



普通高等教育“十二五”规划教材

PUTONG GAODENG JIAOYU "12·5" GUIHUA JIAOCAI

锡 冶 金

雷 霆 杨志鸿 余宇楠 张报清 编著

Sn



冶金工业出版社
Metallurgical Industry Press



普通高等教育“十二五”规划教材

锡 冶 金

雷 霆 杨志鸿 余宇楠 张报清 编著

北 京
冶 金 工 业 出 版 社
2013

内 容 简 介

本书共分 12 章,按照锡冶金生产的工艺过程,介绍了国内外锡工业的发展状况,锡及其化合物的主要性质,锡的资源 and 用途,锡矿的采选技术,锡精矿的炼前处理,锡精矿的还原熔炼,锡炉渣以及高钨电炉锡渣的处理,锡的精炼,有价金属的回收及锡再生,炼锡厂的收尘和炼锡厂“三废”治理和劳动保护等内容。

本书可作为高等院校冶金专业及相关专业的教材,也可作为职业技能培训教材及科研院所工程技术人员的参考用书。

图书在版编目(CIP)数据

锡冶金/雷霆等编著. —北京:冶金工业出版社, 2013. 12
普通高等教育“十二五”规划教材
ISBN 978-7-5024-6440-0

I. ①锡… II. ①雷… III. ①炼锡—高等学校—教材
IV. ①TF814. 03

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2013)第 269869 号

出 版 人 谭学余

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 yjcs@cnmip.com.cn

责任编辑 杨盈园 美术编辑 吕欣童 版式设计 孙跃红

责任校对 李 娜 责任印制 张祺鑫

ISBN 978-7-5024-6440-0

冶金工业出版社出版发行; 各地新华书店经销; 北京百善印刷厂印刷

2013 年 12 月第 1 版, 2013 年 12 月第 1 次印刷

787mm×1092mm 1/16; 12 印张; 288 千字; 181 页

28.00 元

冶金工业出版社投稿电话: (010)64027932 投稿邮箱: tougao@cnmip.com.cn

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)

前 言

锡是古老而稀少的金属，我国锡矿资源居世界前列，炼锡历史悠久，是世界上最早生产锡和使用锡的国家之一，被公认为世界产锡大国。

发展我国的锡工业，科研、生产一线高技能人才的培养是根本。然而，目前培养此类人才的高等院校缺乏这方面的教材。为适应我国锡工业发展的需要，在高等院校冶金技术专业中开设锡冶金课程，编写锡冶金教材，培养一批锡工业所需的高技能人才对我国锡工业的发展非常重要和必要。

本书参照国家职业技能标准和职业技能鉴定规范，根据企业的生产实际和岗位技能要求，按照锡冶金生产的工艺过程及团队的研究成果，介绍了国内外锡工业的发展状况，锡及其化合物的主要性质，锡的资源 and 用途，锡矿的采矿技术，锡精矿的炼前处理，锡精矿的还原熔炼，锡炉渣以及高钨电炉锡渣的处理，锡的精炼，有价金属的回收及锡再生，炼锡厂的收尘和炼锡厂“三废”治理和劳动保护等内容。

本书除作为高等院校冶金相关专业学生教学用书外，也可作为硕士、博士研究生，青年教师参考用书，同时还可作为行业职业技能培训教材和供工程技术人员参考使用。

由于作者水平所限，书中若有不妥之处，敬请广大读者不吝赐教。

作 者

2013 年 8 月

冶金工业出版社部分图书推荐

书 名	作 者	定价(元)
铅锌冶炼生产技术手册	王吉坤	280.00
重有色金属冶炼设计手册 (铅锌铋卷)	本书编委会	135.00
贵金属生产技术实用手册 (上册)	本书编委会	240.00
贵金属生产技术实用手册 (下册)	本书编委会	260.00
铅锌质量技术监督手册	杨丽娟	80.00
锑冶金	雷 霆	88.00
钢冶金	王树楷	45.00
铬冶金	阎江峰	45.00
锡冶金	宋兴诚	46.00
湿法冶金——净化技术	黄 卉	15.00
湿法冶金——浸出技术	刘洪萍	18.00
火法冶金——粗金属精炼技术	刘自力	18.00
火法冶金——备料与焙烧技术	陈利生	18.00
湿法冶金——电解技术	陈利生	22.00
结晶器冶金学	雷 洪	30.00
金银提取技术 (第2版)	黄礼煌	34.50
金银冶金 (第2版)	孙 骥	39.80
熔池熔炼——连续烟化法处理	雷 霆	48.00
有色金属复杂物料锗的提取方法	雷 霆	30.00
硫化锌精矿加压酸浸技术及产业化	王吉坤	25.00
金属塑性成形力学原理	黄重国	32.00

