

錫 冶 金 学

H. H. 謝夫留可夫編著

昆明工学院有色重金屬冶煉教研組 譯

冶 金 工 业 出 版 社

錫冶金学

H. H. 謝夫留可夫 編著

昆明工学院有色重金屬冶炼教研組 譯

冶金工业出版社出版 (北京市灯市口甲45号)

北京市書刊出版业营业許可証出字第093号

冶金工业出版社印刷厂印 新华書店发行

— * —

1959年9月第一版 1959年9月北京第一次印刷

印数3,012册

开本 $850 \times 1168 \cdot 1/32$ • 240,000字 • 印张 $9 \frac{6}{32}$ • 插頁62 •

— * —

統一書号15062 • 1618 定价1.80元

本書系根据技术科学碩士、副教授 H. H. 謝夫留可夫專家 1957 年 12 月至 1958 年 5 月在昆明工学院冶金系向教师及厂矿技术人員講課的講稿譯出，書內系統地介紹了錫冶金的理論和實踐，包括苏联、中国及其他国家的工厂實踐資料以及最近的科学研究成就。

本書可作高等学校冶金系教学參考書，也可供生产与研究部門工程技術人員使用。

本書由昆明工学院有色重金屬冶煉教研組集体翻譯和互校。譯稿未經專家訂正，書內錯誤应由譯者負責。

目 录

前言	7
緒論	9
1. 錫冶金的历史及其在国民經济中的意义	9
2. 現代錫的消費	12
3. 社会主义国家及人民民主国家錫工业的特点	13
4. 資本主义国家的錫工业	14
第一章 錫的性質	16
1. 物理及机械性質	16
2. 雜質对錫的性質的影响	20
3. 最重要的錫基合金	21
4. 錫的化学簡述	22
5. 錫的抗蝕性	33
第二章 获得原生錫的原料	34
1. 錫的矿物	34
2. 錫的矿石及矿床	35
3. 錫矿石的选矿	41
4. 錫精矿的类型及其化学成分与矿物成分	50
第三章 生产原生錫的工艺流程	54
第四章 錫精矿的精选	58
1. 概述	58
2. 磁选法	59
3. 重选法, 浮选法和台浮法	66
4. 硫化物-白鎢矿-錫石精矿的精选	71
5. 选矿厂操作的技术控制	73

第五章	錫精矿的焙燒	76
1.	概述	76
2.	焙燒的化学机构	77
3.	硫酸盐及砷酸盐的生成	82
4.	錫精矿焙燒爐	86
5.	机械多膛爐中焙燒錫精矿的實踐	87
第六章	自錫精矿中浸出杂质	92
1.	概述	92
2.	浸出过程	95
3.	浸出所用的設備	96
4.	錫精矿浸出的實踐	97
第七章	錫的还原熔煉的理論基础	102
1.	概述	102
2.	用炭还原金屬氧化物的理論基础	103
3.	溶解在爐渣中的金屬氧化物的还原	108
4.	作平衡曲綫的方法	109
5.	氧化錫和其伴生金屬在錫熔煉条件下的还原	111
6.	金屬氧化物还原的动力学和还原熔煉的速度	117
7.	在各种形式的爐子中进行还原熔煉的条件	122
第八章	錫还原熔煉的爐渣	127
1.	概述	127
2.	爐渣的化学成分	129
3.	爐渣的熔度和粘度	139
4.	爐渣的比重	149
5.	爐渣的表面張力	150
6.	爐渣的选擇及計算	150
7.	在各种爐子中爐渣形成的条件	151
第九章	粗錫的熔煉	153
1.	概述	153

