重有色金属冶金工厂技术培训教材

丛书主编　彭容秋

锡冶金

中国有色金属学会重有色金属冶金学术委员会组织编写

中南大学出版社

需要全本请访问 www.ertongbook.com

图书在版编目(CIP)数据

锡冶金/ 彭容秋主编 . —长沙:中南大学出版社,
2005. 8
ISBN 7-81105-140-0

Ⅰ 锡 . . . Ⅱ 彭 . . . Ⅲ 炼锡 Ⅳ .TF814

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2005)第 068967 号

锡 冶 金

彭容秋 主编

中国有色金属学会重有色金属冶金学术委员会组织编写

□责任编辑 李宗柏
□责任印制 汤庶平
□出版发行 中南大学出版社
社址:长沙市麓山南路 邮编:410083
发行科电话:0731-8876770 传真:0731-8710482
□印 装 中南大学湘雅印刷厂

□开 本 787×1092 1/ 16 □印张 12. 5 □字数 302 千字
□版 次 2005 年 8 月第 1 版 □2005 年 8 月第 1 次印刷
□书 号 ISBN 7 - 81105 - 140 - 0/ TO · 005
□定 价 20. 00 元

图书出现印装问题,请与经销商调换

《重有色金属冶金工厂技术培训丛书》编委会

主　任　张兆祥

副主任　(按姓氏笔画排序)

王一滔　王洪江　安　本　李沛兴　何云辉　吴吉孟
杨安国　张伟健　罗忠民　林升叨　贺家齐　侯宝泉
葛启录

主　编　彭容秋

副主编　任鸿九　张训鹏

编　委　(按姓氏笔画排序)

马　进　于晓霞　王一滔　文丕忠　王守彬　王洪江
王彦坤　王建铭　王盛琪　孔祥征　龙运炳　叶际宣
刘中华　刘华文　江晓武　安　本　李沛兴　李仲文
李维群　李景峰　朴东鹤　孙中森　任鸿九　许永武
宋兴诚　汪友元　肖　珲　陈　进　陈　莉　陈忠和
何云辉　何蔼平　吴吉孟　沈立俊　余忠珠　周　俊
林升叨　杨安国　杨　龙　杨小琴　张卫国　张伟健
张顺应　张训鹏　张兆祥　罗忠民　宝国锋　苗立强
姚素平　赵文厚　赵　永　贺家齐　洪文灿　胡耀琼
徐　毅　徐　爽　席　斌　高心魁　侯宝泉　贾建华
尉克俭　黄太祥　黄建国　戚永明　蒋龙福　葛启录
舒毓璋　彭容秋　翟保金　谭　宁　谭世雄　潘恒礼

秘书长　尉克俭　陈　莉

《重有色金属冶金工厂技术培训丛书》参编单位

中国有色工程设计研究总院
南昌有色金属设计研究院
中南大学
东北大学
昆明理工大学
江铜集团贵溪冶炼厂
大冶有色金属公司
云南铜业股份有限公司
金川集团有限公司
安徽铜都铜业股份有限公司金昌冶炼厂
深圳市中金岭南有色金属股份有限公司韶关冶炼厂
河南豫光金铅集团有限责任公司
云南驰宏锌锗股份有限公司
云南锡业集团有限责任公司
白银有色金属公司
祥云县飞龙实业有限责任公司
吉林吉恩镍业股份有限公司
水口山有色金属集团公司
烟台鹏晖铜业有限公司
柳州华锡集团有限责任公司
山西华铜铜业有限公司
葫芦岛有色金属集团有限公司
奥托昆普技术公司
营口青花集团有限公司
锦州长城耐火材料有限公司
中国·宣达实业集团有限公司
扬州市中兴硫酸设备厂
昆明市嘉和泵业有限公司
宜兴市宙斯泵业有限公司

参加《锡冶金》分册编审人员

葛启录　王彦坤　宋兴诚　徐胜利　彭　林

王　伟　赵　明　冯云剑　王翠英　杨佐弟

杨继生　杨艳兰　许文成　文丕忠　王志军

彭容秋　任鸿九　张训鹏

需要全本请访问 www.ertongbook.com

内 容 提 要

本书共分 8 章，介绍了锡矿资源、锡及其化合物的性质与用途、锡精矿的前处理和还原熔炼、锡火法精炼和电解精炼、炼锡炉渣及低锡物料的处理、锡冶炼中间产物的处理和炼锡厂三废治理等内容。

