



职业培训教程

铅 锡 冶 炼

Q i a n T i Y e L i a n

柳州华锡集团有限责任公司组织编写

主 编 李仕庆

副主编 陈家荣 安剑刚



广西科学技术出版社

职业培训教程

铅 锡 冶 炼

柳州华锡集团有限责任公司组织编写

主 编:李仕庆
副主编:陈家荣 安剑刚

广西科学技术出版社

图书在版编目(CIP)数据

铅锑冶炼/李仕庆主编.—南宁:广西科学技术出版社,2008.9

国家职业资格培训教程

ISBN 978-7-80763-092-0

I.铅… II.李… III.①铅—有色金属冶金—技术培训—教材

②锑—有色金属冶金—技术培训—教材 IV.TF81

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2008)第 130576 号

铅 锑 冶 炼

主 编 李仕庆

副主编 陈家荣 安剑刚

*

广西科学技术出版社出版

(南宁市东葛路 66 号 邮政编码 530022)

广西新华书店发行

广西壮族自治区人民政府办公厅印刷厂印刷

(南宁市民生路 2 号 邮政编码 530013)

*

开本 787mm×1092mm 1/16 印张 11 字数 235 000

2008 年 9 月第 1 版 2008 年 9 月第 1 次印刷

印数:1—1 500 册

ISBN 978-7-80763-092-0/TF·0 定价:46.00 元

本书如有倒装缺页,请与承印厂调换

前 言

为了适应职业培训和职业技能鉴定的需要,培养一支高素质的冶炼职工队伍,为企业长远发展提供合格的技能型人才,柳州华锡集团有限责任公司组织有关科技人员编写了《铅锑冶炼》职业培训教程。

本教程是以原中国有色金属工业总公司组织制定的有关专业(工种)的技术理论等级标准为依据编写的,内容突出了铅锑金属冶炼岗位的知识性、技术性、实践性和操作性,可作为铅锑金属冶炼工种的初级工、中级工、高级工和技师的岗位技能培训教材,也适用于铅锑冶炼工种各级别的职业资格鉴定。

本教程第一章、第十四章由陈家荣编写;第二章、第四章由何勇编写;第三章、第五章由韦国柱编写;第六章、第七章、第八章由欧家才、安剑刚编写;第九章、第十章、第十一章由欧继编写;第十二章、第十三章由韦健编写;第十五章、第十六章、第十七章由刘良强编写;第十八章、第十九章由张其冠、陈茂编写。

全书由陈家荣、韦元基、安剑刚、张其冠、苏杰光、陈茂初审,由李仕庆、陈家荣、安剑刚终审定稿。苏杰光负责本书的编辑工作。

本教程在编写过程中参考了大量的相关文献、资料,在此,对在教程编写过程中给予帮助的专家、学者表示诚挚的感谢。

由于编者水平有限,编写时间仓促,书中难免有错误及不足之处,恳请读者给予批评指正。

编者

二〇〇八年八月八日

目 录

第一章 概论	(1)
第一节 铅的物理性质和化学性质	(1)
第二节 锑的物理性质和化学性质	(3)
第三节 铅锑精矿主要成分及特性	(9)
第四节 铅锑冶炼生产工艺流程	(10)
第二章 铅锑精矿管理	(12)
第一节 铅锑精矿管理的目的	(12)
第二节 铅锑精矿管理的技术要求	(12)
第三节 铅锑精矿的管理办法	(12)
第三章 铅锑精矿沸腾焙烧	(14)
第一节 概述	(14)
第二节 沸腾焙烧的目的、原理和工艺流程	(15)
第三节 沸腾焙烧的主要设备	(20)
第四节 沸腾焙烧技术指标的计算方法	(22)
第五节 沸腾焙烧的生产实践	(23)
第六节 沸腾焙烧质量控制	(25)
第四章 焙砂及精矿的混合烧结焙烧	(27)
第一节 概述	(27)
第二节 烧结焙烧的目的、原理及工艺流程	(27)
第三节 吸风烧结设备及维护保养	(28)
第四节 烧结焙烧的工艺技术参数及经济指标	(30)
第五节 烧结焙烧的生产实践	(31)
第六节 烧结块的质量要求	(33)
第七节 鼓风烧结机工艺简介	(34)
第五章 铅锑烧结块的鼓风炉还原熔炼	(35)
第一节 概述	(35)
第二节 还原熔炼的目的、原理和工艺流程	(35)
第三节 还原熔炼的配料及渣型选择	(38)
第四节 鼓风炉设备和收尘	(39)
第五节 还原熔炼的技术条件及技术指标计算方法	(42)

