

高锑低银类铅阳极泥制备五氯化锑新工艺

陈进中^{1,3}, 曹华珍², 郑国渠², 支 波², 杨天足¹

(1. 中南大学 冶金科学与工程学院, 长沙 410083;
2. 浙江工业大学 化学工程与材料学院, 杭州 310014;
3. 柳州华锡集团有限责任公司 科技部, 柳州 545006)

摘要: 研究采用控电氯化浸出—低压连续蒸馏—氧化结晶法处理高锑低银类铅阳极泥制备五氯化锑的新工艺。结果表明: 稀盐酸酸洗可有效去除铅阳极泥中的氟和硅; 当溶液电位控制在 430 mV 以上时, 阳极泥中锑、铜和铋的浸出率均大于 99%, 浸出液中三价锑离子的浓度高达 310 g/L, 浸出液经冷却结晶后银的入渣率为 91.12%, 铅的入渣率为 96.35%; 当蒸馏温度为 190 °C 时, 蒸馏余物中三氯化锑已接近无水三氯化锑熔盐, 无水三氯化锑熔盐通氯氧化—结晶分离所获得的五氯化锑产品质量完全达到试剂级产品的要求, 而金属铁、铋和铜等均残留在结晶分离残渣中, 锑的回收率大于 95%。

关键词: 五氯化锑; 铅阳极泥; 氯化浸出; 连续蒸馏; 氧化结晶

中图分类号: TF 123

文献标识码: A

Novel technology for preparation of $SbCl_5$ from lead anode slime with high antimony and low silver content

CHEN Jin-zhong^{1,3}, CAO Hua-zhen², ZHENG Guo-qu², ZHI Bo², YANG Tian-zu¹

(1. School of Metallurgical Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China;
2. School of Chemical Engineering and Materials, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China;
3. Department of Science and Technology, Liuzhou China Tin Group Co. Ltd., Liuzhou 545006, China)

Abstract: $SbCl_5$ was prepared from lead anode slime with high antimony and low silver content using a new technology of chloridization-leaching at controlled potential, continuous distillation at low pressure and oxidization-crystallization. It is found that the fluorine and silicon in the lead anode slime can be removed effectively by washing with diluted hydrochloric acid. When the solution potential is controlled over 430 mV, the leach ratios of Sb, Cu, Bi in the anode slime are all larger than 99%, and the concentration of Sb^{3+} in the leach solution reaches 310 g/L. 91.12% of silver and 96.35% of lead are remained in the leach residue by cooling the leach solution. Controlling the distillation temperature at 190 °C, the $SbCl_5$ is almost turned to molten salt without water. $SbCl_5$ can be obtained by oxidizing the molten salt of $SbCl_3$ with chlorine and crystallization-separation. The purity of $SbCl_5$ reaches the level of that of the reagent. Fe, Bi and Cu etc remain in the crystallization-separation residue. The recovery ratio of Sb is larger than 95%.

Key words: antimony pentachloride; lead anode slime; chloridization-leaching; continuous distillation; oxidization-crystallization

由脆硫铅锑精矿冶炼成的粗铅经电解精炼后所产生的阳极泥成分较复杂, 是一种典型的高锑低银类铅

阳极泥。这类阳极泥普遍采用火法处理, 该工艺银回收率低, 能耗高, 环境污染严重。湿法处理铅阳极泥

是近年来发展起来的有关铅阳极泥处理的一种新技术^[1-5], 现已应用于生产过程。对高锑低银类铅阳极泥的湿法处理研究报道较少。聂晓军等^[6]采用湿法处理高锑低银类铅阳极泥, 提出低温空气预氧化、氯化浸出、亚硫酸钠浸银—甲醛还原提银、浸出液水解制取立方锑白工艺, 综合回收伴生金属, 且各金属的回收率高, 但采用氯化水解工艺制备锑白过程中排放大量的废酸废水, 回收处理困难, 若采用石灰石中和后直接排放则进一步形成新的环境污染源。唐謨堂等^[7]为提高银的回收率和解决环境污染问题, 采用AC法处理高锑低银类铅阳极泥, 氯化浸出分离贵贱金属, 含贱金属的浸出液经干馏获得 650 g/L的纯SbCl₃, 但干馏过程的连续性问题有待深入研究。