全书简明扼要地介绍了锡冶金的基本原理，以炼锡厂的生产实践为主，注重实际操作。本书内容丰富，编写简明，适合于锡冶金工厂的生产管理人员和生产工人作技术培训教材用，也可供锡冶金工厂的工程技术人员和技校、中专的师生参考。

编者的话

进入新世纪，锡冶金技术在强化熔炼、设备改进和操作管理等方面有了长足的发展，为了适应锡冶金技术发展的需要，培养大批既懂得锡冶金的基本理论，又具有较高操作技能的新型技术工人，是一项十分迫切的任务。为适应这一形势的要求，我们编写了这一技术培训教材。

本书共分 8 章，介绍了锡冶金的基本知识与锡矿资源，锡及其化合物的性质与用途、锡精矿的炼前处理和还原熔炼、锡火法精炼和电解精炼、炼锡炉渣及低锡物料的处理，锡冶炼中间过程产物的处理和炼锡厂三废治理等内容。为了适应广大技术工人读者的要求，本书简明扼要地介绍了锡冶金的基本原理，注重实际操作，主要内容来自各炼锡厂的生产实践，以总结生产实践知识为主，并综合了近年来锡冶金技术的新成就。通过本书的学习，有益于造就读者成为既有良好的理论素养，又有较强动手能力的新型人才。

本书内容有一定的深度和广度，由于学员的文化水平参差不齐，可以在培训过程中根据学员情况和本单位实际合理取舍内容。《锡冶金》职工技术培训教材，内容全面，适合于锡冶金工厂的生产工人作技术培训教材用，也可供锡冶金工厂的生产管理人员、工程技术人员和职业技术学校、中专的师生参考。

在本书的编写过程中，得到了有关工厂的大力支持，云锡集团葛启录、段之杰、黄书译及华锡集团廖春图在本书编写过程中给予了指导和帮助，在编写中主要参考了黄位森主编的《锡》(冶金工业出版社 2000 年版)，在此一一深表感谢。

由于时间仓促，加之参编人员水平有限，书中难免出现缺点和错误，敬请读者、专家批评指正，竭诚感谢。

编 者

2005 年 3 月

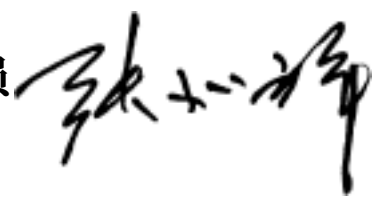
序

进入21世纪，我国有色金属工业继续持续稳定地发展，十种有色金属年产量超过1000万吨,其中铜、镍、铅、锌、锡、锑等重有色金属的产量占一半以上，稳居世界第一，重有色金属冶炼企业在不断对现有工艺进行技术改造、挖潜增效、节能降耗、强化管理的同时，广泛采用闪速熔炼及顶吹、底吹、侧吹类的熔池熔炼，热酸浸出，深度净化，L - SX - EW湿法炼铜，永久阴极电解等新工艺、新技术、新设备逐渐取代能耗高、污染大、效益差的落后工艺，有色金属工业面貌焕然一新。

我国有色金属工业的发展，竞争与机遇并存。我们应清醒地看到，我国的人均有色金属量占有率仍然很低，除了资源严重短缺外，在核心技术创新方面，在管理模式、管理水平、经营理念、总体装备水平、劳动生产力、自动化程度、资源有效利用、职工素质等多方面与世界有色金属强国相比，还存在很大的差距。我们必须百尺竿头，继续奋斗，不断增强我国有色金属工业的国际竞争能力。

国家综合实力的竞争归根结底是人才的竞争，发展有色金属工业迫切需要提高企业职工的整体素质。近年来，我国有关方面相继启动了“国家高技能人才培训工程”，目的在于培养千百万具有一定专业理论知识、动手能力强、技术娴熟的技能型人才。为满足工厂职工教育和培训的需要，中国有色金属学会重有色金属冶金学术委员会组织一批教授、专家和资深技术人员编写了《重有色金属冶金工厂技术培训丛书》，经过近一年的努力，现在终于可将这套丛书奉献给广大读者了。为了编好这套丛书，全国各重有色金属冶炼工厂都竭尽全力给予了极大的支持，在此，我代表中国有色金属学会重有色金属冶金学术委员会向为编写这套丛书作出辛勤劳动的教授、专家及广大企业领导及工程技术人员致以衷心的感谢！我们相信，这套丛书的出版发行，必将为我国重有色金属冶炼企业技术工人综合素质的提高，促进我国重有色金属工业的发展起着重要的作用，并为增强我国国民经济综合实力作出重要贡献。

