



脆硫铅锑精矿富氧直接熔炼过程的 Fe 元素行为

陈 敏, 戴 曦, 张忠堂, 陈晓晨

(中南大学 冶金与环境学院, 长沙 410083)

摘 要: 对脆硫铅锑精矿富氧直接熔炼过程 Fe 元素行为进行研究, 利用 X 射线衍射、扫描电镜能谱、光学显微镜、电子探针、化学物相分析等手段对熔炼过程 Fe 元素走向及各相中赋存状态进行表征。结果表明: 熔炼中间过程 Fe 主要富集于精矿颗粒外围 $\text{Fe}_x\text{Sb}_y\text{S}$ 复杂硫化物相, 少量 Fe 以 FeSb 和 FeS 形式赋存于颗粒中心合金相; 随反应进行, Fe 不断向颗粒外围迁移, 熔炼终产物粗铅锑合金中 Fe 以 FeSb 和 FeSb_2 形式存在, 绝大部分 Fe 氧化造渣以硅酸铁(60.04%)和赤褐铁矿(Fe_2O_3 , 37.34%, 质量分数)形式进入熔炼终渣。中间产物 $\text{Fe}_x\text{Sb}_y\text{S}$ 化合物的形成抑制锑硫化物氧化和挥发, 其直接分解是铅锑合金中存在 Fe-Sb 合金相的主要原因。

关键词: 脆硫铅锑精矿; 富氧; 直接熔炼; 铅锑合金; Fe; 赋存状态

文章编号: 1004-0609(2018)-06-1250-10

中图分类号: TF843

文献标志码: A

脆硫铅锑精矿 ($\text{FePb}_4\text{Sb}_6\text{S}_{14}$) 为多元复杂硫化物^[1-4], 含有 Pb、Sb、In、Ag、Bi 等多种有价元素。复杂铅锑矿的冶炼方法目前主要采用传统沸腾焙烧—烧结—鼓风炉还原熔炼工艺, 该工艺存在返料多、能耗高、低浓度 SO_2 烟气污染严重等缺点^[5-9]。针对上述问题, 本课题组提出脆硫铅锑精矿富氧直接熔炼新工艺^[10], 该工艺是通过向熔融氧化熔炼底渣中鼓入富氧空气, 同时加入经制粒的脆硫铅锑精矿, 一步氧化直接产出铅锑合金及炉渣。前期研究发现, 在熔炼产出的粗铅锑合金中始终含有 1%~4%(质量分数)的杂质铁, 杂质铁不但降低了合金品位, 还为后续精炼除杂工序增加负担, 可见熔炼过程铁的行为将直接影响新工艺经济效益和资源消耗。目前国内外鲜有对脆硫铅锑精矿富氧直接熔炼过程 Fe 元素行为分析研究报道, 对 Fe 引入的机理及在合金中的赋存形式尚不明确, 故对熔炼过程 Fe 元素行为加以分析, 对于如何降低合金中铁含量进而提高合金品位及资源利用率具有指导作用。本文作者对脆硫铅锑精矿富氧直接熔炼过程 Fe 元素行为进行研究, 探讨 Fe 元素走向及在各相中的赋存状态。

1 实验

1.1 实验原料

实验所用脆硫铅锑精矿和水淬渣由广西某厂提供, 其化学分析结果如表 1 所列, 脆硫铅锑精矿 X 射线衍射(XRD)图谱及光学显微镜分析结果分别如图 1 和 2 所示。表 2 所列为原料中铁化学物相分析结果。

表 1 实验原料主要化学成分

Table 1 Main chemical composition of experimental samples

Component	Mass fraction/%	
	Jamesonite concentrate	Water quenched slag
Pb	21.94	3.02
Sb	17.16	2.88
Zn	3.69	12.11
Fe	5.26	21.41
CaO	5.63	13.62
SiO_2	11.10	22.90
S	15.50	0.58

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51474248)

收稿日期: 2017-03-14; 修订日期: 2017-05-03

通信作者: 戴 曦, 教授, 硕士; 电话: 0731-88830048; E-mail: luckcici1596@163.com

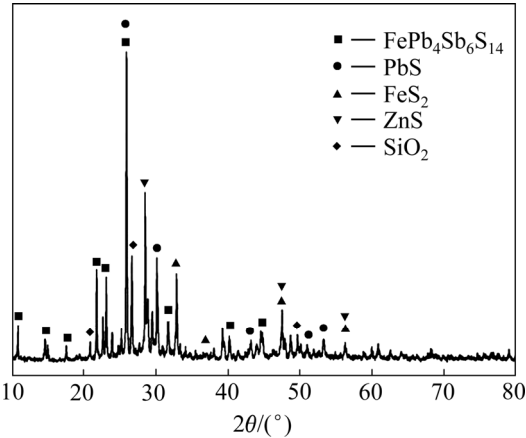


图 1 脆硫铅锑精矿 XRD 谱

Fig. 1 XRD pattern of jamesonite concentrate

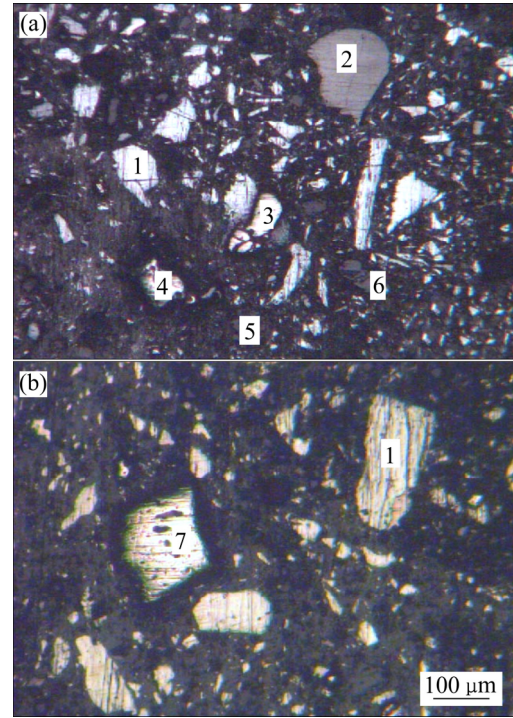


图 2 脆硫铅锑精矿光学显微组织

Fig.2 Microphotographs from optical microscope of jamesonite concentrate (in reflected light): 1—Jamesonite; 2—Sphalerite; 3, 4—Pyrite; 5—Carbonate; 6—Quartz; 7—Galena

由表 1 可知, 脆硫铅锑精矿主要成分为 Pb、Sb、Fe、Zn、S、CaO 及 SiO₂ 等, 其中含 Fe 5.26%。水淬渣为富铁渣, 含 Fe 高达 21.41%。