五氯化锑主要作为氟化工的催化剂, 也用于纺织工业作织物阻燃剂, 在染料工业中用于制造染料中间体^[8], 此外还用于制备高纯金属锑^[9]以及制备无机离子交换材料HAP^[10]和制备胶体五氧化二锑^[11]的原料。通常, 五氯化锑生产采用金属锑法和三氯化锑法。金属锑法系采用纯锑为原料经通氯氧化制备而得; 三氯化锑法则是氯气通入三氯化锑中, 减压蒸馏而得, 这些方法都采用已有的冶炼产品为原料, 致使五氯化锑生产总体流程较长, 成本较高。本文作者提出采用控电氯化浸出—低压蒸馏—氧化结晶法处理高锑低银类铅阳极泥制备五氯化锑工艺, 锑回收率高, 工艺过程具有连续性, 可综合回收其他有价金属, 溶液闭路循环, 无三废排放。

1 实验

1.1 实验原料

铅阳极泥试样取自柳州华锡集团某冶炼厂, 其成分分析结果如表 1 所示。由表 1 可知, 锑含量为 70.52%, 属于高锑低银类铅阳极泥。硅和氟的含量分别是 1.61% 和 1.42%, 这是由于铅阳极泥是铅电解精炼过程中产生的副产物, 铅的电解精炼是以硅氟酸和硅氟酸铅的水溶液作电解液, 铅阳极泥不可避免地存在硅氟酸和硅氟酸铅。因此, 采用铅阳极泥制备五氯

表 1 铅阳极泥的化学成分

Table 1 Chemical composition of lead anode slime (mass fraction, %)

Ag	Sb	As	Si	Pb	Bi	Cu	F
0.66	70.52	1.13	1.64	11.72	1.78	1.02	1.42

化锑必须首先去除硅氟酸和硅氟酸铅。

经分析得知, 阳极泥中锑主要为单质锑, 银与少量锑形成金属间化合物; 铜与砷形成金属间化合物, 银、铜和砷无单质存在, 铅主要以金属铅和氧化铅形式存在。铋与铅、锑形成金属间化合物或金属氧化物。此外, 铅阳极泥有自然氧化的特性, 随着放置时间延长, 铅阳极泥中的铅、锑和铋等以氧化物形式存在。

1.2 工艺流程

图 1 所示为高锑铅阳极泥制备五氯化锑工艺流程图。该工艺流程具有以下几个方面的优点: 1) 工艺过程闭路循环无废弃污染物排放, 有利于环境保护; 2) 有利于有价伴生元素的综合利用; 3) 结晶分离得到纯五氯化锑, 工艺流程短, 锑回收率高, 生产成本低。

稀盐酸酸洗的目的是除去以氟硅酸和氟硅酸铅形式存在的氟和硅, 从而避免蒸馏过程中低沸点物种堵塞冷凝管的现象。实验采用一定浓度的稀盐酸洗涤磨细过筛后的铅阳极泥, 控制一定的酸洗温度和酸洗时间, 过滤洗涤, 分析测试滤液的锑浓度和滤渣中的氟和硅。

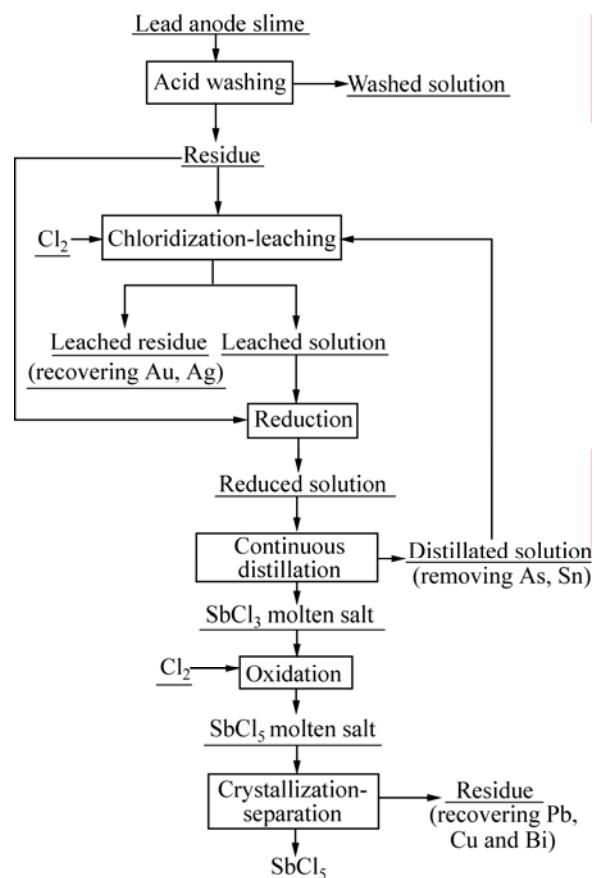


图 1 铅阳极泥制备五氯化锑工艺流程图

Fig.1 Principle flowsheet for preparation of antimony pentachloride from lead anode slime

