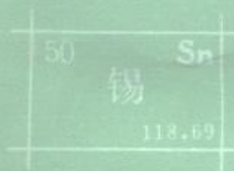
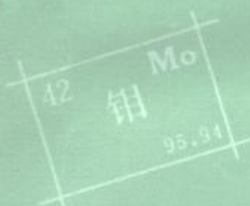
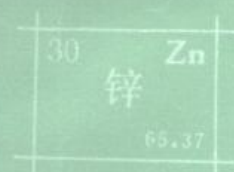
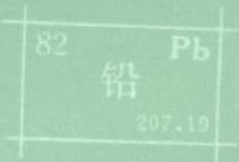
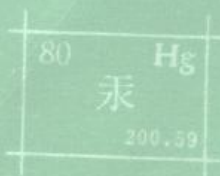


十种常用有色金属

锡 锑 汞



冶金工业出版社



十种常用有色金属

锡 铋 汞

(修 订 本)

《冶金常识》编写组 编

冶金工业出版社

十种常用有色金属

锡 铋 汞

(修 订 本)

《冶金常识》编写组 编

*

冶金工业出版社出版

新华书店北京发行所发行

冶金工业出版社印刷厂印刷

*

开本小 32 印张 2 5/8 字数 51 千字

1972年8月第一版 1974年9月第二版第二次印刷

印数 24,101~40,700 册

统一书号: 15062·3016 定价 (科二) **0.20** 元

毛主席语录

人民，只有人民，才是创造世界历史的动力。

人们为着要在自然界里得到自由，就要用自然科学来了解自然，克服自然和改造自然，从自然里得到自由。

无产阶级认识世界的目的，只是为了改造世界，此外再无别的目的。

中国人民有志气，有能力，一定要在不远的将来，赶上和超过世界先进水平。

前 言

在毛主席的无产阶级革命路线指引下，冶金工业战线上的广大职工贯彻执行“鞍钢宪法”，开展“工业学大庆”的群众运动，形势一派大好。社会主义到处都在胜利地前进，祖国大地欣欣向荣。

为了适应冶金工业发展的需要，我们编写了《十种常用有色金属》普及性的读物，全书内容包括十种金属：铝、铜、镍、铅、锌、锡、锑、汞、钨与钼。主要介绍十种金属的生产发展概况，采矿与选矿概况，各金属的性能、用途、生产方法、生产的主要设备和主要技术经济指标等。全书分为七个分册：《有色金属的采矿与选矿》；《铝》；《铜与镍》；《钨与钼》；《铅与锌》；《锡、锑、汞》；《有色金属合金与压力加工》。供冶金工人、干部和技术人员参考。

全书从一九七二年起，已陆续出版。现在，为了满足广大读者的要求，我们对书中的内容又作了一次修改和补充，修订再版，仍按七个分册出版。

参加全书编写和协助的单位有：中南矿冶学院、长沙有色冶金设计院、北京有色冶金设计院和冶金工业部情报标准研究所等。

此分册是该书的《锡、锑、汞》部分。

由于我们水平有限，书中可能会有不少的缺点和错误，恳切希望广大读者批评指正。

《冶金常识》编写组

一九七四年一月

目 录

锡的生产	1
一 锡的性质、用途和消费	1
(一) 锡的性质和用途	1
(二) 锡的消费情况	3
二 锡矿资源和生产情况	3
三 锡的生产方法	5
(一) 锡精矿的还原熔炼	5
1. 锡精矿熔炼前的准备	5
2. 锡精矿还原熔炼原理	9
3. 还原熔炼的主要设备及技术经济指标	11
4. 富锡炉渣及硬头的处理	16
(二) 粗锡的精炼	17
1. 粗锡的火法精炼	18
2. 粗锡的电解精炼	21
四 锡冶金技术发展动向	23
五 锡生产的安全问题	25
锑的生产	27
一 锑的性质、用途和消费	27
(一) 锑在合金方面的用途	28
(二) 锑化合物的用途	28
(三) 锑的消费情况	29
二 锑矿资源和生产情况	30
三 锑的生产方法	32

