



国外有色冶金工厂

锡

陈 维 东 主 编

云南锡业公司科技处

国外有色冶金工厂 锡

陈维东 主编

云南锡业公司科技处

内 容 简 介

本书按生产过程和处理方法阐述了国外锡冶金工业的现状和发展趋势,介绍了国外三十多个锡冶金工厂的生产历史及其现状,详细地叙述了各锡冶炼厂的生产流程、设备操作情况、生产特点和附属设施以及某些工厂的综合回收状况,并列举了各冶炼厂一些主要技术经济指标。在附录中列出了国外锡生产厂家的名称、生产能力、原料类型、生产设备等。

本书可供从事有色冶金工业方面设计、科研、生产企业的技术人员、管理人员使用,也可供从事对外经济、贸易的工作人员以及大专院校师生参考。

国外有色冶金工厂

锡

陈维东 主编

*

云南锡业公司科技处出版

云南红河州印刷厂印刷

*

787×1092 1/16 印张 10 字数 219 千字

1986年 2 月第一版 1986年 2 月第一次印刷

印数 0001—1500

前 言

为了适应我国社会主义建设的需要，促进有色冶金工业的迅速发展，我们编写了《国外有色冶金工厂》这套书，供有色冶金工业界的各级管理人员、广大工程技术人员了解世界有色冶金工厂生产现状和发展趋势，从中吸取对我国有益的经验。

本分册是该书的锡部分，是编者根据廿多年来国外各种期刊文献所发表的有关资料，经过分析综合编写而成。全书按金属品种、按地区、国家编排，分册出版。

本书阐述了国外锡冶金工业的现状和发展趋势，介绍了国外三十多个锡冶金工厂的生产历史及其现状，详细地叙述了各工厂的生产流程、设备操作、生产特点和附属设施，还叙述了某些工厂的综合回收状况，列举了各工厂的主要技术经济指标。

参加本书编写的有：**陈维东、张锦耘、罗庆文、方绍富**等。在本书编写过程中曾得到**罗清华、陈琳**等的热情帮助。

在本书编辑、出版过程中，承蒙云南锡业公司**李凡夫、荣先民、王应秋**等同志的指导与热情帮助，在此谨致以谢意。

编 者

一九八五年于北京

目 录

第一章 国外锡冶金的现状及发展趋势

一、概 述	1
二、国外锡生产的现状	3
1、锡精矿的炼前处理	3
2、锡精矿的熔炼	5
1) 反射炉熔炼	5
2) 电炉熔炼	6
3) 短窑(转炉)熔炼	7
4) 鼓风炉熔炼	8
3、锡的精炼	9
1) 火法精炼	9
2) 电解精炼	10
4、锡炉渣的熔炼	10
三、国外锡冶金技术发展趋势	11
1、锡冶炼流程不断改进和发展	11
2、重视锡精矿的炼前处理	12
3、锡的还原熔炼以反射炉为主	12
4、锡的精炼火法仍占优势	13
5、炉渣的熔炼以烟化炉挥发最有前景	14
6、重视综合利用	14
7、处理低品位锡精矿是大势所趋	14

第二章 国外锡冶金工厂

亚 洲 地 区

日 本	17
生野炼锡厂	17
大分炼锡厂	22
直岛冶炼厂锡电解精炼	23
足尾冶炼厂铅锡合金生产	26
印度尼西亚	28
佩尔蒂姆炼锡厂	28
马来西亚	34

巴生炼锡厂	34
巴特沃斯炼锡厂	41
槟榔屿炼锡厂	45
新加坡	46
柯梅特炼锡厂	46
瓦顿炼锡厂	46
泰 国	46
普吉岛炼锡厂	46
巴吞他尼炼锡厂	47
那空·巴通炼锡厂	47

非 洲 地 区

尼日利亚	47
马凯利炼锡厂	47
津巴布韦	48
万基炼锡厂	48
纳米比亚 (西南非)	49
扎伊普拉特斯炼锡厂	49
阿扎尼亚 (南非)	51
范德比杰帕克炼锡厂	51
罗伊贝格炼锡厂	52
扎伊尔	54
马诺诺炼锡厂	54
卢旺达	56
基加利炼锡厂	56

欧 洲 地 区

联邦德国	57
杜依斯堡炼锡厂	57
民主德国	63
弗赖贝格炼锡厂	63
荷 兰	69
阿纳姆锡冶炼厂	69
英 国	69
威廉斯·哈维公司锡冶炼厂	69
卡佩尔帕斯锡冶炼厂	71
苏 联	74
新西伯利亚锡联合企业	74

梁赞有色金属冶炼厂	84
波多尔斯克炼锡厂	86
捷克斯洛伐克	88
科沃什罗特锡企业	88

北 美 洲 地 区

加拿大	89
新布伦瑞克锡冶炼厂	89
美 国	92
得克萨斯炼锡厂	92

拉 丁 美 洲 地 区

巴 西	104
伏尔塔·里东达炼锡厂	104
玻利维亚	109
文托高品位和中等品位锡精矿冶炼厂	110
文托低品位锡精矿冶炼厂	118
奥鲁罗炼锡厂	127
拉帕尔加锡挥发厂	133
墨 西 哥	135
特拉涅彭特拉炼锡厂	135