目 录

1 概论	1
1.1 我国锡工业的发展	1
1.2 国外锡工业的发展	2
1.3 熔池熔炼及烟化法工艺技术特点	3
1.3.1 熔池熔炼工艺的技术特点	3
1.3.2 烟化法简介	4
1.3.3 熔池熔炼—连续烟化法的优越性	6
2 锡及其化合物的主要性质	7
2.1 金属锡的主要物理化学性质	7
2.1.1 金属锡的物理性质	7
2.1.2 金属锡的化学性质	9
2.2 锡的氧化物	10
2.3 锡的硫化物	11
2.4 锡的氯化物	12
2.5 锡的无机盐	13
2.6 锡的有机化合物	14
2.7 锡合金	15
3 锡的资源 and 用途	17
3.1 锡矿物	17
3.2 锡矿资源	18
3.3 锡的用途	19
3.3.1 金属锡的用途	19
3.3.2 锡合金的用途	20
3.3.3 锡化合物的用途	22
3.4 锡的生产与消费	23
3.4.1 锡的生产	23
3.4.2 锡的消费	24
4 锡矿的采选技术	25
4.1 锡矿开采	25

4.1.1	锡矿开采综述	25
4.1.2	锡矿开采的特点	25
4.1.3	锡矿开采实例	26
4.2	锡矿选矿	26
4.2.1	锡矿石的特点	26
4.2.2	锡矿石选矿方法综述	27
4.3	锡粗精矿精选	30
4.3.1	锡石与硫化物的分离	30
4.3.2	锡石与氧化铁矿物的分离	32
4.3.3	锡石与氧化铅矿物的分离	33
4.3.4	锡石与钨矿物的分离	34
4.3.5	锡石与稀有、稀土矿物的分离	36
5	锡精矿炼前处理	38
5.1	锡精矿的焙烧	38
5.1.1	焙烧的基本原理	39
5.1.2	锡精矿的焙烧方法	41
5.1.3	流态化焙烧工艺	42
5.1.4	回转窑焙烧生产工艺	45
5.1.5	多层焙烧炉生产工艺	47
5.1.6	锡精矿焙烧的技术经济指标	47
5.2	锡精矿、锡焙砂的浸出	48
5.2.1	浸出的目的及浸出工艺流程	48
5.2.2	浸出时的基本反应及影响浸出率的因素	48
5.2.3	含黑钨、白钨锡中矿的浸出	50
6	锡精矿的还原熔炼	51
6.1	概述	51
6.2	还原熔炼的基本原理	52
6.2.1	碳的燃烧反应	52
6.2.2	金属氧化物 (MeO) 的还原	53
6.3	反射炉还原熔炼法	59
6.4	电炉熔炼法	64
6.5	奥斯麦特熔炼技术	69
6.6	短窑熔炼	71
6.7	鼓风炉熔炼	72
7	锡炉渣的处理	73
7.1	概述	73

7.2 炼锡炉渣的组成及性质	73
7.2.1 炉渣熔点	74
7.2.2 炉渣黏度	76
7.2.3 炉渣活度	76
7.2.4 炉渣密度	77
7.3 锡炉渣的处理	78
8 高钨电炉锡渣的处理	82
8.1 高钨电炉锡渣特性	82
8.1.1 简述	82
8.1.2 试验方法和设备	82
8.1.3 高钨电炉锡渣化学分析	83
8.1.4 钨对电炉锡渣熔化温度的影响	83
8.1.5 钨对电炉锡渣黏度的影响	84
8.1.6 硅对电炉锡渣熔化温度、黏度的影响	84
8.1.7 高钨电炉锡渣 X 射线衍射分析	85
8.1.8 高钨电炉锡渣显微镜鉴定及各相共存关系	86
8.1.9 高钨电炉锡渣电子探针分析	88
8.1.10 高钨电炉锡渣中主元素在各相中的分配计算	89
8.2 高钨电炉锡渣液态烟化小型试验	90
8.2.1 试验理论依据	90
8.2.2 试验方法和设备	98
8.2.3 小型试验内容、结果和讨论	98
8.3 熔池熔炼—连续烟化法处理高钨电炉锡渣工业试验	100
8.3.1 试料的理化性质	100
8.3.2 试验工艺流程	101
8.3.3 工业试验的主要设备选型及计算	103
8.3.4 试验内容、结果和讨论	105
8.3.5 小结	107
8.4 烟化渣特性	107
8.4.1 烟化渣化学分析	107
8.4.2 烟化渣 X 射线衍射分析	108
8.4.3 烟化渣显微镜鉴定及各相共存关系	108
8.4.4 烟化渣电子探针分析	110
8.4.5 烟化渣中主元素在各相中的分配计算	111
8.4.6 小结	113
8.5 烟化泡沫渣特性	113
8.5.1 烟化泡沫渣化学分析	113
8.5.2 烟化泡沫渣的 X 射线衍射分析	114