(一) 生锑的生产方法	32
(二) 锑氧的生产方法	35
(三) 金属锑 (纯锑) 的生产方法	37
1. 沉淀熔炼	37
2. 死焙烧-还原熔炼	37
3. 挥发焙烧-还原熔炼	38
4. 鼓风炉挥发熔炼	45
5. 湿法炼锑	51
6. 锑的精炼	54
四 锑冶金技术发展动向	55
汞的生产	57
一 汞的性质、用途和消费	57
(一) 金属汞的性质和用途	58
(二) 汞化合物的性质和用途	58
(三) 汞的消费情况	59
二 汞矿资源和生产情况	60
三 汞的生产方法	62
(一) 火法炼汞	62
1. 汞矿石的焙烧	62
2. 汞矿石的蒸馏	63
3. 汞蒸气的冷凝	64
4. 高炉炼汞	66
5. 沸腾焙烧炼汞	70
(二) 湿法炼汞	71
1. 汞精矿的浸出	71
2. 浸出液的电积	72

(三) 汞的提炼 (净化)	72
四 汞冶金技术发展动向	73
五 汞中毒及防护措施	74

锡 的 生 产

锡是古老金属之一。人类在远古时期就已知道制造与使用锡。那时的青铜器具即是锡与铜的合金。根据有文字记载的历史和出土文物表明，约在公元前二、三千年，我国劳动人民就能制造许多大型精巧的青铜铸件。明永乐宣德年间（公元1403~1435年），我国锡冶金工业有了较大发展，在西起云南，东至江西、广东，不少地方都兴起了锡的采、选、冶炼工业；到公元1662~1911年，云南省锡的生产已达年产5000吨以上。但是，解放前，由于帝国主义的侵入和历代反动政府的腐败统治，我国锡冶金工业长期以来处于落后状态。

解放后，在毛主席**独立自主、自力更生**伟大方针指引下，我国锡冶金工业得到了飞跃的发展，恢复和建立了锡冶金工业基地，产品数量不断增加，质量不断提高，满足了我国社会主义革命和社会主义建设的需要。

一 锡的性质、用途和消费

（一）锡的性质和用途

金属锡是一种银白而略带蓝色的金属。纯锡熔点为

1102.733¹

231.96°C沸点为2270°C。

在锡的性质中值得指出的是锡有三种晶型，且随温度而变。白锡在13.2~161°C温度范围内稳定。当温度低于13.2°C时，白锡转变成一种灰色粉状物，叫做灰锡，这时锡的铸件将自行损坏，这种现象一般称为“锡疫”。为了防止“锡疫”的发生，储放锡和运输锡时，气温不应低于10°C。加入透明松香或氯化氮再熔化灰锡可使其回复为白锡。当温度在161°C至231.96°C（锡的熔点）之间，锡改变成另一种晶型，其性质比较脆，极易辗成粉末。

我们通常看到的锡叫白锡。这种锡的展性仅次于金、银和铜，可以压延成0.04毫米以下的锡箔。大量锡箔常作为包裹材料应用在食品工业中。纯锡箔也用在电气工业上。

金属锡长期与潮湿空气接触，在其表面生成一层较致密的氧化物薄膜。这层氧化物薄膜起了保护锡免遭进一步腐蚀的作用，因此，锡与大多数金属比较，具有较大的抗蚀能力。由于锡的这种化学稳定性及其盐类无毒，大量锡制成的马口铁也作为包镶材料用在食品工业中。