大 洋 洲

澳 大 利 亚	136
联合锡冶炼厂	136

第一章 国外锡冶金的现状及发展趋势

一、概 述

锡是古老金属之一。约在公元前三千五百多年前,人类就开始制炼和使用锡和铜的合金——青铜。据文字记载和考古发现,埃及第Ⅲ——Ⅳ王朝的古墓中发现的青铜器最早,大约是属于公元前4000年的时代;在中近东国家也发现古代巴比伦王国的青铜器;我国也是最早制炼和使用青铜器的国家之一。人类制造和使用纯锡是在青铜器出现以后,相当于公元前600年(埃及)。

锡在地壳中的平均含量为0.0001—0.0002%,一般形成两种类型的矿床,即脉锡矿床和砂锡矿床。世界锡产量有三分之二来自砂锡矿床。普遍认为:砂锡矿床含锡0.01~0.02%,脉锡矿床含锡0.1~0.2%即有开采价值。

自然界中有工业价值的锡矿物为锡石(SnO_2)。

业已查明,目前国外锡的工业储量(按1979年报导金属量计)为774万吨,远景储量可达3413.2万吨,百分之八十以上集中在发展中国家,其中马来西亚占16%,玻利维亚占12.9%,印尼占10.9%,泰国占19.6%,巴西占7.9%,缅甸占6.6%,尼日利亚占3.6%。

近十年来,世界各国精锡的产量如表1所示。马来西亚、泰国、印尼、玻利维亚、英国和苏联等七个主要产锡国其产量总和约占国外精锡产量的85~90%。

1980年,国外精锡总产量为22.9万吨,发展中国家占80%以上,其中马来西亚为7.31万吨,占31.9%;泰国为3.48万吨,占15.2%;印尼为3.05万吨,占13.3%;玻利维亚为1.75万吨,占7.6%;巴西为0.9万吨,占3.9%。

在过去二十年间,国外工业发达国家(不包括苏联)原生锡产量占世界总产量的比重不断下降,由1954年的二分之一下降到1980年的五分之一以下,而发展中国家则由1954年的47%上升到1980年的80%以上。主要原因是由于玻利维亚、印尼、泰国等一些锡矿输出国家先后在本国建立了新的炼锡厂,扩大了本国的冶炼能力,压缩了锡矿的出口,因而使英国、美国、荷兰等原来一些主要产锡国的原料来源受到严重影响。有些厂家由于原料供应短缺而被迫关闭,如生产能力为30000吨/年的荷兰阿纳姆炼锡厂由于印尼在1968年3月停止供应锡精矿而被迫于1971年7月停产。又如英国威廉哈维公司的基尔比炼锡厂,冶炼能力为17000吨/年,也由于原料供应短缺于1973年被迫停产。

1982年,国外精锡的总消耗量为19.12万吨,其中美国为4.03万吨,占21.1%;日本2.87万吨,占15.0%;苏联2.4万吨,占12.6%;英国1.04万吨,占5.4%;西德1.38万吨,占7.2%;法国0.82万吨,占4.3%。

1977年,美、日等国在各工业部门中锡的消耗量见表2。目前,锡在各国工业部门

国外精锡的生产量 (1974~1983年), 万吨

表 1

国家或地区	1974	1975	1976	1977	1978	1979	1980	1981	1982	1983
亚 洲										
印 尼	1.51	1.78	2.33	2.40	2.58	2.77	3.05	3.25	2.98	2.84
日 本	0.13	0.12	0.11	0.13	0.12	0.12	0.13	0.13	0.13	0.13
马 来 西 亚	8.44	8.31	7.80	6.63	7.20	7.31	7.13	7.03	6.28	5.33
泰 国	1.98	1.66	2.03	2.31	2.89	3.30	3.48	3.27	2.56	1.85
其 它	—	—	—	—	0.15	0.46	0.45	0.43	0.46	0.82
非 洲										
尼日利亚	0.56	0.47	0.38	0.33	0.27	0.29	0.27	0.25	0.17	0.14
阿 扎 尼 亚	0.09	0.08	0.14	0.15	0.15	0.16	0.22	0.22	0.22	0.31
扎 伊 尔	0.06	0.07	0.06	0.07	0.06	0.04	0.02	0.04	0.04	0.01
其 它	0.07	0.68	0.64	0.61	0.06	0.09	0.01	0.12	0.20	0.23
欧 洲										
比 利 时	0.34	0.46	0.41	0.35	0.33	0.22	0.31	0.03	0.02	0.02
联 邦 德 国	0.25	0.23	0.23	0.39	0.48	0.41	0.23	0.18	0.05	0.04
荷 兰	—	0.18	0.18	0.24	0.18	0.17	0.13	0.37	0.29	0.56
葡 萄 牙	0.06	0.06	0.04	0.06	0.05	0.04	0.09	0.09	0.09	0.04
西 班 牙	0.59	0.55	0.54	0.53	0.46	0.45	0.48	0.44	0.37	0.37
英 国	1.55	1.51	1.37	1.39	1.12	1.14	1.14	1.29	1.36	1.33
捷 克	0.01	0.01	—	—	—	0.01	0.02	0.03	0.02	0.03
民 主 德 国	0.15	0.16	0.17	0.14	0.15	0.16	0.18	0.15	0.20	0.20
苏 联	1.5	1.6	1.70	1.75	1.75	1.80	1.70	1.60	1.60	1.80
其 它	—	0.02	—	—	—	—	0.02	0.02	0.04	0.05
美 洲										
玻 利 维 亚	0.70	0.76	0.98	1.33	1.62	1.57	1.75	1.99	1.90	1.42
巴 西	0.62	0.66	0.64	0.74	0.98	1.03	0.9	0.79	0.95	1.27
墨 西 哥	0.04	0.04	0.08	0.80	0.10	0.06	0.08	0.07	0.06	—
美 国	0.6	0.64	0.57	0.67	0.57	0.63	0.47	0.37	0.36	0.37
其 它	0.01	0.03	0.01	0.01	0.01	0.01	0.02	0.02	0.02	0.04
澳 洲										
澳 大 利 亚	0.72	0.57	0.56	0.56	0.54	0.59	0.53	0.47	0.36	0.34
国外总计	19.95	19.98	20.76	20.32	21.82	22.83	22.90	22.65	20.73	19.04