2. 反射爐的供熱	153
3. 反射爐的構造及熔煉行程	154
4. 鼓風爐煉制粗錫	160
5. 錫精礦的電爐熔煉	161
第十章 富錫爐渣的處理	167
1. 概述	167
2. 用與還原劑一起再熔煉的方法 從爐渣中回收錫	169
3. 用與金屬鐵一起熔煉的方法從爐渣中置換錫	171
4. 用與還原劑和氧化鈣一起熔煉的方法 處理爐渣	173
5. 用與含鉛物料一起熔煉的方法處理爐渣	174
6. 在反射爐中及鼓風爐中處理爐渣的實踐	177
7. 用與硅或硅鐵一起熔煉的方法處理爐渣	181
8. 熔煉錫渣及精礦的電爐設備	186
9. 在電爐中處理爐渣	187
10. 錫精礦與硅一起在電爐中熔煉	188
第十一章 以錫的揮發性化合物揮發的方法 處理爐渣	191
1. 概述	191
2. 以硫化物的形式從爐渣中揮發錫	191
3. 在反射爐及鼓風爐中錫的揮發性化合物揮發 的實踐	197
4. 液體爐渣中錫的化合物的揮發(煙化法)	202
第十二章 處理爐渣的流程及其選擇	208
1. 概述	208
2. 蘇聯處理富渣的實踐	210
3. 中國工廠中爐渣的處理	211
4. 其他國家工廠中爐渣的處理	214

5. 处理爐渣流程的选择	215
第十三章 从硬头及硅鉄中回收錫	218
1. 概述	218
2. 硬头的处理方法	219
3. 硅鉄的处理方法	221
第十四章 粗錫的精煉	223
1. 概述	223
2. 火法精煉錫所用的設備	224
3. 除鉄及除銅	225
4. 除砷、銻	236
5. 除鉛	240
6. 除鉍	246
7. 錫精煉用試剂的制备	248
8. 精煉廢料的处理	249
9. 火法精煉錫的流程	255
第十五章 錫的电解精煉	260
1. 概述	260
2. 在氯化物的电解槽中精煉錫	261
3. 在硅氟酸和硫酸盐-有机物的电解槽中精煉錫	262
4. 在礆性和礆性硫化物的电解槽中精煉錫	265
第十六章 錫生产中的收塵	273
第十七章 錫生产中的安全技术及劳动保护	275
附录 I Sn-Fe-Pb 三元系統之研究	277
附录 II 鉛錫合金的真空脫鉛	283

前 言

錫冶金是冶金业最古老的部門之一，而錫是人类在日常生活和劳动中最先应用的金属的一个。可以说，在十九世纪以前，錫冶金仅是一种手工艺，它没有科学的基础。随着物理学和化学的发展，錫冶金也像其他冶金部門一样，开始具有科学基础和转变成为科学。化学的成就使我们能了解錫在从矿石中提取它及在精炼时的行为，研究该金属及其化合物的性质，探讨以前所不知道的冶金过程。

化学热力学与动力学的定理，以及其他物理化学的定理，均被应用来解释錫冶金的过程。

关于爐子、燃料及耐火材料的科学，改善了錫的生产，得以用較少的費用从矿石中提取金属。

选矿部門的成就，使得利用甚至很貧的矿石及冲积矿砂以得到錫有了可能性，而它們的处理过去認為是不可能的。

由于应用力学、电工学、电子学及其他技术科学的发展，技术水平得以普遍的提高，使錫冶金能摆脱繁重的手工劳动，从而使生产机械化和自动化。

錫的现代生产就建立在这些科学与技术成就的基础上。煉錫学，作为一门科学，应该阐明生产的实质与指出进一步改善的途径。

很久以来，錫主要是产在西方资本主义国家，如英国、荷兰、美国及他們的殖民地内。关于在这些国家錫冶金发展的特点将在以后谈到，您将可以看到，这些特点不是促进錫冶金像一门科学那样来发展的。

苏联錫的生产仅是在十月革命后才开始。在帝俄时代还不会生产这个金属，而是从国外购买它，并且也很少注意錫矿床

的勘探与开采。

苏联学者和工程师在建立本国的錫冶金时，经历了很大的困难，因为西方国家的經驗写在文献上很簡短，而且不是常常都适合于苏联的条件。应该指出，錫是貴重的、稀缺的、战略的重要金属。因此，錫工厂的厂主为了得到最大的利潤起見，尽力隐瞒生产上的新成就。

特別在第二次世界大战以后，在冷战情况下，在世界上籠罩着国际緊張局势的时候，关于錫的資料很少在刊物上公布。現在特別地显出了錫的战略意义。

当創立了祖国的錫冶金后，苏联需要有掌握錫的生产和發展它的大批干部。在苏联高等学校講授錫冶金学就从 H.H. 穆拉契教授开始，您們从在中国用中文出版的“煉錫学”中都知道他了。他的那本書就是 1948 年以前講授煉錫学的課程內容。此后苏联錫工业的專家显得有些过多，因而就停止講授錫冶金学。

