生粉的製造	57
1. 金生粉的簡史	57
2. 金生粉的製造方法	57
附錄三 生產過程中的安全生產問題	59
1. 空中含鉛量的測定	59
2. 鉛塵侵入人體的方式	60
3. 鉛中毒的症狀	61
4. 預防和治療方法	62
參考文獻	64

第一章 紅丹的簡史及其制造用原料

第一節 紅丹的簡史

紅丹(這是四氧化三鉛化合物的習慣上的稱呼,它的分子式是 Pb_3O_4) 是在埃及時為人們發現的紅色顏料,早在二千年前羅馬博物學者普里尼,記述比連港倉庫失火時,曾報導過,在火中損失了許多桶鉛白,但這些鉛白受到高溫的作用都變成了紅丹,普里尼指出就是這樣意外地發現了紅丹的生產方法。隨後曾用天然的鉛白即鉛白礦燒制過,不久又發現可以從一氧化鉛來直接製造。

1622 年紅丹的製造在英國已獲得專利,與此同時,文獻上也有記載說:“當時英國已建立了工業從事紅丹的製造。”

第二節 紅丹制造用原料(包括檢驗方法)

製造紅丹所用的主要原料是金屬鉛和空氣,空氣是取之不尽用之不絕,而且也不要化本錢的。因此這裡主要談談原料金屬鉛,金屬鉛在人類有歷史記載之前,便被人類發現和使用,考古學家証明埃及人在公元前 7000 年至 5000 年間便使用金及銀,中國人在公元前 3000 年便知道使用鉛,鉛的產地甚為廣闊,世界各國大都有鉛礦,中國的鉛礦的儲存量不少,但目前只有東北、湖南、廣西、雲南等地有開采,所采數量遠不及供給我國的建設需要。

金屬鉛帶暗灰色，是有色金屬中最重最軟的金屬，它的熔点是 327.4°C ，沸点 $1740 \pm 10^{\circ}\text{C}$ （一个大气压下），它的比重是 $10.37 \sim 10.65$ （熔融狀） $11.35 \sim 11.37$ （固体狀）。有軟鉛與硬鉛之分。一般所謂軟鉛純度在 99.5% 以上，即含 Pb 成分在 99.5% 以上。它的硬度軟得可以用手指划痕，同时用它在白紙上刻画时，会現出灰色的条痕來，用錘击它，声音很啞。加热熔化后，表面上現出一層帶五顏六色的薄膜。商業品即含雜質多的硬鉛，它含 Pb 在 99.5% 以下，它的硬度常因其所含錫、砷、銅和鋅等雜質数量的增加而增加，既不能用手指划痕，也不能在白紙上画出痕迹。用錘击它时，声音很响亮，熔化时表面不呈色彩。因此我們在驗收金屬鉛的品質时，則采取用手指刮，用錘击，將其熔化后看有沒有色彩等物理方法來鑒別。

为了要得到比較正确的含鉛成分时，可采用新近發展的極譜分析方法來測定，極譜分析系一种利用电解作用的分析方法，所得到的电流电压曲綫即可作为測定試液中含金屬成分的定性和定量分析之用。極譜分析不僅可以測定金屬鉛中的鉛質含量，而且还可以檢查鉛中所含什質的品种和数量，这正是極譜分析的最大好处。因为鉛中所含各种什質的总量不会超过 0.5%，用一般分析方法是容易得到准确結果的。但是从極譜操作結果的电流电压曲綫中，就可以看到在主要的鉛电波以外，还有起伏的小电波，这就是什質的表示，电波的位置，就是什質的品种，电波的高低，就是什質的数量。