中国有色金属学会重金属冶金学术委员会主任委员
中国有色工程设计研究总院院长



2004年12月

目　录

1　锡冶金的基本知识与锡矿资源 …… (1)
1.1　锡的地球化学与锡的矿物 …… (1)
1.2　锡矿床及锡矿资源 …… (2)
1.3　锡及其主要化合物的物理化学性质 …… (3)
1.3.1　金属锡的物理化学性质 …… (3)
1.3.2　锡的主要化合物及性质 …… (5)
1.4　锡合金 …… (10)
1.5　锡的用途 …… (10)
1.5.1　金属锡的用途 …… (11)
1.5.2　锡合金的用途 …… (12)
1.5.3　锡化合物的用途 …… (13)
1.6　锡的生产与消费 …… (15)
1.6.1　锡的生产 …… (15)
1.6.2　锡的消费 …… (16)
1.6.3　锡市场与价格 …… (16)
1.7　锡冶金工业发展概况 …… (18)
1.7.1　我国锡工业的发展 …… (18)
1.7.2　国外锡冶金的发展 …… (19)
2　锡精矿的炼前处理 …… (21)
2.1　概　述 …… (21)
2.2　锡精矿的焙烧 …… (22)
2.2.1　锡精矿焙烧的目的 …… (22)
2.2.2　焙烧的基本原理 …… (23)
2.2.3　锡精矿的焙烧方法 …… (25)
2.2.4　流态化焙烧生产工艺 …… (25)
2.2.5　回转窑焙烧的生产工艺 …… (29)
2.2.6　多层焙烧沪的生产工艺 …… (30)
2.2.7　锡精矿焙烧的技术经济指标 …… (30)
2.3　锡精矿、锡焙砂的浸出 …… (31)
2.3.1　浸出的目的及浸出工艺流程 …… (31)

2.3.2　浸出时的基本反应及影响浸出率的因素…… (32)
2.3.3　浸出的生产实践…… (33)
2.3.4　含黑钨、白钨锡中矿的浸出 …… (34)
3　锡精矿的还原熔炼…… (36)
3.1　概　述…… (36)
3.2　还原熔炼的基本原理…… (37)
3.2.1　碳的燃烧反应…… (37)
3.2.2　金属氧化物(MeO)的还原 …… (38)
3.2.3　炼锡炉渣…… (44)
3.2.4　渣型选择与配料原则…… (51)
3.3　锡精矿的反射炉熔炼…… (55)
3.3.1　反射炉熔炼的入炉料…… (56)
3.3.2　反射炉的构造…… (57)
3.3.3　反射炉熔炼的供热…… (57)
3.3.4　反射炉熔炼的生产作业…… (59)
3.3.5　反射炉熔炼的产物…… (61)
3.3.6　反射炉熔炼的技术经济指标…… (63)
3.4　锡精矿的电炉熔炼…… (65)
3.4.1　生产工艺流程…… (65)
3.4.2　电炉熔炼的产物…… (67)
3.4.3　电炉熔炼的基本过程…… (68)
3.4.4　炼锡电炉及附属设备…… (69)
3.4.5　电炉的供电与电能转换…… (71)
3.4.6　电炉熔炼过程的操作及主要技术经济指标…… (72)
3.5　澳斯麦特炉炼锡…… (73)
3.5.1　一般生产工艺流程…… (73)
3.5.2　澳斯麦特炼锡炉及主要附属工艺设备…… (77)
3.5.3　澳斯麦特炉的操作及主要技术指标…… (82)
4　炼锡炉渣及低锡物料的处理…… (88)
4.1　概　述…… (88)
4.2　硫化挥发的基本原理…… (88)
4.2.1　氧化亚锡的挥发性能…… (88)
4.2.2　硫化亚锡的挥发性能…… (89)
4.2.3　锡炉渣及低锡物料中锡的硫化反应…… (90)
4.2.4　液态含锡物料硫化挥发的机理及影响反应速度的因素…… (93)
4.2.5　含锡物料中伴生金属的挥发…… (96)
4.3　烟化炉处理锡炉渣及低锡物料的生产实践…… (99)
4.3.1　烟化炉生产的原则工艺流程及主要技术条件…… (99)