控电位氯化浸出实验是将一定量的铅阳极泥加入到一定浓度的盐酸溶液中在一定温度下先浸出1 h,然后以一定的流速通入氯气,同时测量溶液的电位,当溶液电位达到一定值时,停止通氯,搅拌0.5 h后即过滤,用2 mol/L的盐酸溶液洗涤滤渣,干燥后分析其物相。本实验考察的溶液电位即为氯电位,或Sb³⁺/Sb⁵⁺电位,均以铂电极对饱和甘汞电极测得。

采用铅阳极泥酸洗渣作为还原剂对氯化浸出液进行还原处理,还原过程温度控制在70~80 °C,还原时间为2 h,以溶液中无五价锑离子作为还原结束标志。还原后滤渣返回至控制电位氯化浸出,滤液经冷却至室温,再过滤,冷却结晶物并入氯化浸出渣以回收铅和贵金属。冷却过滤液送入下一步蒸馏制备无水三氯化锑熔盐。

将冷却浸出液在蒸馏釜内升温至一极限温度,盐酸、水、AsCl₃等低沸点化合物都被蒸馏出来至冷凝管冷却回收,三氯化锑等较高沸点物保留在蒸馏瓶中,形成无水三氯化锑等氯化物熔盐,最后通氯气氧化蒸馏余物,得到五氯化锑,将其它固态化合物与液态的五氯化锑结晶分离,通过砂芯漏斗过滤得到纯五氯化锑产品,滤渣将另行回收处理。

1.3 分析方法

Sb³⁺采用硫酸铈滴定法测定,Sb⁵⁺采用硫酸联氨还原-硫酸铈滴定法测定,Bi³⁺采用EDTA滴定法分析,Cu²⁺采用碘量法分析,小于1 g/L的锑、铋、砷、铜、银和铅采用原子吸收法分析。固相的分析测定方法如下:采用Thermo ARL X' TRA型X射线衍射仪进行物相分析,射线源Cu K_α,管电压40 kV,电流100 mA,扫描速率5 (°)/min;采用Thermo Noran Vantage-EST能谱仪测定固体物料中元素的含量。

2 结果与讨论

2.1 铅阳极泥的稀盐酸洗涤

2.1.1 盐酸浓度对铅阳极泥锑洗出率的影响

表2所列为盐酸浓度对锑洗出率的影响。从表2

可以看出,随着盐酸浓度的增加,锑的洗出率也随之缓慢增长。0.1 mol/L盐酸洗涤铅阳极泥锑的洗出率0.81%,0.7 mol/L盐酸洗涤铅阳极泥锑的洗出率仅增长至1.09%,因此可以认为低浓度盐酸的变化对锑洗出量的影响不是很大。其主要原因是在本实验的酸度范围内盐酸与铅阳极泥中的氧化锑反应所生成的三氯化锑即发生水解沉淀,所以低浓度盐酸的变化对锑洗出量的影响较小。至于0.1 mol/L盐酸洗涤铅阳极泥时锑的洗出率仍为0.81%,这可能是铅阳极泥中的部分锑以氟化锑的形态存在,而在酸洗过程中溶解于酸洗液中所致。

表2 盐酸浓度对Sb的洗出率的影响

Table 2 Effect of HCl concentration on antimony extraction rate

Concentration of HCl/(mol·L ⁻¹)	Antimony concentration/(g·L ⁻¹)	Antimony extraction rate/%
0.1	1.55	0.81
0.3	1.60	0.84
0.5	1.87	0.98
0.7	2.08	1.09

2.1.2 盐酸浓度对铅阳极泥氟、硅洗出率的影响

表3所列为铅阳极泥经稀盐酸洗涤后渣的分析结果。从表3中可知,随着酸洗液盐酸浓度的增加,酸洗渣中氟含量急剧下降,可以将渣中氟全部洗去,且物料中硅含量大幅下降,从1.64%降至0.87%。