脆硫铅锑精矿 XRD 及光学显微镜分析结果表明, 精矿中主要物相为 Pb₄FeSb₆S₁₄、PbS、FeS₂、ZnS 及 SiO₂ 等。与 XRD 检测结果不同的是, 光学显微镜下

表 2 脆硫铅锑精矿及水淬渣铁物相分析结果

Table 2 Analysis results of Fe phase in jamesonite concentrate and water quenched slag

Phase	Jamesonite concentrate		Water quenched slag	
	Iron content, w/%	Distribution rate/%	Iron content, w/%	Distribution rate/%
Ferric sulfate	0.05	0.95	0.084	0.39
Iron sulfide ¹⁾	4.64	88.21	0.64	2.99
Magnetite	0.34	6.46	1.70	7.94
Ferric oxide	0.18	3.42	6.31	29.47
Ferric silicate	0.05	0.95	12.68	59.22
Fe _T ¹⁾	5.26	100	21.41	100

1) Iron sulfide means general iron content in FePb₄Sb₆S₁₄ and FeS₂ phase; Fe_T: Total Fe content.

还观察到少量碳酸盐的存在。

从表 2 数据可看出, 脆硫铅锑精矿中 Fe 近 90% 以硫化物形态赋存于 FePb₄Sb₆S₁₄ 和 FeS₂ 中, 少量 Fe 以磁铁矿和氧化铁等形式存在。水淬渣中, Fe 主要以硅酸铁(59.22%)和氧化铁(29.47%)形式存在, 磁铁矿、硫化铁及硫酸铁含量相对较低。

1.2 实验设备及步骤

实验在通气式升降坩埚电阻炉内进行, 采用多段式智能控温仪控温, 铂-铑热电偶测温。实验装置简图如图 3 所示。实验按照两种方式进行: 1) 准确称量干燥 24 h 后水淬渣 2000 g 置于石墨坩埚中, 待渣充分熔化后从炉顶加入 300 g 经制粒脆硫铅锑精矿颗粒, 反应 30 min 后取出坩埚在空气中快速冷却并取样分析。2) 准确称量干燥 24 h 后水淬渣 2000 g 置于石墨坩埚中, 待渣充分熔化后从炉顶加入 300 g 经制粒脆硫铅锑精矿颗粒并同时鼓入固定流量富氧气体。吹氧

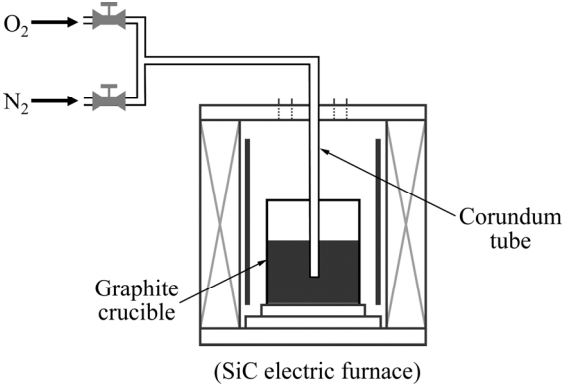


图 3 实验装置示意图

Fig. 3 Schematic diagram of experimental set-up

1 h 后取出氧枪停止吹氧, 在实验温度条件下澄清 40 min, 取出坩埚在空气中自然冷却, 随后分别对渣和合金称量并取样分析。以上两组实验均在固定温度 1250 °C^[10]下进行。

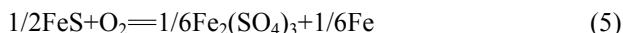
1.3 分析方法

采用化学分析法对原料主要化学成分进行分析, 采用 TTR III 型 X 射线衍射仪对精矿、粗铅锑合金及熔炼终渣进行物相鉴定。利用 LEICA DMRX 型光学显微镜(OM)进一步确定精矿物相组成和嵌布特性。采用 JXA-8230 型电子探针(EPMA)对中间产物微区成分及元素迁移规律进行表征。粗铅锑合金微观组成、形貌、元素分布由 JSM-6360LV 型扫描电镜(SEM)及 EDX-GENESIS 60S 型 X 射线能谱仪(EDS)进行分析检测。原料和熔炼终渣中铁化合物相鉴定由长沙矿冶研究院分析检测中心提供。

2 理论分析

2.1 铁化合物反应热力学

高温下脆硫铅锑精矿及黄铁矿热分解为低价硫化物^[3], 熔炼过程铁化合物主要氧化反应如下:



采用热力学软件 FACTSage6.4 计算得到 1000~1300 °C 下反应(1)~(7)的 $\Delta G_T^\ominus$ 值, 根据计算结果绘制 $\Delta G_T^\ominus - t$ 图如图 4 所示。

图 4 表明, 反应(1)~(7)在 1000~1300 °C 条件下均可自发进行, 即热力学上 FeS 可直接氧化生成金属 Fe、FeO、Fe₃O₄、Fe₂O₃ 及 Fe₂(SO₄)₃ 等物质。

为进一步了解温度及气氛对铁硫化物和氧化物稳定存在区域的影响, 绘制不同温度条件下 Fe-S-O 系优势区域图, 如图 5 所示。

图 5 显示, 温度对 FeO 稳定区域影响不显著, Fe 和 Fe₃O₄ 优势区随着温度升高而增大, Fe₂O₃ 稳定区则

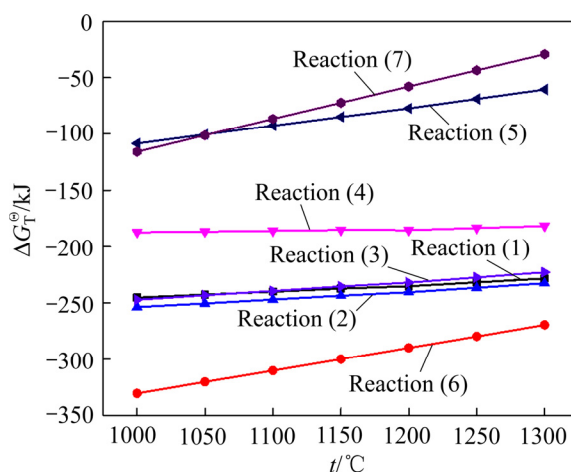


图 4 铁化合物氧化反应标准吉布斯自由能与温度关系

Fig. 4 Relationships between standard free energy and temperature in iron compound oxidation reactions