4.3.2 烟化炉的构造及其附属设备 …… (100)
4.3.3 烟化炉生产过程的操作 …… (104)
4.3.4 烟化炉的生产事故及处理 …… (105)
4.3.5 烟化炉生产的产物和指标 …… (106)
5 锡的火法精炼 …… (111)
5.1 概 述 …… (111)
5.1.1 杂质对锡性质的影响 …… (111)
5.1.2 粗锡的一般成分及精锡标准 …… (111)
5.1.3 火法精炼的原则流程 …… (112)
5.2 熔析与凝析法除铁、砷 …… (113)
5.2.1 熔析与凝析法除铁、砷的基本原理 …… (113)
5.2.2 熔析法除铁、砷实践 …… (115)
5.2.3 凝析法除铁、砷实践 …… (116)
5.3 离心机除铁、砷 …… (118)
5.4 加硫除铜 …… (119)
5.5 连续结晶机除铅、铋 …… (120)
5.5.1 连续结晶，熔析除铅、铋的基本原理 …… (120)
5.5.2 连续结晶机的结构 …… (122)
5.5.3 连续结晶机除铅、铋的实践 …… (123)
5.6 加铝除砷、锑 …… (126)
5.6.1 加铝除砷、锑的基本原理 …… (126)
5.6.2 加铝除砷、锑的实践 …… (127)
5.7 锡的真空精炼 …… (128)
5.7.1 锡真空精炼的基本原理 …… (129)
5.7.2 锡真空精炼的实践 …… (133)
5.7.3 锡真空精炼的特点 …… (136)
6 锡的电解精炼 …… (138)
6.1 概 述 …… (138)
6.2 粗锡电解精炼 …… (138)
6.2.1 粗锡电解精炼的基本原理 …… (138)
6.2.2 粗锡电解精炼的生产实践 …… (141)
6.3 焊锡电解精炼 …… (145)
7 锡冶炼过程中间产物的处理 …… (148)
7.1 概 述 …… (148)
7.2 硬头的处理 …… (149)
7.2.1 硬头的生成机理和成分 …… (149)
7.2.2 烟化法处理硬头 …… (150)
7.2.3 硅铁法处理硬头 …… (151)

需要全本请访问 www.ertongbook.com

7.2.4 加铅提取法处理硬头 …… (151)
7.2.5 先加热熔析后焙烧处理硬头 …… (152)
7.3 熔析渣、离心析渣和炭渣的处理 …… (153)
7.3.1 熔析渣、离心析渣和炭渣的成分 …… (153)
7.3.2 熔析渣焙烧脱砷、硫 …… (153)
7.3.3 离心析渣焙烧脱砷、硫 …… (154)
7.3.4 离心析渣、炭渣真空蒸馏脱砷 …… (156)
7.4 硫渣的处理 …… (157)
7.4.1 硫渣的成分 …… (157)
7.4.2 硫渣隔膜电解 - 氧化焙烧 - 硫酸浸出生产硫酸铜 …… (158)
7.4.3 硫渣浮选 - 氧化焙烧 - 硫酸浸出生产硫酸铜 …… (160)
7.4.4 硫渣处理的焙烧 - 浸出 - 电积法 …… (161)
7.5 铝渣的处理 …… (161)
7.5.1 铝渣的成分 …… (161)
7.5.2 苏打焙烧 - 溶浸 - 电炉熔炼 …… (162)
7.5.3 铝渣直接电炉熔炼 - 粗锡火法精炼配制轴承合金 …… (163)
7.6 电解阳极泥的处理 …… (164)
7.6.1 阳极泥成分 …… (164)
7.6.2 粗锡硫酸 - 甲酚磺酸电解阳极泥的处理 …… (165)
7.6.3 焊锡硅氟酸阳极泥的处理 …… (167)
8 炼锡厂的“三废”治理 …… (172)
8.1 概 述 …… (172)
8.2 废气的治理 …… (173)
8.2.1 炼锡厂烟气与烟尘的特性 …… (173)
8.2.2 电收尘器的生产工艺 …… (174)
8.2.3 滤袋收尘器的生产工艺 …… (176)
8.2.4 低浓度 SO_2 烟气的处理 …… (177)
8.3 废水的治理 …… (181)
8.3.1 高砷污水的产出 …… (181)
8.3.2 高砷污水的处理流程和原理 …… (182)
8.4 废渣的处理 …… (184)
8.4.1 烟化炉渣的处理 …… (184)
8.4.2 污泥渣的处理 …… (184)

