

现代有色金属冶金科学技术丛书

锡冶金

宋兴诚 编著

Sn



冶金工业出版社
Metallurgical Industry Press

现代有色金属
冶金科学技术

丛书

锡 冶 金

宋兴诚 编著

北 京

冶金工业出版社

2011

内 容 提 要

全书共分8章,介绍了锡冶金工业发展概况、锡矿的基本知识与锡矿资源、锡的用途;分别详述了锡精矿的炼前处理,锡精矿的还原熔炼,锡的精炼,炼锡炉渣及低锡物料的处理,锡冶炼过程中间产物的处理与再生锡回收;以及炼锡厂的节能与环境保护和职业病防治。

本书可作为锡冶金企业技术人员、冶金工程专业的教师、研究生、本科生以及相关专业研究人员的参考书。

图书在版编目(CIP)数据

锡冶金/宋兴诚编著. —北京:冶金工业出版社,
2011.9

(现代有色金属冶金科学技术丛书)

ISBN 978-7-5024-5592-7

I. ①锡… II. ①宋… III. ①锡—有色金属冶金
IV. ①TF814

中国版本图书馆CIP数据核字(2011)第132468号

出 版 人 曹胜利

地 址 北京北河沿大街嵩祝院北巷39号,邮编100009

电 话 (010) 64027926 电子信箱 yjchs@cnmip.com.cn

责任编辑 杨盈园 美术编辑 李 新 版式设计 孙跃红

责任校对 王贺兰 责任印制 牛晓波

ISBN 978-7-5024-5592-7

北京兴华印刷厂印刷;冶金工业出版社发行;各地新华书店经销

2011年9月第1版,2011年9月第1次印刷

787mm×1092mm 1/16;14.5印张;349千字;221页

46.00元

冶金工业出版社发行部 电话:(010)64044283 传真:(010)64027893

冶金书店 地址:北京东四西大街46号(100010) 电话:(010)65289081(兼传真)

(本书如有印装质量问题,本社发行部负责退换)

出版者的话

近年来,通过自主创新和技术引进相结合,我国的有色金属工业一直保持持续、快速、健康的发展势头,现代化程度不断提高,开发了许多具有世界先进水平和自主知识产权的工艺技术与装备,令世界同行瞩目。我国已经成为名副其实的有色金属大国,10种常用有色金属的总产量以及铅、锌、镍、锡、锑、钨的产量均为世界首位。

随着对可持续发展认识程度的进一步加深,社会对有色金属工业的发展提出了减少资源消耗和能耗、环境更加友好的要求;全球经济一体化,也对我国有色金属工业在世界市场中的核心竞争能力提出了更高要求。因此,我国有色金属工业将面临前所未有的挑战和发展机遇。我社根据有色金属行业发展需要和广大读者的需求,组织出版《现代有色金属冶金科学技术丛书》,一方面,是为了总结有色金属冶金领域的国内外最新科研与技术进展,促进科研成果向生产的转化,推动行业科技进步,适应目前有色金属行业发展的需要;另一方面,冶金工业出版社作为专业科技出版社,有责任和义务为有色金属行业的读者提供更加实用、有特色、可广泛选择的现代有色冶金工程专业书籍,并促进学术交流和科技文化的传承发展。

本套丛书由有色金属行业各领域的知名专家学者撰写,主要读者对象是有色金属行业的工程技术、科研教学、生产管理人员。每本书内容上涵盖资源、采矿、选矿、冶炼、产品深加工、资源循环利用与环境保护等方面,重点是冶炼和产品深加工。各方面内容包括基本原理、工艺流程、主要设备、安全操作、环境卫生等。要求理论与实践相结合,科研与生产相结合,能够反映和展示该领域的国内外最新科研和生产成果。

我们将在科学发展观重要思想的指导下,切实履行好出版者的社会责任,努力做好有色金属科技图书的出版工作。热忱欢迎广大读者提出意见和建议,以便我们把丛书组织出版得更好。

前 言

锡是人类最早发现并运用的金属之一，属史前金属。中国是最早生产和使用锡的文明古国之一，也是目前锡产量最大的国家。在长期的生产实践中，中国锡冶金技术取得了长足的进展，特别是在锡的精炼和低锡物料的回收利用上，研究开发出了一批具有世界先进水平的新工艺、新设备。近年来，通过引进、消化和自主创新，在锡的还原熔炼方面也取得了显著进步，实现了锡精矿强化熔炼和富氧还原熔炼，并取得了许多新的突破。目前，中国的锡冶金已经形成了系统、完善、先进的工艺技术和装备，锡冶炼整体技术水平引领和代表了世界先进水平。

本书共分8章，介绍了锡冶金的发展史与锡矿资源、锡及其化合物的性质与用途、锡精矿炼前处理、锡精矿还原熔炼及富氧熔炼、锡的火法精炼和电解精炼、炼锡炉渣及低锡物料的处理、锡冶炼过程中间产物的处理、再生锡回收、锡冶炼厂的节能与环保等内容。