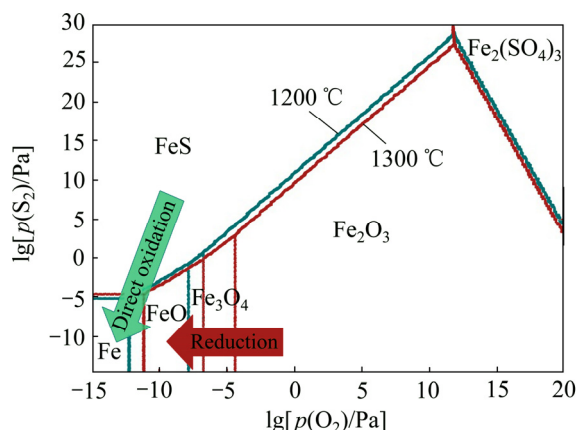


图 5 不同温度下 Fe-S-O 系优势区域图

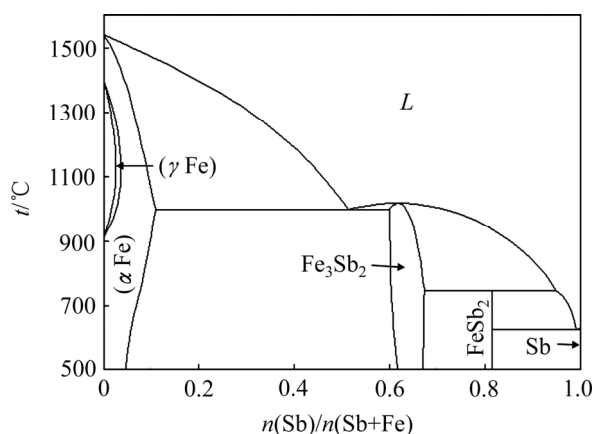
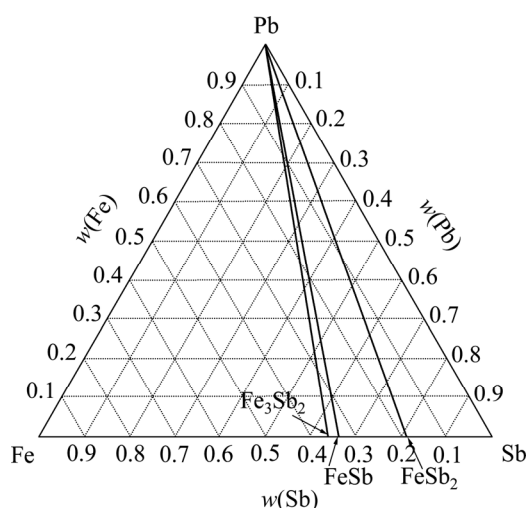
Fig. 5 Predominance diagram for Fe-S-O system at different temperatures

随温度升高而减小, 说明高温对 Fe 和 Fe₃O₄ 生成有利, 但不利于 Fe₂O₃ 生成。然而, Fe 稳定区位于低氧位、硫位区, 富氧熔炼条件下 FeS 不可能直接氧化产生金属 Fe。

2.2 Fe-Sb 及 Fe-Sb-Pb 相图

Fe 是脆硫铅锑精矿富氧直接熔炼粗铅锑合金中最主要杂质, 因此有必要对 Fe-Sb 二元系及 Fe-Sb-Pb 三元系相图加以研究。Fe-Sb 及 Fe-Sb-Pb 系相图分别如图 6^[11]和 7^[12]所示。

图 6 表明, Fe 与 Sb 可形成 FeSb₂ 和 Fe₃Sb₂ 两种金属间化合物, 前者为非稳定化合物, 750 °C 时分解为 Fe₃Sb₂ 相(FeSb₂ → L + Fe₃Sb₂), 后者存在于锑含量

图 6 Fe-Sb 二元相图^[11]Fig. 6 Phase diagram of Fe-Sb system^[11]图 7 500 K 时 Fe-Sb-Pb 三元合金相图^[12]Fig. 7 Phase diagram of Fe-Sb-Pb system at 500 K^[12]

40%~47%(质量分数)区间范围; 此外 Fe 与 Sb 还可形成 FeSb 化合物(见图 7)。但 Fe 与 Pb 难以形成合金, 在 Fe-Sb-Pb 三元系中也不存在三元化合物。

3 结果与讨论

3.1 熔炼中间过程 Fe 元素行为

图 8 所示为熔炼中间产物即部分氧化脆硫铅锑精矿颗粒背散射图, 利用电子探针微区分析技术对其中心代表性区域进行研究(点 1~26), 分析结果见表 3, 依据表 3 结果得到各主要物相平均组成列于表 4。

由于表 3 和 4 数据可知, 该颗粒系外层复杂硫化物包裹铅锑合金。合金以金属铅为基底, 其中弥散分布着金属 Sb、以及 FeSb、Cu₂Sb 等金属间化合物相。就 Fe 而言, 除 FeSb 合金相外, 还有部分 Fe 以 FeS 形式赋存于铅锑合金中。外层硫化物中 Fe 元素主要以 Fe_xSb_yS(FeS·zFe₃Sb₂^[13])和 FeS 相形式存在, 说明熔炼过程 PbS 优先从 FePb₄Sb₆S₁₄ 矿中解离氧化, 中间产物 Fe_xSb_yS 相的生成抑制了锑硫化物的氧化和挥发, 最终导致铅锑合金中 Sb 含量高于 Pb, 尽管原料中 Pb 和 Sb 质量比为 1.28。

部分氧化精矿颗粒中 Pb、Sb、Cu、Fe、S、O 元素面扫描结果如图 9 所示。图 9 中的结果表明, 颗粒外围为 Fe、Sb 硫化物层, Fe 主要富集于该相中, 中心区域合金相主要金属组元为 Pb、Sb 及微量 Cu 和 Fe, 可见随氧化反应进行, 原料中 Fe 不断向外迁移, 绝大多数 Fe 最终氧化进入渣相。

