

有色金属工人技术理论教材

锡 冶 炼

(试 用)

中国有色金属工业总公司职工教育教材编审办公室

有色金属工人技术理论教材

锡 冶 炼

郭昌华 编 著

中国有色金属工业总公司职工教育教材编审办公室

一九八六年

前 言

为进一步贯彻落实中共中央、国务院《关于加强职工教育工作的决定》，适应当前工人技术补课和开展中级技术理论教育的需要，我们组织编写了有色金属工业二十九个专业(工种)技术工人的技术理论教材，供有色金属工业企业职工培训试用，内部发行。

这套教材的内容是以一九八三年中国有色金属工业总公司组织编印的有关专业(工种)的初、中级技术理论教学计划、教学大纲所规定的范围和深度为依据的。教材的主要读者是具有初中文化程度的青壮年工人。以这些教材为课本，通过有组织的讲授和自学，丰富他们的专业基础知识和技术理论，把已有的实践经验和基础技术理论结合起来，以提高操作水平，提高产品质量和劳动生产率。

各专业(工种)的初级工和中级工教材都分别合编为一本，深度以中级工大纲为准，但包括了初级工大纲所要求的内容。在讲授时，要依据不同对象，按初、中级工大纲的不同要求合理取舍；同时必须注意结合本单位的生产实际，在不降低培训要求的前提下，对教学内容和教学课时可做适当调整。培训所需的文化课和专业基础课教材，可借用有关技校或中专教材，适当增删，也可自编讲义。

本书除第五章第六节真空蒸馏法部份由云锡科技处杜昌亚工程师编写外，其他章节均由云锡公司外经处的郭昌华工程师编写，在编写过程中，得到云锡公司第一冶炼厂领导及工程技术人员，云锡公司教育培训部和外经处领导的支持和帮助。参加审稿的有：大厂矿务局廖春图、平桂矿务局左锋、广州冶炼厂何光庭和云锡公司徐光启、曾仕贵、杜昌亚。

本书是根据《锡冶炼工人初、中级技术理论教学计划和教学大纲》编写的，内容着重介绍锡精矿的还原熔炼、粗锡的火法精炼和电解精炼、富渣和富锡中矿的烟化炉硫化挥发法、冶炼副产品的处理，其次还介绍了锡的资源、性质和用途、锡精矿的炼前处理等，是为炼锡工人的技术理论培训而编写的，并可供炼锡厂的工程技术人员和中专、技校的师生参考。

由于编写时间仓促，调查研究不够，加之编写经验不足，书中缺点和错误在所难免，我们恳切地希望各单位在试用过程中注意总结经验，提出意见，以便再版时修正。

中国有色金属工业总公司职工教育教材编审办公室

一九八六年四月

目 录

前言

第一章 锡的资源、性质和用途	1
第一节 锡的矿物、矿床及开采品位.....	1
一、锡的矿物.....	1
二、锡的矿床.....	3
三、锡的矿石及开采品位.....	3
第二节 锡及化合物的性质.....	3
一、锡的性质.....	3
二、锡的主要化合物及性质.....	5
第三节 锡的用途和价格.....	9
一、锡的用途.....	9
二、锡的价格.....	12
第二章 锡的原料及炼锡方法简介	13
第一节 锡工业发展概况.....	13
第二节 炼锡原料.....	13
一、锡精矿.....	13
二、锡中矿.....	16
第三节 炼锡方法简介.....	17
一、高温还原熔炼法.....	17
二、其他炼锡方法.....	18
第三章 锡精矿还原熔炼前的准备	20
第一节 炼前准备的原因.....	20
第二节 锡精矿的炼前精选.....	20
一、锡铁矿物粗精矿的炼前精选.....	21
二、锡石——黑钨精矿的炼前精选.....	22
三、硫化物——锡石——白钨精矿的炼前精选.....	22
四、硫化物——锡石精矿的精选.....	22
第三节 锡钨中矿的处理.....	23
一、锡钨中矿的来源及成份.....	23
二、处理流程和实质.....	23
三、人工合成白钨的生产.....	24
第四节 锡精矿的焙烧.....	25
一、焙烧的方法和目的.....	25
二、焙烧除杂质的原理和影响因素.....	25