在今天穆拉契教授的書已稍嫌陈旧了，它沒有反映出在該書出版后，即 1947 年以后，在冶金上出現的新成就。但是，此書将采取为我們講課的基础，再补充些苏联及外国杂志上的新的理論材料以及苏联錫工厂的先进实践資料。

在該書中叙述已足够完全的部分則講課时就簡略些。其他的煉錫学参考文献，現介紹下列几本：

1. Borchers, Zinn, Wismut, Antimon, Halle, 1924
(德文)。

2. Mennicke, Metallurgie des Zinns, Verl, Knapp
1910 (德文)。

3. V. Tafel Lehrbuch der Metallhüttenkunde 1953
(德文)。

4. Mantel. C. L. Ph. D. Tin N. j. (1949) (英文)。

5. Mantel-Lidle, Zinn N. j. (1950) (德文)。

緒 論

1. 錫冶金的历史及其在国民經济中的意义

錫属于最重要的有色重金屬。物質文化和技术的發展以及整个人类生活都与对金屬的消費量的增長有关，其中包括有色金屬。

在一本最近的英国杂志“錫”(Tin)中，列举了重要有色金屬生产和消費的近似数据(表1)。

表1
五种重要有色金屬的世界产量和消費量，吨

金 屬	1800年前后	1850年前后	1900年前后	1950年前后	1955年前后
鋁 (Al)	—	—	10,000	1,801,700	3,101,200
鉛 (Pb)	21,900	142,000	847,000	1,755,900	2,159,100
銅 (Cu)	16,500	56,900	538,800	2,538,500	3,104,300
鋅 (Zn)	200	53,300	543,500	2,079,600	2,724,100
錫 (Sn)	9,100	18,000	91,900	172,100	171,100
合 計	47,700	270,200	2,031,200	8,347,800	11,259,700
世界人口十亿	0.755	1.1	1.55	2.5	2.7
每人消耗金屬量 (公斤)	0.0616	0.246	1.31	3.34	4.17

这表中的数据，不能認為是完全正确的，需要加以修正和校核，然而它們的順序是正确的。我們从这个表中看出有色金屬生产迅速的、不断的增長。虽然世界人口同时增加，但是以人口計的金屬消費量(每人的消費量)还是很快的增加。这一点証明了在人类生活中有色金屬增長的意义和它們在現代国民經济中的重要性。

由同一个表看出，和其他有色金屬比較，錫生产和消費是較少的，然而應該考虑到在价格比例中錫是較貴的金屬。如果

取錫的價格單位為 100，則其他有色金屬的價格近似的用下列數據表示：

年	銅(Cu)	鉛(Pb)	鋅(Zn)	鋁(Al)
1929	43	15	15.4	56
1940	24	12.6	16.2	36
1955	31	15	16	18

在資本主義世界中有色金屬的價格不是一定的，它們變動的範圍很大，然而錫的價格總是高於銅、鋁、鉛和鋅的價格。

人類在遠古即已知道錫，開始是在與銅的合金中，即在青銅中。青銅的熔煉產生了在物質文化中的整個時代——“青銅時代”，在那個時代中，青銅是製造勞動工具和武器的最好金屬。在成功地以鐵及其合金代替青銅以前曾經經過了數個世紀。最先的青銅是熔煉自然銅和錫礦石或處理銅錫礦石的混合物偶然獲得的。人類熟悉純錫較遲。

希臘地理學家斯特拉邦（公元25年）談到在伊朗北部的霍羅桑省開采錫礦。後來曾經証實在這個地區中有含錫的岩石和古代的礦坑存在。根據凱撒和朴里尼二人的資料，在他們的時代克爾特-伊比利亞（即英國）已經熔煉錫了。

公元前三世紀的古代文獻記載，証實了關於錫和銅、鉛及銀合金的熔煉。這些合金是用來製造裝飾品和貴重的器皿。從阿拉伯作家的著作看出，在8—9世紀中，在馬來亞和緬甸已熔煉錫。西班牙在摩爾人統治時已熔煉錫。關於錫冶金歷史的較準確的資料很難找到，因為在古代的文件中，錫常常和鉛與銀混淆，很多作者把錫命名為“白鉛”。