8.5.3 烟化泡沫渣显微镜鉴定	114
8.5.4 烟化泡沫渣电子探针分析	115
8.5.5 烟化泡沫渣的发泡性能探讨	115
8.5.6 小结	117
8.6 炉渣渣型	117
9 锡精炼	122
9.1 杂质对锡性质的影响	123
9.2 粗锡的火法精炼	123
9.2.1 熔析、凝析法除铁砷	123
9.2.2 加铝除砷锑	128
9.2.3 加硫除铜	129
9.2.4 结晶分离法除铅铋	129
9.2.5 氯化法除铅	131
9.2.6 加碱金属除铋	132
9.2.7 真空蒸馏法除铅铋	133
9.3 锡的电解精炼	135
9.3.1 概述	135
9.3.2 粗锡电解精炼	136
9.3.3 焊锡电解精炼	138
9.3.4 国外粗锡的精炼	140
10 有价金属回收及锡再生	141
10.1 钽铌钨的回收	141
10.1.1 钨的回收	141
10.1.2 钽铌的回收	141
10.2 硬头处理及金属回收	142
10.2.1 烟化法处理硬头	143
10.2.2 氧化提取法处理硬头	144
10.3 精炼渣处理	144
10.3.1 熔析渣、离心析渣、炭渣的熔炼处理	144
10.3.2 铝渣的处理	144
10.3.3 硫渣的处理	144
10.4 电解阳极泥处理	144
10.4.1 粗锡硫酸甲酚磺酸电解阳极泥的处理	144
10.4.2 焊锡硅氟酸电解阳极泥的处理	146
10.5 铟的回收	147
10.6 锡再生	148
10.6.1 概述	148

10.6.2 再生锡的原料来源	148
10.7 国内各主要炼锡厂锡冶炼工艺流程	149
10.8 国外炼锡厂主要工艺流程	159
11 炼锡厂的收尘	169
11.1 概述	169
11.2 收尘方法	169
11.2.1 电收尘	170
11.2.2 滤袋收尘	170
12 炼锡厂“三废”治理和劳动保护	172
12.1 炼锡厂的废水处理	172
12.1.1 概述	172
12.1.2 石灰乳中和法	173
12.1.3 中和絮凝共沉法	173
12.2 炼锡厂废渣的处理	174
12.3 低浓度 SO ₂ 烟气的治理	174
12.4 炼锡厂常见的职业性中毒及防治	175
12.4.1 一氧化碳	175
12.4.2 砷及其化合物	177
12.4.3 铅及其化合物	177
12.4.4 锡矽肺	178
参考文献	179

1 概 论

1.1 我国锡工业的发展

锡是古老而稀少的金属。早在公元前约 4000 年,人类就炼制成锡和铜的合金——青铜。地壳中锡的丰度约为 2×10^{-6} ,与其他金属相比,锡属于含量较低的元素,约为铜的 $1/27$,铅的 $1/6$,锌的 $1/35$ 。世界锡资源主要集中于环太平洋东西两岸的发展中国家,已探明的储量约 1101 万吨。我国锡矿资源居世界前列,已探明的储量有 560 万吨,保有储量为 407 万吨,名列世界第一位,被公认为锡资源大国之一。