1　锡冶金的基本知识与锡矿资源

1.1　锡的地球化学与锡的矿物

地壳中锡的丰度约为 2×10^{-6}，属于含量较低的元素，与其他金属相比，约为铜的 1/27，铅的 1/6，锌的 1/35，常将锡称为稀有金属。

锡的原子半径为 0.158 nm，在自然界中常见价态为 +2 和 +4，其离子半径分别为 0.093 nm 和 0.069 nm。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。

根据元素的地球化学分类，锡划归亲铁元素，锡在岩石圈上部具有亲氧和亲硫的两重性。在自然界中最常见的锡矿物是锡石。锡石在表生条件下化学性质极其稳定，当原生矿床的锡石经风化剥蚀和地表水搬运沉积后，形成砂锡矿床，部分微粒的锡石也可被氧化铁、粘土类矿物或锰结核所吸附而分布于硫化物矿床的氧化带及砂矿中，锡的硫化物、硫酸盐和硅酸盐矿物，在氧化带可形成木锡和水锡石。

锡矿床与酸性岩浆岩的关系密切，具有明显的专属性，与锡矿物生成的有关的含锡花岗岩岩石，成分常具有高硅、高铝、富钾钠、贫钙镁、富氟的特点。

锡矿床在地壳的分布很不均匀，具有区域集中分布的特点。锡矿床常产于一定的成矿带或层位，矿床的形成和分布与地质构造关系密切。

目前世界上已知的锡矿物有五十多种，可分为自然元素、金属互化物、硫化物、氧化物(锡石)、氢氧化物、硅酸盐(硅锡矿)、硫锡酸盐(黄锡矿，又叫黝锡矿)、硼酸盐等几类，见表 1-1。在地壳岩石圈中的锡矿物主要是以锡石状态存在，常见矿物还有黝锡矿、辉锑锡铅矿、硫锡矿、硫锡铅矿、硫锡银矿、圆柱锡矿、硼钙锡矿、马来亚石、钽锡矿等十余种。锡的工业矿物很少，以现有选冶技术条件，有工业价值的锡矿物仅有锡石和黝锡矿，且以锡石为主。

纯锡石(SnO_2)含锡 78.8%，但由于天然锡石中常含有铁、锰、铟、钽、铌、钨、锗、钒、铍和钪等元素，其中以铁最多，所以天然锡石的含锡量仅为 70%～77%。纯锡石是无色透明的，天然锡石因含杂质元素不同而颜色各异，一般常见的为褐色和棕色。

锡石的莫氏硬度为 6～7，性脆，密度 6.8～7.0 g/cm^3。在各种类型锡矿床中均有锡石产出，其中以锡石石英脉和热液锡石硫化物矿床最具有工业价值。原生锡石矿经风化破坏后，常形成砂锡矿。

黝锡矿(黄锡矿)的化学组成(%)为：Cu29.58，Fe12.99，Sn27.61，S29.82，呈钢灰色。黝锡矿的莫氏硬度 3～4，性脆，密度 4.3～4.5 g/cm^3，属热液成因，分布较广，在钨锡石英脉或锡石硫化物矿床中常有产出，但分布数量较锡石少得多。在氧化带中的黝锡矿易氧化、

