

锑冶金物理化学

赵瑞荣 石西昌 编著

中南大学出版社

图书在版编目(CIP) 数据

铋冶金物理化学 / 赵瑞荣, 石西昌编著 . —长沙: 中南大学出版社,
2006. 6

ISBN 7-81105-380-2

. 铋... . 赵... 石... . 铋 - 有色金属冶金 - 物理
化学 . TF818

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2006) 第 072956 号

铋冶金物理化学

赵瑞荣 石西昌 编著

□ 责任编辑 秦瑞卿

□ 责任印制 汤庶平

□ 出版发行 中南大学出版社

社址: 长沙市麓山南路

邮编: 410083

发行科电话: 0731-8876770

传真: 0731-8710482

□ 印 装 中南大学湘雅印刷厂

□ 开 本 880× 1230 1/32 □ 印张 13.25 □ 字数 327 千字

□ 版 次 2006 年 6 月第 1 版 □ 2006 年 6 月第 1 次印刷

□ 书 号 ISBN 7-81105-380-2/TO · 010

□ 定 价 40.00 元

图书出现印装问题, 请与经销商调换

内容提要

本书是一部叙述锑冶金过程应用基础理论的专门著作。着重反映了自20世纪60年代以来,我国冶金工作者关于锑冶金过程应用基础理论研究的最新成果。全书包括锑的火法冶炼、湿法冶炼、某些锑产品深加工以及冶炼与深加工过程中“三废”治理的基本原理,全书共17章,通过实例较为详细地叙述了热力学与动力学研究方面的数据处理方法。本书适宜于从事有色冶金领域的科研、工程技术人员阅读,也可作为大专院校相关专业师生的重要参考书。

前 言

20 世纪 60 年代初至 90 年代末，我国冶金科技工作者针对我国丰产金属之一，锑的冶炼与加工工艺及其应用基础理论进行了广泛而较深入的研究工作，积累了许多有价值的资料。在国家科技部、自然科学基金委员会、有色金属工业总公司的资助下，编者有幸参与了其中一些项目的研究工作。我国著名锑冶金学家赵天从教授生前十分关心我国锑冶金应用基础理论研究工作的发展，曾多次建议我们认真总结这一时期内我国锑冶金工作者的研究成果。现在奉献给读者的这本《锑冶金物理化学》，就是按赵天从先生的建议，在总结这一时期内国内外学者的研究成果的基础上撰写而成的，并以此纪念赵天从教授诞辰 100 周年。全书包括锑及其化合物的物理化学性质、锑的火法冶炼、湿法冶炼、某些产品的深加工原理以及锑冶炼与加工过程中“三废”治理方法的简要介绍，共十七章。

全书由赵瑞荣和石西昌共同撰写，其中第七、十二、十四、十五章由石西昌撰写，并完成了全书的绘图工作，其余各章由赵瑞荣撰写，并对全书进行了修改与校正。

在完成本书相关内容的研究工作中，获得了国家科技部、自然科学基金委员会、有色金属工业总公司的资助，以及南宁冶金研究所、锡矿山矿务局、华锡集团股份有限公司等单位领导和科技人员的支持。在撰写过程中，得到中南大学冶金科学与工程学

院、冶金物理化学与材料化学研究所、中南大学出版社领导和许多同志的关心与支持，在此一并致以诚挚的感谢。

由于我们的水平有限，书中难免有不妥和错误之处，诚恳希望广大读者批评指正。

赵瑞荣 石西昌
2003 年 10 月 15 日

目 录

第 1 章 绪 论	(1)
1 - 1 国外锑冶金技术的发展	(1)
1 - 2 我国锑冶炼技术的发展	(2)
第 2 章 锑及其化合物的物理化学性质	(4)
2 - 1 金属锑	(4)
2 - 2 锑的硫化物	(6)
2 - 3 锑的氧化物	(9)
2.3.1 三氧化二锑	(10)
2.3.2 四氧化二锑	(11)
2.3.3 五氧化二锑	(12)
2 - 4 锑的卤化物	(13)
2.4.1 三氟化锑和五氟化锑	(15)
2.4.2 三氯化锑和五氯化锑	(15)
2 - 5 锑的无机盐	(17)
2.5.1 硫酸锑	(17)
2.5.2 锑酸钠	(18)
2.5.3 硫代锑酸钠	(18)
2 - 6 锑的有机化合物	(19)
2.6.1 醋酸锑	(19)
2.6.2 硫醇锑	(19)