我国的锡矿主要分布在云南、广西、湖南、江西、广东等地,另外在内蒙古、四川和新疆等地也发现了锡矿。我国的锡矿中,广西占 37.3%,云南占 36.3%,广东占 8.9%,湖南占 7.8%,其他占 9.7%。2002 年,我国有色金属产量达到 1012 万吨,跃居世界第一位,其中锡产量超过 7 万吨。

我国炼锡历史悠久,是世界上最先生产锡和使用锡的国家之一。最早的炼锡炉是高约 1m 的黏土竖坑炉,以木柴为燃料。19 世纪初,英国康沃尔地区首先采用反射炉炼锡。由于反射炉炼锡简单,对物料适应性强,可处理任何类型的物料,因而得到广泛应用,至今仍是炼锡工业的主要手段。随着锡矿资源的不断开采,高品位纯净矿石减少,脉锡矿石增加,各国锡冶炼工作者不懈努力,对低品位锡物料冶炼工艺和设备进行深入研究,创造性地发明了许多新方法。其中包括电炉、短窑、旋涡炉熔炼等,特别是烟化法引进,是锡冶炼的重大革新之一。

我国最早有关锡的记载见于战国时期的《周礼》,其中《考工记》详述了六种不同用途的青铜器中铜和锡的配比,即所谓“六齐”规则。明代著作《天工开物》下卷“五金”中提到锡矿石有“山锡”和“水锡”(都是砂锡矿床),开采时用水洗选,除去泥沙,然后和木炭一起在竖炉中鼓风熔炼,如图 1-1 所示。

我国的炼锡厂大多采用“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,使用的还原熔炼设备主要是反射炉和电炉,且以反射炉为主,85% 以上的锡精矿是用反射炉熔炼的。有少数工厂则采用“电炉还原熔炼—粗锡电解精炼”的工艺流程。我国锡冶炼工艺是适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



图 1-1 古代土法炼锡示意图

传统的二段熔炼法。由于锡精矿品位逐年下降,且其中有害杂质的含量明显升高,近年来,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,现今已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。“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。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。由昆明理工大学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 国外锡工业的发展

利用锡的氧化物容易还原的性质,古人从锡石中提取锡,最原始的炼锡炉是所谓的地坑炉,即在地面上挖坑,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。

随着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,推动了锡冶炼生产技术,如反射炉炼锡就是18世纪初在英国康沃尔开始采用的,而电炉炼锡则是1934年由扎伊尔马诺诺炼锡厂首先采用的。

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——奥斯麦特熔炼(熔池熔炼)的转化,最明显的趋势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引进奥斯麦特炉,只有少数厂家仍采用古老的鼓风炉炼锡。其他新的炼锡设备还有转炉(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成分复杂的含锡物料,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。

粗锡火法精炼已有一千多年的历史,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%。粗锡的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,现今世界上电解精炼生产的精锡约占精锡总产量的10%。

近年来,锡生产的一个重要变化是锡冶炼地区的转移,以前,主要锡矿生产国的大部分锡精矿被运往工业发达国家,主要是英国、荷兰和比利时等国冶炼,而现在,越来越多的锡精矿就在其产出国冶炼,从而导致了大多数欧洲锡冶炼厂关闭或者转向处理回收物料。

1.3 熔池熔炼及烟化法工艺技术特点

1.3.1 熔池熔炼工艺的技术特点

熔池熔炼工艺 (Bath smelting process), 是当前重有色金属火法冶金中正在研究和发展的很有前途和应用范围很广的一种新的熔炼工艺。

熔池熔炼工艺的技术特点是向熔池内部鼓入空气、富氧空气、工业纯氧或空气与燃料的混合气体, 使熔体呈剧烈的沸腾状态, 此时当炉料从炉顶以各种不同的方式加入熔池表面时, 炉内液、固、气三相充分接触, 为反应的传热、传质创造了极为有利的条件, 促使反应的热力学和动力学条件达到较为理想的状态而使反应迅速进行。在熔炼过程中充分利用了矿石的内能 (铁、硫等成分的反应热), 使其向自热熔炼和降低能耗方向发展。

