

冶鉛學

陳季雲編著



商務印書館

冶 鉛 學

陳季雲編著

★版權所有★

商 務 印 書 館 出 版

上海河南中路二一四號

中國圖書發行公司發行

商務印書館北京廠印刷

*(63871)

1953年1月初版 印數1—1,500

定價¥18,000



8137 號註冊證

書	號	63
定	價	¥1:

目 錄

第一章 緒論	1
第一節 冶鉛之沿革	1
第二節 鉛之性質	2
第三節 鉛之化合物	4
第四節 商品鉛及雜質之影響	8
第五節 鉛之用途及合金	11
第六節 鉛礦石	14
第二章 冶鉛法之分類	17
第三章 敞爐冶鉛法	21
第一節 總論	21
第二節 敞爐之構造	22
第三節 敞爐之作業	29
第四節 敞爐冶鉛所起的化學反應	32
第五節 敞爐廠之佈置	33
第六節 敞爐之產品	34
第四章 反射爐冶鉛法	37
第一節 總論	37
第二節 弗林特冶鉛法	39
第三節 西列西亞冶鉛法	44
第五章 鼓風爐冶鉛法之總論及硫化鉛礦之焙燒法	47
第一節 鼓風爐冶鉛法之總論	47
第二節 普通焙燒法	48

第三節	鼓風焙燒法	49
第四節	吸風燒結焙燒法	57
第六章	鼓風爐冶鉛法	65
第一節	鼓風爐之構造	65
第二節	鼓風爐之作業	73
第三節	鼓風爐故障及其救濟法(附詳害)	78
第四節	鼓風爐冶鉛法應注意各點	84
第五節	鼓風爐之配料及燃料	85
第六節	鼓風爐之產品	90
第七節	鼓風爐所起之化學反應	98
第八節	配料之計算法	102
第九節	烟塵及烟粉之收集	108
第七章	粗鉛之提銀及精煉	116
第一節	總論	116
第二節	軟化法	118
第三節	帕挺生提銀法	125
第四節	帕克斯提銀法	130
第五節	帕克斯提銀法與帕挺生提銀法之比較	141
第六節	繼續提銀及精煉法	142
第七節	灰吹分銀法	145
第八節	提銀後鉛之精煉	153
第九節	副產品之處理	154
第八章	軌近冶鉛設備之改進	158
第九章	電解精煉法	160
第一節	總論	160
第二節	電解液之製造及氟矽酸之消費量	162
✓ 第三節	電解池之構造及作業	164
✓ 第四節	陽極泥之處理	166
第十章	煉鉛實例	169

冶 鉛 學

第一章 緒 論

第一節 冶鉛之沿革

有史以前冶鉛之過程不易稽考，只能就古籍所載及偶然發見之遺跡略推知一二。因露頭之氧化鉛礦石（指碳酸鉛礦及硫酸鉛礦）易為碳及 CO 還原，或反應成金屬鉛。故為有史以前人類所用六種金屬之一。在紀元前 7000 年，埃及人已使用銅；而紀元前 7000 至 5000 年，始次第發見金銀及鉛；及紀元前 1600—1400 年，鉛乃通用。現倫敦博物館尚陳列有紀元前 3000 年的鉛像。

我國所用之銀，從古至今均自鉛礦中提取，甚至以煉銀為主。著者常常發見從前遺棄之鉛渣中，含鉛率達 20 % 以上。現時湖南省桂陽、臨武一帶，鉛礦露頭燒殘之遺跡到處可見。故知古昔是就鉛礦處燒煉，後始改用小高爐還原法及小坩堝鐵沉澱法。