2.6.3	三苯基铈	(20)
2.6.4	酒石酸铈钾	(20)
第3章	硫化铈矿物焙烧的理论基础	(21)
3-1	概述	(21)
3-2	硫化铈矿石和精矿焙烧的热力学性质	(22)
3.2.1	硫的存在形态与温度的关系	(22)
3.2.2	硫化铈的离解压	(23)
3.2.3	硫化物的生成自由焓	(25)
3-3	硫化铈矿石与精矿焙烧的理论基础	(26)
3.3.1	硫化铈氧化的热力学	(26)
3.3.2	硫化铈矿的氧化挥发焙烧	(30)
3.3.3	硫化铈矿石的非挥发焙烧	(31)
3-4	硫化铈矿石氧化焙烧的动力学	(32)
3.4.1	吸附 - 自动催化理论	(32)
3.4.2	氧化焙烧反应的历程及速度的控制步骤	(33)
3.4.3	温度对硫化铈矿石焙烧速度的影响	(37)
3.4.4	氧化反应的放热量与硫化铈矿石 表面温度的关系	(38)
第4章	氧化铈还原熔炼的理论基础	(43)
4-1	概述	(43)
4-2	金属氧化物的稳定度及其衡量标准	(43)
4.2.1	金属氧化物的离解压	(43)
4.2.2	金属氧化物的 $G^{\ominus} - T$ 关系图	(45)
4-3	还原剂的选择原则	(48)
4-4	碳燃烧反应的热力学	(49)
4.4.1	碳燃烧反应的 $G^{\ominus} - T$ 关系图	(49)

4.4.2	氧化锑被 C 还原的热力学分析	(52)
4.4.3	氧化锑被 CO 还原的热力学分析	(54)
4.4.4	还原过程中杂质的行为	(55)
4-5	CO 还原氧化锑的动力学	(58)
第5章	硫化锑鼓风炉挥发熔炼的理论基础	(61)
5-1	概述	(61)
5-2	鼓风炉挥发熔炼的热力学	(62)
5.2.1	鼓风炉挥发熔炼的炉料组成	(62)
5.2.2	鼓风炉挥发熔炼过程的反应类型	(63)
5.2.3	锑的氧化物与硫化物交互反应的热力学	(65)
5-3	鼓风炉熔炼过程的造渣反应	(66)
5.3.1	工业生产中选择渣型的基本原则	(66)
5.3.2	锑鼓风炉挥发熔炼的渣型及其性质	(68)
5.3.3	关于锑铈和粗锑的形成	(71)
第6章	硫化锑精矿直接熔炼的理论基础	(74)
6-1	概述	(74)
6-2	沉淀熔炼	(74)
6-3	反应熔炼的理论基础	(77)
6-4	碱性熔炼的理论基础	(80)
6-5	硫化锑精矿氢还原的理论基础	(81)
6.5.1	硫化锑氢还原的热力学	(81)
6.5.2	硫化锑氢还原的动力学	(83)
第7章	硫化锑精矿碱性浸出的物理化学	(87)
7-1	概述	(87)
7-2	电势 - pH 图绘制原理	(88)
7.2.1	水溶液的热力学稳定区	(88)

7.2.2	金属 - 水系电势 - pH 图的绘制原理	(91)
7.2.3	配合物 - 水系电势 - pH 图	(93)
7.2.4	S - H ₂ O 系电势 - pH 图	(94)
7 - 3	Sb ₂ S ₃ - Na ₂ S - H ₂ O 系电势 - pH 图绘制原理	(96)
7.3.1	Sb - S - H ₂ O 系电势 - pH 图的绘制原理	(96)
7.3.2	Sb - Na - S - H ₂ O 系的 电势 - pH 图的绘制原理	(100)
7 - 4	碱性浸出的热力学分析	(103)
7.4.1	Sb - S - H ₂ O 系热力学分析	(103)
7.4.2	Sb - Na - S - H ₂ O 系热力学分析	(105)
7 - 5	碱性浸出的动力学	(107)
7 - 6	伴生金属在浸出过程中的行为及 影响浸出过程的主要因素	(110)
7.6.1	浸出过程中 Sb, Sn, As 的主要反应	(111)
7.6.2	硫化钠浓度对浸出过程的影响	(112)
7.6.3	氢氧化钠浓度对浸出过程的影响	(115)
7.6.4	搅拌强度对浸出过程的影响	(117)
7.6.5	原料粒度对浸出过程的影响	(117)
7.6.6	浸出过程中 Sb, Sn, As 的行为	(117)
7.6.7	浸出温度对浸出过程的影响	(120)
7.6.8	浸出时间与浸出率的关系	(122)
第 8 章	硫代锑酸钠水溶液的物理化学性质	(124)
8 - 1	概述	(124)
8 - 2	硫代锑酸盐水溶液的电导	(124)
8 - 3	硫代锑酸盐水溶液中 SbS ₃ ³⁻ 、SbS ₄ ³⁻ 离子的扩散系数	(127)