金属锡能与其它金属很好地熔合，并且可以改进合金的抗蚀性和机械性能，因此各种锡合金在机械制造工业上得到了广泛的应用。其中以焊锡、青铜和耐磨合金为主。

作为特殊焊接材料和电气中保险丝用的易熔合金都含有锡。

锡也是印刷合金（活字金）的组成元素之一。

锡的化合物在陶瓷工业上用来制造珐琅（用氧化锡）；在玻璃工业上用来制造宝石玻璃（用氧化亚锡）；在丝染织工业上应用氯化锡。

锡是战略金属之一，含锡的青铜与黄铜应用在军事工业上。

现代尖端技术部门，像电子工业、半导体器件、原子能工业、超导材料以及宇宙飞船的制造等部门，都需要高纯锡和特种锡合金。如，锡与铅的合金在原子能工业上用作包裹材料以代替铅，可以避免铅被迅速腐蚀。

随着现代工业和科学技术的发展，锡的用途越来越广泛，对锡的产量和质量提出了更高的要求。

（二）锡的消费情况

锡的消费情况随着工业的发展，各国有所不同，在一个国家内每年也有所变动。世界锡的消费总量（不包括中国的消费量）1960年为19.26万吨；1970年为21.31万吨；1971年为24.8万吨；1972年为23.1万吨。

二 锡矿资源和生产情况

锡在地壳中的平均含量为0.04%，一般形成两种类型的矿床，即原生矿床（又叫山锡矿床或脉锡矿床）和冲积矿床（又叫砂锡矿床）。现在世界上锡的产量中约有三分之二来自冲积矿床。

自然界中有工业价值的锡矿矿物为锡石（它是锡和氧的化合物，纯锡石含锡78.6%，含氧21.4%）。开采的锡矿除锡石外还有大量的脉石和杂质，锡在其中的含量有时仅占十万分之一。锡含量达到什么程度才有工业开采价值，是由工业对原料的需要，选矿和冶炼技术水平的发展，是否伴生有

其它有价值的金属元素等技术经济因素决定的。锡矿常与许多有价值的元素共生，如钨、钼、锆、铌、铈、钛、铀、铜等。一般开采多金属矿的冲积矿床时，锡含量可为0.01~0.02%（如在马来西亚）。原生矿床锡的含量一般为0.1~0.2%。

我国锡的贮量居世界第一位，最主要的锡产地集中在云南和广西，其次是湖南、江西和广东。我国许多矿区都发现

锡矿储量（按含锡量计） **表 1**
(单位：万吨)

国（地 区）名	储 量	备 注
美 国	0.9	
加 拿 大	2.0	
玻 利 维 亚	52.2	
巴 西	9.9	
英 国	4.8	
葡 萄 牙	1.5	
西 班 牙	1.5	
法 国	0.2	
印 尼	62.0	另一估计为 110.1 万吨
马 来 西 亚	101.6	
泰 国	113.8	
緬 甸	30.5	
日 本	1.6	
尼 日 利 亚	14.0	
扎 伊 尔	101.6	
南 非	1.1	
西 南 非	8.1	
苏 联	64.0	据美国矿业局《1967 年矿物年鉴》估计地质储量为 80 万吨。

资料来源：1969 年美国地质调查所《世界锡资源》。

有多种稀有金属元素如钨、钼、钽、铌、钛、铀等与锡共生，在选矿、冶炼时必须注意综合回收。

国外锡矿资源储量按金属量估计有 570 多万吨，主要集中在泰国、马来西亚、扎伊尔、玻利维亚、印度尼西亚、苏联等国。国外一些国家锡矿储量情况见表 1。

随着工业的发展，世界上锡的产量不断增加。世界锡的总产量（不包括中国的产量）1960 年为 17.67 万吨，1970 年为 21.56 万吨；1971 年为 21.53 万吨；1972 年为 22.3 万吨。

三 锡的生产方法

由精矿中提取锡仅采用火法冶金。锡的湿法冶金由于很难选择锡石的溶剂（锡石即使在浓的酸及碱溶液中实际上不溶解）而未获得发展。

自古代以来已知的火法炼锡方法中，还原熔炼获得最广泛的应用。图 1 为锡精矿还原熔炼流程图。

（一）锡精矿的还原熔炼

1. 锡精矿熔炼前的准备

品位较低和杂质较多的锡精矿，不仅使得冶炼时锡的直接回收率降低，而且由于大量杂质进入粗锡给精炼造成困难，增加了冶炼成本。表 2 给出了粗锡质量、锡的冶炼直接回收率和精矿品位的关系。从表 2 中可以看出，锡精矿的品位对粗锡的质量和冶炼回收率有很大影响。