我國冶鉛法發明甚早，據西書所載，紀元前 2000 年已鑄鉛幣；惜文獻不足不能詳知，又見於道家之書中者，未可盡信。茲錄示數條如下：

尚書禹貢 海岱惟青州，岱畎絲枲鉛松怪石。厥貢鉛絲，海物惟錯。

范子計然 黑鉛之錯化爲黃丹，丹再化之成水粉。

淮南子 鉛之與丹異類殊色。

地鏡圖 草青莖赤秀，下有鉛。

本草綱目，釋名 青金、黑錫、金公、水中金均爲鉛之異名。

墨子 禹造粉。

又古籍所載粉錫、解錫、鉛華、鉛霜、鉛白霜、胡粉、定粉、瓦粉、光粉、白粉、水粉、官粉均爲鉛粉之異名。古時以鉛爲原料，用醋製成鉛粉；除充化粧用品外，並作藥料。

黃丹、丹粉、朱粉則爲鉛丹(Pb_3O_4)之異名。

密陀僧(PbO)古時一名沒多僧，係外來語，卽譯音也。或謂因出於波斯國，故用外來語。

第二節 鉛之性質

第一項 物理的性質

鉛在常用的金屬中最爲柔軟，用指甲搔之卽生搔痕，其軟度視所含雜質之質量而定，鉛愈純則愈軟。

鉛條現藍灰色，敲之發鈍濁音，鉛愈純則音愈鈍。又畫於白紙上現條痕。

展性及延性 鉛之展性甚大，故可軋成鉛皮，捶成鉛箔。延性甚小，不能引成鉛絲。如熱到適當的溫度，於有孔的模內壓之，則鉛可從孔底擠出，名曰壓製(squirting)，鉛管鉛棒可用此法作成。若加以33噸/平方吋的強壓，則使鉛液化。

韌性(tenacity) 鉛之韌性較其他金屬為弱，鑄鉛每平方吋 0.81 噸，鉛板 0.86 噸，鉛管 1 噸。

熱之作用 將鉛塊熱至熔點附近而後打斷，則斷口現柱狀的組織，鉛愈純則柱愈大。如排除空氣，在紅熱以下之溫度，鉛不易揮發，故鉛不像鋅可以蒸餾；但蒸餾含鉛之鋅或鋅礦砂時，鉛之大部分被鋅氣帶出。

茲簡記其他之物理性如下：

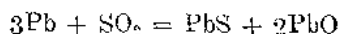
原子量	207.22
比重(20°C)	11.3437
熔點	327.35°C
沸點	1,525°C
膨脹率(線10°—100°C)	29.5×10^{-6}
比電阻(20°—40°C)	20.648 微歐姆(microhm)
傳熱率	0.081 卡/公分 ² /公分/°C/秒
硬度(摩氏硬度計)	1.5
熔化潛熱	6.26 卡/克

第二項 化學的性質

鉛在乾空氣中不起變化(常溫)；但在濕空氣中，則因表而氧化而呈暗灰色，無光澤。在空氣中熔融時，始成 Pb_2O ，而現虹彩；漸次變成 PbO ；若燒到 300—500°C，時間較久，則成 Pb_3O_4 ；再以 550°C 熱之，則分解為 PbO 及 O ，即 $Pb_3O_4 \rightarrow 3PbO + O$ ；凡氧化鉛中之氧多於 PbO 中之氧時，熱至 630°C，均分解為 PbO 及 O 。熔煉時鉛常成 PbO 之烟粉(fume)，逸出爐外，致招損失。鉛在不含空氣之水中不起變化，若水中有空氣，則鉛易氧化而色暗；又水愈軟則鉛管愈易腐蝕。

水中之 CO_2 常使鉛面生鹼性碳酸鹽一層以保護之，故可減少鉛之腐蝕。

鉛易溶於硝酸，難溶於稀鹽酸及硫酸，緩溶於沸鹽酸及 66°Bé 之濃硫酸；因其表面包有一層氯化鉛或硫酸鉛，而阻止其化學作用繼續發生也。所以粉末狀之鉛易為沸鹽酸或濃硫酸溶解。通常鉛對於酸之溶解度因其所含雜質之質與量而異，鉛愈純者愈難溶解。鉛在 $550^\circ - 580^\circ\text{C}$ 與 SO_2 起化學作用，即



有機酸類如醋酸、酒石酸及林檎酸在空氣中均與鉛起作用；故不可用鉛製造盛食物之器皿，恐中鉛毒。

第三節 鉛之化合物

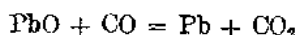
茲將冶金上重要的鉛化合物簡述如下：

第一項 一氧化鉛 (PbO)