第六节 还原熔炼的生产实践	(43)
第七节 鼓风机正常作业的判断和常见故障的处理	(45)
第八节 鼓风机生产的质量要求	(50)
第六章 粗合金的火法吹炼	(52)
第一节 概述	(52)
第二节 粗合金吹炼的目的、原理和工艺流程	(53)
第三节 吹炼反射炉的构造和筑炉	(54)
第四节 吹炼反射炉主要技术经济指标	(58)
第五节 粗合金吹炼的生产实践	(59)
第六节 粗合金吹炼的质量要求	(61)
第七章 氧化锑的还原熔炼	(62)
第一节 概述	(62)
第二节 氧化锑还原熔炼的基本原理	(62)
第三节 氧化锑还原熔炼的主要设备	(64)
第四节 氧化锑还原熔炼的生产实践	(64)
第八章 粗锑的精炼	(66)
第一节 概述	(66)
第二节 粗锑火法精炼的目的、原理和工艺流程	(67)
第三节 粗锑精炼的主要技术经济指标	(69)
第四节 高铅锑及精锑的生产实践	(70)
第五节 锑精炼的质量要求	(76)
第九章 粗铅火法精炼及浇铸	(77)
第一节 概述	(77)
第二节 粗铅火法精炼的目的、基本原理和流程	(78)
第三节 阳极板生产的主要设备	(79)
第四节 粗铅火法精炼技术条件和主要技术经济指标	(80)
第五节 阳极板生产实践	(81)
第六节 粗铅及阳极板的质量要求	(82)
第十章 粗铅电解	(83)
第一节 概述	(83)
第二节 铅电解的目的、基本原理和工艺流程	(83)
第三节 铅电解的主要设备	(86)
第四节 铅电解的技术条件和主要技术经济指标	(87)
第五节 始极片的制作	(90)
第六节 黄丹制备及电解液的配制	(92)
第七节 铅电解主要操作实践	(93)

第八节	铅电解生产过程中的质量要求	(95)
第十一章	铅碱性精炼及铸锭	(97)
第一节	概述	(97)
第二节	铅碱性精炼的目的、基本原理和工艺流程	(97)
第三节	铅碱性精炼及铸锭的主要设备	(98)
第四节	铅碱性精炼的技术条件和主要技术经济指标	(98)
第五节	铅碱性精炼及铸锭的生产实践	(99)
第六节	铅锭的质量要求	(100)
第十二章	铅锑冶炼有价金属的综合回收	(101)
第一节	概述	(101)
第二节	银的回收	(101)
第三节	铜的回收	(112)
第四节	铋的回收	(114)
第五节	金的回收	(116)
第十三章	铅锑中间物料的粗炼	(121)
第一节	概述	(121)
第二节	反射炉的粗炼	(121)
第三节	反射炉粗炼主要技术经济指标	(123)
第四节	制团工艺	(124)
第十四章	铅锑水淬渣的烟化炉处理	(126)
第一节	概述	(126)
第二节	烟化炉生产的目的、基本原理及工艺流程	(126)
第三节	烟化炉主要设备	(128)
第四节	烟化炉生产的操作条件和技术指标	(129)
第五节	烟化炉生产实践	(130)
第六节	烟化炉物料质量要求	(132)
第十五章	收尘及输送	(133)
第一节	概述	(133)
第二节	收尘的目的、原理及工艺流程	(133)
第三节	布袋收尘器的类型及主要设备	(136)
第四节	收尘的生产实践	(140)
第五节	烟尘的气力输送	(141)
第十六章	铅锑冶炼的“三废”治理	(144)
第一节	概述	(144)
第二节	废气的治理	(144)
第三节	废水的治理	(146)

第四节	废渣的治理	(149)
第十七章	铅锡冶炼尘毒危害及防护	(150)
第一节	概述	(150)
第二节	有害气体的危害及防护	(150)
第三节	粉尘的危害及防护	(151)
第四节	烫伤、烧伤防护	(153)
第五节	酸碱伤害及防护	(153)
第十八章	培训指导	(155)
第一节	操作指导	(155)
第二节	理论培训	(155)
第十九章	撰写技师论文	(158)
主要参考文献		(163)

第一章 概 论

第一节 铅的物理性质和化学性质

一、铅的物理性质

铅是蓝灰色的金属,新鲜断面具有强烈的金属光泽。铅是重金属中最软的,莫氏硬度为 1.5,能用指甲在其上刻画。铅中含少量的 Cu、As、Sb、Zn、碱金属及碱土金属,其硬度会增加。

铅是重金属之一,固体铅的密度为 $11.34\text{g}/\text{cm}^3$,液体铅的密度随加热温度的升高而降低,如表 1-1 所示。

表 1-1 铅的密度与温度的关系表

温度($^{\circ}\text{C}$)	327.4	356	528	650	731	850
密度(g/cm^3)	10.686	10.632	10.423	10.265	10.188	10.078