8 - 4	NaOH 对溶液中 Na_3SbS_3 存在形态的影响	(130)
第 9 章	从含锑水溶液中电沉积锑的电化学基础	(133)
9 - 1	概述	(133)
9 - 2	电极与电极反应	(134)
9 - 3	电极电势与电势序	(136)
9 - 4	分解电势与极化现象	(139)
9.4.1	分解电势	(139)
9.4.2	极化现象及其类型	(140)
9.4.3	电极过程与控制步骤	(142)
9 - 5	液相传质步骤与浓差极化方程式	(143)
9.5.1	扩散传质与扩散电流	(144)
9.5.2	对流对扩散电流的影响	(147)
9.5.3	电迁移电流及其对扩散传质的影响	(149)
9.5.4	浓差极化方程式	(151)
9 - 6	电化学极化	(155)
9.6.1	电极电势对电极反应活化能的影响	(155)
9.6.2	电极电势对电极反应速度的影响	(156)
9.6.3	交换电流密度 i^0	(159)
9.6.4	电化学极化方程式	(160)
9.6.5	析氢过电势	(163)
9 - 7	金属的阳极溶解与钝化现象	(168)
9.7.1	可溶阳极上金属的溶解	(168)
9.7.2	金属的钝化现象	(171)
9.7.3	氧析出过电势	(175)
第 10 章	从硫化碱溶液电积锑的阴极过程	(178)
10 - 1	概述	(178)

10 - 2	电极反应及其电极电势	(180)
10. 2. 1	SbS_3^{3-} 的阴极还原反应	(181)
10. 2. 2	SbS_3^{3-} 离子的阴极还原机理	(185)
10. 2. 3	SbS_4^{3-} 离子的阴极还原机理	(188)
10 - 3	伴生金属在阴极还原过程中的行为	(190)
10. 3. 1	AsS_3^{3-} 离子阴极还原的动力学与机理	(191)
10. 3. 2	SnS_4^{4-} 离子阴极还原的电化学行为	(195)
10. 3. 3	电积锑时氢的析出反应及影响因素	(199)
10 - 4	粉锑形成的原因及影响因素	(200)
10. 4. 1	粉锑形成的原因	(200)
10. 4. 2	粉锑生成的影响因素	(201)
10 - 5	电积锑的电流效率及影响因素	(203)
10 - 6	添加剂的作用与选择	(206)
10. 6. 1	添加剂的作用与选择原则	(206)
10. 6. 2	锑电积的某些添加剂	(207)
10. 6. 3	氯离子对电积锑阴极过程的影响	(210)
10 - 7	阴极液的净化	(212)
10. 7. 1	从废电解液中提取 Na_2S	(212)
10. 7. 2	结晶母液的净化	(214)
第 11 章	电积锑的阳极过程	(217)
11 - 1	概述	(217)
11 - 2	NaOH 溶液中铁的阳极溶解与钝化	(218)
11. 2. 1	NaOH 溶液中铁的阳极溶解与反应机理	(218)
11. 2. 2	铁的阳极钝化过程	(221)
11. 2. 3	铁阳极钝化膜的结构	(222)
11 - 3	钝化铁阳极上的主要反应	(224)