本书力求做到理论与实践相结合，对锡冶金的基本原理进行了系统介绍，同时重点突出了实际操作和应用，并综合介绍了近年来锡冶金的新成就。

本书可供有色冶金工程技术人员、科研教学人员、生产管理人员和有关学校师生参考。

在本书编写过程中，主要参考了彭容秋主编的《锡冶金》（中南大学出版社2005年版）和黄位森主编的《锡》（冶金工业出版社2000年版），并得到了有关工厂和专家的大力支持和帮助，在此一并表示衷心的感谢！

由于作者水平有限，书中的不妥之处，敬请读者不吝赐教、斧正。

作 者
2011年2月

目 录

1 概述	1
1.1 锡冶金工业发展概况	1
1.1.1 国外锡冶金的发展	1
1.1.2 我国锡工业的发展	2
1.2 锡矿的基本知识与锡矿资源	3
1.2.1 锡的地球化学	3
1.2.2 锡的矿物	4
1.2.3 锡矿床及锡矿资源	5
1.2.4 锡的采矿和选矿简述	7
1.3 锡及其主要化合物的物理化学性质	8
1.3.1 金属锡	8
1.3.2 锡的主要化合物及性质	10
1.4 锡合金	15
1.5 锡的用途	16
1.5.1 金属锡的用途	16
1.5.2 锡合金的用途	17
1.5.3 锡化合物的用途	19
2 锡精矿的炼前处理	21
2.1 概述	21
2.2 锡精矿的焙烧	22
2.2.1 锡精矿焙烧的目的	22
2.2.2 焙烧的基本原理	23
2.2.3 锡精矿的焙烧方法	25
2.2.4 流态化焙烧生产工艺	26
2.2.5 回转窑焙烧生产工艺	29
2.2.6 多层焙烧炉的生产工艺	30
2.2.7 锡精矿焙烧的技术经济指标	30
2.3 锡精矿、锡焙砂的浸出	31
2.3.1 浸出的目的及浸出工艺流程	31
2.3.2 浸出时的基本反应及影响浸出率的因素	32

2.3.3 浸出的生产实践·····	33
2.3.4 含黑钨、白钨锡中矿的浸出·····	34
3 锡精矿的还原熔炼·····	36
3.1 概述·····	36
3.2 还原熔炼的基本原理·····	37
3.2.1 碳的燃烧反应·····	37
3.2.2 金属氧化物 (MeO) 的还原·····	37
3.2.3 炼锡炉渣·····	44
3.2.4 渣型选择与配料原则·····	52
3.3 锡精矿的反射炉熔炼·····	55
3.3.1 反射炉熔炼的入炉料·····	56
3.3.2 反射炉的构造·····	57
3.3.3 反射炉熔炼的供热·····	57
3.3.4 反射炉熔炼的生产作业·····	59
3.3.5 反射炉熔炼的产物·····	62
3.3.6 反射炉熔炼的技术经济指标·····	64
3.4 锡精矿的电炉熔炼·····	65
3.4.1 生产工艺流程·····	65
3.4.2 电炉熔炼的产物·····	67
3.4.3 电炉熔炼的基本过程·····	68
3.4.4 炼锡电炉及附属设备·····	70
3.4.5 电炉供电与电能的转换·····	71
3.4.6 电炉熔炼的操作及主要技术经济指标·····	72
3.5 澳斯麦特炉炼锡·····	74
3.5.1 澳斯麦特熔炼的一般生产流程·····	74
3.5.2 澳斯麦特炼锡炉及主要附属工艺设备·····	77
3.5.3 澳斯麦特炉的操作及主要技术指标·····	83
3.5.4 澳斯麦特炉的富氧还原熔炼·····	87
3.6 锡的其他熔炼方法·····	88
3.6.1 概述·····	88
3.6.2 卡尔多炉熔炼技术·····	88
4 锡的精炼·····	92
4.1 锡的火法精炼·····	92
4.1.1 概述·····	92
4.1.2 熔析与凝析法除铁、砷·····	93
4.1.3 离心机除铁、砷·····	99
4.1.4 加硫除铜·····	100

4.1.5	连续结晶机除铅、铋	101
4.1.6	加铝除砷、锑	107
4.1.7	锡的真空精炼	110
4.1.8	其他火法精炼技术简介	118
4.2	锡的电解精炼	120
4.2.1	概述	120
4.2.2	粗锡电解精炼	121
4.2.3	焊锡电解精炼	127
4.3	高纯锡的生产	130
4.3.1	概述	130
4.3.2	电解法生产高纯锡	131
4.3.3	生产高纯锡的其他方法	132
5	炼锡炉渣及低锡物料的处理	134
5.1	概述	134
5.2	锡炉渣及锡中矿的硫化挥发	135
5.2.1	硫化挥发的基本原理	135
5.2.2	烟化炉处理锡炉渣及低锡物料的生产实践	145
5.2.3	其他硫化挥发方法简介	156
5.3	锡中矿回转窑氯化挥发简介	158
5.3.1	锡中矿氯化挥发的原料特点	158
5.3.2	氯化挥发工艺的实质及其发展过程	159
6	锡冶炼过程中间产物的处理	161
6.1	概述	161
6.2	熔炼炉渣、硬头、烟尘的处理及有价金属回收	162
6.2.1	熔炼炉渣的处理	162
6.2.2	硬头的处理	166
6.2.3	烟尘的处理	169
6.3	火法精炼渣的处理及金属回收	173
6.3.1	熔析渣、离心析渣和炭渣的处理	173
6.3.2	硫渣的处理	177
6.3.3	铅渣的处理	181
6.4	电解精炼过程中有价金属的回收	183
6.4.1	电解阳极泥的处理	183
6.4.2	电解液中铜的回收	191
7	再生锡回收	196
7.1	概述	196