稀盐酸酸洗的目的是除去以氟硅酸和氟硅酸铅形式存在的氟和硅,以避免蒸馏过程中低沸点物种堵塞冷凝管。采用0.3 mol/L盐酸洗涤阳极泥,在蒸馏过程中,经控电位氯化浸出、还原后得到的溶液在冷凝管中冷凝生成大量白色的物质,堵塞冷凝管柱,影响减压蒸馏过程的正常进行。这一白色冷凝物质可能是由硅的化合物清洗不彻底引起的。而0.5 mol/L盐酸酸洗的铅阳极泥,在蒸馏过程中,经氧化浸出、还原后得

表3 酸洗渣的化学成分

Table 3 Chemical compositions of acid washed residue

Element	Content in anode slime/%	Content in residue washed with 0.3 mol/L HCl/%	Content in residue washed with 0.5 mol/L HCl/%	Content in residue washed with 0.7 mol/L HCl/%
Si	1.64	1.34	1.21	0.87
F	1.42	0.78	0.57	0

到的还原液在冷凝管内也产生白色冷凝物质, 但量很少, 不至于影响减压蒸馏过程的正常进行。因此, 铅阳极泥酸洗的酸度应大于 0.5 mol/L。

2.2 控电位氯化浸出

表 4 所列为控电位氯化浸出渣成分分析及试验结果。比较表 4 和表 1 可知, 锑、铜、铋的浸出率均大于 99%, 银的入渣率为 70% 左右, 铅的入渣率为 80% 左右。另外, 金属富集程度比较高, 浸出渣中银的含量已超过 3%, 铅的含量超过 63%, 有利于下一步回收处理。

表 4 氯化浸出渣的化学成分

Table 4 Chemical composition of chloridization-leaching residue (mass fraction, %)

Sb	Ag	Pb	Bi	As	Fe	Cu	Residue
0.53	3.34	63.23	0.03	0.03	0.04	0.08	14.67

图 2 所示为不同溶液电位下浸出渣的 XRD 谱。从图 2 中可以看出, 80 °C 温度下当溶液电位控制在 430 mV 以上时, 浸出渣主要为 $PbCl_2$ 和 $AgCl$, 贫金属锑、铋和铜难以发现有单一的峰, 说明在该电位下浸出贫金属锑、铋和铜的浸出率很高。随着溶液电位的升高, 浸出渣中 $PbCl_2$ 和 $AgCl$ 的含量逐渐增加。而控制溶液电位低于 430 mV 时, 则浸出渣中除 $PbCl_2$ 和 $AgCl$ 物相外, 还存在金属锑单一物相。从实验现

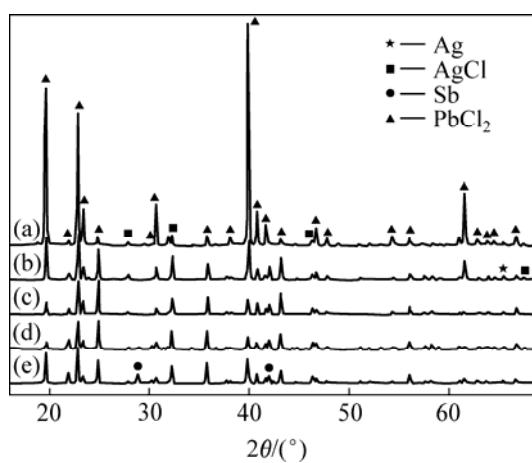


图 2 不同溶液电位下浸出渣的 XRD 谱

Fig.2 XRD patterns of leached residues at different solution potentials: (a) 600 mV; (b) 550 mV; (c) 500 mV; (d) 430 mV; (e) 380 mV

象也可发现, 当通氯气氯化浸出过程进行到溶液表观电位为 425 mV 时即停止通氯气, 溶液表观电位随之下降。这也说明浸出渣中还存在一定量的金属锑, 将溶液中生成的五价锑离子又还原成三价锑离子, 溶液电位也随之降低。

