稀有金属锑

一、综述

锑是银白色有光泽硬而脆的金属(常制成棒、块、粉等多种形状),有鳞片状晶体结构。在潮湿空气中逐渐失去光泽,强热则燃烧成白色锑的氧化物。易溶于王水,溶于浓硫酸。相对密度: 6.68,熔点: 630℃,沸点 1635℃。锑元素符号为 Sb,原子序数为 51,在自然界中主要存在于硫化物矿物辉锑矿(Sb₂S₃)中。目前已知锑化合物在古代就用作化妆品,金属锑在古代也有过记载,但被误认为是铅。大约 17世纪时,人们知道了锑是一种化学元素。

在现代工艺中金属锑最大的用途是与铅和锡制作合金, 以及铅酸电池中所用的铅锑合金板。锑与铅和锡制成合金可 用来提升焊接材料、子弹及轴承的性能。除此以外锑的化合 物是用途广泛的含氯及含溴阻燃剂的重要添加剂。另外锑在 新兴的微电子技术中也有着它的广泛用途。

最近几十年间,中国已成为世界上最大的锑及其化合物 生产国,而其中大部分又都产自湖南省冷水江市的锡矿山。 锑的工业制法是先焙烧,再用碳在高温下还原,另一种方式 是直接用金属铁还原辉锑矿。

二、历史

在迦勒底王国的泰洛赫地区(今伊拉克),曾发现一块 可追溯到公元前 3000 年的锑制史前花瓶碎片;而在埃及发 现了公元前 2500 年至前 2,200 年间的镀锑的铜器。1892 年 奥斯汀在赫伯特·格拉斯顿的一场演讲时说道:"我们只知道 锑现在是一种很易碎的金属,很难被塑造成实用的花瓶,因 此这项值得一提的发现(即上文的花瓶碎片)表现了已失传 的使锑具有可塑性的方法。"然而,默里不相信以上说法,在 1975 年发表他的分析论文后,认为斯里米卡哈诺夫试图将那 块金属与外高加索的天然锑联系起来,但用那种材料制成的 都是小饰物。这大大削弱了锑在古代技术下具有可塑性这种 说法的可信度。

欧洲人万诺乔·比林古乔于 1540 年最早在《火焰学》中描述了提炼锑的方法,这早于 1556 年阿格里科拉出版的名作《论矿冶》。此书中阿格里科拉错误地记入了金属锑的发现。1604 年,德国出版了一本名《凯旋战车锑》的书,其中介绍了金属锑的制备。

一般认为, 纯锑是由贾比尔于 8 世纪时最早制得的。然而争议不断, 翻译家马塞兰·贝特洛声称贾比尔的书里没有提到锑, 但其他人认为贝特洛只翻译了一些不重要的著作, 而最相关的可能描述了锑的文本还没翻译, 它们的内容至今还是未知的。

地壳中自然存在的纯锑最早是由瑞典籍英国科学家威廉·亨利·布拉格于1783年记载的。品种样本采集自瑞典西曼 兰省萨拉市的萨拉银矿。

三、锑的储量与产量

储量

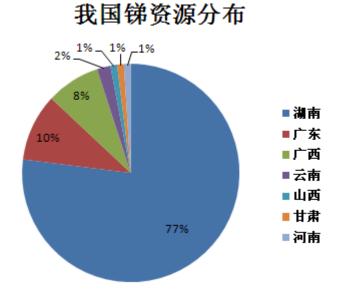
根据美国地质调查局的统计数据,世界的锑矿藏将在13年内枯竭。中国锑储量丰富,位居世界第一,占比达51.88%。

2010年世界锑储量统计表

2010年的世界锑储量				
国家	储量(吨)	占比(%)		
中华人民共和国	950,000	51.88		
俄罗斯	350,000	19.12		
玻利维亚	310,000	16.93		
塔吉克斯坦	50,000	2.73		
南非		1.15		
	21,000			
其他国家	150,000	8.19		
全球	1,831,000	100.0		

来源:美国地质调查局

锑资源储量最大的省份是湖南,该省冷水江市锡矿山是全球最大的锑矿,锑的年产量占我国的三分之一。湖南湘西的辰州矿业紧随其后,精锑以及氧化锑产量位居全国第二。此外,贵州的万山、务川、丹寨、铜仁、半坡;广西壮族自治区南丹县大厂矿山;甘肃省崖湾锑矿、陕西省旬阳汞锑矿等也均为我国主要的锑矿产区。