三、焙烧实践.....	27
第五节 锡精矿的浸出.....	29
一、浸出的目的.....	29
二、浸出的实质及影响因素.....	30
三、浸出的设备及实践.....	31
第四章 锡精矿的还原熔炼.....	33
第一节 概述.....	33
第二节 锡精矿还原熔炼的原理.....	33
一、用碳还原金属氧化物的理论基础.....	33
二、锡的氧化物的还原.....	35
三、锡精矿中伴生金属氧化物的还原.....	36
四、锡精矿还原熔炼的机理及速度.....	40
第三节 炼锡炉渣.....	41
一、概述.....	41
二、炼锡炉渣的组成.....	41
三、锡在炉渣中的损失和存在状态.....	47
四、锡炉渣的性质.....	48
五、渣型的选择与配料计算.....	51
第四节 锡精矿还原熔炼实践.....	54
一、反射炉熔炼.....	54
二、电炉还原熔炼.....	63
三、转炉还原熔炼简介.....	69
四、鼓风炉还原熔炼简介.....	69
五、几种主要炼锡设备的比较.....	70
第五章 粗锡的火法精炼.....	73
第一节 粗锡精炼的必要性和火法精炼方法简介.....	73
一、粗锡精炼的必要性.....	73
二、粗锡精炼方法简介.....	74
第二节 加热熔析和冷却凝析除砷铁.....	76
一、熔析法和凝析法除砷、铁的原理.....	76
二、熔析法除砷铁实践.....	78
三、熔析法处理乙粗锡的技术经济指标.....	80
四、凝析法除砷、铁的原理、方法和实践.....	80
第三节 粗锡精炼除铜.....	83
一、加硫除铜原理.....	83
二、加硫除铜的操作、设备和技术条件.....	83
第四节 粗锡精炼除铅、铋.....	84
一、结晶分离除铅、铋的原理.....	84
二、结晶分离除铅、铋实践.....	87

第五节 加铝除砷、锑精炼	91
一、加铝除砷、锑的必要性	91
二、加铝除砷锑的原理	92
三、加铝除砷锑的生产实践	93
第六节 粗锡的其他火法精炼法	95
一、碱金属除铋	96
二、加氯化亚锡除铅	96
三、真空蒸馏法简介	97
第六章 粗锡和焊锡的电解精炼	100
第一节 概述	100
第二节 焊锡在氯化亚锡——盐酸电解液中的电解精炼	101
一、粗焊锡成份及电解精炼流程	101
二、主要反应	103
三、焊锡中的杂质在电解过程中的行为	104
四、电解液的制备	106
五、焊锡电解的技术条件	107
六、电解阴极锡的熔化和火法精炼	107
第三节 粗锡在硫酸——甲酚磺酸——硫酸亚锡电解液中的电解精炼	110
一、电解的实质、杂质的行为和电解流程	110
二、添加剂的作用、制备以及电解液的配制	113
三、电解的技术条件、锡离子和添加剂的补充	115
四、电解的技术经济指标及阳极泥的处理	116
五、电解中出现的问题及处理	116
六、主要设备	118
七、主要操作	118
第四节 粗锡和焊锡在硅氟酸盐电解液中的电解精炼	119
一、单纯提取锡	119
二、同时提取锡和铅	119
第五节 其他电解液在锡电解中的运用	121
一、氨基磺酸电解液	122
二、硫酸——甲酚——苯酚磺酸电解液	122
三、硫酸——硫酸亚锡——硫酸钠电解液	122
四、碱性电解液	123
第六节 高纯锡的生产	123
一、电解——真空挥发法	123
二、电解法	124
第七章 硫化挥发法处理富渣和富锡中矿	126
第一节 概述	126
一、富渣冶炼方法的演变	126

二、富锡中矿的产出和烟化炉处理的意义	128
第二节 硫化挥发法回收锡的原理及影响因素	128
一、锡及伴生金属在硫化挥发过程中的行为	128
二、影响锡挥发的因素	131
第三节 硫化挥发实践	134
一、烟化炉生产实践	134
二、在其他设备中的硫化挥发实践	144
第四节 贫锡中矿氯化挥发法简介	147
第八章 冶炼副产品的处理	150
第一节 硬头的处理	150
一、硬头的生成和成分	150
二、硬头的处理方法	151
第二节 熔析渣、炭渣、铝渣的处理	154
一、熔析渣、炭渣和铝渣的成份	154
二、处理方法	155
第三节 硫渣的处理	158
一、硫渣的成分	158
二、硫渣的处理方法	158
第九章 炼锡厂的三废治理及白砷的回收	166
第一节 三废治理的意义	166
第二节 炼锡厂烟气和烟尘的特点及收尘系统的一般流程	167
第三节 电收尘器	168
一、原理	168
二、构造及分类	170
三、影响收尘效率的因素	171
第四节 旋风收尘器	172
第五节 布袋收尘器	175
第六节 沉降收尘设备	178
一、沉降设备的收尘原理	178
二、影响烟尘沉降效率的因素	178
三、沉降设备的种类	178
第七节 高砷污水的处理	179
第八节 废渣的利用	183
第九节 白砷的回收	183
一、概述	183
二、高砷烟尘的成分、生产白砷的原理、流程	184
三、主要技术经济指标	186
四、操作	186

