

高等学校教学用书



有色重金属冶金学

下 册

中南矿冶学院
有色重金属冶炼教研组 编

冶金工业出版社

本書系根据中南矿冶学院1959年制定的有色金属冶炼专业五年制教学计划有色重金属冶金学教学大纲编写的。

全書共有銅、鎳、鈷、鉛、鋅、鋁、錫、銻、汞冶金等九篇，分上、中、下三冊出版。本冊包括錫、銻、汞冶金三篇。

本書为高等学校有色冶炼专业試用教材，也可供有色金属冶金部門工程技术人员参考。

有色金属冶金学 下册

中南矿冶学院有色金属冶炼教研組 編
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3,020册

开本850×1168 • 1/32 • 280,000字 • 印张11 • 插頁9 •

— * —

統一書号15062·1849 定价 1.30 元

下冊 目錄

第七篇 錫 冶 金

第一章 總 論	1
§ 1 錫工業發展概況.....	1
1 外國錫工業發展簡史.....	1
2 我國錫工業的發展.....	3
3 社會主義國家的錫工業.....	4
4 資本主義國家的錫工業.....	6
§ 2 錫及其主要化合物的性質.....	8
1 金屬錫.....	8
2 錫的氧化物.....	12
3 錫的硫化物.....	13
4 錫的氯化物.....	14
§ 3 錫的用途與消費.....	15
§ 4 錫的礦物、礦床、礦石和精礦.....	17
1 錫的礦物.....	17
2 錫的礦床.....	18
3 錫礦石.....	19
4 錫精礦.....	20
§ 5 錫的生產方法.....	22
1 高溫還原熔煉法.....	22
2 生產錫的其他方法.....	23
第二章 錫精礦還原熔煉前的準備	28
§ 1 概述.....	28
§ 2 錫精礦的焙燒.....	30
1 焙燒時雜質的脫除.....	30
2 焙燒過程的實踐.....	33

§ 3	錫精矿的磁选	35
§ 4	錫精矿的浸出	40
1	浸出过程的实质	41
2	浸出过程的实践	42
§ 5	低品位錫精矿的富集	46
第三章	錫精矿的还原熔炼	48
§ 1	概述	48
§ 2	还原熔炼的理论基础	49
1	用碳还原金属氧化物的理论	49
2	在熔炼条件下錫及其伴生金属氧化物的还原	50
3	錫精矿还原熔炼的速度	55
4	錫精矿还原熔炼的特点	57
§ 3	炼錫爐渣	58
1	炼錫爐渣的組成	59
2	炼錫爐渣的性质	61
3	錫在爐渣中的形态和爐渣的选择	66
§ 4	錫精矿还原熔炼的实践	71
1	反射爐熔炼	71
2	鼓风爐熔炼	82
3	电爐熔炼	85
4	对各种炼錫设备的評價	88
第四章	返回爐渣及硬头的处理	92
§ 1	概述	92
§ 2	爐渣的再熔炼	95
1	爐渣再熔炼的几种方法	95
2	爐渣再熔炼的实践	98
§ 3	爐渣的硫化挥发处理	104
1	硫化挥发的基本概念	104
2	爐渣硫化挥发法的实践	107

§ 4	爐渣處理流程的選擇	113
§ 5	硬頭的一般處理方法	114
第五章	粗錫的精煉	118
§ 1	概述	118
§ 2	錫的火法精煉	120
1	除鐵及除銅	120
2	除砷及除銻	129
3	除鉛	135
4	除銻	140
5	氯化亞錫及鈣錫合金的製備	142
6	精煉渣的處理	143
7	火法精煉的設備	145
§ 3	錫的電解精煉	148
1	酸性電解液的電解	148
2	鹼性電解液的電解	152
第六章	廢錫的再生	154
§ 1	概述	154
§ 2	由廢馬口鐵提錫	155
§ 3	由廢錫合金提錫	159

第八篇 銻 冶 金

第一章	總論	161
§ 1	銻工業發展簡史	161
§ 2	銻及其主要化合物的性質和用途	163
1	銻及其主要化合物的性質	163
2	銻的用途	174
§ 3	銻的礦物、礦石及礦床；銻的重要產地	176
1	銻的礦物、礦石及礦床	176
2	銻的重要產地及生產量	178