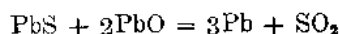
氧化鉛中最重要者為 PbO ，至鉛丹則不甚重要，只乾式試金上用作氧化劑而已。 PbO 俗名密陀僧，顏色不一，或紅或黃，因冷凝之快慢而異；大抵急冷者呈黃色，緩冷現紅色成結晶片。

PbO 溶化後具強鹼性，故易腐蝕火泥坭塼及火磚等，因為吸收其中之 SiO_2 ，與之化合成熔點較低之矽酸鉛的緣故。

PbO 係自含銀之鉛中提銀時之副產品。當暗紅熱時，易為 C 、 CO 、 H_2 及 KCN 等所還原。即



又將 PbO 與 PbS 混合加熱至紅熱，則鉛還原。即



PbO 之熔點為 883°C ，其揮發始於 800°C 而盛於 952°C 。其最重要之性質，是在亮紅溫度與難熔之他種氧化金屬結合成易熔之化合物；所以 PbO 為極佳之熔劑(flux)，又是強有力的氧化劑。因為有此種性質，故可利用之(1)用吹灰法(cupellatin)精煉銀；(2)硬鉛的軟化；(3)用熔礦法(scorification)及吹灰法從礦石或合金化驗金銀，即火法試金術(fire-assaying)也。茲將 PbO 之熔解力表列如下：

一分之金屬氧化物	所需 PbO 之分數
Cu_2O	1.5 (即 Cu_2O 一分至少須加入 PbO 一分半，始能結合成易熔之複化物，餘同此)
CuO	1.8
ZnO	8
Fe_3O_4	4
Fe_2O_3	10
MnO	10
SnO	12
Sb_2O_3	任何比例均可熔合
Sb_2O_4	5
As_2O_3	0.4—0.8

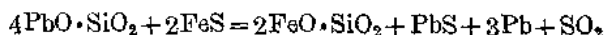
PbO 之氧化力既強，故與 S、Fe、As、Sb、Bi、Sn、Cu、Zn 等混合熔化時，此等物質之一部分或全部氧化。其氧化物或揮發，或熔入過剩之 PbO 內，同時相當量之鉛還原，與未氧化的物質相結合。

碳酸鉛 (PbCO_3) 天然產者名白鉛礦或碳酸鉛礦 (cerussite)，加熱至 315°C 則分解。其反應式為 $\text{PbCO}_3 + \text{熱} \rightarrow \text{PbO} + \text{CO}_2$

第二項 矽酸鉛

將 SiO_2 與 PbO 混合，熱至紅熱以上，則漸次軟化成膠狀結成矽酸鉛。其熔度 (fusibility) 因成分而異，一矽酸鉛 (mono-silicate , $2\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$) 熔化時流動如水，而 $\text{PbO} \cdot 18\text{SiO}_2$ 則不熔於燃料爐；凡含 SiO_2 之量在 $2\text{PbO} \cdot 3\text{SiO}_2$ 以下者熔點較低，若 SiO_2 之量增多，則熔點隨之漸高。

矽酸鹽中之鉛不易為普通之還原劑還原而放出。單獨用炭不能使之還原，除非含有 FeO 、 CaO 等鹼類，則加碳時可與 SiO_2 結合成熔點較低之矽酸鹽，而放出鉛之大部。筆者曾用赤鐵礦粉與碳末混合廢鉛渣末 (含 $\text{Pb} 24-26\%$)，置小坩堝內，於風爐試驗數次，結果不佳，僅放出 $\text{Pb} 50\%$ 上下；大約因爐溫較低之故。矽酸鉛內加金屬鐵而熔化之，則鉛可全部還原。所加之鐵量至少應能構成一矽酸鹽，即 $2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$ 也。在適當的溫度下， Fe 、 Ba 及 Ca 之硫化物均可分解鹼性矽酸鉛。如：



故欲自含 SiO_2 多之矽酸鉛中提取鉛質，應加鹼性熔劑以降低其矽酸度，再用鐵與鉛置換，以能構成一矽酸鹽為宜。硫可使一矽酸鉛內一部之鉛還原，對於二矽酸鉛 ($\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$) 則不起作用。