7.2 马口铁废料中回收锡	197
7.2.1 碱性电解液电解法	197
7.2.2 碱性溶液浸出法	198
7.2.3 氯化法	199
7.3 锡合金废料中回收锡	200
7.3.1 从锡铅合金中回收锡	200
7.3.2 从再生铜原料中回收锡	201
7.4 其他二次锡物料中回收锡	202
8 炼锡厂的节能与环境保护	203
8.1 节能措施	203
8.1.1 余热发电	203
8.1.2 节能措施	204
8.2 环境保护	204
8.2.1 保护情况	204
8.2.2 废气的治理	205
8.2.3 废水的治理	213
8.2.4 废渣的处理	216
8.3 职业病防治	217
8.3.1 防治情况	217
8.3.2 一氧化碳	218
8.3.3 砷及其化合物	218
8.3.4 铅及其化合物	219
8.3.5 锡矽肺	220
参考文献	221

1 概 述

1.1 锡冶金工业发展概况

1.1.1 国外锡冶金的发展

锡是人类最早发现并运用的金属之一，属史前金属。大约在公元前 5000 ~ 6000 年的远古时代，人类就会使用锡。锡在古代之所以受到重视，主要是因为它能使铜硬化而成为青铜。据文字记载和考古研究，埃及第三至第四王朝的金字塔中发现的青铜制品是迄今为止发现的最早的青铜器，大约是公元前 4000 年左右制造的。另外，在美索不达米亚的幼发拉底河附近的一座公元前 3500 ~ 3200 年的王墓中发现了含锡 12% ~ 15% 的两把青铜剑。古代农业、商业、艺术和战争中使用青铜的历史长达 2000 年，青铜中含锡高达 25%。

历史学家利用人类早期的冶金方法来粗略划分整个时代。青铜时代没有明显的起止时间，在西南亚和东南欧于公元前 3000 年以前锡青铜就得到应用；在埃及、中国、西欧和西北欧，青铜时代处在公元前 2500 ~ 1500 年间，日本的青铜时代接近于公元前 800 年，而秘鲁的印加人在公元 1 世纪才过渡到青铜时代。

从古代遗迹中很少发现纯锡器。在埃及第十八王朝（公元前 1580 ~ 1350 年）金字塔中发现的锡手镯和锡瓶被认为是最古的锡制品。

古人利用锡的氧化物容易还原的性质，从锡石中提取锡。最原始的炼锡炉是所谓的地坑炉——在地面上挖坑，里面抹上黏土，装满木柴后点火，烧至通红，陆续加入锡砂矿，然后在其上再加入木柴和锡砂矿进行还原熔炼，即产出金属锡沉积在坑的底部。后来为封闭热源便出现了原始的黏土竖炉，并使用原始的风箱向炉内鼓风。

马口铁罐头盒储存食物技术的发展和 18 世纪工业革命的爆发，刺激了锡的生产。据记载，1880 年世界锡产量为 3.8 万吨；1894 年世界锡产量比 1880 年增加了 1 倍以上；1925 ~ 1929 年，世界锡的平均年产量为 16.3 万吨。

传统的炼锡设备有鼓风炉、反射炉和电炉，它们都是从原始的竖炉发展而成的。反射炉炼锡是 18 世纪初在英国康沃尔开始采用的，康沃尔产出的锡曾经一度满足全欧洲的需求。电炉炼锡则是 1934 年由扎伊尔马诺诺炼锡厂首先采用。当今锡的还原熔炼正发生着由反射炉熔炼为主逐步向强化熔炼技术——澳斯麦特炉熔炼转化，最明显的倾向就是炼锡厂新建反射炉较少（或基本不建），而生产能力稍小的大多新建电炉，有一定生产规模的冶炼厂则直接采用澳斯麦特炉。只有少数厂家仍采用古老的鼓风炉炼锡。其他炼锡设备有转炉（短窑）、卡尔多炉等。

现今炼锡厂采用的工艺流程可分为两种，即处理高品位精矿的传统的“二段熔炼”流程和处理中等品位精矿的“熔炼和烟化”组合流程。

烟化炉取代了传统的第二段熔炼设备。可以实现较彻底的铁锡分离，提高锡的总回收率，并能处理各种低品位复杂含锡物料，所以获得迅速发展。世界主要的炼锡厂都有烟化炉或正在考虑新建烟化炉。