極譜分析所用电極為滴得極慢的汞電極，电解池底部鋪有一層汞層，作为参比電極^①之用，分析时逐漸增加滴汞電極上的

① reference electrode

电压;并用一灵敏的电流計測定通过試液的电流。其簡單裝置如下圖(圖 1)。

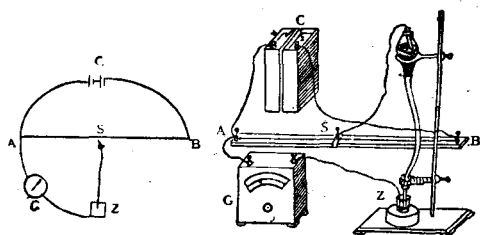


圖 1 用滴汞電極電解的裝置簡圖

可用一滑綫電橋,其電阻 (R) 為 $10 \sim 20$ 歐姆,電橋的兩端 A 與 B 與一個 2 或 4 伏特的鉛蓄電池 C 相聯接。滴汞電極是一種厚壁玻璃的毛細管,外徑約 5 毫米,內徑約 0.08 毫米。其長度以 25 厘米為最適宜。貯汞瓶高懸在鐵架上的鐵環中,瓶的下端接一長約 60 厘米,外徑 6~7 毫米的橡皮管,管壁厚度為 1~1.5 毫米。毛細管即插在橡皮管的下端約 2 厘米深,并用一鉗子夾住毛細管上端,使之固定不動;毛細管下端浸入 1*N* 鹽酸或酒石酸支持電解溶液中,盛放溶液的燒杯底部鋪有一層約 5 厘米厚的汞層,作為參比電極之用。毛細管下端須較液面低數毫米,但應高出汞層數毫米至 1 厘米,毛細管的位置以在溶液的正中為最佳。燒杯與貯汞瓶中,各放入鉑汞接觸管,電路即由此接出。滴汞電極浸沒試液中,所需的電壓,系自 A 端與滑臂接觸 S 處分出,同時用一靈敏度約為每格 $10^{-9} \sim 10^{-10}$ 安培的電流計 G ,將 A 端與電解池相聯接,來測定電解池所通過的電流。

分析開始時,先將支持電解液加入電解池內,然後加入試液和 0.01% 明膠,綫路接通後,即滴入汞液,觀察當電壓不斷增加

时, 电流計上相应的偏轉, 得出电流与电压的关系。如以加在电极上的电压作横坐标, 电流計上相应的偏轉作縱坐标, 連接各点, 即得电流电压曲綫, 因此通过已知 Pb 成分的試液進行試驗后, 得出电流电压曲綫, 然后用作鑒定的标准。

不过在分析中要注意以下几个問題:

(1) 电极所用汞必須不含有其他金屬。故从市場購來之汞, 需先經化学純淨法处理。然后在常压下蒸餾一次, 再行减压蒸餾一次。

(2) 滴汞电极必須与汞層保持一定距离。否則每次滴入汞液, 增加汞層厚度, 要影响电阻, 因而影响准确度。

設滴汞电极与汞層之間距离为 L , 試液的总电阻为 R , 每單位高度电阻为 r , V 为电压, I 为电流, 則总电阻 R 为 $r \cdot L$ 。

如每次滴入汞液增加汞層厚度为 e , 即减少汞極与汞層間距离为 e , 即减少电阻 $r \cdot e$ 。

因此最后电阻为 $r \cdot L - r \cdot e = r(L - e)$ 。

得出最初总电阻与最后总电阻之比为

$$\frac{r(L - e)}{r \cdot L} = \frac{L - e}{L}$$

由此可見 L 愈大, 影响愈小, 准确度愈高, 但距离过大也不行, 因为 L 大电阻也大。而蓄电池的最大电压 V 是 4 伏特, 所以电阻过大时, 电流 I 就过小, 即繪出的曲綫非常平坦。灵敏度不高, 准确度也就减小。

(3) 在操作中要保持汞滴速度不变。因此要保持旋紧鉄环用的螺旋在鉄架上的位置与貯汞瓶中汞的高度, 可在鉄架和貯汞瓶上各做一标记, 作为校准之用。关于汞滴速度的測定, 可取

一干燥杯,先称准重量,然后置于滴汞电极下面,收集在1~3分鐘內所滴落的汞滴,再称准重量。二次重量之差,即为滴落的汞量,除以時間(以秒为單位),即得汞滴速度。

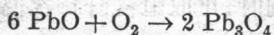
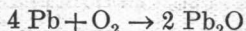
(4) 要注意毛细管的保管:分析完畢后,毛细管应浸在蒸餾水中,同时將貯汞瓶下降至無汞滴滴落时为止。如遇到有阻塞情况,可在水噴真空唧筒的强大抽吸力下,先用硝酸洗滌干净,再依次用蒸餾水和乙醇洗滌,然后用無塵埃的空气吹干,有时將毛细管放在小火上微热,亦可能驅出其中余留的水滴或汞滴。

(5) 繪制曲綫圖时,可取电流計每次偏轉的最大值或振动的平均值。因汞液滴落时,电流計偏轉,將随之產生相应的振动。

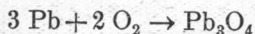
一般燒普通級的紅丹,可用商業品的金屬鉛。燒制高分散度紅丹,則以純鉛含 Pb 99.9% 为最好。但在熔鉛过程中,应加入 0.15% 金屬銻,以加快和提高氧化程度,如用做蓄電池的紅丹,則必須用最純粹的金屬鉛(含 Pb 99.97%)來燒制,因为蓄電池用的紅丹,規定含什質量不得多于 0.03%。如鉛中含有超限度的什質,則当紅丹用作蓄電池的电极时,浸到电解液內,就会形成許多按照“金屬/电解液包藏什質/金屬”的体系而形成的微電池,使电极很快腐蝕掉,而不能發揮蓄电作用。