第三項 硫化鉛

天然之硫化鉛即方鉛礦。杜絕空氣加硫與鉛同熔，或通 H_2S 於鉛之溶液，皆可得之。以強紅熱 (約 $1,114^\circ\text{C}$) 熔之，即成流動性 (fluidity) 極佳之液體，可透過泥坩堝而不致腐蝕，並能穿透爐之磚壁及底。若隔絕空氣加熱，則可揮發而不起變化。製煉鉛礦時， PbS 常與 Ag_2S 、 Cu_2S 、 ZnS 、 FeS 等互相融合，構成鉛冰銅 (lead matte)。 PbS

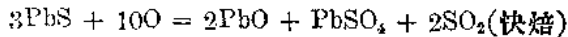
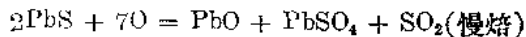
易被 Fe 分解而生鉛，此時所生之 FeS 內常含有未分解之 PbS；同樣 PbS 與氧化鐵及碳混合加熱，亦易使鉛還原。

鹼性矽酸鐵如 $4\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$ 易分解方鉛礦，但 $2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$ 則此種作用甚小。Cu 與 Zn 只能分解 PbS 之一部。

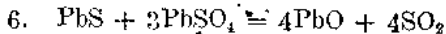
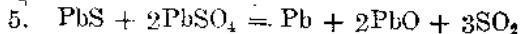
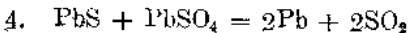
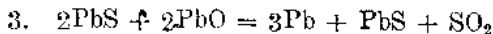
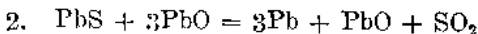
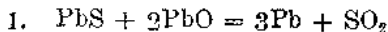
據 Collins 氏之實驗，CaO 及 BaO 只能分解 PbS 之一部分。
無碳時， $2\text{PbS} + 4\text{CaO} = 3\text{CaS} + \text{CaSO}_4 + 2\text{Pb}$

若有碳，則 $2\text{PbS} + \text{CaO} + \text{C} = \text{Pb} + (\text{PbS} \cdot \text{CaS}) + \text{CO}$

PbS 常焙燒時，生 PbO 及 PbSO_4 ；此二者之比視焙燒溫度而異；即低溫慢焙時多生 PbSO_4 ，而高溫快焙則多得 PbO；可以下式表之。



又礦中如有黃鐵礦，亦多得 PbSO_4 。PbS 與 PbO 或 PbSO_4 混合，熱至亮紅熱時，起下記之化學反應；因是煉鉛之基本原理，故詳列之如下：



由上式觀之，欲鉛全部還原，則 PbS 與 PbO 或 PbSO_4 之比應依據 1 及 4 式。實際上鉛之焙燒礦（一名烘砂）中常混有若干 PbSO_4 ，故最後之焙燒須急速增高溫度，使 PbSO_4 分解以減少硫量。

各種金屬對硫之愛力強者，可自 PbS 中與 Pb 置換，其順序為

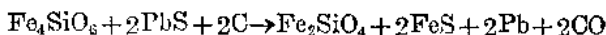
Mn、Cu、Ni、Fe、Sn、Zn、Pb；即 Mn 對 S 之愛力最強，而 Zn 最弱，均可使 Pb 還原。但常用之沉澱劑為 Fe，因其價廉也。其反應為



然實際上之反應不若上式之簡單，因 FeS 之一部分往往與 PbS 結合成鉛冰銅。此時之反應為



通常須加過剩之鐵量（即較理論上計算之鐵量更多），結果始佳。Zn、Sn 之沉澱作用甚微；Sb 則無此作用。又高鐵矽酸鹽加木炭與 PbS 同熔，則生下記之反應：



硫酸鉛 天然產者名硫酸鉛礦（anglosite），在亮紅熱不分解，但白熱時則分解而全部揮發。混有 SiO_2 之 PbSO_4 在加熱時，生矽酸鉛。此種現象常於矽酸質的硫化鉛礦之渣焙燒（slag roasting）時見之。即

$$\text{PbSO}_4 + \text{SiO}_2 = \text{PbO} \cdot \text{SiO}_2 + \text{SO}_3$$

著者按 matte 一字實無適當之譯語，東北冶煉廠呼 copper matte 為冰銅而呼 lead matte 為鉛冰銅，不知何所取義，以已通用故襲用之。渣焙燒者，指焙燒硫化礦時，最後使之熔融，凝結成塊如渣之謂；如用附有熔箱（fuse-box）之長底反射爐焙燒硫化鉛，即屬此類焙燒法。