1977年美、日等国在各部门的锡消耗量

表 2

国 别	美 国		日 本		法 国		联 邦 德 国		英 国	
	吨	%	吨	%	吨	%	吨	%	吨	%
镀 锡 板	18539	38.95	13202	44.47	5278	49.43	5114	33.74	6372	42.87
焊 锡	12173	25.58	9665	32.56	2630	24.63	2353	15.52	1052	7.08
化 工	4655	9.78	—	—	—	—	—	—	—	—
镀 锡	2291	4.81	864	2.92	300	2.81	484	3.19	1066	7.17
青铜和黄铜	2833	5.95	1162	3.91	595	5.57	121	0.80	1574	10.59
巴比特合金	1505	3.17	1012	3.41	—	—	—	—	2224	14.96
其 它	5600	11.76	3780	12.73	1875	17.56	7086	46.75	2576	17.33
合 计	47695	100.0	29685	100.0	10678	100.0	15158	100.0	14864	100.0

的消耗比例大致如下：镀锡板（马口铁）占40%，焊锡占25%，普通轴承占10%，化合物占8%，其它金属镀面占5%，锡箔、软管、印刷及医药等占12%。近年镀锡板消耗锡的比例有下降趋势。

二、国外锡生产的现状

目前，国外锡冶炼工艺仍以还原熔炼为主。还原熔炼的设备主要是反射炉，只有少数厂家采用电炉或短窑，个别厂家用鼓风机和顶吹转炉等。根据进厂冶炼的精矿含锡不同，大致地可分为三种类型：（1）高品位精矿，含锡60%以上，常常超过70%，以东南亚国家等的炼锡厂为代表，它仍然是现今生产锡的主要原料；（2）中等品位精矿，含锡45%左右，以玻利维亚文托炼锡厂为代表；（3）低品位锡精矿，含锡小于30%，低的甚至小于10%，以美国得克萨斯炼锡厂和玻利维亚文托第二炼锡厂等为代表。总的来说，冶炼的锡精矿品位有不断降低的趋势。

锡冶炼过程要解决两个问题：一是要产出含锡尽可能低的炉渣，二是要产出品位尽可能高、杂质含量尽可能少的粗锡。为此，先将锡精矿在较弱的还原条件下和控制适当的温度进行还原熔炼（或称一次熔炼），得到纯的粗锡，但同时得到含锡高的富渣。锡的直接回收率只有80—90%，个别才达到90%以上。然后将富渣在更高温度和强还原条件下再熔炼（或称二次熔炼），产出硬头和废渣，硬头返回一次熔炼。这就是几个世纪以来所用的两段熔炼法。采用这种方法不可避免地会使部分锡和铁在生产中循环，但锡的总回收率可达97%以上。除此之外，对于精矿中常见的硫、砷、锑、铅、铋、铜和钨等杂质，照例在精矿熔炼之前都要经过精细处理，以便尽可能彻底地把有害杂质预先除去。

1、锡精矿的炼前处理

为使熔炼时能够得到良好的技术经济指标，应使送去熔炼的精矿品位尽可能的高，

杂质含量尽可能的少。在处理品位低的贫锡精矿时，冶炼回收率急剧降低，而产出的粗锡杂质含量高，使精炼过程复杂，增加锡的损失。根据实践资料，精矿品位与锡的直接回收率的关系如表3。

锡精矿品位对冶炼直接回收率的影响

表 3

精 矿 品 位, %	70~73	55~65	20~55
锡 直 接 回 收 率	85~91	74~85	50~72

目前，熔炼对精矿中的杂质含量范围尚无明确的规定，但一般认为： $W < 2\%$ ， $S + As < 0.5\%$ ， $Bi < 0.005\%$ 为好。如采用电炉熔炼还要求精矿含铁量不大于2%。显然，从选矿厂来的精矿很难达到这一要求，因此必须进行精矿的炼前处理。

炼前处理通常可用：精选、焙烧和浸出。视具体情况采用其中的一个、两个甚至全部的工序。

1) 精选 精选是用选矿的方法，包括重选、浮选、磁选和静电选等，分离精矿中的杂质特别是钨和钽铌矿物，达到综合利用的目的。这种方法对于矿石产地分散，其成分复杂难选时是有效的。一般精选在焙烧、浸出工序之前进行，因为有时通过精选就能得到较纯的精矿，而且作业成本低廉。