第二章 制造方法

紅丹的制造方法很多,但总的化学过程是由金屬鉛(Pb),制成一氧化鉛(分子式是 PbO , 習慣上又称为黃丹或称为密陀僧),与由一氧化鉛制成紅丹的两个过程。化学反应是:



总的氧化方程式



最常用的制造方法有如下述。

第一節 熔鉛氧化法

中國各地小厂多采用熔鉛氧化法來生產紅丹,外國也采用,

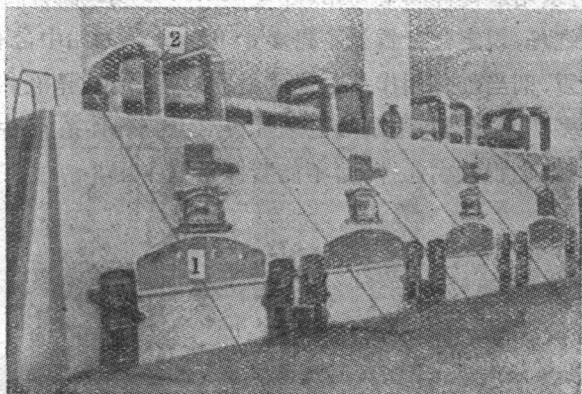


圖 2 蒙熔爐

1. 生鉄爐膛; 2. 進風管

不过比較机械化。这个方法是先將金屬鉛塊熔化,熔化的方法:有的厂是放在手工操作的圓形鍋內熔化。这种手工炒丹的方法,太不合乎衛生,因此沒有推廣的必要。有的厂是放在生鉄腔的蒙煇爐內進行,其構造如圖 2 及圖 3。

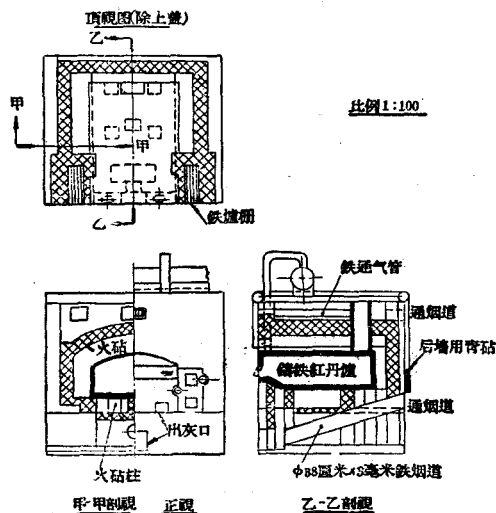


圖 3 紅丹蒙煇爐剖面圖

当鉛熔化后,便用人工或机械攪拌,使鉛多与空气接触,促其氧化;亦有用鼓風机吹風來加速氧气 (O_2) 的供給。熔化的金屬鉛在此情况下,即因氧化作用,在表面一層,逐步氧化为一氧化鉛,随时刮取此种一氧化鉛,加水成漿,置于平石磨机磨碎。平石磨机(見圖 4)系用來粉碎漿狀物質的,它是由上下两个石臼組成的,在其接触面自中心圓至外圓的途中,作有八溝或九溝,由这些大溝再斜伸出許多細而淺的小溝。因上下两方的石臼一面强压,一面旋轉,使放入其中的一氧化鉛漿,依离心力与溝而向

白的外周進行，由途中兩面摩擦，流出白的周圍，用刮漿器刮取。此機械練漿能力，是依其白的凹凸情形而定，石質硬度不宜過大，以花崗石為最好。

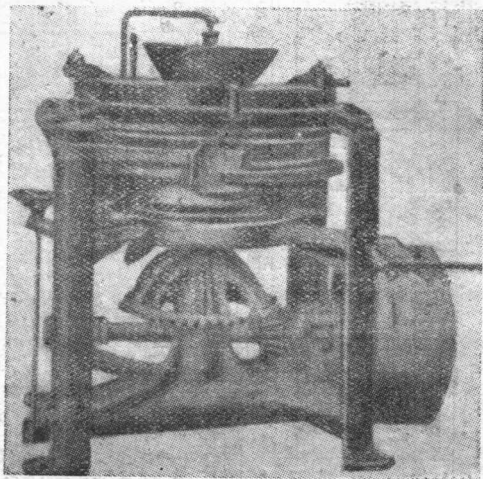


圖 4 平石磨機

粉碎后再用水漂浮選或風漂浮選，將其中未氧化的金屬鉛及粗粒等分出。如用水漂浮選或濕磨，則須將濕粉在烘房中烘干，并再經粉碎后放入蒙煑爐中焙燒，維持溫度在 $470 \sim 480^{\circ}\text{C}$ ，在焙燒過程中，應常常翻拌，大約 6 小時后，即將轉變為紅色，約二十四小時后可氧化至紅丹含 Pb_3O_4 80% 以上，其余為黃丹 (PbO) 出爐后再經粉碎，即成成品。