铅的展性很好,可以压轧成铅皮或锤成铅箔,但是延性差,不能拉成丝。

铅的熔点为 327.4°C ,沸点为 1525°C (不同的文献资料提供的数值波动范围很大)。铅在 $500\sim 550^{\circ}\text{C}$ 时,便会显著挥发,在不同温度下铅的蒸气压如表 1-2 所示。

表 1-2 铅的蒸气压与温度的关系表

温度($^{\circ}\text{C}$)	620	710	820	960	1130	1290	1360	1415	1525
蒸气压(Pa)	0.133	1.333	13.33	133.33	1333.30	6666.50	13332.99	38532.35	101330

高温时铅及其化合物的挥发量大,易导致铅的损失和引起工人中毒现象,生产过程中,必须备有完善的收尘设备。

铅的熔化热是 $5.427\text{kJ}/\text{mol}$,蒸发热是 $174.26\text{kJ}/\text{mol}$ 。固体铅的平均比热容为 $28.388\text{J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$ ($18\sim 300^{\circ}\text{C}$),液体铅为 $30.874\text{J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$ 。液体铅的黏度很小,即铅水流动性很好,故在修建熔炼炉时应该注意防止漏铅。

铅是热和电的不良导体,如果取银的导热度和导电度分别为 100,则铅的导热度和导电度仅为 8.5 和 10.7。

二、铅的化学性质

铅的原子序数为 82,原子量为 207.21,化合价为+2 价和+4 价。

常温时,铅在干燥空气中不起化学变化,但在潮湿的含有 CO_2 的空气中,铅便被氧化

失去光泽,被次氧化铅(Pb_2O)薄膜所覆盖而变成暗灰色,此薄膜慢慢转变成碱式碳酸盐 $[\text{3PbCO}_3\cdot\text{Pb}(\text{OH})_2]$ 。

铅在空气中加热熔化时,最初氧化成 PbO , 温度再升高则生成 PbO_2 , 继续加热到 $330\sim 450^\circ\text{C}$ 时, 则 PbO 变在成 Pb_3O_4 。无论是 $\text{Pb}_2\text{O}_3\text{—Pb}_3\text{O}_4$ 或 Pb_3O_4 在高温下都会发生离解,即 $2\text{Pb}_3\text{O}_4=6\text{PbO}+\text{O}_2$ 。

所有含氧量比 PbO 多的铅氧化物都不稳定, 当温度高于 600°C 时都会离解成 PbO , CO_2 对铅的氧化作用不大。

三、铅的主要化合物性质

(一) 硫化铅

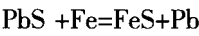
在自然界中铅呈方铅矿形态存在, 结晶状态呈暗灰色, 具有金属光泽, 密度为 $7.23\sim 7.59\text{g}/\text{cm}^3$, 熔点为 1135°C , 熔化后流动性好, 能渗入砖缝中。

硫化铅是易挥发的化合物, 600°C 时就开始挥发, 其蒸气压与温度的关系如表 1-3。

表 1-3 硫化铅的蒸气压与温度的关系表

温度($^\circ\text{C}$)	850	900	950	1000	1048	1108	1221	1281
蒸气压(Pa)	266.66	506.65	799.98	2266.61	5333.20	13332.99	53331.98	101330

硫化铅是不稳定的化合物, 当某种对硫亲和力大于铅的金属与 PbS 作用时, 硫化铅中的铅便被这种金属置换出来。例如在 1000°C 以上的温度下, 用铁做置换剂, 其反应如下:



沉淀熔炼即基于此原理。但上述反应进行得不完全, 铁只能从 PbS 中置换出 $72\%\sim 79\%$ 的铅, 其余呈 PbS 形态的铅在熔化后与 FeS 结合成稳定的化合物 $3\text{FeS}\cdot\text{PbS}$, 名叫铅冰铜。

硫化铅能溶解于浓硝酸、盐酸、硫酸及三氯化铁的水溶液中。在空气中焙烧时, 硫化铅被氧化成氧化铅或硫酸铅。

(二) 氧化铅

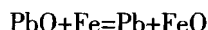
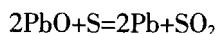
氧化铅又名密陀僧, 因晶格不同, 有两种同素异形体: 一种是红密陀僧, 属正方晶系; 另一种是黄密陀僧, 属斜方晶系。熔化的密陀僧急冷时呈黄色, 而缓冷时呈红色。黄密陀僧在高温不稳定, 变形的转折点在 $450\sim 500^\circ\text{C}$ 。 PbO 的熔点为 $885\sim 890^\circ\text{C}$, 沸点为 1470°C 。

