

锑的选矿和冶炼新技术

TI DE XUANKUANG HE YELIAN XINJISHU

朱从杰 雷霆 张汉平 著

云南出版集团公司
云南科技出版社

锑



TIDE XUANKUANG
Ti De Xuan Kuang
TIAN XIN JISHU

图书馆

章

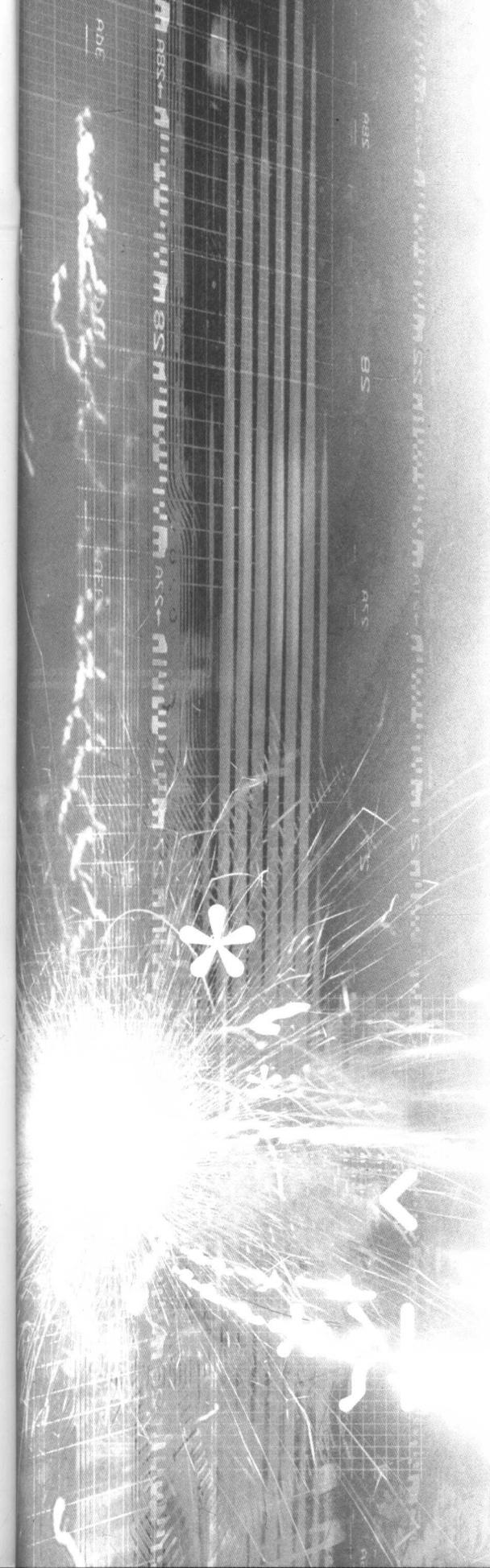
江苏工业学院

书

朱以杰 雷霆 张汉平 著

锑的选矿和冶
炼新技术

云南出版集团公司
云南科技出版社



图书在版编目(CIP)数据

锑的选矿和冶炼新技术/朱从杰,雷霆,张汉平著. 昆明:
云南科技出版社,2006. 4
ISBN 7-5416-2322-9

I . 锑... II . ①朱... ②雷... ③张... III . ①锑 -
选矿 - 新技术 ②锑 - 有色金属冶金 - 新技术
IV . TD954 - 39 ②TF818

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2006)第 023047 号

云南出版集团公司 出版发行
云南科技出版社

(昆明市环城西路 609 号云南新闻出版大楼 邮政编码:650034)

昆明市五华区教育委员会印刷厂印刷 全国新华书店经销
开本:787mm×1092mm 1/16 印张:16.25 字数:400 千字

2006 年 4 月第 1 版 2006 年 4 月第 1 次印刷

定价:48.00 元

前　　言

锑是我国的优势资源，同时也是我国的保护性资源。我国的锑资源占世界的 50%，生产量可满足全世界需要。近年来，我国锑产量一直居于世界首位，国际市场上的锑主要由我国生产和供应，全球市场占有率约 75%，但是，我国锑资源储量的绝对数量并不大。就如何充分利用锑资源，我国的选矿与冶炼学者进行了大量科研工作。