粗锡火法精炼已有 1000 多年的历史。世界上大多数炼锡厂都采用火法精炼粗锡，所产出的精锡约占精锡总产量的 90%。粗锡火法精炼新技术有真空蒸馏除铅铋和离心过滤除铁砷等。

粗锡电解精炼始于 20 世纪初期，现今世界上电解精炼生产的精锡约占精锡总产量的 10%。

近 30 年来，锡生产的一个重要变化是锡冶炼的地区的转移。以前，主要的锡矿生产国的大部分锡精矿被运往工业发达国家冶炼，主要是欧洲的英国、荷兰和比利时。现在，越来越多的锡精矿就在其产出国冶炼，结果导致大多数欧洲锡冶炼厂关闭或者转向处理回收物料。

1932 年锡生产国成立了国际锡研究协会，以研究和开发锡的应用，其执行机构是国际锡研究所。

1956 年锡生产国和消费国成立了国际锡理事会，其主要目的是通过锡生产国和消费国间的协商以使世界锡生产量和消费量达到长期平衡，减缓由于锡的过剩或短缺所引起的严重困难，同时避免锡价的过分波动。

1983 年 3 月，锡生产国协会（ATPC）宣告成立，其宗旨是：“促进成员国之间的密切合作，通过维护锡工业，稳定锡价，强化研究、发展和销售，进一步扩大锡的用途，捍卫成员国在锡工业中的权益”。成员国有澳大利亚、马来西亚、印度尼西亚、泰国、玻利维亚、尼日利亚、扎伊尔等。

从中古时代到 19 世纪初，世界锡产量增长缓慢，年产量不足万吨，英国锡的生产一直占世界的统治地位。19 世纪晚期，东南亚的锡产量急剧增加，到 20 世纪初锡的年产量超过 10 万吨，东南亚的精矿锡产量占世界的 3/4，英国作为世界最大产锡国的地位已被取代。目前，全世界每年锡的产量和消费量维持在 30 万吨左右。

1.1.2 我国锡工业的发展

我国是四大文明古国之一，具有悠久的炼锡历史。据考古报道，唐山出土的一件铜耳环（属新石器时代晚期的龙山文化时期，距今约 4000 余年）是含有一定数量锡的铜合金，并含少量的铅。山东胶县龙山文化遗址（距今约 3700 年）出土的小铜锥是含少量铅锡的铜锌合金。甘肃马家窑出土了公元前 3000 ~ 2800 年的铜锡合金。河南偃师县二里头成批出土的商朝早期的青铜凿、鱼钩、镞和小刀等，据放射性同位素 C14 测定，其年代为公元前（1245 ± 90）年，树轮校正为公元前 1590 ~ 1300 年。青铜器的化验表明，商代已达到分别炼出铜和锡然后配制合金的高级阶段。河南安阳小屯村殷墟发现了商朝晚期的锡块和外镀厚锡层的虎面铜盔，这足可证明我国至迟在公元前 1200 年左右已掌握炼锡技术。

我国最早的有关锡的文字见于战国时期的《周礼》，其中《考工记》详细记述了 6 种不同用途的青铜器中铜和锡的配比，即所谓“六齐”规则。战国时期的《山海经》中也有关于“赤锡”的记载。明代著作《天工开物》下卷“五金”中也提到锡矿石有“山锡”和“水锡”（实际都是砂锡矿床），开采时用水洗选，除掉泥沙杂质，然后和木炭一起在竖炉中鼓风熔炼。

我国的锡矿主要分布在云南和广西。云南个旧产锡的历史，有文字记载的可追溯到 2000 多年前的汉朝。清光绪 15 ~ 34 年，个旧年平均产锡从 2000 多吨提高到 3000 多吨，成为世界上主要的锡产地之一。从清宣统元年(1909 年)至民国 28 年(1939 年)，个旧年平均产锡 7840t，其中有 5 年产锡超过万吨；这期间共出口锡 23.8 万多吨，占全国出口量的 89.2%，锡产量占全国产量的 90%，个旧因此而闻名于世，被称为“锡都”。

广西锡矿主要集中在丹池地带。丹池矿区锡的开发始于南宋前期，至今也有 850 多年的历史。

除云南和广西外，湖南、江西、广东也是重要的锡矿产地。另外内蒙古、四川和新疆等地也发现了锡矿。目前，我国最大的锡冶炼厂是云南锡业股份有限公司冶炼分公司（原个旧冶炼厂，由云锡公司原第一冶炼厂、第二冶炼厂、第三冶炼厂合并组建）和广西柳州华锡集团来宾冶炼厂，其年产精锡均在 20kt 以上。各地区还有一些锡冶炼生产能力，有年产锡 500t 至 20kt 大小不等的锡冶炼厂。