熔池熔炼工艺与其他方法相比, 明显地具有流程短、备料简单、冶炼强度大、炉床能力高、节约能耗、控制污染、炉渣易于得到贫化等一系列优点, 从而获得了普遍重视。

“熔池熔炼”这一概念, 实际上很早就已经在重有色金属冶炼工艺中得到了广泛的应用。其最早的应用可追溯到 19 世纪末和 20 世纪初, 将转炉吹炼铜铈和烟化炉贫化熔炼铅鼓风炉渣先后用于工业生产。此外, 如我们所熟知的冰镍转炉吹炼, 加拿大发明的“诺兰达法” (Noranda), 日本的“三菱法” (Mitsubishi) 以及我国研究成功的“白银炼铜法” (Baiyin copper smelting process), 处理炼铅鼓风炉炉渣的铅锌烟化法 (Fuming process), 炼锡富渣以及富中矿的烟化法, 等等, 均属于熔池熔炼的范畴以及在工业生产中实际应用的典范。QSL 炼铅法, 澳大利亚赛罗熔炼法 (Sirosmelt process) 等也是熔池熔炼的一种运用。

近几十年来, 在有色金属火法冶炼技术方面, 世界各国开发出的新冶炼工艺主要有: 用于冶炼铜和镍的奥托昆普 (Outokumpu) 闪速熔炼 (Flash smelting) 技术, 三菱 (Mitsubishi) 熔炼技术 (铜冶炼), 诺兰达 (Noranda) 熔池熔炼技术 (铜), 顶吹旋转转炉技术 (铜、镍和铅), 采用含氧燃料的反射炉冶炼技术 (铜、镍), 电炉熔炼技术 (铜和镍), 帝国熔炼技术 (锌), 炼铅的 QSL (Queneau - Schuhmann - Lurgi) 工艺, 炼铜的肯那库—奥托昆普 (Kennecott - Outokumpu) 固体铜铈闪速—转换工艺, 处理铜、镍、锡等复杂物料的奥斯特 (Ausmelt) 工艺, Contop 炼铜工艺, 基夫赛特 (Kivcet) 炼铅工艺, 瓦纽科夫 (Vanyukov) 熔池熔炼工艺以及在我国已成功投入工业应用的艾萨 (ISA) 炼铜工艺和富氧顶吹熔炼—鼓风炉还原炼铅工艺 (ISA—YMG 法) 等。

熔池熔炼按反应气体鼓入熔体的方式, 分为侧吹、顶吹和底吹三种类型:

(1) 侧吹: 富氧空气直接从设于侧墙而埋入熔池的风嘴鼓入铜铈—炉渣熔体内, 未经干燥的精矿与熔剂加到受鼓风强烈搅拌的熔池表面, 然后浸没于熔体之中, 完成氧化和熔化反应。属于侧吹熔池熔炼的有白银炼铜法 (Baiyin copper smelting process)、诺兰达法 (Noranda)、瓦纽科夫 (Vanyukov) 熔炼法等炼铜方法。

(2) 顶吹: 喷枪从炉顶往炉内插入, 喷枪出口浸没于熔体之中或距熔池液面一定高度。根据冶金反应的需要, 喷入还原性或氧化性气体, 在湍动的熔池内完成还原或氧化反

应。属于顶吹的有艾萨熔炼法 (Isasmelt)、三菱法 (Mitsubishi) 和顶吹旋转转炉法等炼铜、炼镍、炼铅方法。

(3) 底吹: 喷枪由炉底往炉内插入, 浸没于熔体中, 如一步炼铅的 QS 法, 采用卧式长形圆筒反应器, 在用隔墙分开的氧化段和还原段都设有数个底吹喷嘴。在氧化段喷吹氧气, 使硫化铅精矿氧化成金属铅和高铅 (锌) 炉渣; 在还原段, 喷吹氧气和还原剂 (粉煤和天然气) 贫化炉渣, 回收铅、锌。

1.3.2 烟化法简介

烟化炉烟化法是典型的熔池熔炼。1927 年世界上第一座工业烟化炉在美国东赫勒拿 (East Helena) 炼铅厂投入生产。我国对烟化炉的开发及半工业试验始于 1957 年, 1959 年设计建成第一座工业试验炉, 1962 年正式全面投产。烟化炉在我国工业生产中的应用已超过 40 余年, 广泛而成功地用于炼铅炉渣的烟化和富锡渣以及富锡中矿的烟化处理, 以便回收其中易挥发的有价金属, 如 Pb、Zn、Sn、Bi、Cd、In、Ge 等。