苏联规定各产地一般只产粗精矿，脉锡粗精矿品位为15—30%，砂锡粗精矿品位为40—58%，然后集中在炼锡厂的精选车间精选，产出高品位精矿（约60%Sn）和重选、浮选泥质精矿（品位由5—10%到20—30%Sn），精选回收率90—99%，一般情况不抛尾矿，认为这是提高锡的回收率和伴生金属综合利用率的主要方向。

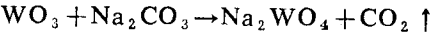
扎伊尔马诺诺炼锡厂处理的锡精矿含钽、铌氧化物1.79~2.85%，经干燥后用磁选分离出钽铌。获得的钽铌精矿成分为： Ta_2O_5 30.94~41.49%， Nb_2O_5 32.37~35.29%，Sn 1.91~2.22%， TiO_2 0.7~1.6%。该厂磁选时钽铌的回收率为65~75%。巴西伏尔塔·里东达炼锡厂精矿在熔炼前也进行磁选获得钽铌精矿。

2) 焙烧 焙烧的目的在于除去硫、砷、锑、铋、铅等杂质，并使铁的高价氧化物转变成易溶的低价氧化物，以便在浸出时除去。

目前，在工厂的生产实践中，广泛采用的有：氧化焙烧、氧化—还原焙烧和氯化焙烧。如精矿中含钨量高时，则可加入苏打在800~850℃下进行烧结，使钨生成可溶的钨酸钠（ Na_2WO_4 ），以便在下一步浸出时除去。

焙烧作业在多膛炉或回转窑中进行。

日本生野炼锡厂采用两段回转窑焙烧和一段浸出的精矿炼前处理流程。精矿首先在 $\phi 1.22 \times 10.68$ 米回转窑中进行氧化焙烧以除硫和砷，焙烧温度为800℃，控制窑内氧化气氛。一次焙砂经破碎后与一定数量的苏打混合，在另一台 $\phi 2.335 \times 18.29$ 米回转窑中进行二次焙烧，焙烧温度为1100℃，此时 WO_3 按下式反应：



生成可溶性的 Na_2WO_4 ，在下一步浸出时除去。

马来西亚的巴生炼锡厂，按进厂精矿含铅或含砷、硫的不同而采用不同的焙烧方法。高铅精矿曾采用氯化焙烧，而高硫、高砷精矿则采用氧化焙烧。氯化焙烧时，往炉料中添加1~2%的食盐。氧化焙烧时则不添加任何物料。焙烧作业在用重油加热的回转窑中进行，窑头温度900~950℃，窑尾温度400℃。加料速度为500公斤/时。铅、硫、砷的脱除率均在95%以上，重油单耗为50升/吨精矿。

美国得克萨斯炼锡厂曾采用两台 $\phi 4.12$ 米的六层多膛炉进行氧化—还原焙烧。多膛炉用天然气加热，各床层的温度控制如下：第一层482~510℃，第二层649℃，第三、四、五层649~760℃，第六层316~427℃。精矿在高温区（649~760℃）停留2小时即可除去几乎全部的硫和大部分的砷。如精矿含铅较高，则每1%的铅加入5%食盐，可使90%铅呈 $PbCl_2$ 形态挥发。在焙烧过程中还往焙烧炉的最下面两层炉膛内加入占精矿量3~5%的焦粉，使 Fe_3O_4 还原成易溶的 FeO ，并促进砷和铋的挥发。

玻利维亚文托炼锡厂采用两台九层多膛炉进行氧化—还原焙烧。焙烧时，在炉子上部炉膛加入木炭，向中部炉膛通入大量空气，脱硫率接近100%，砷的挥发率达到85%，铋、铝和铊的挥发率为20~30%。如往焙烧炉料中加入食盐，可使铅、铋的含量降低到0.1%以下。该厂多膛炉的单位处理量为270公斤精矿/米²·日，折合砷的挥发量计为1公斤砷/米²·日。炉子用重油加热，重油消耗量占精矿量的4%，加入炭量占精矿量的4%。由于火法精炼真空蒸馏除铅铋的发展，氯化焙烧将很少采用。

3) 浸出 浸出之目的主要是为了除去铁，也可除去砷、铋、铜、铅、铊、锌和银等杂质。浸出作业可在焙烧前或焙烧后。如这些杂质是以难溶的硫化物形态存在时，则浸出前必须焙烧，以便使它们转变成易溶的氧化物。在一般情况下，采用热的（90~98℃）盐酸水溶液（15~20% HCl ）作浸出剂。但若需要浸出的是已经过氯化焙烧或苏打烧结的精矿时，则可用热水浸出。

在浸出过程中，氧化锡的损失是很少的，不超过0.1~0.2%。

采用盐酸浸出时，砷的浸出率可达90%，铋可达95%，铁可达80~90%， Al_2O_3 ~50%， CaO ~90%。视精矿的成分、粒度及其脱硫程度的不同，盐酸的消耗波动在250~400公斤/吨精矿。

浸出作业可在机械搅拌槽或高压釜中进行。

美国得克萨斯炼锡厂，有十二台 $\phi 3.66$ 米的球形高压釜，内衬耐酸砖并涂上一层6.35毫米的环氧树脂。高压釜由15马力的电动机驱动，转速为1转/分。每次装入9.1吨焙砂和3.8米³加热到75℃、浓度为20波美的盐酸溶液。精矿和盐酸混合物在釜中加热到104℃浸出4小时，澄清1小时后进行液固分离。如有必要，还可再加入3米³盐酸溶液进行第二次浸出，其操作条件与第一次浸出相同。