§ 4	銻矿的选矿	179
§ 5	炼銻方法簡述	181
第二章	生銻的提炼	184
§ 1	概述	184
§ 2	罐爐熔析法	185
§ 3	反射爐熔析法	187
第三章	硫化銻矿石及精矿的焙烧	190
§ 1	硫化銻矿石及精矿焙烧过程的理論基础	190
§ 2	硫化銻矿石及精矿焙烧过程的实践	196
1	硫化銻精矿的死烧	196
2	硫化銻矿石及精矿的揮发焙烧	198
3	三氧化銻的冷凝与收尘	212
第四章	氧化銻矿石及銻氧的还原熔炼	214
§ 1	氧化銻矿石及銻氧还原熔炼的理論基础	214
§ 2	銻氧还原熔炼的实践	216
1	用固体燃料加热的还原熔炼反射爐	216
2	用气体燃料加热的还原熔炼反射爐	222
3	銻焙烧矿的电爐还原熔炼	223
第五章	硫化銻精矿的沉淀熔炼	227
§ 1	硫化銻精矿沉淀熔炼的理論基础	227
§ 2	硫化銻精矿沉淀熔炼的实践	230
1	坩堝爐沉淀熔炼法	230
2	反射爐沉淀熔炼法	232
3	腰鼓爐沉淀熔炼法	235
第六章	銻矿石的鼓风爐熔炼	237
§ 1	硫化銻矿石的鼓风爐熔炼	237
1	硫化銻矿石鼓风爐熔炼的理論基础	237
2	硫化銻矿石鼓风爐熔炼的实践	239
§ 2	氧化銻矿石的鼓风爐熔炼	240

第七章	銻矿石及精矿的水冶	242
§ 1	銻矿石及精矿的浸出.....	242
§ 2	含銻水溶液的置换过程.....	242
§ 3	含銻水溶液的电积.....	243
§ 4	銻电积生产实例.....	246
1	直接浸出——电积法.....	246
2	电熔炼——浸出——电积法.....	248
第八章	銻的精炼	251
§ 1	概述.....	251
§ 2	銻的火法精炼.....	252
§ 3	銻的电解精炼.....	260

第九篇 汞冶金

第一章	总 论	262
§ 1	汞工业发展简史.....	262
§ 2	汞及其主要化合物的性质、用途与消费.....	263
1	汞及其主要化合物的性质.....	263
2	汞的用途与消费.....	270
§ 3	汞的矿物、矿石及矿床；汞的重要产地.....	272
1	汞的矿物、矿石及矿床.....	272
2	汞的重要产地及生产量.....	273
§ 4	炼汞方法简述.....	274
第二章	汞矿石的焙烧	276
§ 1	概 述.....	276
§ 2	汞矿石焙烧前的准备.....	277
1	破碎及分级.....	277
2	拣选.....	279
3	干燥.....	279
4	汞矿石的选矿.....	281

§ 3	汞矿石焙烧过程的理論基础	283
1	硫化汞的氧化分解及影响因素	283
2	矿石中其他組成物在焙烧过程中的行为	288
3	矿尘	292
§ 4	汞矿石焙烧过程的实践	292
1	汞矿焙烧爐的类型	292
2	尖錐桥直井爐	293
3	迴轉窑	295
第三章	汞蒸气的冷凝及汞良的处理	312
§ 1	概 述	312
§ 2	爐气的收尘	313
§ 3	汞蒸气的冷凝	315
1	汞蒸气冷凝过程的理論基础	315
2	汞良的形成	319
3	汞蒸气冷凝过程的实践——冷凝器、沉淀塔 及淋洗塔	324
§ 4	汞良的脱汞（打汞良）	335
1	汞良脱汞的理論基础	335
2	人工处理汞良	337
3	用机械处理汞良	338
第四章	汞毒及安全技術	340
§ 1	汞毒	340
§ 2	汞毒的防护及安全措施	341
	主要参考文献	343