近二十年来，我国锑工业发展迅速，锑的选矿与冶炼技术取得了很大进步。锑选矿回收率逐步提高，尤其在复杂多金属难选锑矿的选矿及强化氧化锑矿物的选矿回收方面获得了较大进展。在锑的冶炼方面，传统的火法冶炼工艺得到了进一步完善，新的火法及湿法冶炼工艺也在不断开发和使用。熔池熔炼——连续烟化法处理中低品位锑矿，就是其中的一种。

熔池熔炼工艺 (Bath Smelting Process) 是当前重有色金属火法冶金中正在研究和发展的很有前途和应用范围很广的一种熔炼工艺。该工艺与其他工艺相比，明显地具有流程短、备料工序简单、冶炼强度大、炉床能力高、降低能耗、控制污染、炉渣易于得到贫化和机械烟尘率低等一系列优点，从而获得了普遍重视。

针对我国锑选冶工艺中存在的主要问题，我们完成了云南省“九五”科技攻关项目“熔池熔炼——连续烟化法处理中低品位锑矿工业性试验研究”和云南省自然科学基金项目“烟化法锑氧粉还原反应机理及渣型研究”，目前正进行云南省省院省校合作

项目“氧化锑矿浮选回收锑新工艺、新药剂应用研究”。本书正是在上述各课题研究成果的基础上撰写的。

由于编写时间较为仓促，加之著者学识有限，书中错误和不妥之处在所难免，恳请读者不吝赐教。

著 者

目 录

第1章 绪 论	(1)
1.1 中国锑工业简史	(1)
1.2 锑的用途	(1)
1.2.1 金属锑及其合金的用途	(1)
1.2.2 锑化合物的用途	(2)
1.3 锑系列物质对人体的危害	(3)
1.4 锑的生产与消费	(4)
第2章 锑的主要物理化学性质	(7)
2.1 锑的物理性质	(7)
2.2 锑的化学性质	(8)
2.3 锑化合物的性质	(9)
2.3.1 锑的硫化物	(9)
2.3.2 锑的氧化物	(12)
2.3.3 锑的卤化物	(15)
2.3.4 锑的氢化物	(17)
2.3.5 锑的金属间化合物	(18)
2.3.6 锑的无机盐	(18)
2.3.7 锑的有机化合物	(19)
第3章 锑的矿物	(20)
3.1 锑矿物的类型	(20)
3.2 自然锑和锑的金属间化合物	(21)
3.3 简单硫化锑矿物	(22)
3.4 复杂硫化锑矿物	(23)
3.5 简单氧化锑矿物	(26)
3.6 复杂氧化锑矿物	(26)
第4章 锑矿床地质	(29)
4.1 锑的地球化学和锑矿床的成因	(29)
4.1.1 锑的地球化学	(29)
4.1.2 锑矿床的成因	(29)

4.2 锑矿床的类型	(30)
4.3 世界锑矿床分布	(34)
4.3.1 亚洲的锑矿床	(35)
4.3.2 非洲的锑矿床	(37)
4.3.3 欧洲的锑矿床	(37)
4.3.4 美洲的锑矿床	(40)
4.3.5 大洋洲的锑矿床	(42)
4.3.6 我国典型锑矿床简介	(42)
第5章 锑矿石的选矿工艺	(47)
5.1 锑矿石的类型	(47)
5.1.1 锑矿石的自然类型	(47)
5.1.2 锑矿石的工业类型	(48)
5.2 锑精矿质量标准	(49)
5.3 我国锑矿的选矿流程	(50)
第6章 锑矿石的手选与重选	(52)
6.1 锑矿石的手选	(52)
6.2 锑矿石的重选	(53)
6.2.1 重介质选矿	(53)
6.2.2 跳汰选矿	(59)
6.2.3 摆床选矿	(59)
6.2.4 溜槽选矿	(60)
第7章 硫化锑矿的选矿	(61)
7.1 辉锑矿的可浮性	(61)
7.1.1 pH值对辉锑矿可浮性的影响	(61)
7.1.2 pH值对辉锑矿可浮性影响的机理	(63)
7.2 辉锑矿的抑制	(64)
7.3 辉锑矿的活化	(65)
7.3.1 金属离子对辉锑矿的活化作用	(65)
7.3.2 金属离子对辉锑矿的活化作用机理	(66)
7.3.3 活化剂的选择	(67)
7.4 脆硫锑铅矿的可浮性	(67)
7.5 脆硫锑铅矿的活化与抑制	(69)
7.6 硫化锑矿的浮选捕收剂	(70)
7.6.1 黄药类捕收剂	(70)
7.6.2 黑药类捕收剂	(71)