烟化炉烟化法具有金属回收率高, 生产能力较大, 可用劣质煤粉作发热剂和还原剂, 而且燃料消耗相对较少, 易于实现过程的机械化和自动化, 烟化产物可综合利用等优点, 因此在世界各地被广泛采用。例如, 加拿大的特雷尔 (Trail) 炼铅厂, 美国的埃尔帕索厂 (El Paso) 和东赫勒拿 (East Helena) 厂, 澳大利亚的皮里港 (Port Pirie) 铅厂, 哈萨克斯坦的契姆肯特 (Чимкент) 炼铅厂等都已先后采用了烟化炉烟化法来处理炉渣。我国的原云南会泽铅锌矿冶炼厂, 株洲冶炼厂, 云锡一冶, 韶关冶炼厂等在 20 世纪 50 年代后期也开始逐渐使用烟化炉烟化法吹炼处理各种炉渣。烟化法金属挥发率一般为 (%): Zn 85 ~ 94, Pb 98 ~ 100, Cd 100, Ge 75, In 70 ~ 75, Tl 75, Se 95, Te 95, 铜与贵金属不挥发留在炉渣内。

用烟化炉烟化法处理锡炉渣和低锡物料, 具有生产能力大、废渣含锡低、富集比大、金属回收率高、成本低等优点, 已成为国内外处理锡炉渣及低锡物料行之有效而较有前途的方法, 被各炼锡厂广泛采用。我国主要的炼锡厂在 20 世纪 60 年代以后逐渐推广使用该工艺。50 余年来, 在锡炉渣及低锡物料的液态烟化技术方面积累了相当丰富的经验, 烟化炉硫化挥发已发展成为处理锡粗炼富渣、富锡中矿等的行之有效的方法, 以云南锡业公司第一冶炼厂为例, 该厂采用烟化炉处理含锡 8% ~ 10% 的粗炼富渣和含锡 3% ~ 6% 的富锡中矿, 烟化炉炉床能力达 $18 \sim 25 \text{ t}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$, 锡回收率 96% 以上, 弃渣含锡低于 0.1%。实践表明, 工艺过程易于掌握, 技术可靠, 经济效益明显, 但对于高钨、高硅的锡炉渣或低锡物料的处理仍很困难, 有关资料认为, 当炉渣硅酸度大于 1.4 或含 WO_3 高于 2% 时, 将给正常的烟化作业带来困难。20 世纪 70 年代, 国内曾对此类锡炉渣进行过硫化挥发处理, 没有获得成功, 80 年代末到 90 年代初, 又对此类锡炉渣进行过固态硫化挥发小型试验, 未获得进展。

烟化炉烟化法作为一种挥发工艺, 就金属的挥发特性来说, 具有一系列无法比拟的优越性, 这是因为与静态熔池和固态料柱挥发相比, 熔池熔炼强化了易挥发金属及其化合物进入气相的过程, 在气泡中金属易挥发组分的分压增大及扩散阻力大大降低, 从而加快了整个挥发过程。

国内外某些烟化炉的主要尺寸和参数见表 1-1、表 1-2。

表 1-1 国内部分烟化炉的主要尺寸和参数

名 称	云锡一冶		柳州冶炼厂	平桂冶炼厂
炉床面积/m ²	2.6	4	2.01	1.84
内形尺寸 (长×宽×高) /m×m×m	1.2×0.2×5.4	1.6×2.5×6.8	2×1×2.3	2×0.9×2.4
风嘴数目/个	8	16	8	10
风嘴直径/mm			29	25
风嘴中心到炉底水套距/mm	200	625 (包括底衬)	145	110
炉料加料口尺寸/mm×mm	200×240	240×260	100×100	60×60 (150)
三次风口直径/mm	φ100	φ100	φ200	φ200
渣口内径/mm	φ130	φ130	φ130	φ130
渣口中心到炉底距离/mm	200	200	80	230
风口比/%			0.262	0.267
风口鼓风强度 /m ³ ·(cm ² ·min) ⁻¹			0.664	0.651
一次风压/MPa	0.0657~0.0686	0.0657~0.0686		
二次风压/MPa	0.0883~0.108	0.0883~0.108	0.031	0.037
风量/m ³ ·h ⁻¹	4500~5000	7000~8000		
一次风量/%	30	30		
二次风量/%	70	70		
炉内压力/Pa	-29.5~-98	-29.5~-98		
进料量/t·炉 ⁻¹	6~7	13~15		0.85~0.95
风煤比控制	0.7~0.9	0.7~0.9		
炉温/℃	1150~1250	1200~1300	1200~1250	1250~1300
冷却水温度/℃	<60	130~140 (气化)		
炉床能力/t·(m ² ·d) ⁻¹	23~27	15~19		
弃渣含锡/%	0.10	0.01		