第四節 商品鉛及雜質之影響

第一項 商品鉛

商品鉛可分為三類：（1）去銀的鉛；（2）未去銀的鉛；（3）硬鉛，一名含錫的鉛。分述如下：——

去銀的鉛（desilverised lead）是由帕克斯法（Parkes process）、帕

挺生法 (Pattinson process) 或電解法精煉所得之鉛。在各種精煉之金屬中，其質最純，所含雜質之總量常在 0.02 % 以下。湖南煉鉛廠（抗戰期間已停辦，解放後正籌備恢復）所出之純鉛條（此係該廠俗名，即精鉛 refined lead）之純度約在 99.85—99.95 % 之間。因其質柔軟而純淨，故以之供製造鉛粉（white lead）、鉛皮、鉛管、鉛鐸、試金鉛及合金鉛之用。此外如製造密陀僧、鉛丹及其他化學上醫藥上之鉛鹽等均用此作原料。

未去銀的鉛，一名軟鉛。指美國密士失必谷或他處所產之無銀鉛礦用敞爐（ore-hearth）煉得的鉛，雖質量不若前者之純，但礦石中含雜質甚少；且敞爐之溫度較反射爐及鼓風爐為低，故純度高且性柔軟；蓋凡煉鉛時，爐溫度愈低則滲入鉛中之雜質愈少也。一般言之，此種鉛係敞爐煉出之粗鉛，經熔析法（lignation）及攪淨法（poling）而精煉者。

硬鉛是從含銻的鉛礦石，或軟鉛爐渣（dross）或含銻之司派斯（speise）熔煉而成，含 Sb 15—30 %，為煉鉛廠之副產品。多以之製造活字金（type metal）、承軸金屬（bearing metal）及其他合金。

第二項 雜質之影響

精鉛中所含之雜質通常為 Cu、Bi、Sb、Fe、Ag、Zn、As、Sn 等；其總量常只 0.02—0.03 %；對於鉛之有害程度依其用途而異。如軋片捶製（hammering）或壓製用之鉛，雜質可稍多，製酸室之鉛宜少，充鉛粉之原料者宜更少。茲分述如下：

銅 銅與鉛不能構成性質均一的合金（即固溶體，solid solution），試將含銅及鉛等量或鉛較多之合金，由常溫漸次加熱至 Pb 之熔點以上及 Cu 之熔點以下，則 Pb 緩緩熔滴流出，最後殘留之固體物

爲海綿狀之銅，因此 Pb 得與 Cu 分離，即所謂熔析法也。細察此流出之鉛中，含有原合金內將近全部之 Ag 及 Bi，但所含之 Cu 則甚少，約 0.06%。從前英國雖用此法自銅中提銀，今已廢。

Cu 爲商品鉛中常有的雜質，但爲量甚少，無害於軋片及其他機械的工作。若 Cu 量較多則使鉛變硬，故通常之容許量爲 0.002%。又充製造鉛粉原料的鉛，對 Cu 之限制尤嚴，只許含 0.0015%，超過此量則粉帶綠色。

銻、錫、鎘 均使鉛硬化，如加 Sb 1% 則增加強度及白氏硬度計 (Brinell tester) 之硬度約 50%；加 Sn 3%，其效果同上。惟疲勞限度常因此二種金屬之加入而上升，是可異耳。Sb 又減少鉛之展性，Hampe 氏云 Sb 在 0.005% 以下則無影響。Lunge 氏云，用作冷貯硫酸之器皿時，含 Sb 0.2% 者轉較耐用。Sn 與 Pb 可成固熔體之合金，但商品鉛中不常有 Sn，無大關係。商品鉛中含 Cd 亦極少，通常只有痕跡 (trace)，故無影響。