氧化铅是易挥发的化合物, 750°C 时开始挥发, 950°C 时挥发量大大增加, 其蒸气压与温度的关系如表 1-4 所示。

表 1-4 氧化铅的蒸气压与温度的关系表

温度($^\circ\text{C}$)	蒸气压(Pa)	温度($^\circ\text{C}$)	蒸气压(Pa)
750	2.67	1200	6853.16
850	48.00	1300	19999.49
950	239.99	1425	5998.47
1050	999.97	1470	8664.46
1100	1986.62	1472	101330

氧化铅离解为铅和氧所需的温度很高(>2000℃),它实际上不熔于铅。氧化铅是强氧化剂,能将 S、Fe、Sb、As、Sn、Zn 等氧化,所形成的氧化物可用于造渣或挥发,如:



此性质应用于铅精炼过程中。

PbO 易被 CO 及碳单质所还原。

氧化铅为两性化合物,能与二氧化硅或三氧化二铁结合成硅酸盐或亚铁酸盐,也可以与难熔的氧化钙或氧化镁结合成亚铅酸盐或铅酸盐,又可以与三氧化二铝结合成铝酸盐。

氧化铅形成硅酸盐及亚铁酸盐后,其挥发性比氧化铅小,减少了冶炼时铅的挥发损失。但铅的硅酸盐比氧化铅难还原,它的熔点低,流动性大。而亚铁酸铅易被还原成金属,用 CO 做还原剂时,在 500~550℃下可以使之还原。

(三) 硫酸铅

硫酸铅在高温下是不稳定的化合物,800℃时开始分解,950℃以上分解得很快。硫酸铅的分解按下式进行:



硫酸铅的密度为 6.37g/cm³,熔点为 1170℃。

PbO 和 PbSO₄ 均能与 PbS 相互作用生成金属铅。

四、铅及其合金、化合物的用途

铅具有良好的加工性能和使用性能,用途很广。

金属铅用于电气工业,主要用来制造蓄电池、电缆包皮和熔断保险丝。

铅具有较高的化学稳定性(抗酸及抗碱性),常用作化工设备和湿法冶金设备的内衬,铅板及白铁皮(镀铅、锡合金的薄钢板)则常用于建筑业等。

铅能吸收放射性射线,故用于原子能工业及 X 光工业。

铅易与许多金属组成合金,工业上曾用的印刷活字板合金,是含锡、锑的铅基合金;轴承耐磨合金是由铅、锑、锡、铜组成的合金;焊料及榴霰弹丸是铅锡合金等。

铅的化合物用途也很广泛,如乙酸铅应用于医药及纺织工业,氧化铅在橡胶硫化过程及精炼石油时作为促进剂,铅丹用于玻璃、陶瓷及油漆工业,过去曾用四乙基铅 [Pb(C₂H₅)₄] 加入汽油中,防止汽车发动机燃烧时爆炸。

第二节 锑的物理性质和化学性质

一、锑的物理性质

锑是周期表中第 V 主族元素之一,其上是砷,下为铋,左是锡,右为碲,与砷、硒、碲、锗、硅等元素被视为半金属或准金属,其物理、化学性质与砷特别相似,这两种元素能无

限互熔,在冶炼中不易彻底分离。

铋的原子量为 121.76, 原子序数为 51。铋有两种稳定的同位素:Sb-121 及 Sb-123, 其比例分别为 57.25%及 42.75%。

铋有四种同素异形体,即灰铋、黑铋、黄铋和爆铋,其中后三种均不稳定。灰铋是常见的所谓金属铋,外表呈银白色,断面呈现紫蓝色金属光泽。自然界有金属铋存在,在澳大利亚和美国某些铋、银、砷矿床中发现有自然铋。

黑铋、黄铋、爆铋的有关性质分述如下:

1. 黑铋是无定形黑色粉末,密度为 5.3g/cm^3 。当金属铋蒸气骤冷时,或在 -40°C 用空气或氧气氧化液态铋化氢时,可得到黑铋。黑铋较灰铋易挥发,化学性质活泼,常温下可在空气中氧化。在隔绝空气的情况下,黑铋加热到 400°C 则迅速转变成普通结晶铋。

2. 黄铋与黄砷、黄磷相似,呈明显的非金属性。当用空气或氧气氧化液态铋化氢时,在产生黑铋的同时也产生部分黄铋。

黄铋极不稳定,温度高于 90°C 时,在黑暗中也可变为黑铋, -50°C 时黄铋即迅速变成普通金属铋。

3. 一定的条件下,铋的卤化物水溶液电解时,可产生爆铋。所谓一定的条件是指电流密度大和铋离子浓度高,例如在电流密度为 4.320A/m^2 及含 SbCl_3 17%~33%的盐酸溶液中,可在阴极上形成爆铋,其可爆性是由于受到外力而瞬时放出结晶热(83.721J/g)所致。爆铋呈钢灰色,表面光滑而柔软,密度为 $5.64\sim 5.97\text{g/cm}^3$,用硬物轻轻敲击、摩擦或使铋受热,即失去爆性。