7.6.3 烃油类捕收剂	(71)
7.6.4 硫氮类捕收剂	(72)
7.6.5 新型硫化锑矿浮选捕收剂	(74)
7.7 单一硫化锑矿的选矿	(77)
7.7.1 概 述	(77)
7.7.2 自然锑的浮选	(77)
7.7.3 含碳硫化锑矿的浮选	(78)
7.7.4 单一硫化锑矿的选矿流程	(79)
7.8 单一硫化 - 氧化混合锑矿的选矿	(85)
7.8.1 概 述	(85)
7.8.2 硫化 - 氧化混合锑矿的选矿流程	(85)
7.9 复杂多金属硫化锑矿的选矿	(92)
7.9.1 富砷锑矿石的锑砷分离	(92)
7.9.2 锑铅锌复杂矿石的分离	(104)
7.9.3 金锑钨共生及金锑共生矿的分离	(118)
7.9.4 汞锑共生硫化矿的分离	(122)
7.9.5 复杂多金属硫化锑矿的选矿流程	(125)
第8章 氧化锑矿的选矿	(137)
8.1 概 述	(137)
8.2 氧化锑矿的浮选	(137)
8.2.1 采用高效药剂浮选氧化锑矿	(137)
8.2.2 氧化锑矿的硫化浮选法	(139)
8.3 氧化锑矿的选冶联合回收工艺	(140)
第9章 国内锑冶炼技术概况	(142)
9.1 国内锑冶炼现状	(142)
9.2 火法炼锑工艺	(144)
9.2.1 硫化锑矿石及精矿的挥发焙烧 (熔炼) 简介	(144)
9.2.2 直井炉挥发焙烧	(145)
9.2.3 沸腾炉挥发焙烧	(151)
9.2.4 飘悬焙烧	(152)
9.2.5 平炉挥发熔炼	(153)
9.2.6 鼓风炉挥发熔炼	(154)
9.2.7 氧化锑的还原熔炼	(159)
9.2.8 硫化锑精矿的直接熔炼	(162)
9.3 湿法炼锑	(163)
9.3.1 硫化锑精矿的浸出	(163)

9.3.2 浸出液电积	(164)
9.4 锑的精炼	(165)
9.4.1 锑的火法精炼	(166)
9.4.2 锑的水溶液电解精炼	(167)
9.4.3 锑的熔盐电解精炼	(168)
9.5 工业锑品的生产	(169)
9.5.1 生锑的生产	(170)
9.5.2 锑白的生产	(171)
9.5.3 金黄锑生产	(173)
9.5.4 施里普盐生产	(174)
9.5.5 高纯锑生产	(174)
9.6 国内主要的锑冶炼工艺流程	(175)
 第 10 章 国外锑冶炼技术概况	 (180)
10.1 国外锑冶炼现状	(180)
10.2 回转窑挥发焙烧	(183)
10.3 沸腾炉挥发焙烧和烧结机挥发焙烧	(185)
10.4 漩涡炉挥发熔炼	(185)
10.5 氧化锑的还原熔炼和粗锑的精炼	(188)
10.6 连续浸出湿法炼锑	(188)
10.7 锑白的生产	(189)
 第 11 章 熔池熔炼 – 连续烟化法处理低品位锑矿的可行性	 (194)
11.1 熔池熔炼工艺的技术特点	(194)
11.2 烟化法简介	(195)
11.3 熔池熔炼 – 连续烟化法的优越性	(197)
11.4 我国锑的冶炼工艺流程利弊	(198)
11.5 采用“熔池熔炼”工艺处理锑矿的可行性	(199)
11.5.1 锑的烟化挥发与锡的烟化挥发对比分析	(199)
11.5.2 沉没熔炼处理锑矿扩大试验	(201)
11.6 工业试验工艺流程	(201)
11.7 工艺流程的主要设备和尺寸	(204)
11.8 小 结	(204)
 第 12 章 熔池熔炼 – 连续烟化法处理低品位锑矿工业试验	 (205)
12.1 试料的理化性质	(205)
12.2 熔池熔炼 – 连续烟化法处理低品位锑矿原理	(206)
12.3 渣型选择	(207)