在日本的一些厂家，则采用机械搅拌槽进行浸出。苏联的炼锡厂则用圆筒形浸出器。由于炉渣烟化挥发的发展，浸出除铁也将很少采用。

2、锡精矿的熔炼

1) 反射炉熔炼 反射炉炼锡于十八世纪初期在英国康瓦尔首先使用，直到十九世纪末由于运用了炼钢平炉的热交换技术，在反射炉后面设置了蓄热室，有可能在不增加燃

料的情况下获得较高的熔炼温度。以后，反射炉的应用才日渐广泛，并最后取代了鼓风炉。

反射炉的优点在于：可以处理细粒物料和使用任何种类（固体、液体、气体）的燃料，炉况容易调整，炉内气氛容易控制，必要时可以搅拌炉料。因此，产出的粗锡含铁量较低。这些都是反射炉目前应用较广泛的原因。反射炉的缺点是热效率不高。

反射炉熔炼的典型操作是这样进行的，即锡精矿配入适量的还原剂和熔剂经混合后装入炉内，将炉温逐渐升高到 $900\sim 1100^{\circ}\text{C}$ ，使锡充分还原、放出。再将炉温升高到 $1300\sim 1400^{\circ}\text{C}$ ，直到炉料完全熔化，使脉石成分造渣，促使锡与渣的良好分离。炉子为间歇操作，一炉的作业时间延续 $6\sim 12$ 小时或更长。

当用煤作燃料时，燃料率一般占炉料量的 $20\sim 25\%$ 。用重油作燃料时，重油消耗为 $200\sim 250$ 公斤/吨炉料。烧天然气的反射炉为每吨锡消耗天然气 1.1×10^3 米³。

在熔炼时，锡进入粗锡中的直接回收率视精矿品位不同而各异（参看表3）。

通常一次渣含锡为 $8\sim 12\%$ 或更高。炉渣组成主要为 $\text{FeO}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ 三元成分。

马来西亚巴生炼锡厂曾经有三台反射炉，轮流地用于一次熔炼（炼精矿）和二次熔炼（炼炉渣）。其中№1炉和№3炉床面积约为 40米^2 ，№2炉床面积 24米^2 。一次熔炼时，每炉可处理 $28\sim 30$ 吨炉料，分三批加入，每 $4\sim 5$ 小时加一批。每炉熔炼时间24小时。在还原期，炉温维持在 1000°C ，造渣期炉温升到 1300°C 。从第一次装料开始经过 $5\sim 6$ 小时后，每隔3小时放出粗锡一次。每炉放粗锡9次，共产粗锡22吨，一次渣3.5吨。一次渣成分如下：Sn 15.07%， SiO_2 21.53%，Fe 8.78%，CaO 12.72%， Al_2O_3 6.81%。二次熔炼时，每炉处理8吨炉渣，分两批加入，熔炼一炉需12小时。产出废渣含Sn 0.89~2.31%。

玻利维亚文托炼锡厂采用两台 35米^2 和两台 50米^2 的反射炉进行还原熔炼，用粒度为5毫米的木炭作还原剂。炉料组成如下：焙砂100%，烟化炉烟尘13%，烟道尘14%，精炼铁浮渣9%，返回废金属4%，返渣10%，石灰石13%，木炭24%。混合料平均含锡40%。炭/锡之比为0.26。每炉熔炼时间24小时。炉子的床能率为 1.3 吨料/米²·日，折合焙砂为 0.75 吨/米²·日。耗油量占混合料的15%。炉渣成分如下：Sn 9—12%，FeO 30%， SiO_2 30%， Al_2O_3 11%，CaO 14%。不计SnO时，炉渣的硅酸度为1.5。

2) 电炉熔炼 电炉炼锡于1934年在扎伊尔马诺诺炼锡厂首先采用，以后逐渐在许多国家炼锡厂得到推广，如巴西、苏联、日本、法国和加拿大等，最近几年建立电炉炼锡的国家还有泰国、玻利维亚、西德和阿扎尼亚（南非）等。

电炉熔炼的优点在于：（1）可获得很高的温度，因而可熔炼难熔炉料；（2）烟气量少，故烟尘损失小；（3）有可能经一次熔炼得到废渣；（4）炉床能率和热效率较高，可达到 $2.5\sim 3$ 吨料/米²·日；（5）炉温容易控制。

由于电炉熔炼的高温 and 强还原气氛，炉料中的铁大部分被还原，因此要求精矿含铁量不超过5%，最好在2%以下；此外，基建费用较高；需要消耗大量电能。这些都是电炉熔炼的不足之处。

电炉熔炼基本上也是间歇操作，采用多次进料，多次放锡，在熔炼开始时为 $900\sim 1100^{\circ}\text{C}$ ，熔炼结束时为 $1400\sim 1550^{\circ}\text{C}$ 。有的炼锡厂在炉渣完全熔化后接着进行富渣

再熔炼，因此炉渣含锡较低，只有0.3—2.5%。电炉炉渣主要由 CaO 、 Al_2O_3 和 SiO_2 三成分组成，这是和反射炉熔炼不同的地方。电炉熔炼的电能耗为1000—1200度/吨精矿，电极消耗为2—10公斤/吨精矿。