由表 1-5 可知,铋是热的不良导体,其热导率相当于铜的 $1/20$,银的 4.2% 。铋也是电的不良导体,其电导率约为铜的 $1/27$ 。铋与一般金属不同,它易脆、易碎、无延展性,可碾成粉末。随着金属纯度的提高,其机械强度下降。铋的熔点为 630.5°C ,沸点为 1635°C 。其蒸气压 P 与温度 T 的关系到可按下式计算:

温度低于或等于 1300°C 时, $\lg P = 7.995 - 6060/T$

温度高于 1300°C 时, $\lg P = 7.15 - 7880/T$ 。

铋的一般物理性质如表 1-5 所示。

纯铋凝固时体积的收缩率为 $0.79\%\pm 0.14\%$ 。

金属铋极易结晶,在工业生产上铸铋入模时,常在熔体表面覆盖一层易熔的渣料,使其缓慢冷却,在表面上形成美丽的凤尾草状花纹晶体,闪烁若星,因而有“星铋”之称。市场上常以晶体花纹的清晰程度来鉴别铋的成色,实际上这种判断并不科学。

二、铋的化学性质

铋是一种比较稳定的金属,在常温下即使长时间置于潮湿空气中,也能保持其表面光泽而不会被氧化。据测定,在 $100\sim 250^\circ\text{C}$ 范围内加热时铋仍无明显氧化现象,此性质使得铋在电镀工业上得到利用。但超过熔点的粉铋,则着火燃烧,发出青白色火焰,转变为 Sb_2O_3 ;加热到 $750\sim 800^\circ\text{C}$ 时,熔融铋能使水蒸气分解而析出氢。

铋不溶于水,在稀盐酸和浓氢氟酸中均较稳定,但遇浓盐酸及热浓硫酸($90\sim 95^\circ\text{C}$),则生成 SbCl_3 及 $\text{Sb}_2(\text{SO}_4)_3$ 。浓硝酸能使铋氧化,生成 Sb_2O_3 或 Sb_2O_5 ,形成的氧化物往往附

表 1-5 铟的一般物理性质表

性 质	数 据
熔点(℃)	630.5
沸点(℃)	1635.0
密度(20℃)(g / cm ³)	6.884
(26℃)(g / cm ³)	6.697
晶系	六方晶系(菱形六面体)
晶格常数(nm)	a=0.4307, c=1.1273
莫氏硬度	3.0~3.5
熔化热(J / mol)	19875.78
蒸发热(J / mol)	195195.51
线性膨胀系数(20℃)[μm / (m·℃)]	8~11
电阻率(0℃)(Ω·cm)	37
磁化率(18℃)(cgs)	99.0×10 ⁻⁶
比热容(25℃)[kJ / (mol·K)]	25.200
热导率(0℃)[W / (m·K)]	25.9
热中子捕获截面(220m / s, 10~28m ² / 原子)	
当原子量为 121.76 时	5.7±1.0
当原子量为 121(同位素)时	5.9±0.5
当原子量为 123(同位素)时	4.1±0.3

着于铟的表面,可阻止其继续氧化。此外,铟还可溶解于“王水”及硝酸与酒石酸的混合液中,而微溶于磷酸与某些有机酸中。

铟是亲硫元素,与硫磺混合加热时,可生成黑色的 Sb_2S_3 ,但其与硫的亲合力小于铜、铁、镍、钴、镉等金属,因而可被这些金属置换出来,这种性质已在铟的生产中得到利用。铟能与很多金属和非金属生成合金或金属间化合物。

铟在常温下与卤素元素均能剧烈反应,生成相应的卤化物。粉末铟在氯气中可燃烧,发出美丽的火花并放红光,产生 SbCl_5 。金属铟在室温下能定量地吸收混合气体中的氯,生成 SbCl_3 ,这种性质在炉气分析上已得到利用。铟与碘的反应更为剧烈,当有大量碘蒸气存在时,这种反应可引起爆炸,但铟与液态氟及液态氯不发生反应。

所有铟的盐类,尤其是铟卤化物均易发生水解而生成碱式盐。卤化铟的特性是挥发性高,容易水解,而在水中不易离解。这种性质在铟的湿法冶金、铟化合物的制造以及化学分析上都具有实际意义。