12.4 配料计算	(208)
12.5 试验内容、结果和讨论	(209)
12.5.1 设备的无负荷及满负荷试运行	(209)
12.5.2 冷料开炉试验	(209)
12.5.3 合理渣型试验	(210)
12.5.4 风煤比试验	(210)
12.5.5 吹炼时间试验	(210)
12.5.6 处理量试验	(211)
12.5.7 综合条件试验	(211)
12.6 主要技术经济指标	(212)
12.6.1 炉床处理能力	(212)
12.6.2 入炉锑矿石含锑品位	(212)
12.6.3 煤 耗	(212)
12.6.4 锑的挥发率	(212)
12.6.5 渣含锑	(213)
12.6.6 锑氧粉含锑量	(213)
12.6.7 铁矿石和石灰石用量	(213)
12.7 经济效益初步评价	(214)
12.8 小 结	(215)
 第 13 章 烟化法锑氧粉的还原熔炼	(217)
13.1 简 述	(217)
13.2 烟化法锑氧粉还原熔炼试验	(218)
13.2.1 试验设备和方法	(218)
13.2.2 物料性质	(218)
13.2.3 配料原则	(220)
13.2.4 烟化法锑氧粉还原反应的热力学及渣型探讨	(220)
13.2.5 试验内容、结果及讨论	(227)
13.3 还原熔炼后的锑渣特性研究	(231)
13.3.1 研究方法和设备	(231)
13.3.2 还原熔炼后的锑渣熔点分析	(231)
13.3.3 锑渣的 X 射线衍射分析	(232)
13.3.4 锑渣中各物相相对百分含量	(234)
13.3.5 锑渣的电子探针分析	(235)
13.3.6 锑渣的渣相鉴定	(237)
13.3.7 锑渣的物相分析小结	(237)
13.4 小 结	(237)
参考文献	(239)

第1章 绪论

1.1 中国锑工业简史^[1,2]

中国是世界主要产锑国，早在 20 世纪 50 年代以前，我国的锑产量就占世界上锑产量的 50% 以上。1994 年，中国的矿产锑量占世界总产量的 50%。2004 年，我国的锑产量为 12.49 万 t，占全球锑产量的 80% 以上，居世界第一位。

我国锑矿资源丰富，主要分布于湖南、广西、贵州、云南、陕西、广东、河南、甘肃、西藏、新疆等地区，其中湖南省的锑矿资源尤为丰富。湖南冷水江锡矿山是世界著名的锑都，发现和开采的年代可以追溯到明代，但当时人们以为采出的是锡矿石，锡矿山也由此得名。清光绪二十二年（1896 年），当发现益阳板溪锑矿后，才知道锡矿山采出的其实是锑矿。其后清政府设湖南矿务局，开采锡矿山和板溪的锑矿。当时仅开采高品位锑矿石（俗名青砂）供出口，由于没有选矿工序，因而低品位锑矿无法利用。

1905 年，曾在锡矿山附近的冷水江设炼锑厂。1908 年，湖南省的华昌公司在长沙建立了冶炼厂，开始生产纯锑，开创了我国金属锑的生产历史，该厂当时设有赫氏挥发焙烧炉 24 座，用以冶炼三氧化锑，焙烧炉 15 座，用以焙烧生锑生产四氧化锑，反射炉 19 座，用以将三氧化锑及四氧化锑炼成纯锑。

当时华昌公司的炼锑设备禁止仿造，经人们的探索实践，不久即建成中国式的挥发焙烧炉（俗称直井炉），其后，全国许多地区都办起了锑的采矿和冶炼企业，尤以湖南为盛。

新中国成立后，我国锑工业得到快速发展，在采、选、冶方面均取得了很大的进步。锑矿石的选矿回收率逐步提高，尤其在氧化锑矿石及多金属复杂矿石的选矿回收技术方面取得了长足的进步。如云南木利锑业有限公司，其矿石的氧化率大于 50%，过去的选矿回收率仅 40% 左右，通过技术改造，采用联合流程，目前选矿回收率大于 70%。我国锑矿石的冶炼技术也有了很大的进步，开发出的锑矿石鼓风炉挥发熔炼技术已成为我国的主要炼锑设备之一。近年来，在硫化锑精矿的沉淀熔炼及碱性浸出—浸出液电解新工艺方面也取得了很大发展。