为了除去精矿中有害杂质并提高精矿含锡品位，以便获得高的冶炼回收率和降低成本，一般炼锡厂多采用焙烧、浸

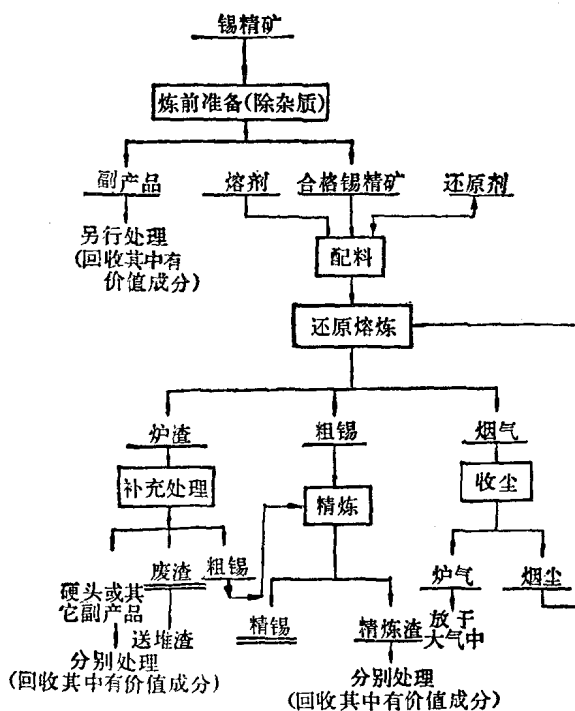


图 1 锡精矿还原熔炼流程图

錫精矿品位对粗錫质量和直接回收率的影响

表 2

精矿品位 %	粗 錫 成 分, %								錫直接 回收率 %
	錫	鉛	銅	鐵	砷	鉍	銻	硫	
70~73	99.2	0.1	0.1	0.2	0.2	0.01	0.2	0.01	85~91
55~65	97.2	0.75	0.35	0.35	0.17	0.06	0.2	0.04	74~85
20~55	93.8	1.35	0.08	2.50	1.30	0.04	0.08	0.20	50~72

出、精选等方法进行熔炼前的准备工作。在各种不同的炼锡厂中，熔炼前准备作业，依精矿成分而异，可能采用上述作业的全部或一部分。下面对焙烧、精选、浸出等熔炼前准备作业分述如下：

1) 焙烧 焙烧的主要目的是除去精矿中的杂质硫、砷、锑等。将精矿中铁的化合物变为具有磁性或易于用酸浸出的低价氧化物，也是焙烧的目的之一。实践证明，精矿中每含 1 公斤硫，在熔炼时便有呈硫化亚锡形态损失的锡达 4 公斤，而砷和锑的存在将给锡的精炼造成很大困难，可见焙烧工序是很重要的。

焙烧通常是在机械耙动的多膛焙烧炉或回转窑中进行。当精矿中含砷较高时应在炉料中加入还原剂。还原剂选用碎煤或碎焦（小于 3 毫米），其用量随精矿中硫和砷的含量在 6~12% 间变动。当精矿中含铅量超过 1% 时，在炉料中加入 5% 的食盐，可使 90% 的铅挥发而除去。燃料采用煤、重油等。焙烧的最高温度视硫和锑的含量多少而变化，采用多膛炉时为 600~850°C，采用回转窑时炉温可达 1000°C。