粉末铟能与碱金属的氯酸盐及硝酸剧烈反应生成铟酸盐。氨液及碱金属的氢氧化物溶液对铟无作用。无氧化剂存在时铟在熔融的碳酸钠中也不发生反应,但灼热的苛性钾

和苛性钠能与铋作用,生成相应的铋酸盐。

硼、碳、硅、氮元素即使与熔融的铋接触也不起反应。碳可微溶于融铋中,但冷却时则以石墨状态析出。

铋在化学反应中常表现为+3价,特殊情况下才生成+5价化合物。而与氢结合可生成 SbH_3 ,表现为-3价。

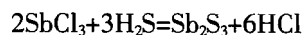
+3价铋离子的标准电极电位对甘汞电极为-0.2V,对氢电极为0.1V。

三、铋的硫化物

铋的硫化物中,在工业上最具有实际意义的是三硫化铋(Sb_2S_3)、五硫化铋(Sb_2S_5)。

(一) 三硫化铋

三硫化铋有结晶形及无定形两种形态。前者以辉铋矿形态普遍存在于各种铋矿床中,结晶形态属斜方晶系,色青灰,有金属光泽;后者可用化学方法制取,如将 H_2S 通入卤化铋溶液中便可获得无定形三硫化铋:



熔化后的三硫化铋,如果熔融时间短,且缓慢冷却,多半获得黑色结晶体,反之则为无定形红色物。如果在三硫化铋熔体上通入大量 CO_2 气体,便可看到无定形红色升华物;将这种红色升华物加热至 200°C ,又可转变为深灰色结晶体,但降至 $180\sim 190^\circ\text{C}$ 时又出现无定形物。

无定形三硫化铋视其粒度大小、制造方法和生成条件的不同而有灰、黑、红、棕、紫等不同颜色。

结晶形态的三硫化铋的密度为 $4.6\text{g}/\text{cm}^3$,熔点为 550°C ,沸点为 $1080\sim 1090^\circ\text{C}$,熔化热为 $23430\sim 28953\text{J}/\text{mol}$,蒸发热为 $61296\text{J}/\text{mol}$ 。

三硫化铋矿的硬度 $\text{HB}=2\sim 2.5$ 。

三硫化铋的比热容在 $20\sim 500^\circ\text{C}$ 间为 $115.966\text{J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$,超过熔点时为 $373.766\text{J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$ 。其比热容可按下列方程计算:

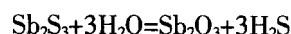
$$c_p = 101.3 + 55.2 \times 10^{-3} T \quad [\text{J}/(\text{mol}\cdot\text{K})] (T=298\sim 821\text{K})$$

三硫化铋易挥发,其蒸气压与温度关系可由下式计算:

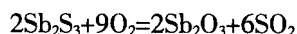
$$\lg P = -11200 / T + 14.671 (673\text{K} \leq T \leq 773\text{K})$$

$$\lg P = -7068 / T + 9.915 (773\text{K} \leq T \leq 1223\text{K})$$

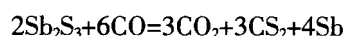
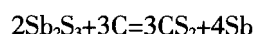
三硫化铋几乎不溶于水,在沸水中可缓慢氧化,生成 Sb_2O_3 ,其反应为:

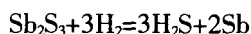


三硫化铋受热较易分解, 600°C 时分解明显, 880°C 以上直接获得金属铋。三硫化铋极易氧化,在空气中的着火点(即开始自燃氧化的温度)视其粒度而异,粒度 0.1mm 时为 290°C ,粒度 0.2mm 时为 340°C ,氧化反应通常用下式表示:



三硫化铋能直接被碳、一氧化碳及氢气还原,反应如下:





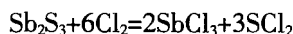
用固体碳还原 Sb_2S_3 始于 700°C 左右,但需达 1200°C 才反应完全。当有空气存在时,生成 CS_2 和 CO_2 。用 CO 虽不需要很高温度,但反应进行得不完全。

据专利文献称,将三硫化锑加热到熔点后通入氢气,便可获得金属锑。实际上,这一反应在 360°C 左右便已开始。E.V. 布里茨克等测定了反应中 H_2S 与 H_2 的平衡蒸气压,所得的反应平衡常数是: 523°C 时为 0.0119, 623°C 时为 0.01259, 717°C 时为 0.01679, 923°C 时为 0.03802。可见这个反应需要在氢气充分流动的情况下才能完成。布里茨克等发现在三硫化锑熔点以下达到平衡时,在固体锑中将溶解有饱和的液态三硫化锑;而在锑的熔点以上时,三硫化锑与金属锑将成为液态,互相被对方所饱和。

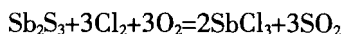
有研究表明,用氢气还原三硫化锑在技术上是可能的,具有缩短冶炼时间的优越性。还原速率随还原温度的提高而提高,液态三硫化锑适宜的还原温度为 850°C 左右,所需反应时间不超过两小时,脱硫率可达 95.695%。