1.2 锑的用途

1.2.1 金属锑及其合金的用途^[3]

金属锑很少单独使用，主要用于制造合金及半导体材料，在橡胶、染料、搪瓷等工

业中也有广泛的应用，还用于电缆护套、焊料、装饰用铸件等。

金属锑常用于搪瓷面釉中作为使瓷釉不致透明的乳浊原料。锑面釉常用的有锑底白釉（含金属锑 9.50%）、锑光面釉（含金属锑 7.00%）、锑一次搪面釉（含金属锑 6.66%，氧化锑 2.86%）等几种。

锑作为添加剂加入锡铅焊料中，所起作用是使焊接强度增加，加入量随锡的减少、铅的增加而增加。例如 HgSnPb 10 焊料锑的含量少于 0.15%，而 HgSnPb 90-6 焊料中锑的含量则达到 5% ~ 6%。

合金中锑的主要功用是提高合金的硬度及使其在常温下不氧化。

锑是铅合金中用量最大的合金元素。锑部分固溶于铅，使铅合金的硬度、强度提高，并提高铅对硫酸的耐蚀性。用于化工设备和管道材料时，以含锑约 6% 的铅合金为适宜；而用作连接构件时，以含锑 8% ~ 10% 为宜。含锑铅合金品种较多，根据成分、性能的不同分成 3 组：铅锑合金、硬铅合金和特硬铅合金。

锡合金由于锑的加入而显著提高强度，可以用作轴承材料。锡合金有 SnSb 2.5（含锑 1.9% ~ 3.1%）及 SnPb 13.5 ~ 2.5（含铅 12.0% ~ 15.0%、锑 1.75% ~ 3.25%）两种牌号。锡合金的箔材在电气、仪表等工业中用于制造零件。例如 SnSb 2.5 合金厚 0.05mm 的箔材可用作子弹壳底火垫片；SnPb 13.5 ~ 2.5 合金厚 0.02mm 的箔材可用于制作电容器。

较为著名的含锑合金有：印刷活字合金，其成分为 2% ~ 4% Sn、10% ~ 13% Sb、88% ~ 83% Pb，其特点是在冷却凝固时轻微地膨胀，所以能制成轮廓清晰的铸件；巴氏合金（又称白色合金），根据成分分为锡巴氏合金（以锡为基体的锡 - 锑 - 铜合金）和铅巴氏合金（以铅为基体，以铅部分或全部代替锡），特点是有高的耐磨性，作为轴承合金用于制造轴承。

1.2.2 锑化合物的用途

锑化合物种类繁多，应用范围相当广泛，在医药、电子、玻璃制造、阻燃、陶瓷、搪瓷、印染、化工、化学分析等方面都有应用。

葡萄糖酸锑钠是治疗黑热病的首选药，疗效很好，且很少发生副作用，可由葡萄糖酸钠与锑酸作用制得。酒石酸锑氧钾 $C_4H_4O_7KSb \cdot 1/2H_2O$ （吐酒石）和锑 - 273（次没食子酸锑钠）都是治疗血吸虫病的药物，前者通过扰乱血吸虫虫体代谢达到消灭血吸虫的目的；后者则能将肠系膜静脉中血吸虫转入肝脏，阻塞于肝小血管，被吞噬细胞所包围，最后消灭。酒石酸锑氧钾由三氧化锑与酒石酸氢钾溶液共热后结晶制得；锑 - 273 则由没食子酸和三氧化锑在中性液中作用制得^[3]。

锑与ⅢA 族、ⅥA 族元素形成的化合物 InSb、AlSb、GaSb、Sb₂Se₃、Sb₂Te₃ 等都是很好的半导体材料。金属锑和铟在高温熔合，再经熔炼提纯即为锑化铟的单晶，该单晶可制成具有特殊性能的红外线探测器件。

氧化锑（Sb₂O₃）、锑酸钠（NaSbO₃）、水合锑酸钠（NaSb(OH)₆）等都可用于玻璃生产中作澄清剂，只是 Sb₂O₃ 用于普通玻璃，而 NaSbO₃ 和 NaSb(OH)₆ 用于显像管玻壳、光学玻璃及各种高级玻璃。Sb₂O₃ 作玻璃澄清剂使用时，要和硝酸盐并用，其原理为在 1000 ~ 1200℃ 温度下，被硝酸盐放出的氧所氧化（Sb₂O₃ → Sb₂O₅）；当温度达到