第七篇 錫冶金

第一章 总 論

§ 1 錫工業發展概況

1 外国錫工业发展簡史

錫是古老的金属之一，人类在远古即已知道制造与使用錫与銅的合金——青銅器具。例如，从埃及尼罗河畔的古墓中就曾发掘出公元前六千年时期的青銅祭物。此外，在埃及和其他国家还曾发掘出公元前1700年时期的大量青銅制品。

錫对人类物质和文化技术的发展起了重大的作用。錫器的广泛应用开辟了一个标志着古代文化技术发展的崭新时期——青銅时代。

最初的青銅是熔炼自然銅和錫矿石，或者熔炼銅錫矿石的混合物而偶然得到的。

人类熟悉金属錫是在稍晚一些的时候。公元前九世纪的著名诗人荷马已经知道錫。

古代希腊地理学家斯特拉邦（公元25年）指出，最先开采錫矿和生产精矿的地区是伊朗北部的霍罗桑省。波义尔（1876年）的研究也证实了这个地区有古代开采过的錫矿山。

远在公元前，已经用手淘法（哈萨克斯坦）和最简单的重力选矿法（南亚細亚和西班牙）进行选矿。那时，这些简单的选矿方法为从錫矿石炼成金属錫打下了基础。

根据凯撒（公元前一世紀）和朴里尼（公元 61—114 年）二人的资料，在他們的时代克尔特——伊比利亚（英国）已經有了商品錫的生产。

公元三世紀的文献对錫的精炼方法和錫合金（錫銅合金和錫銀合金）的生产方法有过詳細的記載。

八——九世紀，阿拉伯作家在他們的著作中指出，当时的英国、波斯、西班牙和南亚細亚已經进行錫的熔炼。

十一——十三世紀时，主要的产錫地区是英国的康瓦尔。此后錫的采冶中心逐渐轉移到馬來亚和玻利維亞。

十四——十五世紀时，欧洲才开始在工业上和生活用品制造上用錫。

十六世紀前，錫都是用冲积矿床的矿石炼出的；这种矿石在炼前只需經過简单的冲洗以除去其中的大部分脉石。

十六世紀时，在波希米亚（欧洲）开始制成了馬口鉄，同时含錫 20—30% 的青銅也被广泛地应用。

十八世紀前，鼓风爐是通用的炼錫設備。这种鼓风爐起初是比较簡陋的。熔炼时首先在爐內用木炭加热，然后加入混有煤的富矿石在低温下进行“不造渣”熔炼；以后才逐渐发展到造渣熔炼。在設備上也逐渐改进，最后成为現代化的水套鼓风爐。

十八世紀时，英国康瓦尔开始采用反射爐炼錫。此后反射爐便逐渐代替了鼓风爐。最近二十年来，个别地方开始采用电爐炼錫。

近百年来，世界錫产量的发展列于表 1。

表 1

錫的平均年产量

年 代	1851—1855	1876—1880	1901—1905	1926—1930	1946—1950
平均年产量，千吨	11.3	35.1	102.6	167.4	142.6

2 我國錫工業的發展

現在很難找到關於我國古代煉錫的詳細記載。但是我們仍然有根據說明我國是製造青銅器具和產錫最早的国家之一。

我國古代對錫和鉛這兩種金屬往往混為一談。根據判斷，“尚書”的“禹貢”中所記載的鉛大概也包括了錫。因此可以認為我國錫的冶煉當不晚於“禹貢”所代表的年代（公元前2200年左右）。從商代（公元前1766—1122年）許多大型青銅鑄件的精巧程度來看，當時已經發明了脫胎腊模澆鑄法。焊接法和鍍錫法大概是商代末年或周代（公元前1122—770年）初年發明的。此時出現了兩個與錫有關的字——“鉛”和“鑿”，可作考證。

根據“周禮”一書的記載，早在周代我國對金屬（包括錫）材料的經營管理就已設置了專職官員^①；同時，對於青銅的成分也根據用途訂出了六級分類標準^②；而且在青銅熔鑄技術上，當時已能根據觀察火色熟練地掌握熔鑄過程^③。

秦代（公元前221—206年）以後，由於秦始皇銷毀民間銅器，同時大量書籍也被焚毀，使得以後冶煉技術漸趨停滯和衰落達千餘年之久。

兩漢南北朝時期（公元前206—公元589年），湘州（現在的湖南和廣西東北部）成為重要的錫產地，當時的錫被用來製造錢幣。雲南產錫，一說始於漢武帝（公元前141—87年），一說則在隋唐（公元589—907年）以後。