2.3 氯化浸出液的还原

氯化浸出液的还原是采用铅阳极泥酸洗渣作为还原剂进行还原处理, 充分利用该类铅阳极泥本身所具有的还原性, 避免了以往用海绵锑作还原剂的不足。表 5 所列为还原液冷却结晶产物的成分分析结果。从表 5 可知, 还原液冷却结晶产物为氯化铅和氯化银。银入结晶物 21.44%, 加之银入渣率 70.12%, 合计银直收率为 91.12%。而铅入浸出渣和结晶物总和为 96.35%。氯化浸出过程是在高温 80 °C 的温度下进行的, 氯化铅和氯化银大量溶解在浸出液中, 随着温度降低, 浸出液中有大量氯化铅和氯化银结晶出来, 这符合文献[12-13]所研究氯化铅和氯化银在氯盐体系中的溶解度随温度的变化规律。浸出液中存在氯化铅和氯化银对后续的蒸馏过程会产生不利的影响, 随着蒸馏过程的进行, 低沸点盐酸蒸发, 溶液中氯离子浓度降低, 致使氯化铅和氯化银结晶而沉于蒸馏锅底部, 容易引起暴沸现象, 导致蒸馏过程无法正常进行。因此, 还原液冷却结晶过程必不可少。

表 5 还原液冷却结晶产物的化学成分

Table 5 Chemical composition of crystallization product (mass fraction, %)

Sb	Pb	Ag	Cl
0.66	65.75	6.58	27.01

表 6 所列为冷却后还原液成分分析结果。从表 6 可以看出, 还原后三价锑离子的浓度已高达 310 g/L, 金属锑富集程度比较高, 且浸出溶液中高的三价锑离子的浓度可以降低铅、银的溶解度, 铅、银的溶解度分别为 1.23 g/L 和 0.341 g/L 左右。这主要是由于铅、银的溶解度随着溶液中锑离子浓度的增加而降低^[14]。

表 6 还原液的化学成分

Table 6 Chemical composition of solution reduced (g/L)

Sb	Ag	Pb	Bi	As	Fe	Cu
308.10	0.341	1.23	7.83	2.93	0.31	4.48

2.4 还原液的减压蒸馏

图3所示为蒸馏三氯化锑盐酸溶液(无杂质计)的温度—浓度图。从图3中可以看出,三氯化锑浸出液的沸点随着液相组分浓度的变化而变化。三氯化锑浸出液蒸馏至温度120℃时,蒸馏余物中三氯化锑含量达到97%以上,之后三氯化锑浸出液的沸点快速上升,温度至140℃时,蒸馏余物中三氯化锑含量达到99%。随着蒸馏温度升高,蒸馏余物中三氯化锑含量逐渐接近100%。蒸馏过程的最终目的是为了获得无水三氯化锑熔盐,这主要是由于三氯化锑熔盐中含有盐酸时,通氯氧化过程中所得的五氯化锑将与盐酸发生如下化学反应: $\text{SbCl}_5 + \text{HCl} = \text{HSbCl}_6$, 铊氯酸(HSbCl_6)的生成影响最终产物五氯化锑的纯度。若三氯化锑中还含有水分时,通氯氧化过程中所得的五氯化锑还将和水发生化学反应形成 $\text{HSbCl}_6 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ 结晶。因此,三氯化锑通氯氧化制备五氯化锑必须保证三氯化锑中无水和无盐酸的存在。由图4和探索实验研究结果可知,蒸馏温度为190℃时蒸馏余物中三

氯化锑含量已接近100%,可达到蒸馏过程中获得无水三氯化锑熔盐的最终目的。

2.5 通氯氧化及结晶分离

将蒸馏所得的无水三氯化锑熔盐的温度控制在80℃左右,通入氯气将 SbCl_3 氧化为五氯化锑。无水三氯化锑熔盐易与氯气发生反应,且该反应过程放热,故在反应过程中无需加热,氯气通入速度应与反应消耗速度相当为宜。三氯化锑完全氧化生成五氯化锑的标志是通氯反应器后面的缓冲瓶有过量氯气存在。所得到的五氯化锑经降温至2~3℃处理,再用砂芯漏斗过滤的方法分离提纯,得到淡黄色五氯化锑液态产品。因为五氯化锑熔点较低(2℃),而其他混合的氯化物如 FeCl_3 (熔点309℃)、 PbCl_2 (熔点498℃)、 ZnCl_2 (熔点283℃)和 BiCl_3 (熔点236℃)等熔点较高,而且五氯化锑分别与这些高沸点氯化物形成的熔盐相图均系共晶相图^[15],共晶点接近纯五氯化锑,故容易实现结晶分离而获得纯 SbCl_5 。