1300℃以上时又放出氧 ($Sb_2O_5 \rightarrow Sb_2O_3$)，从而起澄清作用；在冷却过程中 Sb_2O_3 再变为 Sb_2O_5 ，这样便把氧气气泡吸收除去。一般玻璃中 Sb_2O_3 的用量为 0.05% ~ 0.5%。 $NaSbO_3$ 和 $NaSb(OH)_6$ 作为玻璃澄清剂比 Sb_2O_3 效果要好，它们单独使用，所起作用与 Sb_2O_3 相似，也是高温时生成 Sb_2O_3 而放出氧，冷却时 Sb_2O_3 再转变为 Sb_2O_5 吸收氧气气泡，从而达到澄清玻璃的目的。

在钠钙玻璃中加入一定量的 Sb_2O_3 、硫磺、炭粉，熔炼后再经显色热处理，即得到价格便宜、便于推广的锑红玻璃，此种玻璃用作信号玻璃和艺术玻璃等。

锑系阻燃剂在无机阻燃剂中占有越来越重要的地位，阻燃剂已成为锑的最大用途，其消耗量占总消耗量的 80% 以上。采用 Sb_2O_3 、非胶体 Sb_2O_5 、胶体 Sb_2O_5 、 $SbCl_3$ 、 $NaSbO_3$ 等分别开发出了组成不同、特性不同、应用于不同场合的系列品种，广泛应用于橡胶、塑料、化纤、地毯、涂料等阻燃制品中。随着 Sb_2O_3 超微细技术的发展，能够得到粒径更细的 Sb_2O_3 ，其添加性能更好，对被阻燃基材物理性能的恶化更少。胶体 Sb_2O_5 的平均粒径仅 $0.03\mu m$ ，约为一般 Sb_2O_3 粒径的 $1/100$ ，由于极细，基本上不恶化树脂基材的物理性能，同时对树脂的颜色也少有影响。实验证明，胶体 Sb_2O_5 阻燃性高于同系列的非胶体 Sb_2O_5 、 Sb_2O_3 及 $NaSbO_3$ 等，是锑系阻燃剂中最好的一种。

$SbCl_5$ 用于检验生物碱和铯； $NaSbO_3$ 和焦锑酸钾 ($K_2H_2Sb_2O_7 \cdot 4H_2O$) 都可用于钠离子的鉴定。 $SbCl_3$ 常作为无机和有机氯化反应的催化剂。

Sb_2O_3 是最重要的锑化合物之一，除了前面提到的用途外，它还可用作石油化工和合成纤维的催化剂；用于制造媒染剂、乳白剂；用作合成锑盐的原料；在搪瓷工业中用作添加剂，以增加面釉的不透明性和表面光泽。另外， Sb_2O_3 还是一种优良的白色颜料，其遮盖力略次于钛白，而与锌钡白相近。在钛白的生产中， Sb_2O_3 能有效地抑制钛白的光致反应。利用 Sb_2O_3 良好的抗粉化、对光稳定性能以及阻燃性能，人们已经制备出各种用途的含锑二氧化钛，如钛镍黄、化纤钛白、超细含锑二氧化钛等。

1.3 锑系列物质对人体的危害^[3]

锑和含锑化合物均有毒，摄入、吸入均会引起中毒，对眼、皮肤和黏膜有刺激性，吸入粉尘会引起鼻出血。粉尘在空气中的最高允许浓度（以锑计）为 $1mg/m^3$ 。

锑及其化合物对皮肤有刺激作用，其对皮肤的损伤通常出现在身体外露的潮湿部位，但在面部少见，其粉尘和烟雾也刺激眼、鼻和气管。 Sb_2O_3 能引起称为“锑斑”的皮炎，这种皮炎开始感觉极痒，继之出现皮疹，以后可能扩大，并形成脓疮，这种损害常见于热天，这是因为出汗后粉尘易在潮湿部位累积。

锑金属粉尘和烟雾由肺吸收而进入血液，发病的主要器官包括心、肺和呼吸道黏膜，有时伴发肝和肾的损害。若因误服引起急性中毒，会强烈刺激鼻、口、胃和肠，引起呕吐、血粪、慢浅呼吸、肺充血、昏迷，甚至由于循环或呼吸衰竭而死亡；若因误服引起慢性中毒，则出现咽喉干燥、恶心、头痛、失眠、食欲减退、眩晕等症状。