第一章 锡的资源、性质和用途

第一节 锡的矿物、矿床、矿石及开采品位

一、锡的矿物

自然界已发现的含锡矿物有18种以上(见表 1—1), 包括氧化物(锡石)、硫化物、硫锡酸盐(黄锡矿, 又叫黝锡矿)、硅酸盐(硅锡矿)等。但有工业意义的主要是锡石, 其次是黝锡矿, 而其他的矿物则在工业上无价值。据估计, 地壳中的锡约 75 % 以锡石存在。

纯锡石含 78.6 % 的锡和 21.4 % 的氧, 但天然锡石通常含有铁、锰、铟、钽、铌、钨、镓、锗、钒、铍和铈等杂质, 其中以含铁最多, 所以天然锡石含锡量仅为 70~77 %。纯锡石是无色透明的, 天然锡石因含有杂质而颜色不同, 常见的为褐色和棕色。

锡石的莫氏硬度为6—7, 比重较大(6.8—7.6)而其它杂质的比重则较小, 石英的比重为 2.65, 赤铁矿的比重为 4.5—5.2, 磁铁矿的比重为 4.9—5.2 这对重力选矿富集锡石是很有利的, 这也是砂锡矿床形成的主要原因。

表 1—1 锡的一些常见矿物

矿物名称	组 份	赋 存 情 况
自然锡	Sn	很 稀 少
锡 石	SnO ₂	主要工业矿物
硫 锡 矿	SnS	稀 少
钽 锡 矿	SnTa ₂ O ₇	不 常 见
单斜硫锡矿	Sn ₂ S	稀 少
黄 锡 矿	Cu ₂ FeSnS ₄	常 见
叶硫锡铅矿	PbSnS ₂	稀 少
铅 锡 矿	PbSnO ₃ ·nH ₂ O	不 很 常 见
辉锑锡铅矿	Pb ₅ Sn ₃ Sb ₂ S ₁₄	稀 少
圆柱锡矿	Pb ₃ Sn ₄ Sb ₂ S ₁₄	稀 少
硅 钙 锡 矿	CaSn(SiO ₃) ₂ ·2H ₂ O	很 稀 少
硼 钙 锡 矿	CaSn(BO ₃) ₂	很 稀 少
马来亚硅锡矿	CaSnSiO ₅	稀 少
硫 锡 银 矿	Ag ₈ SnS ₆	稀 少
锡 铝 矿	锡的复杂硅酸盐	稀 少
水 硅 锡 矿	锡的复杂硅酸盐	稀 少
黑硼锡铁矿	锡的硼酸盐	稀 少
硼 铁 矿	锡的硼酸盐	稀 少

表 1—2 1971—1978年①开采矿石的平均品位

(根据 ITC 数据, 1979)

	1971	1972	1973	1974	1975	1976	1977	1978
坑下采矿 (%锡)								
澳大利亚	0.79	0.97	1.18	1.09	0.99	1.04	1.01	1.02
玻利维亚	0.79	0.80	0.67	0.83	0.81	0.76	0.74	0.69
英国	—	—	—	0.88	0.88	1.00	0.82	1.06
马来西亚	0.87	0.94	0.90	—	—	0.70	0.70	0.55
岸上挖掘船 (公斤/米 ³)								
澳大利亚	—	—	—	—	—	—	0.22	0.31
玻利维亚	—	—	—	—	1.01	0.55	0.48	0.40
印度尼西亚②	—	—	—	—	—	—	0.14	0.16
马来西亚③	0.19	0.18	0.17	—	—	—	0.16	0.15
泰国②	—	0.14	0.13	0.11	0.13	0.15	0.17	0.13
近海挖掘船 (公斤/米 ³)								
印度尼西亚②	—	—	—	—	—	—	0.38	0.48
泰国②	—	0.47	0.46	0.34	0.39	0.27	0.33	0.30
砂砾泵 (公斤/米 ³)								
印度尼西亚②	—	—	—	—	—	—	0.30	0.27
马来西亚③	0.30	0.32	0.30	—	—	—	0.18	0.18
泰国②	—	0.42	0.32	0.31	0.36	0.32	0.29	0.34
扎伊尔	—	—	—	—	—	0.65	0.45	0.40
露天开采 (公斤/米 ³)								
印度尼西亚②	—	—	—	—	—	—	0.05	0.04
马来西亚③	1.39	1.00	0.83	—	—	—	0.49	0.88
扎伊尔	—	—	—	—	—	—	—	—
机械开采	—	—	—	—	—	1.29	0.67	0.90
非机械开采	—	—	—	—	—	0.87	0.44	0.71

注 ① 有些国家的年平均数据只是 6 个月的平均数据;

② 采出的全部物料(包括矿石和废石或表土)的平均品位;