我国炼锡厂大多采用“锡精矿还原熔炼—粗锡火法精炼—焊锡电解或真空蒸馏—锡炉渣烟化处理”的工艺流程，还原熔炼设备主要有澳斯麦特炉、反射炉和电炉等。如云锡股份有限公司冶炼分公司采用的是澳斯麦特炉、广西来宾冶炼厂采用的是反射炉、湖南及广东地区的一些冶炼厂等则采用电炉。我国锡冶炼的工艺特点是适用于处理中等品位的锡精矿，并采用烟化炉处理富锡炉渣以取代传统的二段熔炼法。由于近年锡精矿品位逐年下降，有害杂质的含量明显升高，各炼锡厂均重视锡精矿的炼前处理，以提高入炉精矿的品位和质量。

我国锡冶炼技术在很多方面居于世界先进水平。1963 年，我国第一座烟化炉投产，处理贫锡炉渣（约 5% Sn）。1965 年，我国用烟化炉硫化挥发法直接处理富锡炉渣获得成功，完全取代了传统的加石灰再熔炼法，并被世界各国炼锡厂广泛采用。1973 年，云南锡业公司用烟化炉处理锡中矿（约 3.5% Sn）获得成功，2007 年，云南锡业股份有限公司烟化炉富氧熔炼技术开发取得成功并得到推广应用，使生产效率大幅度提高，能耗大幅度下降。“云锡氯化法”（高温氯化焙烧工艺）是我国特有的用于处理一般锡冶炼系统难以处理的低品位（约 1.5% Sn）和高杂质（尤其是高砷高铁）含锡物料的方法，并于 1985 年通过国家级鉴定，而在其他国家，该工艺尚停留在试验阶段。云南锡业股份有限公司从澳大利亚引进的澳斯麦特熔炼技术于 2002 年 4 月建成投产，使澳斯麦特炉成功取代了反射炉而成为云锡最主要的锡还原熔炼设备，2007 年云锡又开发成功顶吹炉富氧还原熔炼技术，使生产效率进一步提高。在火法精炼中，我国采用自制单柱悬臂式离心过滤机处理乙锡，产出甲锡和离心析渣。以电热连续结晶机脱除粗锡中的铅和铋，继之用真空蒸馏炉处理结晶机的副产品粗焊锡，成为我国锡火法精炼的特色之一。由昆明工学院和云南锡业公司联合研制的电热连续结晶机，是我国对世界锡冶金事业的杰出贡献，已出口到巴西、英国、泰国、马来西亚、玻利维亚和荷兰等国，成为锡火法精炼系统的标准设备，被誉为 20 世纪锡冶金工业最重大的发明之一。

1.2 锡矿的基本知识与锡矿资源

1.2.1 锡的地球化学

地壳中锡的丰度约为 2×10^{-6} ，属于含量较低的元素，与其他金属相比，约为铜的 1/

27, 铅的 1/6, 锌的 1/35, 常将锡称为稀有金属。

锡的原子半径为 0.158nm, 在自然界中常见价态为 +2 和 +4, 其离子半径分别为 0.093nm 和 0.069nm。由于离子半径、电负性相似, 离子 Sn^{2+} 与 Ca^{2+} 、 In^{2+} 、 Fe^{2+} 等呈类质同象置换; 离子 Sn^{4+} 可与 Fe^{3+} 、 Sc^{3+} 、 In^{3+} 、 Nb^{5+} 、 Ta^{5+} 、 Ti^{4+} 等呈类质同象置换。锡常赋存于钛酸盐和钽酸盐的类质同象混合物中, 或铌、钽以类质同象形式存于锡石中。

根据戈尔德斯密特的元素地球化学分类, 锡划归亲铁元素。锡在岩石圈上部具有亲氧和亲硫的两重性。在自然界中最常见的锡矿石是锡石。锡石在表生条件下化学性质极其稳定, 当原生矿床的锡石经风化剥蚀和地表水搬运沉积后, 形成砂锡矿床, 部分微粒的锡石也可被氧化铁、黏土类矿物或锰结核所吸附而分布于硫化物矿床的氧化带及砂矿中。锡的硫化物、硫酸盐和硅酸盐矿物, 在氧化带可形成木锡和水锡石。

锡矿床与酸性岩浆岩的关系密切, 具有明显的专属性。与锡矿物生成有关的含锡花岗岩岩石成分常具有高硅、高铝、富钾钠、贫钙镁、富氟的特点。

锡矿床在地壳的分布很不均匀, 具有区域集中分布的特点。锡矿床常产于一定的成矿带或层位, 矿床的形成和分布与地质构造关系密切。

1.2.2 锡的矿物

目前, 世界上已知的锡矿物有 50 多种, 可分为自然元素、金属互化物、硫化物、氧化物(锡石)、氢氧化物、硅酸盐(硅锡矿)、硫锡酸盐(黄锡矿, 又称黝锡矿)、硼酸盐等几类, 详见表 1-1。在地壳岩石圈中的锡矿物主要是以锡石状态存在, 常见矿物还有黝锡矿、辉锑锡铅矿、硫锡矿、硫锡铅矿、硫锡银矿、圆柱锡矿、硼钙锡矿、马来西亚硅锡石、钽锡矿等 10 余种, 其他的锡矿物很少, 只有地质和矿物学的研究意义。锡的工业矿物很少, 以现有选冶技术条件, 有工业价值的锡矿物仅有锡石和黝锡矿, 且以锡石为主。