锑化合物的毒性一般比锑低，但 $SbCl_3$ 和 $SbCl_5$ 毒性较高，均能刺激和腐蚀皮肤，而 SbF_3 毒性极强，特别是对肺组织、眼和皮肤有强烈刺激作用。

由于锑及其化合物对人体主要是接触或吸入后的刺激性毒害，所以，生产、储运、使用过程中要注意避免直接接触，更不要摄入或吸入锑及其化合物。当皮肤接触锑及其化合物后，可用水冲洗干净；当误食引起中毒后，可用鞣酸溶液、蛋白清反复洗胃。

1.4 锑的生产与消费

我国是世界上锑的主要生产国和出口国，锑的地质储量占世界第一位。近二十年来，我国的锑冶金工业得到了快速发展，目前，无论是锑的资源量、生产量还是出口量，皆名列世界第一，锑已成为我国的有色金属优势资源之一。2004年，在我国居世界第一位的10种有色金属产量中，锑产量为12.49万t，占全球锑产量的80%以上，锑品出口量为7.69万t，约占全球锑品出口量的80%。国土资源部公布我国2003年末锑矿储量为50.7万t，基础储量87.5万t，资源量119.7万t，总资源储量207.2万t^[5]。

我国锑矿资源的分布从大区来看，以1996年保有储量统计，主要集中在中南区，占全国锑矿储量的68.7%，居首位。其次是西南区占21.3%，西北区占8.3%，华东、东北、华北的锑矿很少，3个区合计占1.7%。就各省区来看，储量占有依次为：广西115.57万t、湖南56.21万t、云南28.46万t、贵州23.93万t、甘肃15.29万t，5省区合计储量239.46万t，占全国锑矿总储量的86.1%。其次，广东12.2万t、陕西7.87万t、河南5.14万t、西藏4.43万t，这4个省区合计储量29.64万t，占10.7%。内蒙古、吉林、黑龙江、浙江、安徽、江西、湖北、四川、青海等9省区的储量很少，合计仅占3.2%。

云南省锑资源分布较广，全省有7个专州，16个县有锑矿，其中云南木利锑业有限公司是云南省发展锑工业的主要基地，该矿探明锑矿储量为16万t，至今仍有10余万t，矿石平均品位高，矿物组成简单，有害杂质含量低，现已形成年产4000t以上精锑以及锑白等产品的采选冶联合配套能力，被列为我国锑生产的主要后备生产基地。

表1-1是美国地质调查局2003年出版的《Mineral Commodity Summaries》所报道的2002年世界锑储量和储量基础。表1-2是2003~2004年《中国有色金属工业年鉴》提供的2000年至2003年世界矿山的锑产量。表1-3是2000年至2005年上半年，我国锑品的进出口量^[5]。我国氧化锑主要出口到日本、荷兰和美国，2004年的数量分别为17699t、11753t和9277t，共占总出口量的78.6%。精锑主要出口到日本、荷兰、韩国和比利时，2004年的数量分别为6076t、5061t、3230t和2501t，占出口总量的78.5%^[5]。

表1-1 2002年世界锑储量和储量基础^[5]

国别	储量/万t金属	储量基础/万t金属
中国	79	190
俄罗斯	35	37
玻利维亚	31	32
美国	8	9
塔吉克斯坦	5	15
南非	3	25
其他国家	19	32
世界总计	180	340

表 1-2 2000~2003 年世界矿山的锑产量^[5]

位次 (2003年)	国家或地区	锑产量/t				
		2000年	2001年	2002年	2003年	2000~2003年平均
1	中国	99300	96600	60200	100037	89034
2	俄罗斯	16000	12800	12500	12000	13400
3	南非	3808	4783	4672	3480	4572
4	塔吉克斯坦	3500	3500	3500	2430	3495
5	玻利维亚	1907	2072	2343	1800	2188
6	澳大利亚	1800	1800	1800	1800	1800
7	吉尔吉斯斯坦	1624	1709	1300	1398	1506
8	美国	450	504	500	504	490
9	墨西哥	109	93	208	434	211
10	危地马拉	400	400	400	400	400
11	秘鲁	374	384	384	400	386
12	加拿大	660	234	145	400	282
13	泰国	69	60	—	88	46
14	土耳其	38	30	30	24	31
世界合计		130539	125460	88782	128575	118339