③ 采出矿石的平均品位。

黝锡矿(分子为 Cu_2S 、 FeS 、 SnS_2 或 $\text{Ca}_2\text{FeSnS}_4$)，理论成分是 29.6% Cu，13% Fe 27.6% Sn、29.8% S。在锡石——硫化物矿床中经常遇到。

二、锡的矿床

锡在地壳中的含量为 0.0006%，根据矿层的原因或开采条件，锡矿床可以分为两大类：(1) 原生矿床(俗称山锡或脉锡矿床)，(2) 冲积矿床(俗称砂锡矿床；若根据锡的矿物成份可分为：(1) 硫化矿床(锡石和重金属硫化物，黄铁矿等相结合)，(2) 氧化矿床(锡石分散在氧化物脉石中)。

原生矿床是天然存在的由石英，伟晶花岗岩及其他岩石构成的矿脉。矿脉的宽度不一，由几厘米到一米以上，从岩石中开采出来后，经选矿处理便得锡精矿。原生矿床的矿物组成一般比较复杂，除含锡石外，还含有各种伴生矿物，如黄铁矿，黄铜矿，闪锌矿，方铅矿等。

冲积矿床是由含有锡石的原生矿床在外部自然因素的影响下而形成的，因为锡石的比重，硬度和化学稳定性都较大，所以当原生矿受到崩溃，风化和冲洗等外作用力用时，脉石变成了细砂，而锡石不会崩溃而残存积聚在原生矿床风化后生成的疏松的沉积层中，如此经过了一次天然的选矿而形成冲积矿床。所以冲积矿床一般出现在脉锡矿床附近。它的矿物组成较为简单，一般只含有比重与锡石接近的伴生矿物，如磁铁矿，方铅矿等。

所以开采冲积矿床比开采原生矿床有利，世界锡产量的 70% 是以冲积矿床开采出来的。印尼，马来西亚，尼日利亚和泰国等国则 95% 的锡来自冲积矿床；但玻利维亚则约 95% 的锡来自脉锡矿。

我国的锡矿资源很丰富，在已经探明的储量中，70% 是砂锡矿，其余为脉锡矿。

三、锡的矿石及开采品位

锡矿床是否有开采价值，除与矿石的含锡品位、锡石的嵌布粒度，其他伴生金属和脉石的含量等因素有关外，还和矿床所在地区的采选冶技术水平和国民经济对锡的要求有关。

锡矿石一般含锡很低，据报导，国外开采砂锡矿的最低品位为 0.01~0.02%，而开采脉锡矿的最低品位为 0.1—0.2%。若含有多种有价金属，则开采品位可以更低些。

各个国家由于自然资源条件不同以及技术水平的差异，开采品位也各有差异。开采品位一般以百分含量来表示，也有的国家是用公斤锡/米³矿石来表示。

国外一些国家 1971~1978 年开采矿石的平均品位见表 1—2

第二节 锡及化合物的性质

一、锡的性质

1. 物理性质 锡属周期表中第四族元素，天然锡有 10 种同位素。

纯锡是银白而略带兰色的金属，表面光泽与杂质含量和浇铸温度有关。铸造温度愈低，则锡的表面颜色愈暗，铸造温度高于 500℃ 时，锡的表面生成氯化物膜呈现珍珠光泽。锡中所含的少量杂质，如铅，砷，锑等能使锡的表面结晶形状发生改变，并使表面颜色发暗。因此有生产经验的工人师傅可利用此性质来判断锡的纯度。

当锡条或锡块被屈折时，会发出轻微的响声。叫做“锡鸣”，这是由于锡的晶格体发生摩擦并被破坏的缘故，锡还会发生一种有趣的现象。叫做“锡疫”，当温度低于 18℃ 时，锡就

会自动变成细小的灰色粉末。这是因为锡是多晶形的，有 α 、 β 和 γ 三种变体，当温度低于 18°C 时，锡就由 β 变体(白锡)再结晶成为 α 变体(灰锡)锡的体积增大而使锡粉碎。最大的转变速度为零下 30°C ，所以锡锭在仓库中保管期一个月以内时，保温应高于 12°C ，若保管期在一个月以上，则保温应高于 20°C ，若发现锡锭有腐蚀迹象时，应将好的锡锭与腐蚀的锡锭分开堆放，以免“锡疫”的发生和蔓延，另外在寒冷的冬季，最好不要运输锡。锡若已转变成灰锡而变成粉末，重熔便可复原，加入松香和氯化铵可减少重熔时的氧化损失。

锡的展性良好，容易辗压成 0.04 毫米厚的锡箔，仅次于金、银、铜，但白锡的延性则很差，不能拉成丝。

固态锡的比重在 20°C 时为 7.3 ，液态锡的比重随温度的升高而降低，其关系见表1—12。

表 1—12 锡的比重与温度的关系

温度 $^{\circ}\text{C}$	250	300	500	700	900	1000	1200
比重	6.982	6.943	6.814	6.695	6.578	6.518	6.399