表 1-1 一些常见的锡矿物

锡矿物名称	分子式	含锡量/%	赋存情况
自然锡	$\beta\text{-Sn}$		很稀少
锡石	SnO_2	78.8	主要工业矿物
硫锡矿	SnS	78.7	稀少
钽锡矿	SnTa_2O_7	25.13	不常见
斜方硫锡矿	Sn_2S_3	71.2	稀少
黄锡矿	$\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$	27.61	常见
硫锡铅矿	PbSnS_2	30.51	稀少
硫锡铜矿	Cu_3SnS_4	30.05	不常见
辉锑锡铅矿	$\text{Pb}_3\text{Sn}_3\text{Sb}_2\text{S}_{14}$	17.1	稀少
圆柱锡矿	$\text{Pb}_3\text{Sn}_4\text{Sb}_2\text{S}_{14}$	26.5	稀少
硅钙锡矿	$\text{CaSnSi}_3\text{O}_{11}\text{H}_{14}$	27.7	很稀少
硼钙锡矿	$\text{CaSn}(\text{BO}_3)_2$	42.9	很稀少
马来西亚硅锡矿	CaSnSiO_5	44.5	稀少

续表 1-1

锡矿物名称	分子式	含锡量/%	赋存情况
硫锡银矿	Ag_8SnS_6	10.11	稀少
锡铝硅钙矿	$\text{Ca}_2\text{Sn}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]_2(\text{OH})_6$	13.59	稀少
水镁锡矿	$\text{MgSnO}_2(\text{OH})_6$	42.8	不常见
黑钨锡铁矿	$(\text{Fe}^{2+}, \text{Mg})_2(\text{Fe}^{3+}\text{Sn})\text{BO}_5$	10	稀少
硅锡矿	$3\text{SnSiO}_4 \cdot 2\text{SnO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	48.35 ~ 55	很稀少
羟锡石（水锡石）	$\text{Sn}_3\text{O}_2(\text{OH})_2$	62.2	很稀少

纯锡石（ SnO_2 ）含锡 78.8%，但由于天然锡石中常含铁、锰、铟、钽、铌、钨、镓、锗、钒、铍和铈等元素，其中以铁最多，所以，天然锡石的含锡量仅为 70% ~ 77%。纯锡石是无色透明的，天然锡石因含杂质元素的不同而使其颜色不同，一般常见的为褐色和棕色。

锡石的莫氏硬度为 6 ~ 7，性脆。密度 6.8 ~ 7.0 g/cm³。锡石矿床在成因上与酸性岩浆岩，尤其是与花岗岩有密切的关系。在各类型锡矿床均有锡石产出，其中以锡石石英脉和热液锡石硫化物矿床最具有工业价值。原生锡石矿经风化破坏后，常形成砂锡矿。

黝锡矿（黄锡矿）分子式为： $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$ 。其化学组成为：Cu29.58%、Fe12.99%、Sn27.61%、S29.82%。呈钢灰色。黝锡矿的莫氏硬度 3 ~ 4，性脆，密度 4.0 ~ 4.5 g/cm³。其属热液成因，分布较广，在钨锡石英脉或锡石硫化物矿床中常有产出，但分布数量较锡石少得多。在氧化带中的黝锡矿易氧化、分解，而形成白色非晶质锡的氢氧化物—锡酸矿 $\text{SnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 。

1.2.3 锡矿床及锡矿资源

世界锡矿床分布很不均匀，按全球性锡矿相对集中的部位，将其分布划分为 5 个主要的锡成矿带，即东亚滨太平洋锡成矿带（该矿带储量约占世界总储量的 23%）、西美滨太平洋锡成矿带（该矿带储量约占世界总储量的 11%）、东南亚—东澳大利亚锡成矿带（该矿带储量约占世界总储量的 42%）、欧亚大陆锡成矿带（该矿带储量约占世界总储量的 7.5%）及非洲锡成矿带（该矿带储量约占世界总储量的 8%）。

我国锡矿成矿区受滨太平洋、特提斯—喜马拉雅及古亚洲三大巨型深断裂体系控制。锡矿带分布于华南褶皱系、三江褶皱系、大兴安岭褶皱系、北天山脉褶皱系和扬子准地台构筑单元中。根据锡矿所处构造部位和区域分布的关系，大体上可划分为 10 个锡矿带：东南沿海锡矿带、南岭锡钨矿带、个旧—大厂锡矿带、滇西锡矿带、川西锡矿带、川滇锡矿带、桂北锡矿带、赣北锡矿带、内蒙古—大兴安岭锡矿带、北天山锡矿带。