11.3.1	碱性溶液中钝化铁阳极上氧的析出反应及其机理	(225)
11.3.2	S^{2-} 离子的氧化反应	(226)
11-4	电积锑阳极电流密度的选择	(227)
11.4.1	阳极电流密度与钝化铁电极的稳定性的关系	(229)
11.4.2	阳极电流密度与电积锑的直流电耗	(229)
11.4.3	阳极电流密度与车间碱雾量的关系	(230)
11.4.4	阳极电流密度与阴极沉积物物理状态的关系	(231)
11-5	关于碱雾的防治方法	(232)
11-6	电积锑的槽电势平衡与直流电耗	(234)
11.6.1	分解电势	(234)
11.6.2	槽电势平衡	(235)
11-7	节能阳极材料	(237)
11-8	阳极液的净化	(240)
第12章	硫化锑精矿氯盐浸出的物理化学	(242)
12-1	概述	(242)
12-2	硫化锑精矿 $FeCl_3$ 浸出过程的热力学	(243)
12.2.1	$MeS - H_2O$ 系电势 - pH 图	(243)
12.2.2	$Sb_2S_3 - H_2O$ 系电势 - pH 图的绘制 及其热力学分析	(244)
12.2.3	$Sb_2S_3 - Cl - H_2O$ 系电势 - pH 图 及其热力学分析	(249)
12-3	硫化锑精矿 $FeCl_3$ 浸出过程的动力学	(254)
12.3.1	硫化锑精矿在 $FeCl_3$ 溶液中的浸出速率	(254)

12.3.2	浸出过程的影响因素	(256)
12-4	伴生金属元素在浸出过程中的行为	(259)
12-5	FeCl_3 的再生	(260)
12-6	硫化锑精矿 SbCl_5 浸出的理论基础	(261)
12.6.1	浸出过程的热力学	(262)
12.6.2	浸出过程的动力学	(262)
12.6.3	浸出剂的再生	(266)
第13章	氯化物水溶液中电积锑	(268)
13-1	概述	(268)
13-2	从氯化物水溶液中电积锑的电极过程	(270)
13.2.1	氢的析出反应	(271)
13.2.2	锑的析出反应动力学	(272)
13-3	关于爆锑的研究进展	(275)
13.3.1	爆锑试样的制备与检测方法	(275)
13.3.2	爆锑化学成分的确 定	(276)
13.3.3	爆锑的生成条件	(279)
13-4	关于从氯化物水溶液中电积锑工艺的应用前景	(284)
第14章	氯化锑水溶液水解生成 Sb_2O_3 的理论基础	(285)
14-1	概述	(285)
14-2	水解生成 Sb_2O_3 的热力学	(286)
14.2.1	浸出液中高价金属离子的还原	(286)
14.2.2	$\text{Sb} - \text{Cl} - \text{H}_2\text{O}$ 系的热力学平衡分析	(287)
14-3	水解过程中杂质元素的行为	(300)
14.3.1	水解过程中 Pb 的行为	(301)
14.3.2	水解过程中 Sn 的行为	(304)

14.3.3	水解过程中 Bi 的行为	(305)
14.3.4	水解过程中 As 的行为	(309)
14-4	湿法生产 Sb_2O_3 的晶型及影响因素	(311)
第 15 章	湿法生产铈基复合阻燃剂的理论基础	(317)
15-1	概述	(317)
15-2	金属氧化物的阻燃规律	(318)
15.2.1	主族金属氧化物的阻燃性能	(318)
15.2.2	过渡族元素氧化物的阻燃性能	(321)
15.2.3	金属氧化物的阻燃机理	(322)
15-3	金属氧化物的抑烟规律	(325)
15.3.1	主族金属氧化物的抑烟性	(325)
15.3.2	过渡元素氧化物的抑烟规律性	(327)
15.3.3	金属氧化物的抑烟机理	(328)
15-4	金属氧化物的水溶液平衡体系的热力学	(331)
15.4.1	反应的平衡方程式及计算模型	(331)
15.4.2	$\text{Zn} - \text{Cl} - \text{NH}_3 - \text{H}_2\text{O}$ 系热力学分析	(336)
15.4.3	其他部分体系的热力学分析	(340)
15-5	某些铈基复合阻燃剂的阻燃抑烟效果	(342)
第 16 章	粗铈精炼的理论基础	(344)
16-1	概述	(344)
16-2	粗铈火法精炼的一般原理	(345)
16.2.1	熔析精炼	(345)
16.2.2	金属的区域提纯	(347)
16.2.3	粗铈的氧化精炼	(353)
16.2.4	粗铈的硫化精炼	(354)
16-3	粗铈火法精炼中杂质的行为	(357)