熔融状态下的锡粘度很小流动性很好，给冶炼回收带来困难。所以，应采取措施，防止或减少冶炼时漏锡，以提高直收率和回收率。

锡的熔点为 231.96°C ，由于锡的熔点低，所以易于在精炼锅中进行火法精炼，沸点为 2270°C ，真空精炼法就是利用锡的沸点高的性质来除去其中所含铅等易挥发杂质的。

据测定，锡的蒸气压与温度的关系如表1—13

表 1—13 锡的蒸气压与温度的关系

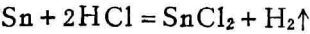
温度 $^{\circ}\text{C}$	730	880	940	1312	1407	1704	1830
蒸气压 mm汞柱	1.42×10^{-8}	1.73×10^{-4}	3.10×10^{-4}	2.6	5.3	40.6	81.7

2. 化学性质 锡在元素周期表中属第五周期第四主族，与它同族的元素是炭(C)，硅(Si)，锗(Ge)，铅(Pb)，它们具有一些共同的性质，如最外层电子易于失去2个而与其他元素形成二价化合物，如 SnO 、 SnCl_2 等。但锡原子核外电子排布，最外层有四个电子，故锡的二价化合物不稳定，倾向于再失去两个电子成为较稳定的结构，生成四价化合物，如 SnO_2 ， SnCl_4 等。因此锡的二价化合物没有四价的稳定，有时可作为还原使用。

锡的原子序数是50，原子量为118.69。常温下金属锡在空气中稳定，几乎不受空气的影响这是因为锡的表面生成了致密的氧化物薄膜阻止继续氧化的缘故，因此锡常被用来制造锡箔和用来镀锡。但在高温下，特别是当锡本身为蒸气时，锡的氧化速度很大，与氧生成 SnO 和 SnO_2 。

和多数其他金属比较，锡具有较大的抗腐蚀能力，而且即使锡被腐蚀后所生成的含化合物无毒，所以镀锡铁片用于食品工业，作为包装材料。

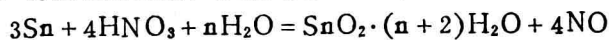
锡不易与稀盐酸作用，但易溶于浓盐酸生成氯化亚锡并放出氢气，溶解按下式进行：



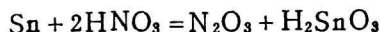
稀硫酸对锡几乎无作用，但热浓硫酸能使锡氧化为硫酸锡。



在极稀的硝酸中，锡缓慢的溶解而生成硝酸亚锡，浓硝酸则使锡激烈氧化生成偏锡酸。



或



锡在碱液中慢慢地溶解而生成亚锡酸钠 NaHSnO_2 当有氧化剂存在则生成锡酸钠 Na_2SnO_3 。二者均能顺利地溶解于水。这是碱法以马口铁度料中回收锡的依据。

当锡中含有更负电性的金属(如铝及锌)时，能大大的降低锡的抗蚀性。

二、锡的主要化合物及性质

1. 锡的氧化物及性质

锡的氧化物最主要的有两种，氧化亚锡(SnO)和氧化锡(SnO_2 ，又各二氧化锡)。

氧化亚锡 氧化亚锡的比重为 6.446，分子量 134.69 含锡 88.12%；熔点 1040℃，沸点 1425℃。

氧化亚锡是锡精矿还原熔炼的过渡性产物，在高温下，它的蒸气压相当高，这是在熔炼过程中造成挥发部分进入烟尘，部分损失掉，降低冶炼回收的一个原因。熔炼中必须引起注意。

自然界中尚未发现游离的氧化亚锡，目前只能用人工方法制得。主要的制取方法有两种：

第一：用碳酸钠或碳酸钾与氯化亚锡溶液作用，然后用沸水洗涤所得到的黑色沉淀，再用真空干燥，便得到兰黑色的氧化亚锡粉末。

第二：将氨水与氯化亚锡作用，并将母液和沉淀煮沸，所生成的黑色氧化亚锡经脱水干燥后便可得到氧化亚锡。

氧化亚锡在较低温度下是不稳定的，在空气中 235℃ 便开始离解，而在中性气氛中则于 385℃ 才开始离解：



另有人认为，从 540℃ 开始，按下式进行离解，但离解不完全，



氧化亚锡呈碱性，在高温下能与酸性氧化物结合形成盐类化合物，如与二氧化硅(SiO_2)结合成硅酸盐。这种硅酸盐比 SnO 难于还原，因此配料时应注意，炉渣的硅酸度不宜过高，以避免或减少 SnO 损失在渣中。