表7所列为五氯化锑产品的纯度分析结果。从表7可知,五氯化锑产品质量完全达到试剂级产品的要求。产品中杂质铁、砷、铅、银和铜等的含量均较低,符合高纯产品的要求,而铋的含量相对较高。这可能是五氯化锑与三氯化锑所形成的熔盐相图^[15]中三氯化锑的溶解度曲线较陡,温度稍变化使三氯化锑的溶解度也随之出现较大变化所致。

表8所列为结晶分离所得残渣组成的分析结果。从表8可知,还原液中的铁、铋、铅、铜、银等杂质均残留在结晶分离残渣中,氯化亚铁、氯化铋和氯化铜在结晶分离残渣中富集的程度达99%以上,这有利于铅阳极泥中这些有价金属的回收利用。结晶分离残渣经2 mol/L盐酸浸泡处理,锑、铁、铋和铜等氯化物均进入溶液,而残渣中大部分氯化铅和氯化银则不溶,有利于分离回收。

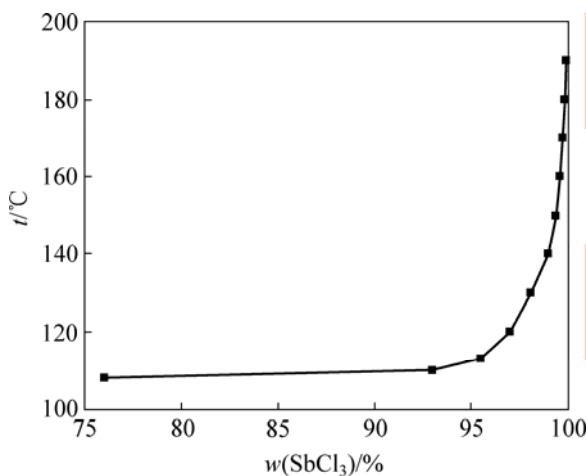


图3 蒸馏三氯化锑盐酸溶液温度与浓度的关系

Fig.3 Relationship between distillation temperature and SbCl_3 concentration in solution

表7 五氯化锑产品纯度

Table 7 Quality of SbCl_5 product

Sample	Mass fraction/%						
	SbCl_5	Fe	As	Bi	Pb	Ag	Cu
Product of SbCl_5	99.90	0.000 80	0.000 20	0.062 0	0.000 30	0.000 003	0.001 40
Reagent of SbCl_5	≥98.00	≤0.1	≤0.1	≤0.1	≤0.1	≤0.1	≤0.1

表8 结晶分离残渣的化学成分

Table 8 Chemical compositions of crystallization-separation residue (mass fraction, %)

Sb	Fe	Bi	Pb	Ag	Cu
6.57	1.19	30.41	4.79	1.33	17.27

3 结论

1) 采用控电位氯化浸出—低压蒸馏—氧化结晶法处理高锑低银类铅阳极泥制备纯五氯化锑, 锑的回收率大于95%, 工艺流程短且具有连续性, 生产成本低, 溶液闭路循环, 三废排放少。

2) 溶液电位控制在430 mV以上时阳极泥中锑、铜和铋的浸出率均大于99%, 浸出液中三价锑离子的浓度高达310 g/L, 浸出液经冷却结晶后银的入渣率为91.12%, 铅的入渣率为96.35%。

3) 当蒸馏温度为190 °C时蒸馏余物中三氯化锑已近无水三氯化锑熔盐, 无水三氯化锑熔盐通氯氧化—结晶分离所获得的五氯化锑产品质量完全达到试剂级产品的要求, 贱金属铁、铋、铜等99%以上富集在结晶分离残渣中, 有利于进一步回收利用。