明永樂宣德年間（公元1403—1435年），我國冶金工業大有發達：西起雲南，東至江西廣東，包括當時廣西西北的交通閉塞地區南丹、河池在內，都興起了錫的採選冶工業；並且依地區而

- ① “周禮”中的“秋官”篇：“職金，掌凡金、玉、錫、石、丹青之戒令”。
- ② 同書的“冬官考工記第六”篇：“金有六齊：六分其金而錫居一謂之鑄鼎之齊；五分其金而錫居一謂之斧斤之齊；……金錫半謂之鑿燧之齊”。
- ③ 上書同篇：“凡鑄金之狀：金與錫黑濁之氣竭，黃白次之；黃白之氣竭，青白次之；青白之氣竭，青氣次之；然後可鑄也”。

定，建立了各种各样的采选冶体系^①。

清初（公元1662—1911年），云南錫和銅的生产均居我国首位，年产錫达5000吨以上。清末，两广和湖南的錫生产开始衰落；云南錫业由私人分散經營，也无发展，年产錫仅維持2000至6000吨。

近代，由于帝国主义的侵入和国民党的腐敗統治，我国錫工业沒有得到应有的发展。1931年云南炼錫公司成立，改用柴油反射爐炼錫，是我国成功地运用現代設備炼錫的开始。1940年柴油来源断絕，又改用水套鼓风爐，但效果远不如反射爐。抗日战爭胜利后，由于美帝国主义对錫精矿的掠夺，云南錫业瀕于絕境。

广西和湖南地区，在本世紀初一直用土法炼錫，产量較少，1926年在采选方法上有一些改进。1938年平桂矿务局成立，次年于西湾設立精炼厂，从这时起，我国才开始有国产的高級精錫。

中华人民共和国成立后，我国錫业才得到真正飞跃的发展。除少数小型分散矿区仍用土法經營外，錫矿的采选都已机械化，冶炼設備也都采用了現代化的反射爐。錫的产量因而激增，質量也大大提高。

近年来的地質勘探工作証明，我国錫的探明儲量已跃居世界第一位。为了保証日益增长的需要，我国錫业正在飞跃地发展着。

3 社会主义國家的錫工业

社会主义國家的錫工业在世界上起着愈来愈大的作用。就我国來說，有最强大的錫矿基地和巨大的冶炼厂。

我国最主要的錫矿产地集中在云南南部和广西东北部及西北部。湖南、江西南部 and 广东北部也都是重要的錫矿产地。

我国錫矿的分布大致可以分为三带^②：

① 见“天工开物”。

② 金屬矿床工业类型（中南矿冶学院講义，1958年）。

1) 两广沿海带(包括海南島)。目前以开采砂錫矿为主,原生矿床(与錳共生)的規模一般較小。

2) 南岭带。从西到东可分为五区:

(1) 箇旧区: 有伟晶岩、石英——錫石矿脉、硫化物——錫石矿床等类型;

(2) 广西河池南丹区: 这一地区的錫、錳(白錳)和錳矿床等成带状分布, 矿床类型复杂;

(3) 湘桂区: 包括湖南南部和广西东北部各地, 目前以开采砂錫矿为主;

(4) 湖南区: 为产在石灰岩中的錫石毒砂矿脉或管状矿体; 其两旁距花崗岩較远处常逐渐过渡为銅鉛鋅矿床;