分解，而形成白色非晶质锡的氢氧化物 - 锡酸矿 $SnO_2 \cdot nH_2O$。

表 1 - 1 一些常见的锡矿物

锡矿物名称	分子式	含锡量/ %	赋存情况
自然锡	β-Sn		很稀少
锡 石	SnO_2	78.8	主要工业矿物
硫锡矿	SnS	78.7	稀 少
钽锡矿	$SnTa_2O_7$	25.13	不常见
斜方硫锡矿	Sn_2S_3	71.2	稀 少
黄锡矿	Cu_2FeSnS_4	27.61	常 见
硫锡铅矿	$PbSnS_2$	30 .51	稀 少
硫锡铜矿	Cu_3SnS_4	30 .05	不常见
辉锑锡铅矿	$Pb_5Sn_3Sb_2S_{14}$	17 .1	稀 少
圆柱锡矿	$Pb_3Sn_4Sb_2S_{14}$	26.5	稀 少
硅钙锡矿	$CaSnSi_3O_{11}H_{14}$	27.7	很稀少
硼钙锡矿	$CaSn(BO_3)_2$	42.9	很稀少
马来亚硅锡矿	$CaSnSiO_5$	44.5	稀 少
硫锡银矿	Ag_8SnS_6	10.11	稀 少
锡铝硅钙矿	$Ca_2Sn[AlSi_3O_8]_2(OH)_6$	13.59	稀 少
水镁锡矿	$MgSnO_2(OH)_6$	42.8	不常见
黑硼锡铁矿	$(Fe^{2+}, Mg)_2(Fe^{3+}Sn)BO_5$	10	稀 少
硅锡矿	$3SnSiO_4 2SnO_2 \cdot 4H_2O$	48.35～55	很稀少
羟锡石(水锡石)	$Sn_3O_2(OH)_2$	62.2	很稀少

1.2 锡矿床及锡矿资源

世界锡矿床分布很不均匀，按全球锡矿相对集中的部位，将其分布划分为五个主要的锡成矿带，即东亚滨太平洋锡成矿带、西美滨太平洋锡成矿带、东南亚 - 东澳大利亚锡成矿带、欧亚大陆锡成矿带及非洲锡成矿带(这五个成矿带的储量分别约占世界总储量的 23%，11%，42%，7.5%和 8%)。

我国锡成矿区受滨太平洋、特提斯 - 喜马拉雅及古亚洲三大巨型深断裂体系控制。根据锡矿所处构造部位和区域分布的关系，大体上可划分为十个锡矿带：东南沿海锡矿带、南岭锡钨矿带、个旧 - 大厂锡矿带、川西锡矿带、川滇锡矿带、桂北锡矿带、赣北锡矿带、内蒙古 - 大兴安岭锡矿带、北天山锡矿带。

根据成矿的原因或开采条件，锡矿床大致可分为两大类：①原生矿床(俗称山锡、脉锡矿

床)；②冲积矿床(俗称砂锡矿床)。若根据锡的矿物成分又可分为：①硫化矿床(锡石与重金属硫化物、黄铁矿等相结合)；②氧化矿床(锡石分散在氧化物脉石中)。

原生矿床是天然存在的，由石英、伟晶花岗岩及其他岩石构成的矿脉。矿脉的宽度不一，由几厘米至一米以上。矿石从岩石中开采出来后，经选矿处理便得到锡精矿。原生矿床的矿物组成比较复杂，除含锡石外，还含有各种伴生矿物，如黄铁矿、黄铜矿、闪锌矿、方铅矿等。

冲积矿床(砂锡矿床)是由含有锡石的原生矿床在外部自然因素的影响下而形成的，因为锡石的密度、硬度和化学稳定性都较其他伴生矿物大，所以当它受到崩溃、风化和冲洗等的外力作用时，脉石便变成了细砂，而锡石不会崩溃因而残存、积集在原生矿床风化后生成的疏松沉积层中，如此经过多次天然的选矿从而形成砂锡矿床，所以砂锡矿床一般出现在原生矿床附近。它的矿物组成及其生成情况与形成该砂锡矿的原生矿相似，但较原生矿简单，大多只含有密度与锡石密度相近的伴生矿物。由于易开采，采矿作业成本低，是锡矿的主要工业类型之一。

美国矿业局 1995 年发表的《矿产品概览》最新储量资料报道，世界上锡的储量基础为 1000×10^4 t，储量 700×10^4 t。世界上有四十多个国家拥有锡矿资源，除中国外，国外锡储量主要分布在马来西亚、泰国、印度尼西亚、巴西、玻利维亚、俄罗斯、澳大利亚、扎伊尔、英国等九国，他们的锡储量约占世界总储量的 75%。

我国锡矿资源丰富，现已探明的储量居世界前列。同国外产锡国相比，我国锡矿资源有以下特点：①锡矿床高度集中，主要分布于云南、广西、江西、广东、湖南五省(区)，占全国已利用储量的 98%，其中云南、广西两省(区)即占 80%；②锡矿床类型以原生脉锡矿为主，原生矿储量约占 90%，砂锡矿仅占 10%；③原生矿以亲硫系列矿床为主，约占脉锡矿储量的 85%。