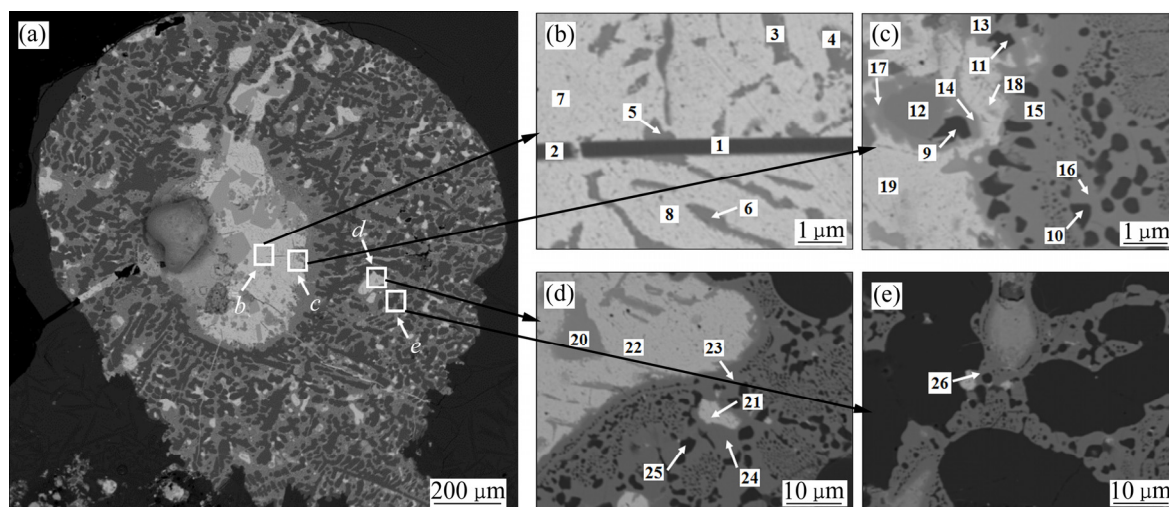


图 8 脆硫铅锑精矿部分氧化颗粒背散射图

Fig. 8 Typical EPMA microphotographs obtained from alloys using backscattered electrons (carbon coated)

表 3 反应中间产物电子探针分析

Table 3 Quantitative EPMA of reaction products

Point No.	Element content, w/%									Phase present
	Pb	Sb	Cu	Fe	Zn	As	S	O	Total	
1	1.83	48.50	47.90	0.04	0.13	1.12	0.02	—	99.54	Cu-Sb
2	1.55	48.83	47.30	0.06	—	1.00	—	—	98.74	Cu-Sb
3	5.76	86.35	1.83	—	0.06	1.62	0.01	0.31	95.94	Sb-Pb
4	17.29	77.62	—	0.01	—	1.61	0.02	0.35	96.90	Sb-Pb
5	6.13	86.59	0.17	0.18	0.06	2.17	0.07	0.46	95.83	Sb-Pb
6	15.45	83.31	—	—	0.01	1.38	—	0.81	100.96	Sb-Pb
7	97.06	2.42	0.16	—	—	—	—	0.46	100.10	Pb
8	94.69	3.56	0.08	0.03	—	—	—	0.56	98.92	Pb
9	0.43	3.14	0.21	58.14	—	0.07	35.74	0.15	97.88	Fe-S
10	2.05	14.74	0.01	53.53	0.11	0.40	25.46	0.88	97.18	Fe-Sb-S
11	1.20	9.97	0.19	54.61	0.01	0.25	29.85	0.21	96.29	Fe-Sb-S
12	0.46	65.07	0.38	33.52	0.06	1.98	0.08	0.43	101.98	Sb-Fe
13	0.42	64.75	0.45	32.91	—	1.69	0.10	0.44	100.76	Sb-Fe
14	2.00	82.16	—	15.77	0.09	1.54	—	0.43	101.99	Sb-Fe
15	0.36	65.15	0.26	33.30	—	2.01	0.11	0.41	101.60	Sb-Fe
16	0.11	62.08	0.13	35.25	0.02	3.27	0.24	0.39	101.49	Sb-Fe
17	7.67	87.02	0.42	2.04	0.06	1.29	0.02	0.39	98.91	Sb-Pb
18	97.47	2.41	0.10	0.31	0.03	—	—	0.36	100.68	Pb
19	94.80	4.60	0.10	0.11	—	—	—	0.50	100.11	Pb
20	5.16	93.14	—	0.05	0.11	1.26	0.01	0.36	100.09	Sb
21	97.42	2.20	0.02	1.28	0.07	—	—	0.47	101.46	Pb
22	96.58	2.97	0.08	0.10	—	—	0.01	0.33	100.07	Pb
23	0.34	62.96	0.65	34.90	0.14	2.14	0.06	0.37	101.56	Sb-Fe
24	0.44	60.93	0.39	36.40	0.03	3.10	0.10	0.40	101.79	Sb-Fe
25	1.61	3.94	—	57.96	0.06	0.10	31.93	0.13	95.73	Fe-S
26	0.46	62.83	0.52	35.25	0.01	1.70	0.26	0.43	101.46	Sb-Fe

表 4 主要物相平均组成

Table 4 Average composition of main mineral phases

Phase present	Element content, x/%								Suggested formula
	Pb	Sb	Cu	Fe	Zn	As	S	O	
Pb	88.01	4.75	0.23	0.87	0.04	—	0.01	6.10	Pb
Sb	2.92	91.97	0.01	0.12	0.19	2.02	—	2.68	Sb
Sb-Cu	0.69	34.04	63.78	0.09	0.10	1.20	0.03	—	Cu _{1.87} Sb
Sb-Fe	0.15	43.13	0.52	51.14	0.05	2.50	0.35	2.13	Fe _{1.19} Sb
Fe-Sb-S	0.51	6.22	0.01	49.25	0.08	0.27	40.82	2.83	Fe _{1.21} Sb _{0.15} S
Fe-S	0.09	1.17	0.15	47.36	—	0.04	50.71	0.42	Fe _{0.93} S