(5) 贛南区: 为石英——錫石矿床, 矿脉中以錫或錳为主; 常有毒砂、白錳矿及銅鉛鋅硫化矿共生。

3) 浙江永嘉、开化、遂昌一带也产出錫矿, 但目前对该区錫矿还研究不够。

此外, 在我国东北北部合江、依兰和黑龙江瓊璦等地的砂金矿中也发现錫石, 因此, 这一地区也有发现重要錫矿床的可能。

云南东川、牟定等地曾发现黃錫矿床。

就現在的錫矿分布情况来看, 云南箇旧至广西河池南丹两矿区間的 350 公里航距內以及河池南丹至湘桂区的 250 公里航距內都可能有尚待发现的錫矿床。

苏联, 虽然在十月革命后才开始建立自己的錫工业, 但其发展极为迅速, 現在已成为重要的产錫国家。苏联的重要錫矿产地分布在外貝加尔、远东边区和科里馬河一带。

我国和苏联在主要的錫矿产地都建有现代化的巨型炼錫厂。在一些次要的矿产地也有的設立了小型炼錫厂。

社会主义国家錫工业的主要特点, 在于开采原料和規模、金屬的生产以及錫工业的分布都是按錫工业的发展計劃进行的; 因此, 設備得到充分利用, 生产的技术經濟指标較高。社会主义国

家发展錫工业的計劃性，可以保証錫生产的不断增长。

对于社会主义国家来说，迅速运用新技术、扩大矿石原料的綜合利用、提高劳动者的物質生活水平，都是錫工业的任务和特点。

4 資本主义國家的錫工业

資本主义世界的主要錫产地如下：

亚洲 重要的錫产地分布于馬来亚半島和印度尼西亚。日本的薩摩和但馬也有原生矿床。

美洲 南美玻利維亚有重要的錫矿床。北美仅阿拉斯加有少量冲积矿床。

非洲 尼日利亚和比屬刚果是这一地区重要的錫产地。南非联邦的卡普朗德和德兰士瓦有許多小的錫矿床。

澳洲 澳大利亚大陆上的新南威尔士、昆士兰、北澳大利亚、西澳大利亚以及塔斯馬尼亚、新西兰等島都发现有貧錫矿床。

欧洲 英国康瓦尔是欧洲最重要的錫产地。欧洲大陆上的撒克逊尼亚和波希米亚也有錫矿区。但上述这些錫矿床大都开采殆尽。西班牙和葡萄牙边区发现有錫矿床，但其工业意义不大。

現在，在資本主义世界里，主要的炼錫国家有不列顛帝国（英国和馬来亚）、美国以及荷兰。1954年，各資本主义国家的錫生产在資本世界中所占的比重（%）如下：

不列顛帝国	52
其中：英国	16
馬来亚	36
美国	21
荷兰	15
比利时	5
比屬刚果	2
其他国家	5

在資本主义国家里，采矿和冶炼企业相隔极远。从馬来亚及其他亚洲国家掠夺的錫精矿須运到欧洲——英国、荷兰和比利时去冶炼；美国的炼錫厂完全依靠从玻利維亞等地輸入精矿。

原料缺乏是資本主义国家錫生产的致命伤。由于原生錫不能保証消費需要，不得不大量利用再生錫。

一方面由于原料的缺乏，一方面資本家为了获取最大利潤，甚至減慢錫生产的增长，現代資本主义国家錫生产的水平几乎低于其生产能力的一半。例如，美国得克薩斯州的炼錫厂，其生产能力的利用不超过35—40%。因此，資本主义国家的炼錫厂并不乐意装置新的設備或强化現有的生产过程。

錫的周轉主要是在紐約其次是在伦敦的市場上进行；新加坡对馬来亚錫的周轉也有一定的意义。这些市場上錫的价格即使在同一年度內也有激烈的波动^①。这是由于資本主义各垄断集团（特别是英美垄断集团）間的斗争以及美国定購大量錫以建立战略儲备所造成的結果。英国最大的垄断集团“錫生产者协会”以及“英国錫业投資公司”和“英国东方公司”控制了东南亚和尼日利亚的企业。英美合資的“英美錫业公司”控制了玻利維亞的所有企业，也控制着西班牙和葡萄牙的企业。荷兰公司“比林格頓”控制印度尼西亚的部分企业；但在二次世界大战中，这个公司落入美国資本控制之下。

二次世界大战后，建立了“国际錫研究小組”，这个研究小組实际上控制了各垄断集团和錫市場的业务并且处在美国資本統治之下。1950年英国试图恢复曾于1931年建立的由英国控制的国际錫卡特尔（1946年美国取消了这个机构），但未成功。