表 1-2 国外部分烟化炉的主要尺寸和参数

名 称	烟 化 炉 编 号									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
炉床面积/m ²	2.6	5.3	6.69	4.74	2.54	2.88	14.2	2.6	4	17.5
风口数/个	12	16	28	20	6	12	32	8	16	14
风口直径/mm	40				30		30			37.5
风量/m ³ ·min ⁻¹	45~50	180	76	50.7	56.6	31.7	325.6			303
风速/m·s ⁻¹	55				230		273			335
渣池深/m	0.91	1.0	0.56	0.65	1.8	1.22	2.11			
渣量/t	8.5		15.2	12.0	10.0	11.0	90.0			

1.3.3 熔池熔炼—连续烟化法的优越性

熔池熔炼—连续烟化法，将熔池分为熔池熔炼区和连续烟化区，熔池同时起到熔炼和还原挥发作用。根据配料比，物料以固体冷料的形式加入，作业按加料—熔化—吹炼—放渣的程序在同一炉内循环进行，省去了常规烟化炉必需的化矿和保温设备，基建费用下降、工艺简单、能耗低。

熔池熔炼过程中，由于喷吹作用，熔池内部熔体上下翻腾，形成了熔体液滴向上喷溅和向下溅落。向下溅落的熔体流或称熔体雨洗涤炉气中的机械粉尘，同时由于熔体与固体物料传热传质得到最大的改善，从而大大缩短了固体物料在炉内的停留时间，加快了固体物料的熔炼挥发，提高了炉床能力。工业实践结果表明，机械烟尘率低，常可达到小于1.0%，挥发烟尘的质量高，富集比大，有利于再处理流程的简化和获得较优的技术经济指标。

2 锡及其化合物的主要性质

锡是化学元素周期表中第Ⅳ族元素，元素符号为 Sn，源于拉丁名字 Stannum，英文名字为 tin，原子序数为 50，相对原子质量为 118.69，有 10 种自然同位素。

锡的原子半径为 0.158nm，其离子半径分别为 0.093nm 和 0.069nm，在自然界中常见价态为 2 价和 4 价，锡的 4 价化合物比 2 价化合物稳定，2 价化合物有时可作为还原剂使用。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。锡无毒，可作为储容器，大量用于食品行业。

2.1 金属锡的主要物理化学性质

2.1.1 金属锡的物理性质

锡在常温下为银白色，有金属光泽，浇铸温度高于 500℃ 时，金属锡锭表面因生成氧化物薄膜而呈珍珠色。锡相对较软，具有良好的展性。

锡有 3 种同素异形体：灰锡（ α -Sn）、白锡（ β -Sn）和脆锡（ γ -Sn）。白锡展性仅次于金、银、铜，易制成厚 0.04mm 的锡箔，白锡的展性随温度而变，在 100℃ 附近最大，200℃ 时失去展性，但白锡的延性很差，不能拉丝。锡的同素异形体转变温度和特征见表 2-1。

表 2-1 锡的同素异形体转变温度和特征

项 目	同 素 异 形 体			
转变温度	灰锡 $\xrightleftharpoons{18^{\circ}\text{C}}$ 白锡 $\xrightleftharpoons{161^{\circ}\text{C}}$ 脆锡 $\xrightleftharpoons{232^{\circ}\text{C}}$ 液态锡			
晶体结构	等轴晶系	正方晶系	斜方晶系	
密度/ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	5.85	7.5	6.55	6.988
外观特征	粉状	块状、有展性		脆性
光谱揭示	Sn (Ⅳ) Sn (Ⅱ)			

锡条或锡片弯曲时，因孪生晶体间摩擦而发出响声，称为锡鸣。

锡的三种同素异形体（灰锡、白锡、脆锡）的转变情况见表 2-1。

常见的是白锡（ β -Sn）。白锡在 13.2 ~ 161℃ 之间稳定，低于 13.2℃ 即开始转变为灰锡。白锡转变为灰锡时，因体积增大而碎成灰末，称为锡疫。为了避免锡疫，锡的贮藏温度不应低于 10℃。灰锡重熔时可再转化为白锡，但氧化损失大。重熔时加入松香、氯