表 1-3 2000~2005 年上半年我国锑品的进出口量^[5]

年份	类别	锑品类别/t							锑品合计
		生锑	锑矿砂及精矿	锑氧化物	硫化锑制品	未锻杂锑	废碎料、粉	其他锑及锑制品	
2000	出口		0.1	36086	2395	44959	20	112	83572
	进口		80	1206	1				1287
2001	出口			36067	2518	22007		30	60622
	进口		217	316	1	10	6	173	723
2002	出口			49539	2447	20276		0.1	72262
	进口	25	13048	410		32	3	106	13624
2003	出口	2		46543	3454	25243		41	75283
	进口	65	22655	937	10	148	9	115	23939
2004	出口	22		53793	1550	21488	2	102	76935
	进口		17984	1496	31	373	13	140	20059
2005 上半年	出口			26140	683	17525		62	44407
	进口		8329	573	28	6615	0.5	40	15593

目前，我国仍是世界第一的产锑大国，年产锑金属 10 万 t 左右。我国平均年产锑精矿在 2000t 以上的有湘、桂、粤、黔、滇 5 省区，其合计产量占全国锑精矿总产量的 89.5%；平均年产锑金属在 3000t 以上的也是这 5 省区，其合计产量占全国锑总产量的 95.6%。

2005 年 7 月之后，国际市场锑锭价格持续上涨，最高报价达 3700~3800 美元/t，8

月份国内的交易价格为 28000 ~ 29000 元/t。高位的锑价刺激着中国锑企业的生产热情，根据中国有色金属工业协会公布的统计数据，2005 年 1 ~ 7 月我国共生产精锑（锑含量）78763t（除去重复计算部分，约为 62000t 左右，同比增长了 12.11%），其中锡矿山闪星锑业有限责任公司同比增加了 8.95%，湖南辰州矿业有限公司增加了 21.75%，柳州华锡集团增加了 9.22%，云南木利锑业有限公司增加了 19.29%，常德辰州锑品有限责任公司增加了 54.49%，河池市南方有色冶炼有限责任公司增加了 83.22%，独山县东峰集团有限责任公司增加了 27.88%。

2005 年 1 ~ 7 月，我国锑精矿产量为 31581t，累计同比增加 9.66%。主产区湖南和广西有所增加，湖南省 1 ~ 7 月产量为 16997t，累计同比增加 4.74%，广西 1 ~ 7 月的产量为 10161t，累计同比增加 26.13%。产量增加的还有陕西、贵州和河南，分别累计同比增加了 78%、4.63% 和 170%。^[6]

第2章 锡的主要物理化学性质

锑是化学元素周期表中第V主族元素，元素符号Sb，英文单词是antimony，源出于希腊文anti和monos两字的复合词，原意是“很少单独存在的金属”。

锑有许多无机和有机化合物。锑的原子价有+3、+4、+5和-3，但主要是+3价，4价化合物是3价和5价的结合体。

2.1 锡的物理性质

锑的原子量为121.75，原子序数为51。它有四种同素异形体，即灰锑、黑锑、黄锑和爆锑，后三种均不稳定。灰锑是普通常见的所谓金属锑，外表呈银白色，断面呈现紫蓝色金属光泽，其主要物理性质见表2-1。黑锑、黄锑和爆锑的物理性质和制备方法见表2-2。

表2-1 锡的主要物理性质^{[1][2]}

物理性质	数据
熔点	630.5℃
沸点	1635.0℃
密度(20℃时)	6.884g/cm ³
密度(630.5℃时)	6.697g/cm ³
晶系	六方晶系(菱形六方体)
晶格常数	$\alpha = 0.4307\text{nm}$ $c = 1.1273\text{nm}$
莫氏硬度	3.0~3.5
熔化潜热	18866J/mol
蒸发潜热	195100J/mol
线膨胀系数(20℃时)	8~11 [μm/(m·℃)]
电阻率(0℃时)	$37 \times 10^{-2}\Omega \cdot \text{m}$
磁化率(18℃时)	-99.0×10^{-6}
比热容(25℃时)	25.200J/(mol·K)
热导率(0℃时)	25.9W/(m·K)
稳定的同位素	Sb121, 57.25%; Sb123, 42.75%