三硫化锑可缓慢溶于热的浓硫酸,生成硫酸锑和单质硫及 SO_2 气体;三硫化锑易溶于热盐酸,生成三氯化锑和硫化氢;溶于浓硝酸时,部分三硫化锑转为硫酸锑,部分则变成硝酸锑并析出元素硫。三硫化锑在稀硫酸和稀硝酸的热混合溶液中可缓慢生成硫酸锑和硫磺,而在盐酸和硝酸的混合溶液中生成三氯化锑和硫磺。

三硫化锑可与氯气发生如下反应:



上述反应在空气中加热时其中的硫将转化为二氧化硫:



三硫化锑易溶于三氯化铁溶液中,生成三氯化锑并析出单质硫:



三硫化锑与碱金属或碱土金属硫化物共熔,或用这些硫化物的水溶液浸出时,都可以生成可溶于水的硫代亚锑酸盐。例如,用硫化钠溶液浸出三硫化锑的反应为:



用硫化钠和氢氧化钠混合溶液浸出,当硫化钠不足时,氢氧化钠对三硫化锑也有一定的溶解能力:



三硫化锑与三氧化锑在惰性气氛中加热发生交互反应,产生金属锑和二氧化硫,但在助熔剂覆盖下受热,则互熔成所谓“锑玻璃”。锑玻璃的熔点仅为 517°C ,在锑矿石的挥发焙烧过程中,易熔成液滴流出,造成损失。

三硫化锑能被与硫亲和力更大的金属置换出金属锑,这是硫化锑金矿沉淀熔炼的理论基础。

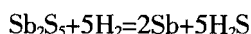
(二) 五硫化锑

五硫化锑为黄色无定形粉末,密度为 $4.12\sim 4.2\text{g}/\text{cm}^3$,商品名称为金黄锑。五硫化锑在空气中易自燃,加热至 $85\sim 90^\circ\text{C}$ 即开始分解,达到 $120\sim 170^\circ\text{C}$ 时,可全部分解为三硫化锑和单质硫。

硝酸或硫酸可将五硫化锑分解成三硫化锑;用盐酸处理则形成三氯化锑、硫化氢和

单质硫。

在氢气流中加热,五硫化锑可不经三硫化锑而直接还原成金属锑。



四、锑的氧化物

锑可与氧生成一系列化合物,主要有 Sb_2O_5 、 Sb_6O_{13} 、 Sb_2O_4 、 Sb_2O_3 、 Sb_2O 、 SbO_2 和 气态 SbO 。锑的高价氧化物不稳定,随着温度的升高可依次转变为低价氧化物。三氧化锑在一般条件下是锑的最稳定氧化物,是挥发焙烧—还原熔炼锑的中间产物,同时也是锑化合物的主要产品之一。在强氧化条件下锑也可生成四氧化锑和五氧化锑。

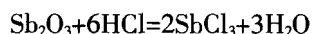
(一)三氧化锑

固体三氧化锑的分子式为 Sb_2O_3 , 分子量为 291.5; 在 1500℃ 下, 经测定其分子量为 568~569, 约相当于 291.5 的两倍, 故其大部分分子的成分为 Sb_4O_6 。在常温下三氧化锑是白色粉末, 受热时呈黄色。三氧化锑有两种结晶形态: 一种是立方晶体, 另一种是斜方晶体, 自然界中分别以方锑矿及锑华存在。立方晶体三氧化锑受热至 550~577℃ 即转变成斜方晶体。立方晶体三氧化锑熔点为 656℃, 沸点为 1425℃, 熔化热为 54.418~55.255 kJ / mol, 蒸发热为 36.33~37.29 kJ / mol, 生成热为 692.45 kJ / mol。

三氧化锑的比热容在 273~900K 范围内, 可按下列公式计算:

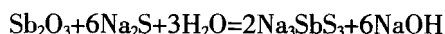
$$c_p = 79.95 + 71.58 \times 10^{-3} T \quad [\text{J} / (\text{mol} \cdot \text{K})]$$

三氧化锑为两性氧化物, 与酸作用表现为碱的性质而生成盐, 与碱作用表现为酸酐的性质而生成亚锑酸盐。在氢卤酸中溶解时, 生成卤化盐, 例如在盐酸中生成三氯化锑:



三氧化锑在水中溶解度很小(100℃ 时仅 0.01 g / L), 是三氧化砷的溶解度(25℃ 时每 100g 水溶解 1.7g)的 1 / 170, 也难溶于稀硫酸和稀硝酸; 浓硝酸可使其氧化成五氧化锑, 溶解于煮沸的浓硫酸中则得硫酸锑。三氧化锑在碱中溶解度不大, 但随着碱度和温度的提高, 其溶解度增加。如在 80℃ 时, 三氧化锑在 473 g / L 的 NaOH 溶液中的溶解度为 20.75 g。