16. 3. 1	粗铋精炼除铁	(357)
16. 3. 2	粗铋精炼除铜	(359)
16. 3. 3	粗铋精炼除铅	(361)
16. 3. 4	粗铋精炼除砷	(362)
16 - 4	粗铋的电解精炼	(364)
16. 4. 1	粗铋的水溶液电解精炼	(364)
16. 4. 2	粗铋的熔盐电解精炼	(370)
第 17 章	铋冶炼及加工过程中“ 三废 ”的处理	(372)
17 - 1	概述	(372)
17 - 2	低浓度 SO ₂ 废气的处理	(374)
17 - 3	铋冶炼与加工废水的排放标准与治理原则	(380)
17 - 4	有色金属污水处理的方法综述	(382)
17 - 5	铋生产过程中废水的处理	(385)
17. 5. 1	废水中有价成分的提取	(385)
17. 5. 2	沉淀浮选与电解浮选法	(386)
17. 5. 3	中和法处理低浓度酸碱废水	(388)
17. 5. 4	转变污染物价态的氧化还原法	(391)
17 - 6	废渣的治理	(392)
17. 6. 1	鼓风炉挥发熔炼水淬渣的处理	(393)
17. 6. 2	铋精炼碱渣的处理	(394)
参考文献		(397)

第 1 章

绪 论

1 - 1 国外锑冶金技术的发展^[1, 3, 28]

根据文献和考古发现，人类使用锑已有数千年的历史。例如在迦勒底的泰洛曾发掘出公元前 4000 年的含锑铸件；在埃及也发现公元前 2000 ~2500 年的嵌有金属锑层的古铜器。古希腊人曾用硫化锑作为药物和妇女画眉的修饰品。

由于金属锑的性质很脆，长期未在工业上广泛应用，因而阻碍了锑冶炼技术的发展。锑在工业上的大量应用始于活字印刷技术的发展。1556 年阿格里科拉(Agricola) 提出用锑矿石熔析生产硫化锑的方法，但将硫化锑误认为是金属锑。其后，N·莱末雷发表了关于锑的专论。

1604 年德国人 B. Valentine 记叙了锑与硫化锑的提取方法。1615 年利巴沃斯(Libavins) 描述了加铁于溶解的硫化锑中，并以食盐及酒石酸钾作溶剂制取锑的方法。这些都是锑冶金方面最早的文献，对锑冶金技术的发展起了启蒙作用。

大约在 1800 年，锑作为铅的硬化剂广泛用于制造榴散弹，这种铅合金含锑达 10% 以上，在炮弹爆炸时产生大量碎片，增加了杀伤力，因而曾被称为“ 战争金属 ”。1830 年，出现了用反射炉还原氧化锑及挥发焙烧生产氧化锑。1839 年美国巴比特发明了含锑 7.5% 左右的耐磨铅合金。1850 年，含锑铅合金开始用于制

造蓄电池栅极，锑的应用领域得以扩大。

1876 年，赫伦士密特和博斯威克采用回转窑处理含金锑矿，使锑氧化挥发。1878 年，采用鼓风炉直接熔炼中等品位的硫化锑及其他含锑物料。1881 年赫氏对挥发焙烧法做了重大改进，采用鼓风炉(或冲天炉)作为挥发焙烧炉，并改用了扩大而高效的冷凝器系统。

1880 年鲁埃寇首次提出由硫代锑酸盐溶液制取金属锑的可能性，1887 年博杰斯第一次采用这种方法进行了试生产，1896 年出现了电解锑。

1942 年，美国爱达荷州帮克希尔和沙利文采矿和选矿公司建成了湿法生产电解锑的日光厂，湿法炼锑方法开始应用于工业生产。

1 - 2 我国锑冶炼技术的发展^[1, 28, 29, 30]

我国具有丰富的锑矿资源，而且分布范围很广，遍及湘、黔、滇、桂、粤、赣、皖、鄂、陕、甘等省，尤以湖南为盛。

远在 1541 年(明朝)，在今湖南省新化县境内的冷水江即发现大型辉锑矿，当时误认为是锡矿。所以锡矿山这个名称一直沿用至今。清光绪二十二年(1896 年)，在湖南益阳板溪又发现辉锑矿，方知为锑矿。1897 年，清政府设立矿务局，管辖锡矿山和板溪的锑矿开采。1900 年改为民营，开采高品位锑矿石加工出口，品位稍低的矿石即弃之不顾，嗣后开始将矿石加工成纯净硫化锑出售。1905 年，在冷水江设立了炼锑厂，这是我国初始的锑冶炼工业。

1908 年，王宠佑、梁鼎甫从法国购得挥发焙烧炼锑专利，在长沙南门外建立锑冶炼厂，收集低品位锑矿石提炼纯锑，开创了我国生产金属锑的工业。

1909 年，王宠佑先生编写出一部专著《Antimony》，由伦敦