锡矿的开采品位不断下降，目前砂锡矿的开采品位为 0.009%～0.03%，最低仅 0.005%；脉锡矿开采品位一般在 0.5%以上；易处理的伟晶岩锡矿和含锡多金属矿，锡的开采品位可低于 0.3%。由于原矿品位低，必须经过选矿产出含 Sn 为 40%～70%的精矿，才能送冶炼厂处理。

1.3　锡及其主要化合物的物理化学性质

1.3.1　金属锡的物理化学性质

锡的元素符号是 Sn，源出自拉丁名字 stannum，其英文为 tin。锡的原子量为 118.69，在元素周期表中其原子序数为 50，属第Ⅳ主族的元素，位于同族元素锗和铅之间。故锡的许多性质与铅相似，且易与铅形成合金。

(1) 金属锡的物理性质

锡是银白色金属，锡锭表面因氧化会生成一层珍珠色的氧化物薄膜。锡表面光泽与杂质含量和浇铸温度有关，浇铸温度愈低，其表面颜色愈暗。浇铸温度高于 500 ℃时，锡的表面易氧化，生成的膜呈现珍珠色光泽。锡中所含的少量杂质，如铅、砷、锑等能使锡的表面结晶形状发生变化，并使其表面颜色发暗。

锡相对较软，具有良好的展性，仅次于金、银、铜，容易展压成 0.04 mm 厚的锡箔，但延性很差，不能拉成丝。锡条在被弯曲时，由于锡晶粒间发生摩擦并被破坏从而发出断裂般响声，称为“锡鸣”。

锡有三个同素异形体：灰锡(α-Sn)、白锡(β-Sn)和脆锡(γ-Sn)，其转变温度和特性如下：

	13.2 ℃		161 ℃		232 ℃	
	灰锡	\	白锡	\	脆锡	\ 液体锡
	(α-锡)		(β-锡)		(γ-锡)	
晶体结构	等轴晶系		正方晶系		斜方晶系	
密度，g/cm^3	5.35		7.30		6.55	6.99
特征	粉状		块状有展性		块状易碎	

人们平常所见到的是白锡。白锡在 13.2～161 ℃之间稳定，低于 13.2 ℃即开始转变为灰锡，但其转变速度很慢。当过冷至 -30 ℃左右时，转变速度达到最大值。灰锡先是以分散的小斑点出现在白锡表面，随着温度的降低，斑点逐渐扩大布满整个表面，随之整块锡碎成粉末，这种现象称为“锡疫”。所以，锡锭在仓库中保管期在一个月以内时，保温应高于 12 ℃，若保管期在一个月以上时，则保温应高于 20 ℃。若发现锡锭有腐蚀现象时，应将好的锡锭与已腐蚀的锡锭分开堆放，以免“锡疫”的发生和蔓延。另外，在寒冷的冬季，最好不要运输锡。锡若已转变成灰锡而变成粉末，将其重熔便即复原，在重熔时加入松香和氯化铵可减少过程的氧化损失。

固态锡的密度在 20 ℃时为 7.3 g/cm^3，液态锡的密度随温度的升高而降低，数值关系如下：

温度/℃	250	300	500	700	900	1000	1200
密度/(g·cm^{-3})	6.982	6.943	6.814	6.695	6.578	6.518	6.399

融熔状态下(320 ℃)，锡的粘度很小(0.001593 Pa·s)，流动性很好，这给冶炼回收带来一定困难，故在冶炼时，应采取有效措施防止或减少漏锡，以提高锡的冶炼回收率。

锡的熔点为 231.96 ℃，沸点为 2270 ℃。由于其熔点低，所以易于在精炼锅内进行火法精炼；而真空精炼法则是利用其具有较高沸点的性质来除去粗锡中所含易挥发的铅等杂质元素。

(2) 金属锡的化学性质

锡有十种稳定的天然同位素，其中^{120}Sn，^{118}Sn 和^{116}Sn 的丰度分别为 32.85%，24.03%和 14.30%，占总和的 71.18%。锡原子的价电子层结构为 $5s^2 5p^2$，容易失去 5p 亚层上的两个电子，此时外层未形成稳定的电子层结构，倾向于再失去 5s 亚层上的两个电子以形成较稳定的结构，所以锡有 +2 和 +4 两种化合价。锡的 +2 价化合物不稳定，容易被氧化成稳定的 +4 价化合物。因此，锡的 +2 价化合物可作为还原剂使用。