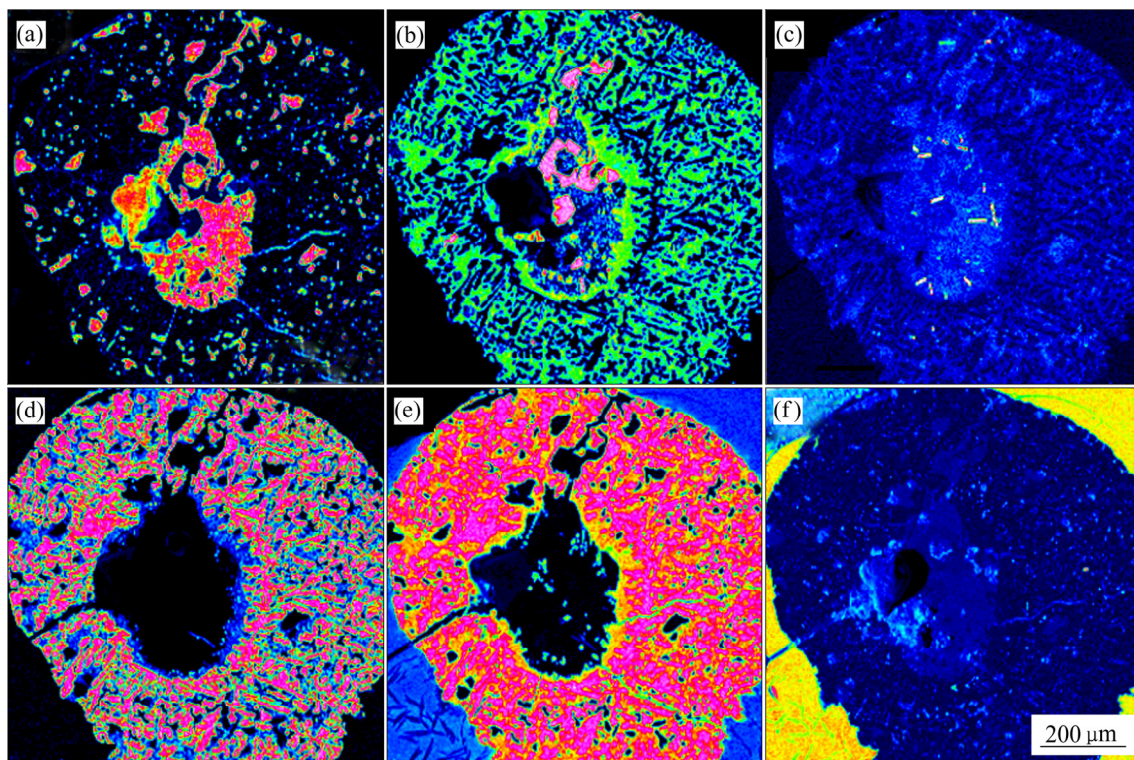


图 9 部分氧化精矿颗粒元素面扫描

Fig. 9 EPMA mapping of partially oxidized jamesonite (carbon coated): (a) Pb; (b) Sb; (c) Cu; (d) Fe; (e) S; (f) O

3.2 熔炼终产物 Fe 元素行为分析

熔炼终产物粗铅锑合金 XRD 谱如图 10 所示。从图 10 可以看出, 粗铅锑合金中主要含有 Sb、Pb、FeSb 及 Cu_2Sb 4 种物相, Fe 以 FeSb 金属间化合物形式存在。

合金 SEM-EDS 分析结果(图 11 和表 5)表明, Fe 与 Sb 形成了两种金属间化合物即 FeSb 和 FeSb_2 , 没有发现独立 FeS 相。Fe-Sb 合金相(FeSb、 FeSb_2)呈树

枝状不均匀嵌布于铅锑合金中。在高放大倍率(见图 11(c))下观察, Fe-Sb 合金呈现两种不同衬度, 内层灰黑色相(位置点 16)系 FeSb 相, 外层浅灰色相 Sb 含量相对较高(位置点 17)为 FeSb_2 相。关于 Fe-Sb 金属间化合物生成机理, 文献[14]中提出 FeSbS 系铁锑硫化物直接分解生成, 即 $\text{FeSbS} \rightarrow \text{Sb} + \text{FeSb}_2 + \text{FeS}$ 。本研究发现, 熔炼过程形成了中间产物 $\text{Fe}_x\text{Sb}_y\text{S}$ 相, 据此推断, 粗合金中 Fe-Sb 合金相是由 $\text{Fe}_x\text{Sb}_y\text{S}$ 复杂硫化物分解所生成, 即 $\text{Fe}_x\text{Sb}_y\text{S} \rightarrow \text{Sb} + \text{FeSb}_2 + \text{FeS}$, FeSb 相可能是粗合金快速冷却过程中 FeSb_2 部分分解所形成, 即 $\text{FeSb}_2 \rightarrow \text{Sb} + \text{FeSb}$ 。故抑制 $\text{Fe}_x\text{Sb}_y\text{S}$ 的分解是降低合金中杂质铁含量的关键。

图 12 所示为粗铅锑合金形貌观察同一视域(见图 11(a))元素 Pb、Sb、Cu、Fe、S、O 面扫描结果。由图 12(b)和(d)可发现, Fe、Sb 所形成合金呈树枝状分散于铅锑合金中, 这与 SEM-EDS 分析结果相吻合。

熔炼终渣 XRD 谱(见图 13)表明, 渣中铁主要以 Fe_2O_3 、 $2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$ 及 FeO 形式存在。温度和氧势对渣中铁氧化物赋存状态影响很大^[15-17]。由 Fe-O 二元系相图^[18](见图 14)发现, O 含量在 57%~70%(摩尔分数)区间范围内, 液态铁氧化物冷却过程会优先结晶析出