日本生野炼锡厂采用一台功率1100千伏安的三相电弧炉熔炼精矿，电炉内径1800毫米，炉膛高1400毫米。二次电压70—90伏，电流4500—5000安。每炉装入1.558吨精矿、0.346吨烟尘、0.431吨精炼渣、0.233吨焦粉，产出1.087吨粗锡和0.981吨一次渣，0.246吨烟尘。每炉通电时间3.5小时。产出粗锡含Sn 83.12%，Fe 10.58%，产出一渣含Sn 13.91%、Fe 20.64%。操作温度1100~1200°C，电能消耗（炼一炉）1616度。一次渣在另一台三相电弧炉中进行熔炼。炼渣电炉操作电压80~100伏，电流4500~5000安培。每炉装料：1.467吨富渣、0.193吨焦粉、0.503吨石灰石。产出的硬头含：Sn 37.73%，Fe 55.26%。废渣含Sn 0.64%。操作温度1300~1400°C，电能消耗（每炉）1898度，每炉通电时间3小时20分。

南非钢铁公司的范德比杰帕克炼锡厂采用功率为350千伏安的三相电炉熔炼含 SnO_2 88.5%、 Fe_2O_3 2.3%、 SiO_2 2.9%、 $(\text{Nb}、\text{Ta})_2\text{O}_5$ 2~3%的锡精矿。电炉熔炼分两段进行：第一段熔炼产出粗锡和富渣。富渣含： SnO_2 30%，FeO 25%， SiO_2 15%， CaO 12%， $(\text{Nb}、\text{Ta})_2\text{O}_5$ 10%， Al_2O_3 5%， MgO 1%。粗锡在容量3.27吨的精炼锅中精炼，产出精锡。富渣与烟尘一起在电炉中进行二次熔炼，产出硬头和贫渣。硬头含：Sn 50%，Fe 50%。贫渣含： SnO_2 2%，FeO 14%， SiO_2 30%， CaO 25%， $(\text{Nb}、\text{Ta})_2\text{O}_5$ 20%， Al_2O_3 5%， MgO 2%，C 2%，送往稀有金属工厂回收钽铌。该厂每吨精锡耗电1770度，电极消耗约5.5公斤。

扎伊尔的马诺诺炼锡厂用功率1000千伏安的三相电炉熔炼精矿，产出粗锡和富锡渣，粗锡含Sn 97%，富锡渣含Sn 24~35%。精矿熔炼的电能耗为730度/吨炉料，电极消耗为1.02公斤/吨炉料。富渣在另一台功率850千伏安的三相电炉中进行第二次熔炼，产出硬头和贫渣。贫渣含锡~1%，在功率850千伏安的电炉中处理，产出富集钽铌的铁合金，其成分为：Fe 32~40%， $(\text{Nb}+\text{Ta})_2\text{O}_5$ 48~52%。硬头返回精矿熔炼工序。炉渣熔炼时的电能耗为640度/吨富渣，电极消耗为1.22公斤/吨富渣。精矿熔炼工序产出的粗锡用两台功率50千伏安的具有倾斜炉底的电阻炉进行熔析，再用两个70千伏安的电热锅进行精炼。

3) 短窑(转炉)熔炼 短窑的优点在于：(1)由于短窑衬里在熔炼作业时经常处于交替地被加热，因而熔池和火焰空间的温度差较少，全部炉料的温度上下基本均匀；(2)炉子可以转动，有助于炉料的混合，并且衬里所吸收的热量可以较容易地传给炉料，因而热效率较反射炉高，热消耗少；(3)由于短窑的转动，使金属相和渣相之间的平衡可在较短的时间内达到。

据印尼佩尔蒂姆炼锡厂的实践，短窑熔炼也具有如下的缺点：(1)衬里寿命短，耐火材料消耗量大，采用硅镁砖时，衬里寿命只有四个半月（玻利维亚的短窑用高铝砖衬里，寿命只有2个月）；(2)衬里吸收金属锡，要回收它是困难的，且费用也高；(3)在炼渣阶段不能获得炼渣所需的高温及还原强度（短窑的最高温度只有1350°C左右），因此最终炉渣含锡高，大大降低了回收率；(4)窑内大量锡呈氧化亚锡挥发，大大增加

了收尘系统的负担，也增加了物料的循环负荷。

津巴布韦卡马蒂维熔炼与精炼公司的万基炼锡厂采用一台西德鲁奇型短窑处理含Sn 70%的高品位精矿，设计能力为年产11050吨粗锡。该厂已于1965年投入生产。短窑每次加料约910公斤，在温度1100℃下熔炼5小时，得到粗锡和富渣，富渣含Sn 14%。