通常锡精矿中硫和砷的总含量低于 0.1% 时可以不进行焙烧。

表 3 列出锡精矿焙烧作业的一些指标。

2) 精选 近年来，为了处理复杂锡精矿，采用各种选矿流程进行精选，以便回收其中有价值的矿物。精选锡精矿有以下几种方法：磁选，静电选矿，重选，浮选，浮游重选，重介质选矿等。依精矿成分而定，精选时可采用上述方法的一种或几种。各种精选作业视工艺的需要可在焙烧和浸出之前或以后进行。有时仅采用精选这一作业，就可获得纯

净的锡精矿。某些复杂锡精矿，经过精选后，获得含锡70~75%，金属杂质总含量为0.35~0.45%的高级锡精矿，同时回收了黑钨，白钨，钼，铋，铜等五种精矿。

焙烧锡精矿时的一些技术经济指标

表 3

厂 别	焙烧前杂质含量， %		焙烧后杂质脱除率， %		还原煤 占精矿 %	炉子类型
	硫	砷	硫	砷		
I	<3	<1.5	87~90	87~90	6~12	回转窑， 多膛炉
II	0.9	0.4	77.26	31	—	

3) 浸出 对于复杂的锡精矿，往往用选矿或焙烧等方法不能将杂质（如铋，铋，铅，铁等）完全除去。由于锡石很难溶于盐酸中，而上述杂质又很易溶于盐酸，因而就产生了用盐酸浸出杂质而使其除去的办法。此法最大的缺点就是盐酸较贵，故浸出多在精选、焙烧等作业之后进行。也可以采用硫酸与食盐的混合物代替盐酸进行浸出。必须指出，在锡精矿中，当杂质铁是以铁的氧化物膜的形态覆盖在锡石表面上时，采用浸出办法除铁，有利于下一步还原熔炼。

浸出作业是在用钢板作外壳，内衬橡胶及耐酸砖，外面装有齿轮带动旋转的圆筒浸出器（图2）内进行，浸出用的盐酸比重为1.14，消耗量依锡精矿成分、粒度及其脱硫程度而定，通常为250~400公斤/吨精矿。浸出时盐酸用1.5~2大气压的蒸汽加热，浸出温度为100~130°C。表4列出了某厂用盐酸浸出锡精矿时杂质的脱除率情况。

注意从浸出液中可以回收铋等有价值元素。

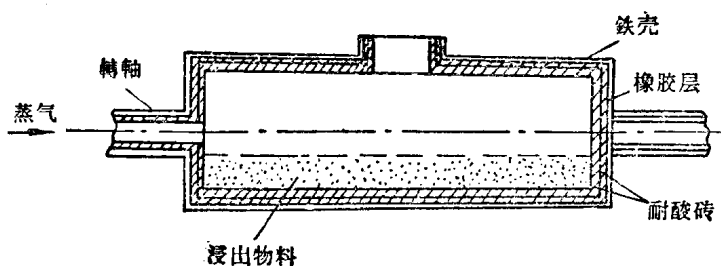


图 2 锡精矿酸浸出器结构

用盐酸浸出錫精矿时杂质的脱除率

表 4

厂 别	杂 质 脱 除 率, %					
	铅	镭	铋	铜	铁	砷
某 厂	87.80	65.81	93.91	77.85	87.90	89.00

2. 锡精矿还原熔炼原理

现代锡精矿还原熔炼是在高温下(1100°C至1450°C之间)进行的。在熔炼期中发生两个主要过程，一是锡的氧化物和某些杂质(如铜、铅、锌、铋、锑、砷等)的氧化物在还原剂的作用下被还原形成粗锡；另一是在上述条件下，一些难于还原的氧化物如硅、钙、铝、钽、铌、钛、钨等的氧化物在熔剂(如石灰石、石英等)的互相作用下形成炉渣。粗锡和炉渣彼此不互相溶解并因比重不同分成两层，因而获得粗锡和炉渣。

锡精矿虽然经过熔炼前准备作业但其中铁的含量仍然较高。铁的氧化物如果还原成金属铁，则进入粗锡，如果仅还原成为氧化亚铁则进入炉渣。如何使铁尽量进入炉渣而不进入粗锡，这是锡还原熔炼中的一个关键问题。