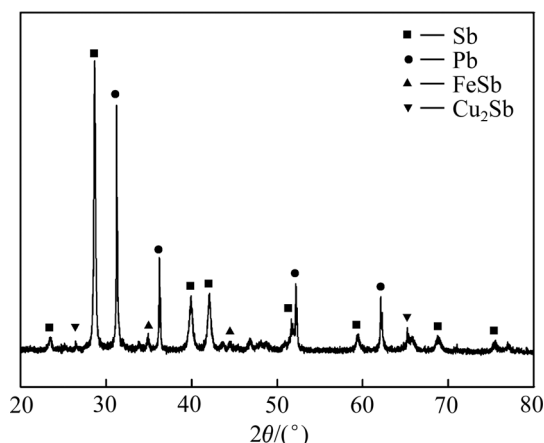


图 10 粗铅锑合金 XRD 谱

Fig. 10 XRD pattern of crude lead-antimony alloy

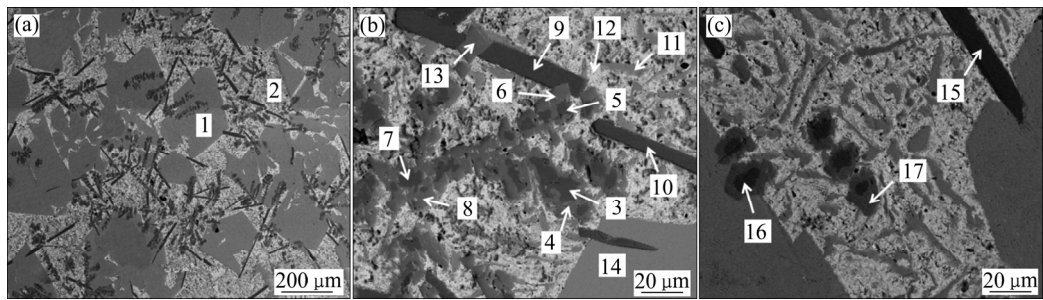


图 11 粗铅锑合金 SEM 背散射图

Fig. 11 Backscattered images of crude lead-antimony alloy

表 5 粗铅锑合金 EDS 分析结果

Table 5 EDS analysis results of crude lead-antimony alloy

Point No.	Element content, $x/\%$								Suggested formula
	Pb	Sb	Cu	Fe	S	O	As	Zn	
1	3.75	90.71	0.57	0.37	0.15	—	0.29	0.38	Sb
2	48.42	31.67	1.72	1.19	2.05	6.18	—	1.55	Pb _{1.53} Sb
3	12.06	37.96	2.07	43.56	0.21	—	—	0.64	Fe _{1.15} Sb
4	11.86	49.91	1.85	29.07	0.53	0.63	1.21	1.30	Fe _{0.58} Sb
5	12.04	36.59	2.46	42.41	0.52	—	0.68	1.43	Fe _{1.16} Sb
6	5.59	58.19	1.51	28.17	—	—	—	1.23	Fe _{0.48} Sb
7	11.38	36.96	2.52	43.90	0.46	—	—	1.08	Fe _{1.19} Sb
8	5.94	54.00	0.87	26.74	1.59	0.76	0.75	0.99	Fe _{0.50} Sb
9	2.13	31.72	55.53	0.91	0.29	—	1.31	2.64	Cu _{1.75} Sb
10	2.58	32.80	55.88	0.24	0.59	—	—	3.72	Cu _{1.70} Sb
11	6.23	86.27	1.01	1.04	0.50	0.31	—	1.20	Sb
12	75.77	2.29	0.75	1.64	3.08	9.24	—	—	Pb
13	3.70	57.41	0.65	26.34	1.16	0.58	2.91	—	Fe _{0.46} Sb
14	7.05	75.35	2.25	1.49	0.29	—	—	2.23	Sb
15	2.99	33.44	56.44	0.90	1.31	—	0.50	—	Cu _{1.69} Sb
16	10.34	37.88	2.45	39.31	1.29	—	6.69	—	Fe _{1.04} Sb
17	11.31	50.84	—	22.77	9.68	—	1.41	—	Fe _{0.45} Sb

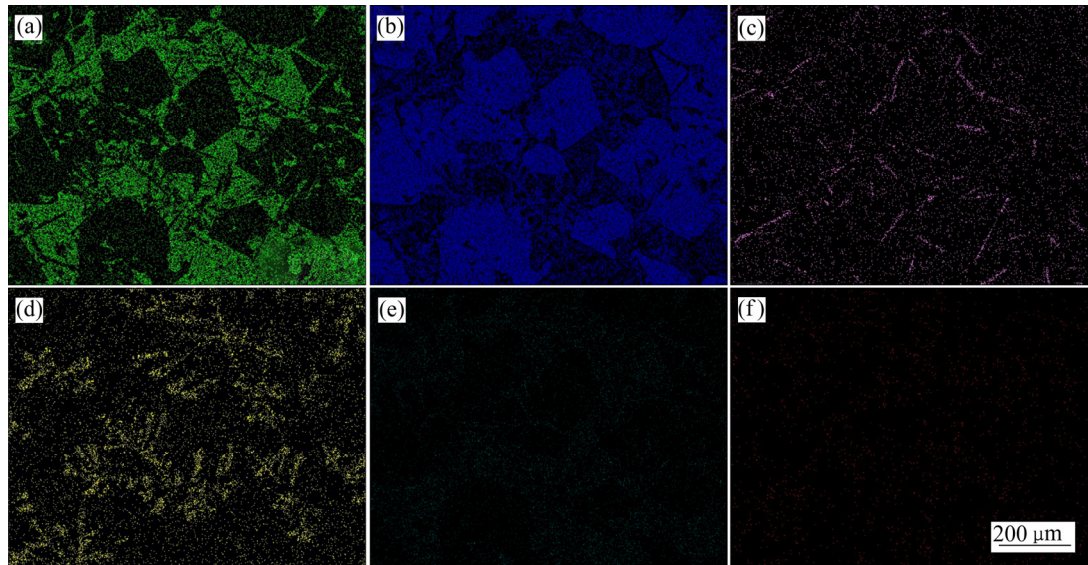


图 12 铅锑合金元素面扫描

Fig. 12 Elemental face scanning results of lead-antimony alloy: (a) Pb; (b) Sb; (c) Cu; (d) Fe; (e) S; (f) O

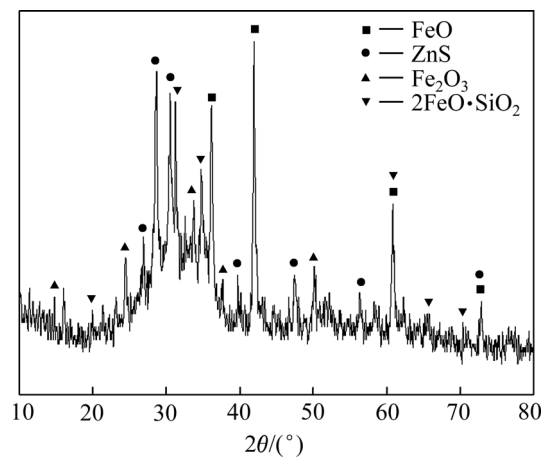


图 13 熔炼终渣 XRD 谱

Fig. 13 XRD pattern of smelting slag

Fe_3O_4 , 随着温度进一步降低, 最终形成 Fe_2O_3 。采用 FactSage 热力学软件绘制不同氧分压 CaO-FeO-SiO_2 三元系 1000~1600 °C 等温截面图如图 15 所示。图 15 中红色面区为铁硅钙三元化合物初晶液相面, 黄色和蓝色面区分别为氧化铁(Fe_2O_3)及尖晶石初晶液相面, 可见随氧分压增大, 氧化铁初晶液相区增大, 尖晶石初晶液相面区减小。

熔炼终渣中 Fe_3O_4 含量较低(见表 6), 因此, XRD 谱图中没有检测到 Fe_3O_4 相的存在。熔炼时给料速率和供氧速率一定, 炉料的不断加入使熔体中 FeS 的活度保持一定, 避免了 FeO 的过氧化。同时表层熔体不断被卷入熔池内部, 形成流体循环圈, 为 Fe_3O_4 与 SiO_2 和 FeS 造渣^[19]提供了良好的动力学条件, 即渣层中 Fe_3O_4 的还原条件要优于其生成条件, 从而有效地抑制了熔炼过程 Fe_3O_4 的生成。