产量

根据英国地质调查局 2005 年的报告,中华人民共和国是世界上锑产量最大的国家,占全球的 84%,远远超出其后的南非、玻利维亚和塔吉克斯坦。2010年,根据美国地质调查局的报告,中国生产的锑占全球的 88.9%。

2010年各国锑产量统计表

国家	产量(吨)	占比(%)
中华人民共和国	120,000	88.9
南非	3,000	2.2
玻利维亚	3,000	2.2
俄罗斯	3,000	2.2

塔吉克斯坦	2,000	1.5
其他国家	4,000	3.0
全球	135,000	100.0

来源:美国地质调查局

英国地质调查局在 2011 年下半年将锑列在风险列表第一位。这个列表表示如果化学元素不能稳定供应,会对维持英国经济和生活方式造成的相对风险。同时,欧盟在 2011 年的一份报告中也将锑列为 12 种关键的原料之一,主要是因为来自中国以外的锑产量很少。

根据洛斯基公司的报告,2014年中国的锑产量有所减少,并且在未来一段时间不可能上升。中国已没有开发十年左右的重要锑矿床,这种重要的经济储备资源将迅速枯竭。

四、应用

60%的锑用于生产阻燃剂, 20%的锑用于制造电池中的合金材料、滑动轴承和焊接剂。

阻燃剂

锑的最主要用途是它的氧化物三氧化二锑用于制造耐 火材料。除了含卤素的聚合物阻燃剂以外,它几乎总是与卤 化物阻燃剂一起使用。三氧化二锑形成锑的卤化物的过程可 以减缓燃烧,即为它具有阻燃效应的原因。这些化合物与氢原子、氧原子和羟基自由基反应,最终使火熄灭。商业中这些阻燃剂应用于儿童服装、玩具、飞机和汽车座套。它也用于玻璃纤维复合材料(俗称玻璃钢)工业中聚酯树脂的添加剂,例如轻型飞机的发动机盖。树脂遇火燃烧但火被扑灭后它的燃烧就会自行停止。

合金

锑能与铅形成用途广泛的合金,这种合金硬度与机械强度相比锑都有所提高。大部分使用铅的场合都加入数量不等的锑来制成合金。在铅酸电池中,这种添加剂改变电极性质,并能减少放电时副产物氢气的生成。锑也用于减摩合金(例如巴比特合金),子弹、铅弹、网线外套、铅字合金(例如Linotype排字机)、焊料(一些无铅焊接剂含有5%的锑)、铅锡锑合金、以及硬化制作管风琴的含锡较少的合金。

其他应用

其他的锑几乎都用在下文所述的三个方面。第一项应用 是生产聚对苯二甲酸乙二酯的稳定剂和催化剂。第二项应用 则是去除玻璃中显微镜下可见的气泡的澄清剂,主要用途是 制造电视屏幕;这是因为锑离子与氧气接触后阻碍了气泡继 续生成。第三项应用则是颜料。锑在半导体工业中的应用正 不断发展,主要是在超高电导率的n-型硅晶圆中用作掺杂剂, 这种材料用于生产二极管、红外线探测器和霍尔效应元件。 20世纪50年代,小珠装的铅锑合金用于给NPN型合金结晶体管的发射器和接收器上漆。锑化铟是用于制作中红外探测仪的材料。

锑的生物学或医学应用很少。主要成分为锑的药品称作含锑药剂(antimonial),是一种催吐剂。锑化合物也用作抗原虫剂。从 1919 年起,酒石酸锑钾(俗称吐酒石)曾用作治疗血吸虫病的药物。它后来逐渐被吡喹酮所取代。锑及其化合物用于多种兽医药剂,例如安修马林(硫苹果酸锑锂)用作反刍动物的皮肤调节剂。锑对角质化的组织有滋养和调节作用,至少对动物是如此。