英美垄断集团在国际錫市場上的斗争正在繼續着。美国力图巩固其在錫市場上的統治地位，包括控制玻利維亞、比屬剛果、

① 例如，1951年2月到7月，伦敦的錫价从每吨4052美元下跌到2388美元，这是由于美国停止采購英国錫的結果（“資本主义国家的矿物原料資源”，財經出版社，1956）。

印度尼西亚、西非洲和日本的原料来源，并大量地积聚锡作为战略储备。所有这些都引起锡市场价格的激烈波动^①。表2列举了纽约市场锡的年平均价格。

表 2

紐約市場錫的平均價格，美元/噸

年 份	1913	1917	1929	1932	1945	1955
价 格	975	1365	995	536	1054	2121

§ 2 錫及其主要化合物的性質

1 金 屬 錫

錫屬周期表中第四族元素；天然錫有10种同位素。

純錫是銀白而略帶藍色的金屬，其表面光澤與鑄造溫度和雜質含量有關。鑄造溫度愈低，則錫的表面愈暗；鑄造溫度高于500°C時，鑄錫表呈現珍珠光澤。少量鉛、砷和銻的雜質能改變錫的表面形狀並使其變暗。迅速冷卻（例如倒在鋼板上）的錫形成粗大的樹枝狀結晶。

錫的磨光面有很高的反光能力。

錫有 α 、 β 和 γ 三種變體。 β 變體（白錫）是錫的通常形態，屬正方晶系，在13.2到161°C的溫度範圍內穩定。 α 變體（灰錫）屬等軸晶系，在溫度低於13.2°C時穩定。在161°C到錫的熔點之間，錫呈 γ 變體。 γ 變體屬斜方晶系，性脆，極易磨成粉末。

白錫轉變為灰錫的現象稱為“錫疫”；白錫（密度為7.298克/厘米³）轉變為灰錫（密度為5.846克/厘米³）伴隨着體積改變，因而成為粉末。

錫由一種變體轉變為另一種變體的速度隨溫度、錫的純度、晶體的存在以及壓力加工等因素而定。

β 变体转变为 α 变体的速度与温度有很大的关系。当锡的纯度为 99.99% 时，在 0°C 下，其转变速度为 0.02 毫米/昼夜；在 -40°C 下则为 0.097 毫米/昼夜。

杂质可降低锡由 β 变体转变为 α 变体的速度。例如，99.95% 的精锡在 -15°C 的温度下，转变速度为 0.02 毫米/时；含 1% Pb 时为 0.00075；含 2% Cd 时为 0.00095；含 0.1% Bi 时为 0.0002；含 0.1% Sb 时为 0.0001。铋含量增到 0.5% 时，实际上可以防止 α 变体的发生。

用灰锡晶体感染白锡，或用酸、酸根以及其他使金属表面疏松的气体（HCl、Cl₂、SO₂、CO₂ 等）侵蚀白锡表面，都能加速“锡疫”的发展。

压力加工能加速白锡转变为灰锡。

为了防止“锡疫”的发生，储锡场所的温度应不低于 10°C。在寒冷地区，不宜在冬季沿铁路运送锡。

加入透明松香或氯化铵再熔化灰锡可使其回复为白锡。这时，金属的损失很少。

弯曲纯锡时，由于晶体的摩擦和破坏，发出轻微的响声，称为“锡鸣”。

锡（白锡）的展性很大，容易碾压成厚度为 0.04 毫米以下的锡箔。极薄的锡箔在透光时呈现褐色。

根据斯米梁津的资料，锡的比重：7.3（20°C）；熔点：231.96°C；沸点：2270°C；熔化潜热：14.4 卡/克；蒸发潜热：721 卡/克；0—100°C 内的比热：0.054 卡/克·°C；20°C 时的导热率：0.157 卡/厘米·秒·°C；20—100°C 内的导热率温度系数： -0.7×10^{-3} ；20—100°C 内的线膨胀系数： 2.3×10^{-5} ；20°C 时的比电阻：0.115 欧·毫米²/米；20—100°C 内的电阻温度系数：0.0044；232°C 时的表面张力：531 达因/厘米；标准电极电位：-0.136 伏；布氏硬度：4.9—5.2 公斤/毫米²。

锡的某些性质随温度和其他因素而变。例如，熔点随压力递