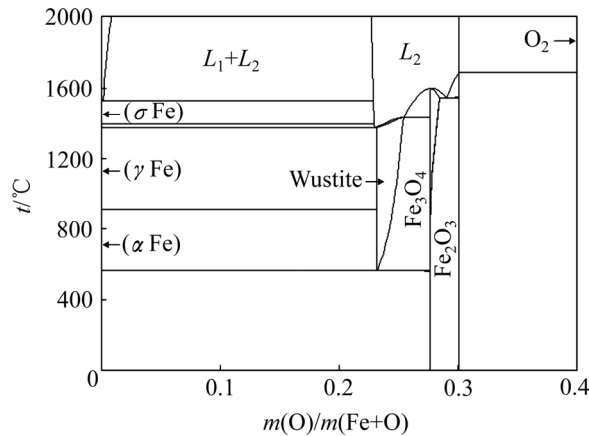


图 14 Fe-O 二元系相图

Fig. 14 Phase diagram of Fe-Sb system

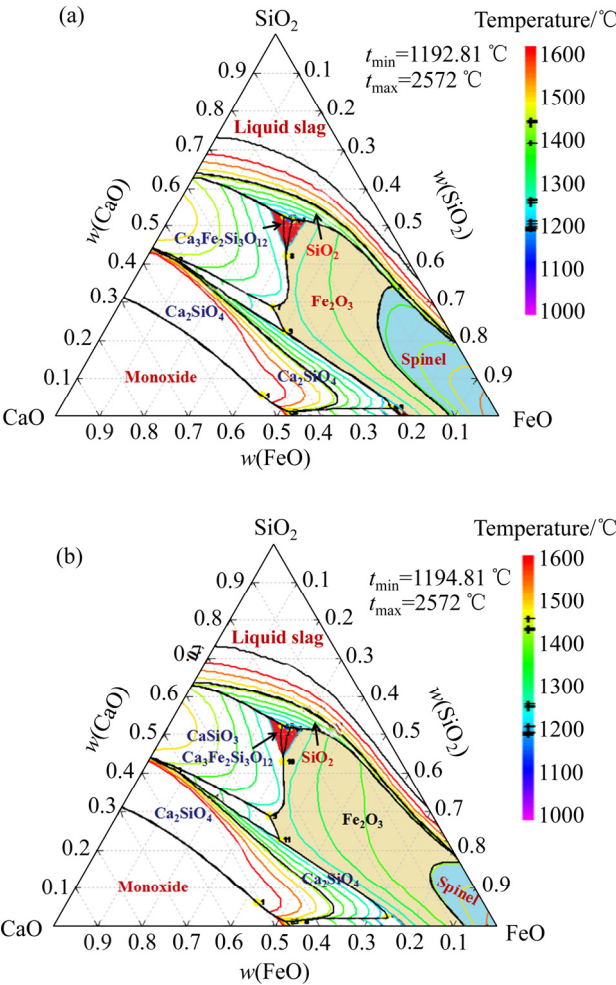


图 15 $\text{CaO-FeO-SiO}_2\text{-O}_2$ 系等温截面图

Fig. 15 Isothermal section of $\text{CaO-FeO-SiO}_2\text{-O}_2$ system

表 6 熔炼终渣铁化学物相分析结果

Table 6 Results of chemical phase analysis of iron in slag		
Phase	Iron content, w/%	Distribution rate/%
Ferric sulfate	0.18	0.75
Magnetite	0.29	1.20
Iron sulfide	0.16	0.67
Hematite-limonite	8.98	37.34
Ferric silicate	14.44	60.04
$\text{Fe}_T^{1)}$	24.05	100

1) Total Fe content.

熔炼终渣铁化学物相分析结果显示, 渣中 Fe 主要赋存于硅酸铁(60.04%)和赤褐铁矿(Fe_2O_3 , 37.34%中, 仅有少量 Fe(1.20%)以磁铁矿形式存在, 硫酸铁和未氧化硫化铁占比均小于 1%。

4 结论

1) 富氧直接熔炼过程脆硫铅锑精矿($4\text{PbS}\cdot\text{FeS}\cdot 3\text{Sb}_2\text{S}_3$)分步解离, PbS 优先逸出形成 $\text{Fe}_x\text{Sb}_y\text{S}$ 中间硫化物相; 随 Fe 向外迁移, 精矿颗粒外围形成 $\text{Fe}_x\text{Sb}_y\text{S}$ 中间相, 颗粒中心中间合金相除主金属 Pb 、 Sb 外, 还含有少量 Fe 赋存于 FeSb 和 FeS 两相中;

2) 精矿中绝大部分 Fe 以硅酸铁(60.04%)和赤褐铁矿(Fe_2O_3 , 37.34%)形式进入熔炼终渣, 熔炼一次铅锑合金中几乎不存在独立 FeS 相, 微量 Fe 呈树枝状以 FeSb 和 FeSb_2 形式弥散于合金。

3) $\text{Fe}_x\text{Sb}_y\text{S}$ 中间化合物的形成, 抑制了锑硫化物氧化和挥发, 使富氧熔炼一次铅锑合金锑含量高于铅; $\text{Fe}_x\text{Sb}_y\text{S}$ 直接分解($\text{Fe}_x\text{Sb}_y\text{S}\rightarrow\text{Sb}+\text{FeSb}_2+\text{FeS}$)是导致铅锑合金中金属 Fe 相存在的主要原因。