根据成矿的原因或开采条件，锡矿床大致可分为两大类：（1）原生矿床（俗称山锡、脉锡矿床）；（2）冲积矿床（俗称砂锡矿床）。

根据锡的矿物成分可分为两大类：（1）硫化矿床（锡石与重金属硫化物、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，由几厘米至 1m 以上，从岩石中开采出来后，经选矿处理便得到锡精矿。原生矿床的

矿物组成比较复杂,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(砂锡矿床)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,因为锡石的密度、硬度和化学稳定性都较其他伴生矿物大,所以,当它受到崩溃、风化和冲洗等的外力作用时,脉石便变成了细砂,而锡石不会崩溃而残存、聚集在原生矿床风化后生成的疏松的沉积层中,如此经过一次次天然的选矿从而形成砂锡矿床,所以砂锡矿床一般出现在原生矿床附近。它的矿物组成及其生成情况与形成该砂锡矿的原生矿相似,但较原生矿简单,大多只含有密度与锡石密度相近的伴生矿物。由于其易开采、采矿作业成本低,是锡矿的主要工业类型之一。

目前,世界上锡的储量基础约为 1000 万吨,储量为 700 万吨。据统计,世界上有 40 多个国家拥有锡矿资源,除中国外,国外锡储量主要集中分布在马来西亚、泰国、印度尼西亚、巴西、玻利维亚、俄罗斯、澳大利亚、扎伊尔、英国、秘鲁等国,他们的锡储量约占世界总储量的 80%。具体详见表 1-2。

表 1-2 世界锡储量及储量基础

(kt)

国 家	储 量	比例/%	储量基础	比例/%
中 国	1600	21.5	1600	15.8
巴 西	1200	16.1	2500	24.7
马来西亚	1200	16.1	1200	11.8
泰 国	940	12.6	940	9.3
印度尼西亚	750	10.0	820	8.1
扎伊尔	510	6.9	510	4.9
玻利维亚	450	6.0	900	8.9
俄罗斯	300	4.1	300	3.0
澳大利亚	210	2.8	600	5.9
葡萄牙	70	0.9	70	0.7
秘 鲁	20	0.3	40	0.4
美 国	20	0.3	40	0.4
其他国家	180	2.4	620	6.1
合 计	7450	100	10140	100
世界总估计	7000		10000	

我国锡矿资源丰富,现已探明储量居世界前列。同国外产锡国相比,我国锡矿资源有以下特点:(1)锡矿分布高度集中。主要集中分布于云南、广西、江西、广东、湖南五省(区),占全国已利用储量的 98%。其中云南、广西两省(区)即占 80%。(2)锡矿床类型以原生脉锡矿为主。原生矿储量约占 90%,砂锡矿仅占 10%。(3)原生矿以亲硫系列矿床为主。其约占脉锡矿储量的 85%。

锡矿的开采品位不断下降,目前砂锡矿的开采品位为 0.009%~0.03%,最低仅 0.005%;脉锡矿开采品位一般在 0.5% 以上;易处理的伟晶岩锡矿和含锡多金属矿,锡的开采品位可低于 0.3%。由于原矿品位低,必须经过选矿产出含锡为 40%~70%的精

矿，才能送冶炼厂处理。

1.2.4 锡的采矿和选矿简述

1.2.4.1 锡的采矿

锡矿开采历史悠久，可以追溯到青铜器时代。随着科学技术的进步，锡矿开采技术也在不断发展。

锡矿的可采品位，随着矿种的不同，锡价的波动和开采方法的差别，变动范围很大。普遍存在的问题是开采品位不断下降，砂锡矿开采品位已降到 0.009% ~ 0.03%，最低仅为 0.005%；脉锡矿开采品位一般在 0.5% 以上，易处理的伟晶岩锡矿和含锡多金属矿床中，锡的开采品位可低于 0.3%。在锡价下跌的情况下，许多锡矿经营者在千方百计提高出矿品位。

锡矿开采同其他金属矿产既有共同之处，也有其自己的特点：

(1) 以露天开采为主，逐步转向开采地下脉矿。由于砂锡矿赋存于地表，用露天开采比地下开采容易，工艺简单，基建投资少，建设周期短，生产成本低，成为各国着重开采的对象，到目前为止，从砂锡矿中所产出的锡占世界锡总产量的 65% 以上。目前，多数国家开采砂锡矿的兴盛时期已经过去，随着砂锡矿资源逐步消耗，脉锡矿的开采在增加。但是，由于脉锡矿多埋藏于地下，绝大多数为地下开采，需要大量的巷道工程，投资大，建设周期长，生产成本低，要大量增加锡产量比较困难。

(2) 砂锡矿主要采用水力机械化（水枪—砂泵）开采和采锡船开采。开采残（坡）积砂锡矿和海滨砂锡矿的方法有：人工挖采（淘洗）、机械干式开采、水力机械化开采和各种采锡船开采，以后两种方法为多。

(3) 脉锡矿以地下中小型矿山开采为主。国内外的脉锡矿除个别矿山采用露天机械开采外，绝大部分矿山均用地下开采。

1.2.4.2 锡的选矿

选矿是采矿和冶炼之间的中间过程。选矿方法的选择，选矿过程的繁简主要是由矿石性质来决定的。当然，还要考虑资源和生产条件、采矿和冶炼方法及相应的要求等。锡矿石的选矿分为选前准备作业、分选出精矿和尾矿、选矿产品处理 3 个主要作业过程。