REFERENCES

- [1] 杨天足, 水承静, 宾万达. 铅阳极泥湿法处理工艺述评[J]. 黄金, 1996, 17(11): 33-38.
YANG Tian-zu, SHUI Chen-jing, BING Wan-da. Review on the hydrometallurgical treatment of lead anode slime[J]. Gold, 1996, 17(11): 33-38.
- [2] 鲁君乐, 唐漠堂, 贺青蒲. 新氯化—水解法处理铅阳极泥[J]. 有色金属(冶炼部分), 1992(3): 21-23.
LU Jun-le, TANG Mo-tang, HE Qing-pu. A new chloridization-hydrolyzation method in dealing with lead anode slime[J]. Nonferrous Metals (Smelt Partment), 1992(3): 21-23.
- [3] 杨克儿, 黄春霞, 佟珊玲. 从铅阳极泥中分离锑[J]. 湿法冶金, 2005, 24(2): 108-111.
YANG Ke-er, HUANG Chun-xia, TONG Shan-ling. Separation of stibium from lead anode slime[J]. Hydrometallurgy of China, 2005, 24(2): 108-111.
- [4] 谢斌, 胡绪铭. 高砷铅泥控电氯化浸出金银[J]. 贵金属, 1995, 16(3): 6-11.
XIE Bin, HU Xu-ming. Study of a process of leaching high arsenic lead slime using chloridization under controlled electronic potential[J]. Precious Metals, 1995, 16(3): 6-11.
- [5] 杨显万, 李敦钫. 控制电位选择氯化的热力学[J]. 贵金属, 1990, 11(4): 1-7.
YANG Xian-wan, LI Dun-fang. Thermodynamics of selective chloridization under controlled electronic potential[J]. Precious
- [6] 聂晓军, 陈庆邦, 刘如意. 高锑低银类铅阳极泥湿法提银及综合回收的研究[J]. 广东工学院学报, 1996, 13(4): 51-57.
NIE Xiao-jun, CHEN Qing-bang, LIU Ru-yi. Studies on hydrometallurgical recovery of silver and other metals from high-antimony and low-silver lead anode slimes[J]. Journal of Guangdong University of Technology, 1996, 13(4): 51-57.
- [7] 唐漠堂, 唐朝波, 杨声海, 韦元基. 用AC法处理高锑低银类铅阳极泥—氯化浸出和干馏的扩大试验[J]. 中南工业大学学报, 2002, 33(4): 360-363.
TANG Mo-tang, TANG Zhao-bo, YANG Sheng-hai, WEI Yuan-ji. AC process for treating lead electrolysis refining anodeslime bearing high antimony and lower silver: Enlarge experiments of chlorination-leaching and dry-distillation[J]. Journal of Central South University of Technology, 2002, 33(4): 360-363.
- [8] 天津市化工研究院等编. 无机盐工业手册(上册)[M]. 北京: 化学工业出版社, 1979. 10.
Chemical Academy of Tianjin. Handbook of mineral industry(A)[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 1979. 10.
- [9] 赵天从. 锑[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1987: 12.
ZHAO Tian-cong. Antimony[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1987: 12.
- [10] ABE M, ITO T. Synthetic inorganic ion-exchange materials: X. Properties of so-called antimony acid[J]. Bulletin of the Chemical Society of Japan, 1968, 41: 333-342.
- [11] 刘佰龙, 黎慧明, 周高杨, 单桃云, 曾艳云. 氯化水解法制胶体五氧化二锑. CN1074945[P]. 1992.
LIU Bo-long, LI Hui-ming, ZHOU Gao-yang, SHAN Tao-yun, ZENG Yan-yun. Preparation of colloidal antimony pentoxide by chlorination-hydrolyzation method. CN1074945[P]. 1992.
- [12] 傅崇说, 王庆祥, 郑蒂基. 关于氯化物溶液中铅、银结晶分离的理论分析[J]. 中南矿冶学院学报, 1981, 12(4): 6-9.
FU Chong-shuo, WANG Qing-xiang, ZHENG Di-ji. A theoretical analysis on the crystallization separation of lead and silver in chloride solution[J]. Journal of Central South University of Technology, 1981, 12(4): 6-9.
- [13] 傅崇说, 王庆祥, 郑蒂基. 关于铅-氯离子-水体系在高离子强度及升温条件下的平衡研究[J]. 中南矿冶学院学报, 1983, 14(3): 10-15.
FU Chong-shuo, WANG Qing-xiang, ZHENG Di-ji. Equilibrium study on the lead-chloride ion-water system at high ionic strength and elevated temperatures[J]. Journal of Central South University of Technology, 1983, 14(3): 10-15.
- [14] 支波. 高锑铅阳极泥制备五氯化锑及其水解过程的研究[D]. 杭州: 浙江工业大学, 2006.
ZHI Bo. The preparation of antimony pentachloride from antimony-rich lead anode slime and its process of hydrolysis[D]. Hangzhou: Zhejiang University of Technology, 2006.
- [15] CHIKAVNOV N D. Relation reaction between pentachloride antimony and other chloride elements[J]. Inorganic Chemistry, 1972, 17(9): 2558-2562.

(编辑 龙怀中)