三氧化锑易溶于碱金属硫化物溶液, 形成硫代亚锑酸盐, 例如:



这个过程分两步进行, 即先生成三硫化锑, 而后三硫化锑溶解于过剩的硫化钠中, 通常在硫化钠溶液中加入氢氧化钠以防止 Na_3SbS_3 的水解。

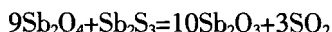
Sb_2O_3 能完全溶解于酒石酸($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$), 形成酒石酸锑络合物, 例如溶于酒石酸钾溶液则形成酒石酸锑钾, 即吐酒石。 Sb_2O_3 与氯酸及 NaCl 作用生成氯氧化锑。

(二)四氧化锑

四氧化锑的分子式为 Sb_2O_4 。在空气充足的情况下, 将金属锑、硫化锑或三氧化锑加热到 380~400℃ 时, 都可以获得四氧化锑。它是一种白色晶体, 属立方晶系; 视脱水时间的长短, 其密度为 6.5~7.5 g / cm³。中国、意大利和阿尔及利亚等国在自然界中发现的锑赭石, 其成分即为四氧化锑。四氧化锑与三氧化锑不同, 具有不熔化和不挥发的特性, 这种特性是硫化锑金矿完全氧化焙烧的理论基础, 也是挥发焙烧工艺中造成结炉现象的原因

之一。

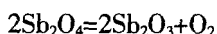
四氧化锑与三硫化锑接触可被还原为三氧化锑：



此反应在硫化锑矿石或精矿的挥发焙烧中,有利于减少 Sb_2O_4 的生成和促进 Sb_2O_3 的挥发。

四氧化锑微溶于水,溶于盐酸而不溶于其他酸类,但易溶于碱金属的硫化物溶液。

就四氧化锑的性质和结构而论,可看成是一种盐类,即锑酸锑(SbSbO_4),也可认为是 Sb_2O_5 与 Sb_2O_3 相结合的氧化物。据对其晶格进行 X 射线照相分析,在其分子中确有 +3 价和 +5 价锑原子(Sb^{3+} 、 Sb^{5+})。四氧化锑的生成热 $\Delta H_{298}^0 = -895.81 \text{ kJ/mol}$ 。最适于四氧化锑生成的温度是 $500 \sim 900^\circ\text{C}$,大于 900°C 时,则开始分解, 1030°C 时反应完全:

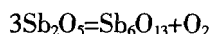


(三) 五氧化锑

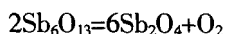
五氧化锑作为锑酸酐(Sb_2O_5)是否能单独存在还没有足够的证据。在成分上常写成 $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$,大约相当于 $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot \frac{3}{2}\text{H}_2\text{O}$ 的五氧化锑水合物,可由 SbCl_5 通过水解获得。这种水合物加热至 700°C 时脱水变为白色粉末。

水合五氧化锑基本上不溶于硝酸溶液,仅稍溶于水,但溶于氢氧化钾的水溶液中。

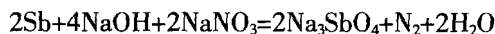
五氧化锑不挥发,但易分解,加热至 70°C 时,开始发生分解反应:



继续加热时,中间产物(Sb_6O_{13})进一步按下式分解:



金属锑或低价氧化锑在与强碱性氢氧化物接触时,若同时有氧化剂存在,很容易形成锑酸盐。例如,在铅的碱性精炼中,作为氧化剂的硝酸钠能使铅液中的锑很快氧化为五氧化锑再与氢氧化钠形成锑酸钠,其主要反应为:



又如,在铅精矿烧结焙烧过程中,精矿中的硫化锑在强烈鼓风氧化的情况下,不能完全脱除锑,也是由于转变为高价氧化物的缘故。

第三节 铅锑精矿主要成分及特性

广西和湖南一带的锑矿床中,蕴藏着丰富的铅锑共生矿物。广西大厂矿区产出的脆硫铅锑精矿,除铅锑外尚含多种有价金属,它们不能再选用选矿方法分离,必须通过冶金方法才能综合利用。而脆硫铅锑精矿不能按照辉锑矿的传统流程处理,因为硫化铅和硫化锑不可能在同一温度下全部氧化挥发获得铅和锑的氧化物,从而与脉石分离,必须先进行氧化焙烧,脱去大部分硫,经过烧结再进入鼓风炉熔炼或直接在反射炉中进行还原熔炼,获得铅锑合金,再进行铅锑分离。表 1-6 为脆硫铅锑矿的物理性质,表 1-7 为脆硫铅锑矿的化学成分,表 1-8 为物相分析,表 1-9 为筛分析。