銻 用帕克斯 (Parkes process) 法提銀之鉛常含 Bi，鉛粉中含 Bi 超過 0.05% 則有害，因帶灰色也。精鉛若含 Bi 達 0.25% 以上，則性微變硬且質脆，然商品鉛中所含之 Bi 通常爲量甚微，故於其物理性無礙。

銀 銀與鉛在任何比例均可熔成合金，但質不均一，商品鉛中之 Ag 通常只有 5-15 dw./t.，爲量甚少，故於物理性及化學性無礙。但鉛中含 Ag 若在 0.0015% 以上則不能充製鉛粉之原料，因所製之鉛粉帶紅色的緣故。

鐵 鐵與鉛不能熔成合金，因無愛力故。但商品鉛中所含之 Fe 爲量極少，於其物理性無礙；若以之作鉛粉之原料，則含 Fe 限於

0.003%，過此則所製之鉛粉微現紅色。

錫 錫與鉛之共熔合金(eutectic alloy)含 Sn 3.4%，Pb 96.6%，其共熔點(eutectic point) 317°C。Zn 常使鉛呈銀白色，又使之變硬不能軋片，並增進硫酸之腐蝕性。但商品鉛中所含之 Zn 量甚少，無礙於其物理性及化學性。充鉛粉原料者，其 Zn 之容許量為 0.003%。精鍊鉛時，將鉛熔融並熱至亮紅熱，通入蒸汽或壓縮空氣，則 Zn 可氧化成渣而除去。

砒 砒與鉛易成合金，能使鉛硬化並增進其流動性(fluidity)。但精鉛中含 As 甚少，於其物理性與化學性不發生影響。鉛中含少量之 As 時，常使之易成圓粒，故利用此性以製獵用子彈。茲將鉛條的標準成分列記如下：

鉛條之標準成分

雜 質	製鉛粉的鉛條	化工用鉛條	常用的鉛條
Ag 最大限	0.0015%	0.020%	0.002%
Ca 同 上	0.0015%	0.080%	0.0025%
As 同 上	0.0015%	{ 0.002% }	{ 0.015% }
Sb+Sn 同 上	0.0095%	{ Sb, As + Sn }	{ Sb, As + Sn }
Zn 同 上	0.0015%	0.001%	0.002%
Fe 同 上	0.002%	0.0015%	0.002%
Bi 同 上	0.005%	0.005%	0.150%
Pb(減去雜質之差)	99.94%	99.90%	99.95%

第五節 鉛之用途及合金

鉛因價廉且具有優良之特性，故工業上用途甚廣。舉要言之：一

- (1) 良好的減摩性質(anti-friction properties)。
- (2) 抵抗硫酸及亞硫酸鹽之腐蝕性。
- (3) 軟性及甚大的加工可能性(workability)。
- (4) 抵抗地上、地下及海水中之腐蝕性。
- (5) 熔點低而沸點高。
- (6) 比重大。
- (7) 成合金性(alloying properties)。
- (8) 抵抗短波長放射之透過。

但是也有些不受歡迎的性質；簡述如下：——

- (1) 抗張力甚低，約 2000 磅/平方吋。
- (2) 在較低的貨載 (loads) 下，易於變形。
- (3) 疲勞強度甚低，所以不能用之充建築材料。

然此等弱點如善利用之，轉成利點；蓋質軟則展性及加工性大，又易於壓製、鍛冶及鍛接；所以容易製造各種用品，及工業器材。

據一般之消費統計，鉛之用途中利用其比重大者，占全消費額 10%，利用軟性、易於工作性及抵抗腐蝕性者占 30%；利用合金性者 24%；製造化學的化合物者約 33%。

蓄電池中之一種，鉛—酸電池，價廉耐用而電壓高，故使用最廣。鉛粉為常用之上等油漆料，取其價賤色白，附着力強能耐久。保護電綫常用鉛管，屋頂偶蓋鉛皮。化學工廠常用鉛者，因其抵抗空氣、地下水及含硫化合物之腐蝕力強的緣故。

最近發現加少量之鈣於鉛中，可大增其疲勞強度，同時使具時效硬化 (age-hardening) 之性質。鉛或鉛與錫之合金鍍於軟鋼板上，製成白鐵板 (terne plate)。硬鉛 (含 Sb 1—14%) 之強度約倍於純鉛，