二氧化锡 分子量 150.7 含锡 78.7%，是锡在自然界存在的主要形态，自然产出的称锡石，是锡的主要矿物，天然的锡石根据含杂质不同而有黑色、褐色等。二氧化锡的密度为 7.0096 克/厘米³，熔点较高，各文献记载不一致，现在认为约在 2000℃，在熔炼温度下，其蒸气压力非常小(如图 1—1 所示)，这说明在熔炼过程中，以 SnO_2 的形式造成的挥发损失的可能性很小。

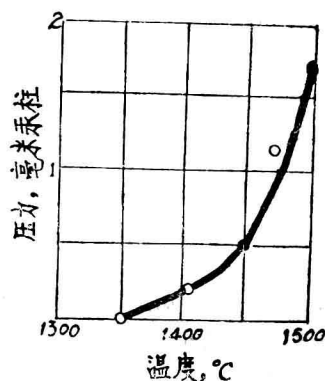


图 1—1 SnO_2 的蒸气压力和温度的关系

人工制造二氧化锡的方法是在高温下直接氧化金属锡，另一种是用硝酸和金属锡作用，

将生成的偏锡酸煅烧便可得到。人工制得的二氧化锡为白色。

在高温下，二氧化锡是稳定的化合物，分解压力很小，其计算值见表 1—14。这说明不可能用热分解的办法来获得锡。但它易被 $\text{CO}\cdot\text{H}_2$ 等还原性气所还原，这就是用还原熔炼来获得锡的理论基础。

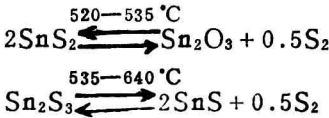
表 1—14 二氧化锡的分解压力与温度的关系

温度, °C	600	800	1000
$\lg P_{\text{O}_2}$, 大气压	-23.83	-17.62	-12.81

二氧化锡是较惰性的，不溶于酸或碱的溶液中，但锡精矿中的一些杂质却能溶于盐酸中这个性质就可用于炼前处理来除去那些溶于盐酸的杂质。提高锡精矿的品位。

2. 锡的硫化物及性质

在自然界中有少数锡的硫化物存在，锡有三种硫化物： SnS 、 SnS_2 、和 Sn_2S_3 。谢夫留可夫等人研究指出，这三种硫化物间的转变温度为：



这些研究数据说明， SnS_2 只有在 520°C 以下才是稳定的，超过此温度便分解为 Sn_2O_3 和 S_2 ；另外，当 Sn_2S_3 加热到 640°C 时也发生分解，分解产物是 SnS （硫化亚锡）和硫蒸气，这表明在 640°C 以上，只有 SnS 是稳定的硫化物。硫化亚锡是锡的三种硫化物中最重要的硫化物。

现将三种硫化物的性质介绍于后：

硫化亚锡(SnS) 分子量 150.75，比重 5.27。熔点 880°C ，沸点 1230°C 。经测定，它们的蒸气压力与温度的关系如表 1—15

表 1—15 SnS 的蒸气压与温度的关系

温度 °C	1000	1100	1230
蒸气压力 毫米汞柱	58	229	760

在温度低于 727°C 时，硫化亚锡的蒸气压和温度的关系可用下式计算：

$$\lg P = -\frac{10460}{T} + 9.97$$

从表 1—5 可知， SnS 极易挥发，在 1230°C 便可达到一个大气压，这个性质很重要，烟化炉硫化挥发法从低品位含锡物料中回收锡就是利用这个性质，相反，这个性质给锡精矿的熔炼带来不利，所以，要求还原剂煤和燃料煤含硫尽可能低，以免造成 SnS 挥发损失。

人工制取硫化亚锡可用以下方法：一种是用金属锡和硫在 $750-800^\circ\text{C}$ 无氧化气氛中加热可得到铅灰色细片状晶体的硫化亚锡，另一种在 SnCl_2 （二氯化锡）的水溶液中通入 H_2S （硫化

氢), 得到的硫化亚锡为黑色粉末。

硫化亚锡在高温下是稳定的化合物, 不易分解, 据测定, 其分解压力如表 1—16

表 1—16 硫化亚锡的分解压力与温度关系

温度, °C	783	882	980	1096	1196
lgP	-10.914	-9.368	-7.692	-5.944	-4.534

但硫化亚锡在空气中受热便氧化为氧化锡 $\text{SnS} + 2\text{O}_2 = \text{SnO}_2 + \text{SO}_2$ 这就是为什么锡在烟化炉产出的烟化尘中以氧化锡(SnO_2)形态存在的道理。