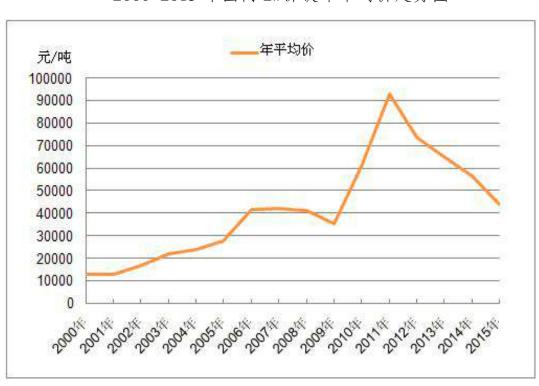
含锑的药物也用作治疗家畜的利什曼病的选择之一,例如葡甲胺锑酸盐。可惜的是,它不仅治疗指数较低,而且难以进入一些利什曼原虫无鞭毛体所在的骨髓,也就无法治愈影响内脏的疾病。金属锑制成的锑丸曾用作药。但它被其他人从空气中摄入后会导致中毒。

在一些安全火柴的火柴头中使用了三硫化二锑。锑-124和铍一起用于中子源:锑-124释放出伽马射线,引发铍的光致蜕变。这样释放出的中子平均能量为24keV。锑的硫化物已被证实可以稳定汽车刹车片材料的摩擦系数。锑也用于制造子弹和子弹示踪剂。这种元素也用于传统的装饰中,例如刷漆和艺术玻璃工艺。20世纪30年代前曾用它作牙釉质的遮光剂,但是多次发生中毒后就不再使用了。

五、中国进出口情况

价格

锑商品的价格对我国进出口影响较大,当价格较高时,进出口量较大,当价格较低时,进出口量较小,价格与进出口量基本呈现正比关系,2011年锑商品价格达到峰值92000元/吨,此后锑商品价格逐年下降,趋势较弱。



2000~2015年国内2#锑锭年平均价走势图

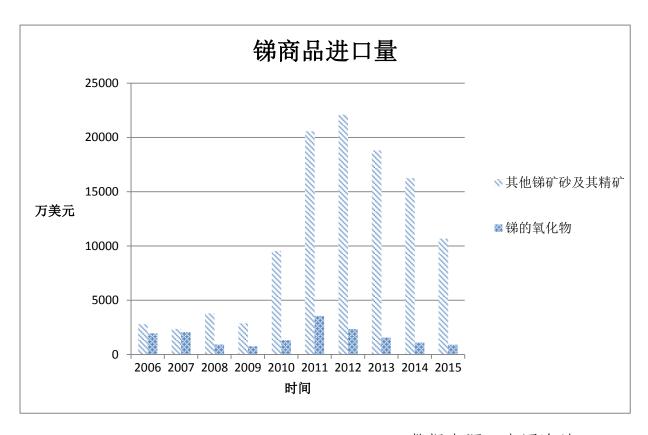
数据来源:中国金属网

进口

我国进口的锑商品包括生锑、锑矿原材料、锑的氧化物、硫化锑、未锻轧锑、锑粉等,其中进口量较大的为锑的原材

料,包括锑矿砂及其精矿,以及锑的氧化物。

2006~2015 年中国锑商品进口量



数据来源:中国海关

出口

我国出口的锑商品包括锑的氧化物、硫化锑、未锻轧锑、锑粉等,其中出口量较大的为锑氧化物、未锻轧锑。

锑商品的出口量 60000 50000 40000 万美元 30000 ×锑的氧化物 ■未锻轧锑 20000 10000 0 2009 2010 2011 2012 2013 2008 时间

2006~2015 年中国锑商品出口量

数据来源:中国海关

我国锑商品的进出口贸易主要为进口原材料,国内对进口的原材料及国内自产的锑矿等进行加工处理,制成锑氧化物等半成品、成品进行出口。

贸易顺差

我国是锑商品的生产大国,锑商品的出口常年高于进口数额,2008年峰值阶段,我国的锑商品贸易顺差达到5.6亿

美元, 其后受金融危机的影响, 贸易顺差有所缩小。





数据来源:中国海关

六、仓储条件

密封包装,并贮于干燥通风处。远离火种、热源,防止阳光直射。切忌与氧化剂、食用化学品、酸类等共储混运。

灭火:干粉、砂土。禁止 CO2 和酸碱灭火剂。