常温下锡在空气中稳定，几乎不受空气的影响，这是因为锡的表面生成了一层致密的氧化物薄膜，阻止了锡的继续氧化。锡在常温下对许多气体、弱酸或弱碱的耐腐蚀能力均较强，所以在通常环境和受工业污染的腐蚀性环境中，锡均能保持其银白色的外观。因此，锡常被用来制造锡箔或用来镀锡。但当温度高于 150 ℃时，锡能与空气作用生成 SnO 和 SnO_2，在赤热的高温下，锡会迅速氧化挥发。

锡在常温下与水、水蒸气和二氧化碳均无作用，但在 610 ℃以上时，锡会与二氧化碳反应生成二氧化锡：

$$Sn + 2CO_2 \Longrightarrow SnO_2 + 2CO$$

在 650 ℃以上时，锡能分解水蒸气：

$$Sn + 2H_2O(气) \Longrightarrow SnO_2 + 2H_2$$

常温下锡与卤素，特别是能与氟和氯作用生成相应的卤化物。加热时，锡与硫、硫化氢或二氧化硫作用生成硫化物。

锡的标准电极电位 $\phi^{\ominus}_{Sn^{2+}/Sn}$ 为 - 0.136 V，由于氢在金属锡上的超电位较高，所以锡与稀的无机酸作用缓慢，而与许多有机酸基本不起作用。

在热的浓硫酸中，锡按下式反应生成硫酸锡：

$$Sn + 4H_2SO_4 \Longrightarrow Sn(SO_4)_2 + 2SO_2 + 4H_2O$$

加热时，锡与浓盐酸作用生成 $SnCl_2$ 和氯锡酸（H_2SnCl_4 和 $HSnCl_3$），如通入氯气，锡可全部变成 $SnCl_4$。

锡与浓硝酸反应生成偏锡酸（H_2SnO_3）并放出 NH_3，NO 和 NO_2 等气体。

锡与氢氧化钠、氢氧化钾、碳酸钠和碳酸钾稀溶液发生反应（尤其是当加热和有少量氧化剂存在时）生成锡酸盐或亚锡酸盐。饱和氨水不与锡作用，但稀氨水能与锡反应，而且其反应与 pH 值相近的碱液差不多。某些胺也能与锡起作用。

1.3.2　锡的主要化合物及性质

1) 锡的氧化物

主要的锡的氧化物有氧化亚锡（SnO）和氧化锡（SnO_2，又称二氧化锡）。

(1) 氧化亚锡　自然界中未曾发现天然的氧化亚锡，目前只能用人工方法制造获取，制取的氧化亚锡是具有金属光泽的蓝黑色结晶粉末。

氧化亚锡是四方晶体，含锡 88.12%，分子量 134.69，密度 6.446 g/ cm^3，熔点 1040 ℃，沸点 1425 ℃，在高温下显著挥发。

氧化亚锡在锡精矿还原熔炼过程中是一种过渡性产物，在高温下，其蒸气压很高，容易挥发进入烟尘，造成部分损失，应引起高度重视。

氧化亚锡只有在高于 1040 ℃或低于 400 ℃时稳定，在 400～1040 ℃之间会发生歧化反应转变为 Sn 和 SnO_2。

氧化亚锡能溶解在许多酸、碱、盐的水溶液中。它容易和许多无机酸和有机酸作用，因而被用作制造其他锡化合物的中间物料。氧化亚锡和氢氧化钠或氢氧化钾作用生成亚锡酸盐。亚锡酸钠和亚锡酸钾溶液容易分解，生成相应的锡酸盐和锡。

氧化亚锡在高温下呈碱性，能与酸性氧化物结合形成盐类化合物，如与二氧化硅（SiO_2）作用生成硅酸盐，这种硅酸盐比 SnO 难于还原，因此在配料时要注意，炉渣的硅酸度不宜过高，以减少 SnO 在渣中的损失。

(2) 氧化锡　SnO_2 是锡在自然界中存在的主要形态，天然的氧化锡称为锡石，是炼锡的主要矿物。天然锡石因其含杂质的不同而呈黑色或褐色。人工制造的氧化锡为白色。

天然的氧化锡为四方晶体。氧化锡也可能以斜方晶形和六方晶形存在。分子量为 150.69，含锡 78.7%，密度 7.01 g/ cm^3，莫氏硬度 6～7，熔点 2000 ℃，沸点约为 2500 ℃。

需要全本请访问 www.ertongbook.com