二硫化锡(SnS_2 又名硫化锡), 分子量为 182.81 比重 4.51, 无定形的二硫化锡是黄色粉末, 结晶形的是金黄色的柔软薄片。

SnS_2 仅在 520 °C 以下稳定, 高于此温度便分解为 Sn_2S_3 和硫蒸气, 硫蒸气的压力与温度的关系见表 1—17

表 1—17 硫蒸气的压力与温度的关系

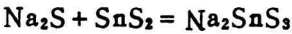
温度, °C	350	400	450	500
lgPs ₂	-14.024	-11.9914	-9.7424	-8.1824

SnS_2 不挥发, 焙烧可得到氧化锡

三硫化二锡(Sn_2S_3)分子量 333.56, 比重 4.6—4.9, 无挥发性, 也只有在低温下稳定, 高于640 °C 就分解为 SnS 和硫蒸气。

在中性气流中加热硫化锡可化分三硫化二锡, 但其中混杂有少量硫化锡和硫化亚锡。

所有锡的硫化物实际上都不溶于水, 但硫化亚锡和二硫化锡易溶于碱性硫化物(特别是 Na_2S)中, 生成硫代锡酸盐以 SnS_2 为例:



由于偏硫代锡酸盐 Na_2SnS_3 和正硫代锡酸盐 Na_4SnS_4 能很好溶于水中, 又能从溶液中结晶出来, 并可电解这些溶液在阴极上得到锡, 所以这些硫代锡酸盐类在研究新的电解精炼方法上是有价值的。

3. 锡的氯化物及性质

锡有两种氯化物, 二氯化锡(SnCl_2) 又名氯化亚锡和四氯化锡 (SnCl_4) 又名氯化锡, 它们通常以 $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 的形态从其水溶液中析出。

二氯化锡(SnCl_2)分子量 189.60, 白色针状晶体的二氯化锡含二个结晶水, 在空气中会逐渐氯化或风化而失去水分, 加热到 100 °C 以上可获得白色半透明的无水二氯化锡。

用热盐酸溶解锡可获得二氯化锡。它的主要物理性质见表 1—18。

表 1—18 SnCl_2 的主要物理性质

比重	熔点, °C	沸点, °C	生成热千卡/克分子
3.95(晶体) 3.394(熔融)	247	652	83.6±2.0

SnCl_2 的蒸气压力和温度的关系可用下式表示： $\lg P_{\text{毫米}} = \frac{-6350}{T} - 5.03 T \lg T +$

24.68,

在熔点 to 沸点的温度范围内，蒸气压力与温度的关系如表 1—19 所示。

表 1—19 SnCl_2 的蒸气压力与温度的关系

温度, °C	247	302	382	652
蒸气压力, 大气压	0.0001	0.001	0.01	1

从表 1—19 可知, SnCl_2 沸点很低, 极易挥发, 这个性质很重要, 氯化挥发法从品位较低的贫锡中矿里提取锡就是利用这个性质。

二氯化锡溶于水, 其溶解度见表 1—20

表 1—20 $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 在水中的溶解度

温度, °C	溶液比重, 克/毫升	溶 解 度	
		克/升	%
0	1.532	700	45.65
15	1.827	1330	75.00
25	—	—	70.10
37.7~40.5	2.588	2177	84.20

SnCl_2 的水溶液是电解液的一种主要成分。

四氯化锡(SnCl_4)分子量为 260.5, 一些主要物理性质如表 1—21 所示。

表 1—21 四氯化锡的一些主要物理性质

比重	熔点, °C	沸点, °C	生成热, 千卡/克分子
2.23	-33	114.1	126.4±1.0

从表 1—21 可知, SnCl_4 的熔点很低, 常温时为无色液体, 并且沸点也很低, 比 SnCl_2 更易挥发, 在常温下就会蒸发, 这也是氯化冶金得以实现的基础。其蒸气压力与温度的关系见表 1—22

表 1—22 SnCl_4 的蒸气压力与温度的关系

温度, °C	0	20	40	60	80	100	120
蒸气压力 毫米汞柱	553	18.58	50.82	122.2	256.7	496.0	895.4

和 SnCl_2 一样, SnCl_4 易溶解于水, 也易被更负电性的金属如铝、锌、等置换出来。

人工制取 SnCl_4 有两种方法, 一是用通氯气于 SnCl_2 水溶液中; 另一种是用氯气与金属锡直接作用。

第三节 锡的用途和价格

一、锡的用途

锡广泛用于工业和日常生活中, 它的用途有以下几方面:

1. 制造马口铁 由于锡的化学稳定性好, 水和有机酸对它一般不起作用, 具有较强的抗腐性能, 即使被腐蚀, 原所生成的化合物一般无毒。所以, 锡最主要用于制造马口铁, 主要作为食品工业的包装材料。马口铁是具有一定强度、可成形性、抗腐蚀性、可焊接性、无毒性、润滑性和良好外观的镀锡钢板。密封的马口铁食品容器于 1809 年在英国首先取得专利, 第二次世界大战之后的一个时期, 世界马口铁产量的 50% 用于食品罐头工业。目前, 90% 的马口铁用于包装工业, 特别是食品和饮料工业; 马口铁的其他用途是制造厨房器皿、箱子、玩具、工业设备和汽车垫片、油过滤器、空气过滤器以及收音机的完整外壳等。