锡矿石的主要特性和选矿特点如下：

(1) 有价锡矿物的单一性。已发现的锡矿物有 50 多种，但只有锡石和黝锡矿（又称为黄锡矿）才具有工业应用价值。黝锡矿提供的锡少于世界锡金属产量的 1%，锡矿石中有价锡矿主要是锡石。由于锡石密度为 $6.8 \sim 7\text{g}/\text{m}^3$ ，比矿石中脉石密度大得多，在过去，重力选矿是锡矿选矿的唯一方法。锡石浮选应用于生产后，目前世界上 90% 以上的锡精矿仍然来源于重选，重选仍然是锡石选矿的主要方法。

(2) 锡石化学性质的稳定性和物理性质的易碎性。锡石不溶于一般的酸和碱，在自然风化过程中有相当高的稳定性。伟晶岩和石英脉等原生锡矿床形成的砂锡矿，遭风化和搬运越烈，锡石单体分离度越好，越集中在可选粒级范围内，可选性越好。锡石—硫化物矿床氧化越深，原矿含泥越多，伴生的硫化矿被氧化后，与锡石分离困难或难以综合回收。锡石性脆而易碎，在磨矿时容易过粉碎，所以阶段磨矿，阶段选别形成锡矿石选矿的一大特点。

(3) 锡矿石中伴生有价矿物的多样性。在各类锡矿石中常分别伴生有铁、锰等黑色金属矿物，铜、铅、锌、钨、铋、锑等有色金属矿物，钛、锆、钽、铌、钼、铈、镧等稀有、稀土金属矿物和稀散金属，还有硫、砷、萤石等非金属矿物。伴生有用矿物多，且密度又彼此相近，有的共生致密，决定了锡矿石选矿必须采用重、浮、磁、电等多种选矿方法以至化学方法，才能使这些伴生矿物与锡石分离和综合回收。这是锡矿石选矿的另一大特点。

(4) 锡矿石品位低。与铜、铅、锌等有价金属矿相比，锡矿石品位低。易选的砂锡矿品位 0.01% ~ 0.1%。脉锡矿除少数富矿区外，平均低于 1%。而锡精矿品位最低要求 40% 以上，即富集比高达百倍至数千倍。这就要求易选矿石尽量采用高处理能力、低消耗的设备及方法；对难选矿石，为了缓解回收率与富集比之间的矛盾，则在产出高品位精矿的同时，另行产出低品位精矿或中矿，用不同的冶金方法处理。这也是锡矿石选矿的又一特点。

我国的锡资源丰富，储量居世界前列，然而大多为锡石多金属共生矿床及次生的氧化脉锡矿和残破集砂锡矿。与世界锡资源相比，我国锡矿石总体上具有“贫、细、杂”三大特点，即同类矿石锡平均品位低、锡石粒度细、伴生矿物多，矿物组分复杂、共生关系密切，致使锡石的选收及有价金属综合回收困难。经过长期科学研究和生产实践，使我国锡选矿形成了独特的选矿工艺，锡矿石重选及锡石浮选都具有世界先进水平。

1.3 锡及其主要化合物的物理化学性质

1.3.1 金属锡

锡的元素符号是 Sn，源出拉丁名字 stannum，其英文为 tin。锡的相对原子质量为 118.69，在元素周期表中其原子序数为 50，属第 IV 主族的元素，位于同族元素锗和铅之间。故锡的许多性质与铅相似，且易与铅形成合金。

1.3.1.1 金属锡的物理性质

锡是银白色金属，锡锭表面因氧化而会生成一层珍珠色的氧化物薄膜。其表面光泽与杂质含量和浇铸温度有极大的关系，浇铸温度愈低，则锡的表面颜色愈暗，当铸造温度高于 500℃ 时，锡的表面易氧化生成膜呈现珍珠色光泽。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变化，并使其表面颜色发暗。

锡相对较软，具有良好的展性，仅次于金、银、铜，容易碾压成 0.04mm 厚的锡箔，但延性很差，不能拉成丝。锡条在被弯曲时，由于锡的晶粒间发生摩擦并被破坏从而发出断裂般响声，称为“锡鸣”。

锡有 3 个同素异形体：灰锡 (α -Sn) 白锡 (β -Sn) 和脆锡 (γ -Sn)，其相互转变温度和特性如下：

	灰锡	$\xrightarrow{13.2^{\circ}\text{C}}$	白锡	$\xrightarrow{161^{\circ}\text{C}}$	脆锡	$\xrightarrow{232^{\circ}\text{C}}$	液体锡
	(α -Sn)		(β -Sn)		(γ -Sn)		
晶体结构	等轴晶系		正方晶系		斜方晶系		
密度/ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	5.35		7.30		6.55		6.99
特征	粉状		块状，有展性		块状，易碎		