REFERENCES

- [1] 徐养良, 华一新. 脆硫铅锑矿铅锑分离新工艺研究[J]. 中国有色金属, 2005(5): 44–46.
XU Yang-liang, HUA Yi-xin. Research on a new process for separating lead and antimony from jamesonite[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2005(5): 44–46.
- [2] LANDA-CANOVAS A R, OTERO-DIAZ L C, BOTTO L. Electron microscopy study of the decomposition products at 1300 °C from jamesonite mineral $\text{FePb}_4\text{Sb}_6\text{S}_{14}$ [J]. Solid State Ionics, 1993, 63/65: 301–306.
- [3] 王 威, 熊 恒, 董朝望, 杨 斌, 闫华龙, 刘大春, 徐宝强, 邓 勇. 脆硫铅锑矿的分解行为研究[J]. 真空科学与技术学报, 2015, 35(7): 862–866.
WANG Wei, XIONG Heng, DONG Zhao-wang, YANG Bin, YAN Hua-long, LIU Da-chun, XU Bao-qiang, DENG Yong. Decomposition behavior of jamesonite in vacuum[J]. Chinese Journal of Vacuum Science and Technology, 2015, 35(7): 862–866.
- [4] 熊 恒, 杨 斌, 董朝望, 刘大春, 徐宝强, 陈秀敏, 邓 勇. 真空冶金法处理脆硫铅锑矿分离铅锑的新工艺研究[J]. 真空科学与技术学报, 2014, 34(8): 870–875.
XIONG Heng, YANG Bin, DONG Zhao-wang, LIU Da-chun, XU Bao-qiang, CHEN Xiu-min, DENG Yong. Extraction of lead and antimony from jamesonite by vacuum distillation[J]. Chinese Journal of Vacuum Science and Technology, 2014, 34(8): 870–875.
- [5] 雷 霆, 朱从杰, 张汉平. 锑冶金[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2009.
LEI Ting, ZHU Cong-jie, ZHANG Han-ping. The metallurgy of antimony[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2009.
- [6] ZHAO Tian-cong. The metallurgy of antimony[M]. Changsha: Central South University of Technology Press, 1988.
- [7] 李良斌, 徐兴亮, 陈晓晨. 锑冶炼技术现状及研究进展与建议[J]. 湖南有色金属, 2015, 31(3): 45–50.
LI Liang-bin, XU Xing-liang, CHEN Xiao-chen. Present situation and development of antimony metallurgical process[J]. Hunan Nonferrous Metals, 2015, 31(3): 45–50.
- [8] 戴永俊. 我国锑冶炼生产可持续发展战略研究[C]// 中国重有色金属工业发展战略研讨会暨重冶学会学术年会, 2003.
DAI Yong-jun. Study on sustainable development strategy of antimony smelting production in China[C]// Symposium on the Development Strategy of China's Heavy Nonferrous Metals Industry and the Annual Meeting of the Committee of Metallurgical Industry, 2003.
- [9] 王成彦, 邱定蕃, 江培海. 国内锑冶金技术现状及进展[J]. 有色金属(冶炼部分), 2002(5): 6–10.
WANG Cheng-yan, QIU Ding-fan, JIANG Pei-hai. Status and development of antimony metallurgy technology in china[J]. Nonferrous Metals(Extractive Metallurgy), 2002(5): 6–10.
- [10] 戴 曦, 蔡 勇, 廖春图, 宾万达, 安剑刚, 韦元基, 丁友东. 脆硫铅锑精矿富氧直接熔炼新工艺研究[C]// 全国“十二五”铅锌冶金技术发展论坛暨驰宏公司六十周年大庆学术交流会议论文集. 曲靖: 中国有色金属学会有色金属冶金学术委员会, 2010: 18–24.
DAI Xi, CAI Yong, LIAO Chun-tu, BIN Wan-da, AN Jian-gang, WEI Yuan-ji, DING You-dong. A new process for oxygen-enriched direct smelting of jamesonite concentrate[C]// Proceedings of forum of the China “12th Five-Year” Lead and Zinc Metallurgical Technology Development and Symposium of the Sixty Anniversary of Chihong Company. Qujing: Heavy Nonferrous Metals, Metallurgical Committee, Nonferrous Metals Society of China, 2010: 18–24.
- [11] OKAMOTO H. Fe-Sb (Iron-Antimony)[J]. Journal of Phase Equilibria, 1999, 20(2): 166.
- [12] 孙志辉. Fe-Pb-Sb 及 Nd-In-Sn 三元系合金相图以及化合物晶体结构的测定[D]. 南宁: 广西大学, 2004.
SUN Zhi-hui. Study on the phase diagrams of Fe-Pb-Sb and Nd-In-Sn ternary systems and on the crystal structures of some compounds[D]. Nanning: Guangxi University, 2004.
- [13] RAGHAVAN V. Fe-S-Sb (Iron-Sulfur-Antimony)[J]. Journal of Phase Equilibria, 1998, 19(3): 280.
- [14] BARTON P B. The Fe-Sb-S system[J]. Economic Geology, 1971, 66(1): 121–132.
- [15] KUBASCHEWSKI O. Iron-binary phase diagrams[M]. New York: Springer-Verlag, 1982.
- [16] 陆跃华, 刘纯鹏. 炉气-碱性炉渣-铜合金平衡体系的研究[J]. 有色金属, 1986, 38(3): 46–52.
LU Yue-hua, LIU Chun-peng. Study of the equilibria in system of

- gas-slag (CaO-FeO-Fe₂O₃-Al₂O₃)-copper alloys[J]. Nonferrous Metals, 1986, 38(3): 46–52.
- [17] 尧世文. 铜硫转炉吹炼渣期铁元素行为的研究[J]. 中国有色冶金, 2016, 45(1): 24–29.
- YAO Shi-wen. Study on the behavior of Fe element during the stage of slagging in the matte converter blowing[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2016, 45(1): 24–29.
- [18] WRIEDT H A. The Fe-O (iron-oxygen) system[J]. Journal of Phase Equilibria, 1991, 12(2): 170–200.
- [19] 李明照, 许并社. 铜冶炼工艺[M]. 北京: 化学工业出版社, 2012: 12–13.
- LI Ming-zhao, XU Bing-she. Metallurgy technology of copper[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2012: 12–13.

Fe element behavior of jamesonite concentrate during oxygen-enriched direct smelting

CHEN Min, DAI Xi, ZHANG Zhong-tang, CHEN Xiao-chen

(School of Metallurgy and Environment, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: Fe element behavior of jamesonite concentrate during the oxygen-enriched direct smelting was studied. The trend of iron in the smelting process and occurrence state in each phase were characterized by X-ray diffraction, optical microscopy, scanning electron microscopy with energy-dispersive X-ray spectroscopy, electron probe and chemical phase analysis. The results show that the intermediate, partially oxidized jamesonite concentrate particle, is consisted of inner metal phase and outer Fe_xSb_yS sulfide phase. The oxidation and volatilization of antimony compounds is inhibited by the formation of Fe_xSb_yS phase. The iron is mainly enriched in the Fe_xSb_yS phase, while a little of FeS and FeSb alloy exist in the inner metal phase. As reactions proceeded, the iron is gradually transferred into the outer sulfide phase. And the iron was presented as FeSb and FeSb₂ in the lead-antimony alloy. Most of the iron are presented in the form of 2FeO·SiO₂ and Fe₂O₃ within the smelting slag. The presence of FeSb and FeSb₂ phases in the lead-antimony alloy are mainly originated from the direct decomposition of Fe_xSb_yS phase.

Key words: jamesonite concentrate; oxygen-enriched; direct smelting; lead-antimony alloy; Fe; occurrence state

Foundation item: Project(51474248) supported by the National Natural Science Foundation of China

Received date: 2017-03-14; **Accepted date:** 2017-05-03

Corresponding author: DAI Xi; Tel: +86-731-88830048; E-mail: luckcici1596@163.com

(编辑 李艳红)