玻利维亚奥鲁罗炼锡厂多年来一直采用几座长1.95米、直径2.8米的短窑加入黄铁矿用以挥发低品位锡矿石或高品位锡矿石。据报导，烟尘中锡的富集比为7。用含Sn 3%的矿石可得到含Sn 20%的烟尘，用含Sn 7%的粗精矿可得到含Sn 50%的烟尘。此外，1970年玻利维亚奥鲁罗地区的米纳斯丹诺冶炼厂在一座长1.95米、外径2.8米的短窑中进行了锡精矿(含Sn 58%)的熔炼试验。试验流程共有七个工序：(1)精矿配入16.5%无烟煤、10.5%石灰石、2.5%碳酸钠、3.2%硬头，首先在短窑中熔炼，获得含Sn 97%的粗锡、含Sn 10~14%的富渣和含Sn 55%的烟尘；(2)富渣配入理论量200%的炭，在短窑中进行二次熔炼，获得含Sn 80%、Fe 20%的硬头，含Sn 55%的烟尘和贫渣；(3)留在炉内的贫渣，配入理论量400%的黄铁矿进行烟化处理，得到含Sn 55%的烟尘、含Sn ~1%的废渣和含锡达15%的铁锡铈；(4)铁锡铈再进行烟化处理，以获得含锡烟尘和残渣；(5)产出的烟尘含有大量杂质，如铅、铋、砷、锑等，这些杂质多半来自用于烟化的黄铁矿。由于试验焙烧浸出的设备尚未建成，故将烟尘进行单独熔炼，使杂质集中于小部分锡中；(6)粗锡精炼；(7)精炼浮渣熔炼。据称，整个过程锡的总回收率为93%，渣中损失的锡约为1%，其余无名损失为6.16%。显然，工序过多，中间产品处理量大，烟化效果差，是该流程的最大缺点。

西德杜伊斯堡炼锡厂曾在一段时间内采用短窑熔炼烟尘。炉料中加有碳酸钠，据说效果很好，但产量很小。

印尼佩尔蒂姆炼锡厂短窑由西德克勒克内公司设计施工，已于1967年2月17日正式投入生产。该厂设计能力年产金属锡25000吨。由于是新工艺，没有现成的经验可供借鉴，因此投产初期遇到了很大困难。不断发生开炉问题和对原设计的操作程序进行修改，此外设备也有一些问题。因此，投产初期回收率低、原材料消耗高、衬里寿命短，此外还把大量锡留在中间产品中。直到1969年，该厂的最高年产量仅达到5000吨，为原设计能力的20%。以后，通过很大努力，对原设计的流程和设备进行了相当大的修改，到1973年产量才上升到14500吨。最后得出结论，该厂的最大生产能力仅达到17000~18000吨/年，而不是25000吨/年。为了补充不足的处理能力，该厂决定实行扩建，增建了三台反射炉。目前，该厂短窑熔炼部分共有三台 $\phi 3.6 \times 8.0$ 米的短窑，两台用作熔炼精矿，一台有时用于炼渣，有时用作炼精矿。短窑内衬铬镁砖，用重油加热。炼精矿时的炉料组成为：还原剂17~20%，硬头6~18%，制粒烟尘5~10%，珊瑚(熔剂)2%，其余为精矿。熔炼温度1200℃，熔炼时间为20小时。产出粗锡含Sn 99.8%，富渣含Sn 20~25%。粗锡送精炼。富渣水淬后送二次熔炼。二次熔炼炉料由富渣、15~18%还原剂和4~10%石灰石组成。熔炼温度1350℃，熔炼时间为22小时。产出废渣含Sn 0.8~1.2%。全厂的冶炼总回收率为99%。鉴于在印尼采用短窑的挫折，西德克勒克内公司已将原为玻利维亚文托炼锡厂设计的短窑改为反射炉和烟化炉。

4) 鼓风炉熔炼 鼓风炉熔炼具有生产能力大，过程连续和热效率高等优点。关键

的问题是鼓风炉仅适合处理块状物料，因此细粒精矿的熔炼逐渐被反射炉代替了。

现今鼓风炉炼锡厂仅有一家，即英国卡佩尔帕斯冶炼厂，用于处理低品位（20%Sn）锡精矿。该厂设有一台40米²的吸风烧结机和一座半水套垂直炉壁的鼓风炉（6×2米），每天每平方米可产锡2.2吨，每吨锡消耗焦炭3吨。

为了得到品位高的粗锡，该厂将锡精矿分为高铁和高铁的两类，高铁精矿和熔析渣在弱还原条件下产出粗锡和含锡11—12%的富渣，富渣和高铁精矿在强还原条件下产出含锡4%的炉渣和合金。粗锡和合金都经过熔析以减少含铁量。高铁和高铁精矿的比例应使得熔析渣和高铁精矿一起熔炼。含锡4%的贫渣送14.2米²烟化炉处理。

鼓风炉具有很大的灵活性，投资少，对于低品位锡精矿的冶炼，并与烟化炉配合，或者交通不方便地区冶炼富精矿，可能具有一定意义。

3、锡 的 精 炼

还原熔炼产出的粗锡含有一定数量的杂质，要经过精炼才能满足用户的要求。过去，由于一般炼锡厂处理的精矿品位都比较高，杂质含量较少；因此，粗锡只经过简单的火法熔析或凝析精炼即可满足用户的要求。但随着科学技术的发展，电子工业和某些尖端科学技术部门对锡的质量要求很严；加之目前高品位矿石资源日少，低品位难选复杂矿石增加；又因为火法精炼除去某些特定杂质的困难，如除锑、铋、银等；故仍有必要采用电解精炼。

1）火法精炼 目前，世界各国大多数工厂仍采用火法精炼。其优点是：操作周期短，生产率高。不同的杂质可分别富集于各个精炼工序所产的精炼渣中，有利于回收。其缺点是：工序多，消耗各种试剂；金属直接回收率低；产出的中间物料数量大，有些精炼渣对人体特别有害。

锡的火法精炼由一系列作业组成，包括熔析和凝析除铁、砷，加硫除铜，加铝除砷、锑，加NH₄Cl除铝，加SnCl₂除铅和加钙、镁除铋等，视粗锡含杂质种类和数量采用其中一个或几个作业。