第二節 島津式鉛粉法

此方法為日本人島津所創造，上海市地方國營開林油漆廠生產紅丹，即援用此方法。是先把金屬鉛在壓縮空氣中直接磨

成次氧化鉛粉。(分子式是 Pb_2O ，一般習慣上称它为黑粉。)同时利用次氧化鉛粉的易燃性，不需外加热而直接通空气，氧化成为一氧化鉛。然后再氧化一氧化鉛成为紅丹。其特点是生產过程短，純度高，特別是不含鉄質、顆粒細，其生產过程共分六个工序：

(一) 熔鉛 是將原料鉛錠慢慢加入一噸容量的特制生鉄鍋內(如圖 5)，开始加入鉛錠約十五条(約 700 千克)，待鉛錠全熔后，再加滿一鍋，并經常保持此水平。熔化溫度約在 $350^{\circ}C$ 左右。燒爐时要注意溫度，勿使过高。待鍋內鉛錠全部熔化后，即旋轉放鉛手柄(見圖 5)，熔鉛即从熔鉛鍋与冷凝盤相連的鉛皮連接管均匀流入冷凝盤內(見圖 5)，冷却成約对徑 30 厘米的鉛条。經軋鉛机(見圖 5)切断为鉛粒，再自动运送至儲鉛斗中备用。但在制造超級或特級紅丹粉时，在熔鉛鍋內与鉛同时投入一比一鉛与銻的合金粒，每粒約重 0.1 千克。加入金屬銻的含

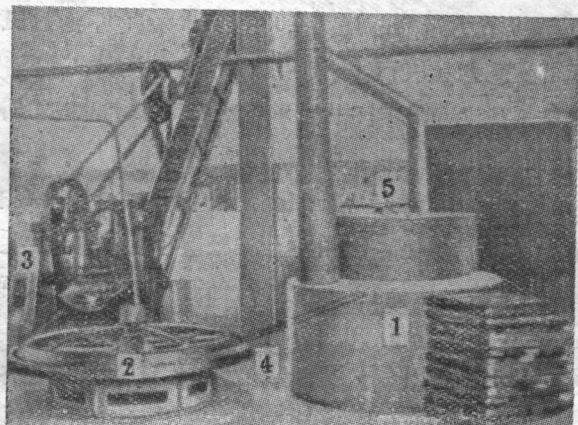


圖 5 軋鉛机

1. 熔鉛鍋 2. 冷凝盤 3. 軋鉛机 4. 鉛皮連接管 5. 放鉛手柄

量为熔鉛重的 0.15%。以加速鉛粉的氧化,可以縮短紅丹燒制時間,并提高其氧化程度。使紅丹含 Pb_3O_4 成分可提高到 97% 以上,此种紅丹工業上称为高分散度紅丹,这个工序主要是將鉛塊变成適合于磨制的鉛粒和加入氧化催速剂(金屬銻),只能算是准备工作。主要变化是在下工序“島津式”鉛粉机中。

(二) 鉛粉磨制 这个工序主要是將鉛粒磨成鉛粉,是在島津式鉛粉机中進行。鉛粉机(見圖 6)的主要部件是鉛粒运送机,滾筒机和收集器。鉛粒运送机是斗式运送机形式(見圖 6),是用來將鉛粒自动运送到滾筒机內。滾筒机(見圖 6)外形与普通球磨机相同,是通过鉛粒互相摩擦而完成粉碎和部分氧化作用,是高温合金鋼制成,滾筒大小为內徑 1.4 米筒長 2.5 米,每分鐘轉速 40 轉,系由 52 匹馬力的馬达帶动。滾筒內沒有鉄彈或石彈、完全是鉛粒、滾筒中有一通風总管,总管下旁有分枝,枝头有噴嘴,由 15 匹馬力帶动,轉速每分鐘 2900 轉的鼓風机鼓進壓縮空气(風量 22.6 立方米/分,压力 103.5 毫米汞柱)。通过風管枝头噴嘴,即可吹到鉛粒表面上,使起氧化作用,而制成次氧化鉛粉。收集器(見圖 6)为圓形,有絹制分离圓筒 31 只,圓袋外周另用絹做成大套筒圍住,用來收集鉛粉和排除空气的。

由鉛粒磨成鉛粉,原是物理变化,但是在这物理变化的同时,也發生了化学变化。因鉛粒互相摩擦發生热量,致生成的鉛粉与鼓風机供給的壓縮空气相遇时,即开始初步氧化,所以島津式鉛粉机產生的鉛粉已不是純粹的金屬鉛粉,而主要是次氧化鉛粉以及部分未氧化的金屬鉛粉和部分一氧化鉛的混合物。

此工序是連續性的操作,可連續不停的生產至六晝夜,生產过程是,將鉛粒由鉛粒运送机自动輸送到滾筒机內,滾筒机因不