在16世紀以前，僅僅是由沖積礦煉出錫。這種原料只要求熔煉前簡單的沖洗，以脫除大部分脈石。在古時是很大規模生產錫的。但是，如所周知，當開始開采那時（1947）最大的康瓦爾礦床時，即使在簡陋的採礦方法下，年產量也近于

700 吨。随后由于应用了机械化采矿及利用蒸气机（17—18 世紀），煉出的錫量就大为增加了。在 19 世紀中叶，世界錫的产量达到 9,000 吨。康瓦尔仅占其中 $\frac{1}{5} - \frac{1}{3}$ ，这是因为其他矿床的發現和康瓦尔富矿区矿藏耗尽的緣故。

④ 馬來亞产的錫是在 19 世紀开始运往欧洲。在 18 世紀动手开采玻利維亞矿床。

在欧洲，14—15 世紀錫才开始有了工业用途，并用来制造生活用品。在 16 世紀时，在波希米亞 (Богемия) 开始制成了馬口鉄。与此同时，也广泛的利用了含錫 20—30% 的錫青铜。

世界錫生产的發展，以 19 到 20 世紀每五年来統計，可用下列平均年产量的数据表示之（以千吨为單位）。

1851—1855	1876—1880	1901—1905	1926—1930	1946—1950
11.3	35.1	102.6	167.4	142.6

在現代資本主义世界中，不列顛帝国 (英吉利及馬來亞)，美国及荷兰是主要的产錫国家。各資本主义国家在 1954 年的錫产量中所占的比重如下 (%)：

不列顛帝国	52
其中	
英国	16
馬來亞	36
荷兰	15
美国	21
比利时	5
比屬剛果	2
其他	5
	<u>100</u>

原料缺乏是資本主义世界現今錫生产的主要特征。原生錫不能保証消費者的需要，因此，消費者大量利用再生錫。

在資本主义世界現代生产錫的水平几乎低于其生产能力的两倍，因而工厂对于裝置新設備和強化現有設備的利用不感兴趣。

原料缺乏是統一的世界市場崩潰的結果，它的崩潰特別在第二次世界大战以后加速起来。此外，錫矿床的地理分布的特征，也是一个原因。

在資本主义国家里，冶金生产和采矿企业在地区上極其分离。例如，美国大工厂之一台克薩士 (Texac) 仅只处理外面运来的原料，因此，其生产能力利用不超过35—40%。此外，錫精矿由馬來亞及其他亞洲国家运到欧洲——比利时、英国、荷兰。

在我們这个时代，再生錫具有越来越大的意义。这从下面关于美国原生錫与再生錫消費的数据中可以看出来 (表2)。

表2

美國原生錫和再生錫的消費

年	1929	1941	1951	1953	1955
原生錫的消費，千吨	97.9	104.7	57.8	54.8	54.4
再生錫的消費，千吨	34.3	32.1	31.8	30.1	33.5
再生錫占原生錫的%	35.2	30.8	55.1	55.3	61.6

2. 現代錫的消費

在現代錫的消費中，占有重要地位的是白鉄生产 (約50%) 和制造用于机械制造的合金——焊錫，青銅，巴比特合金及其他合金 (表3)。

表3

1951到1954年资本主义国家中錫的消費

消 費 方 面	年平均量, 千吨	%
白鉄生产	67.5	42.2
焊錫	26.0	16.3
巴比特合金	12.4	7.8
青銅及黃銅	19.8	12.4
鍍錫、小型管子、錫箔和化合物的制造	6.6	4.1
管子、印刷合金的生产及其他	27.7	17.2
		100.0

大量的錫积存作为战略貯备。例如，美国在1952年的錫的战略后备約达 14 万吨。

由于錫在战略上的作用及錫的稀缺，利用錫的代用品愈来愈有重大的意义。在用于机械制造的合金中，例如青銅，就力求用鋁代替錫。在另外一些情況下，則用鍍鋁的鋼或不銹鋼代替錫。在罐頭工业中，金屬盒可用玻璃代替或用鍍鋁的鋼代替。火法鍍錫在很大程度上为电解鍍錫所代替，从而可以减少鍍層的厚度，因此节约了錫。在美国由于改用了电解法鍍錫每吨白鉄的耗錫量由 1945 年的 16.7 公斤/吨降到 1955 年的 9—9.5 公斤/吨。大家熟知的就是过去作为封皮而用于食品产品方面及电工工业方面的錫箔，已为鋁箔所代用。在很多情況下，錫均可成功的为塑料所代替（有机物塑料）。