马来西亚的巴生炼锡厂反射炉所产粗锡品位已达99.01%，因此，只需凝析吹风除铁，即可获得品位>99.9%的商品锡。

阿扎尼亚（南非）范德比杰帕克炼锡厂电炉还原所得的粗锡，首先由1200℃冷却到500℃，进行凝析除铁，然后放入精炼锅中进行吹风除铁，最后也产出含铁<0.01%的商品锡。

扎伊尔马诺诺炼锡厂电炉产出的粗锡，首先经过熔析，接着在232℃下进行吹风，即可获得品位99.0%的商品锡。

印尼佩尔蒂姆炼锡厂由于精矿品位高杂质含量少，因此，熔炼过程产出的金属锡只有一部分需要精炼以除去铁、砷、锑、铅和铜等杂质。熔融粗锡首先冷却并保持在350℃的温度下进行凝析，然后吹风除铁，加硫除铜，加铝除砷、锑，加SnCl₂除铅。最终产品纯度为99.92%。

此外，玻利维亚文托炼锡厂采用离心机从粗锡中除铁，将液体粗锡在锡锅中保持在略高于熔化温度，使铁成FeSn₂凝析出来，然后用离心机使晶体与液体分离。用这种

方法可使锡中的含铁量降到0.02%以下，除铁后的粗锡再送去电解精炼。玻利维亚文托附近新建的低品位锡精矿冶炼厂，产出的粗锡含大量铅、砷、锑等杂质，决定采用离心机和真空蒸馏法火法精炼。还用真空炉处理砷浮渣，每年产300吨金属砷。

2) 电解精炼 电解精炼较火法精炼作业简单，只经过一次作业，就可以获得纯度很高的精锡，直接回收率高。但是，电解法也有缺点，首先是基建投资费用高，生产过程缓慢，大量锡被积压在生产过程中，同时，目前所用的电解液还不够理想，酸性电解液容易生成针状结晶，硷性电解液必需在80°C以上的高温电解。

目前，应用于锡电解精炼的电解液大致可分成硷性和酸性两大类。硷性的以 Na_4SnS_4 — Na_2S 和 Na_4SnO_4 — NaOH 溶液为代表。酸性的则有硫酸—苯酚磺酸、硅氟酸—硫酸、硫酸—甲酚磺酸等。

西德杜伊斯堡炼锡厂采用10% Na_2S 的溶液作电解液，电解液含锡约50克/升，电解液温度80°C，阳极成分为：Sn 96~97%，Bi 2~3%，Fe 0.05%，Sb <0.5%，Pb 1~2%。电解时电流密度为80安/米²，槽电压0.1~0.2伏，极间距50毫米，电流效率95%，电能消耗180—190度/吨电锡。据报导，只要阳极含锡不低于75%都可获得99.9%以上的成品锡，这是 Na_4SnS_4 — Na_2S 电解液的特点。而 Na_4SnO_4 — NaOH 电解液主要用于英国卡佩尔帕斯炼锡厂。

美国得克萨斯炼锡厂采用硫酸—苯酚磺酸电解液进行电解精炼。电解液成分如下： H_2SO_4 60.6克/升， Sn^{2+} 25克/升， Sn^{3+} 24.8克/升， Sn^{4+} 0.2克/升，甲酚2.4克/升，芦荟素0.012克/升，苯酚磺酸47.8克/升，Fe 0.9克/升，HCl 0.05克/升，Sb 0.03克/升，As 0.07克/升，Pb 0.02克/升，Bi <0.01克/升，Cu <0.01克/升，Zn 0.2克/升。据报导，该厂的电解液可以连续使用六年而不需更换，杂质含量不会显著增加，即使其中的含铁量达到10克/升仍可正常操作。电解时的槽电压为~0.325伏，同极距108毫米，电流效率为87.4%，电能消耗为213.67度/吨锡。

日本直岛冶炼厂采用硅氟酸—硫酸电解液。电解液成分如下： Sn^{2+} 24—25克/升， Sn^{4+} 1—5克/升，Fe 5—10克/升，Zn 4—6克/升，In 18—22克/升， H_2SiF_6 35—65克/升， H_2SO_4 30—60克/升。采用 β -萘酚和胶作添加剂，加胶量为2.2公斤/吨阳极， β -萘酚量为110克/吨阳极。电流密度54—63安/米²，槽电压0.18—0.25伏。当阳极品位为97—98%时，产出的电锡品位为99.99%，电流效率为90—94%，电能消耗为180~220度/吨电锡。

巴西伏尔塔·里东达炼锡厂采用硫酸—甲酚磺酸电解液。电解液成分为：锡离子(Sn^{2+}) 3%，硫酸8%，甲酚磺酸4%。阳极粗锡含锡96—98%。电解条件如下：温度35°C，循环量19升/分，电流密度80—100安/米²，槽电压0.3—0.35伏。电解结果得到含锡99.96%的电锡，电流效率85%，电耗190度/吨锡。

除上述外，玻利维亚文托炼锡厂也采用硫酸—甲酚、苯酚磺酸电解液。

4. 锡 炉 渣 的 熔 炼

锡炉渣的熔炼是两段炼锡法的组成部分。如前所述，锡精矿的还原熔炼已将大部分锡与铁分离，而将铁和少部分锡留在富渣中，锡炉渣的熔炼就是处理富渣以回收这部分