马口铁的含锡量已从 1950 年的 1.1% 降到 1980 年的 0.55%, 1979 年每吨马口铁平均耗锡 5.4 公斤。

表 1—24 通用焊料的标称成份和典型用途

标 称 成 份 %			典 型 用 途
锡	铅	其 它	
100	—	—	专用无毒罐头焊接
63	37	—	电子元件, 印刷电路板, 板金工程, 照明工程铜、黄铜和锌的焊接
60	40	—	
50	50	—	通用工程和照明工程, 毛细管装置
40	60	—	罐头焊接, 板金工程
30	70	—	铅锡焊料, 电缆焊接, 汽车散热器
20	80	—	汽车散热器
50	余量	2.8Sb	通用工程, 浸入焊接
40	余量	1.7Sb	汽车散热器
30	余量	1.7Sb	
95	—	5.0Sb	用于高温
95.6	—	3.5Ag	
5	余量	1.5Ag	用于低温和高温
62	余量	2.0Ag	含银基片的焊接
50	余量	18.0Cd	低熔点焊料

1979年马口铁的总产量为2063万吨，美国是最大的生产国，其次是欧洲和日本，而发展中国家只占12.2%。由于马口铁的用量与日俱增，所以西方世界消费的原生锡40%用于制造马口铁。

2. 用于制造焊锡(锡铅合金) 由于焊锡具有良好的润湿性能和粘附性能而成为一种广泛使用的焊接剂，用于军工、纺织、电器、机械和食品工业，是锡的另一重要用途，用量约占西方世界原生锡消耗量的24%。工业上常用的焊锡成份和典型用途见表1—24

我国某厂所生产的焊锡成份见表1—25

表1—25 我国某厂所生产的焊料成份

牌 号	主要成份			杂 质 含 量 ≤%						
	Sn	Sb	Pb	Cu	Bi	As	Fe	S	Zn	Al
39 锡铅焊料	59— 61	≤0.80	余量	0.08	0.10	0.05	0.02	0.02	0.002	0.005
45 锡铅焊料	53— 77	—	余量	0.20	0.20	0.10	0.10	—	—	—
50 锡铅焊料	49— 51	≤0.80	余量	0.08	0.10	0.05	0.02	0.02	0.002	0.005
58—2 锡铅焊料	39— 41	1.5— 2.0	余量	0.08	0.10	0.05	0.02	0.02	0.002	0.005
68—2 锡铅焊料	29— 31	1.5— 2.0	余量	0.08	0.10	0.05	0.02	0.02	0.002	0.005

3. 制造合金 由于锡和其他金属所组成的合金具有良好的抗腐蚀、耐磨和其他机械性能，所以这些合金用于机械工业和军事工业。在这些合金中，运用得较多的是锡青铜、巴比合金、锡基轴承合金、铅基轴承合金。

(1) 巴比轴承合金：标准成份为含锡90%，锑7%，铜3%。它是在常温下承受轻的和中等负荷应用得最广泛的一种普通轴承合金，巴比合金有三种型号：高锡合金(基本不含铅)、高铅合金(含锡小于10%)和介于二者之间的合金(含锑10%，含铜3—6%)。巴比合金是低转速的柴油发动机、汽油发动机、燃气轮机和船舶的理想材料。

(2) 锡铝轴承合金：目前最常用的锡铝合金含锡17.5—22.5%，含铜0.7—1.3%，其他为铝，它广泛用于汽车工业作高速、高负荷运输工具的轴承材料，在小汽车和卡车的发动机中最常用的是含锡20%和含铜1%的合金。

(3) 含磷青铜轴承合金：这种合金含锡10%，含磷约0.5%，其余为铜，也可以含些铅，用于轧机等高速、高负荷轴承。

(4) 锡青铜：它是锡和铜的合金，除用作轴承合金外，还可以用于制造大炮和电话线。

(5) 锡器合金(铅锡锑合金和铜锡锡合金)：锡器合金的运用有较长的历史，目前常用的含锑7.5%以上，含铜2.5%以上，它可用于制造酒杯和其他美术工艺品。

(6) 其他合金：在制造飞机和飞机发动机的钛铝合金中加入锡，能使合金的强度增大而不影响合金的延展性和热加工性能。含锡11%，铝2.25%，钼4%和硅0.2%的钛合金已用在协和式飞机上；含锡2.5%和铝5%的钛合金已在制造阿波罗飞船中得到运用。