最有意义的是錫在原子反应堆中的应用远景。現今在原子反应堆中用作装备品的鈾，很快受到腐蝕，因此有人建議用鈾和錫的合金来代替鈾，因为錫和鈾相似，它具有較小的捕获热中子的直径。

3. 社会主义国家及人民民主国家錫工业的特点

苏联及人民民主国家的錫工业在世界錫生产中有着愈来愈

大的意义。其中中华人民共和国起着主要的作用，它有着最强大的錫矿基地和巨大的冶金工厂。

苏联及人民民主国家的錫工业的主要特点在于其發展的计划性，原料开采的規模、金屬的生产和生产按区域及企业的分布都是按錫工业的發展计划进行的。因此，能够达到正确利用设备及生产的較高的經济技术指标。開設新矿場及建設新企业的次序是由基本建設计划来决定。这样就可保証生产的不断增长及企业的正确布置，这种布置能够更好的利用小矿場及节约矿石原料的消耗。

对于苏联及人民民主国家錫工业的特征还在于很迅速的采用新技术，矿石原料的最大程度的綜合利用和劳动者的較高的工資水平。

4. 資本主义国家的錫工业

錫的主要周轉是在紐約进行，其次是在倫敦的市場上进行。对于馬來亞的錫來說，新加坡也有一定的意义。即使在同一年度內，这些市場上的价格水平也呈現着激烈的波动。这种現象可以用錫业壟断政策来解釋，特别是因为英美壟断集团間的斗争所致。錫价的波动常常也因为美国定購大量的金屬以建立战略物資后备之用。

在資本主义世界中竞争的規律起着作用，在那里壟断集团进行着为获取最大利潤的經常性的斗争，这也就是錫生产的主要目的。壟断集团为了获得最大利潤，人为地提高錫价，为了强迫金屬消費者付出更多的价錢，有时竟减慢生产的增長，經常的拒絕实现先进的工艺过程及發明。

二次世界大战以前，英国資本在錫冶金中占着統治地位，而美国則仅是国际市場上的錫的最大的消費者。

最大的英国壟断集团是“錫生产者协会”，它联合了东南亚及尼日利亞的企业。“英国錫业投資公司”与它也有联系。在战

前，这两个壟断集团控制了世界錫生产的60%。其他比較次要的資本主义联合企业中，应推“英国东方公司”，它联合了尼日利亞及馬來亞的企业，此外，还有“英美錫业公司”，这个公司是以英国資本为主，但有一部分美国資本。这个联合公司控制了所有玻利維亞的企业，西班牙和葡萄牙的企业。

印度尼西亞的大部分錫工业是被荷兰“比林格頓”公司所控制，这个公司在第二次世界大战时在美国資本影响下瓦解了。

在1931年曾建立了由英国控制的国际錫业卡德尔。1946年美国取消了这个卡德尔。这种情况还在1942年战时条件下，在华盛顿組織原料方面的英美联盟时就已开始了。

在取消了国际卡德尔之后，已建立了“国际錫业研究会”。名义上，这个研究会是从事于錫的生产及消費的統計，实际上，它控制了壟断集团及錫市場的活动，而且它是处于美国資本統治下了。

英国在1950年曾試圖恢复国际錫业卡德尔，但是没有成功。英国与美国壟断集团在国际市場上的斗争还正在繼續着。

美国壟断集团正倔强的巩固着他們在錫市場上的統治地位，包括控制玻利維亞，比屬剛果，印度尼西亞，西非洲及日本的原料来源，和用大量的聚集錫的战略后备的方法来巩固它的地位。所有这些都引起了錫价的經常性的变化，这种变化的波动通常是很激烈的。下面列举了紐約的錫的年平均价格，每吨錫价以美元計。

年	份	价	格
1913		975	
1917		1365	
1929		995	
1932		530	
1945		1054	
1955		2121	