

脆硫锑铅矿熔盐冶炼过程 Fe 反应行为研究

农永萍¹, 武威^{1,2}, 叶有明^{1,2}, 马皓皓^{1,2}

(1. 广西无机材料绿色制备与应用重点实验室, 广西 来宾 546100;

2. 广西科技师范学院食品与生化工程学院, 广西 来宾 546100)

[摘要] 本文研究脆硫锑铅矿低温熔盐冶炼过程中 Fe 的反应行为。通过模拟脆硫锑铅矿在 $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{NaCl}$ 熔盐体系熔炼过程中的 Fe 反应过程, 采用 XRD 分析 FeS 、 FeS_2 与 ZnO 、碳粉在同一体系熔炼过程中 Fe 的反应行为, 并通过 SEM-EDS 表征脆硫锑铅矿熔炼得到的铅锑合金表面及断面的 Fe 元素分布。结果表明: 在 973 K 条件下 FeS 与 ZnO 发生置换反应形成 FeO , FeS_2 与 Na_2CO_3 反应形成 FeS 与 Na_2S ; 在 1073 K 条件下 FeS 和 FeS_2 与 ZnO 、碳粉发生还原反应形成单质 Fe 、 Fe_3O_4 与 ZnS ; 在 1173 K 条件下 FeS 和 FeS_2 与 ZnO 、碳粉反应产物主要有 ZnS 、 Fe 、 Fe_2O_3 与 Fe_3O_4 。随温度升高或反应时间延长, FeS 和 FeS_2 中 Fe 元素逐步被氧化为 Fe 、 Fe_3O_4 、 Fe_2O_3 ; Fe 最终主要以熔渣形式从反应系统中排出。本研究可为脆硫锑铅矿在 $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{NaCl}$ 体系低温熔炼中研究 Fe 的反应行为提供科学依据。

[关键词] 脆硫锑铅矿; 低温熔炼; Fe; 反应行为; 锑铅合金; 熔盐; 置换; 还原

[中图分类号] TF818; TF801 [文献标志码] A [文章编号] 1672-6103(2023)05-0094-11

DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2023.05.011

脆硫锑铅矿 (Jamesonite Concentrate) 是一种复合硫盐矿物, 主要产于广西南丹、河池等地区^[1-4]。脆硫锑铅矿主要成分为 $\text{Pb}_4\text{FeSb}_6\text{S}_{14}$, 是 Sb_2S_3 、 PbS 和 FeS 形成的固溶体, Fe 在脆硫锑铅矿中主要以 FeS 形式存在, 少量以伴生矿物黄铁矿形式存在^[5-7]。

目前, 我国铅锑冶炼主要以火法为主, 传统的火法冶炼工艺能耗、成本较高, 且产生二氧化硫及重金属铅等污染物^[8], 为了解决这些问题, 不少学者探索了低温固硫锑铅冶炼技术。欧阳臻等^[9-10]提出了基于选冶联合过程的锑提取新工艺——硫化锑精矿还原固硫焙烧直产金属锑, 对 $\text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{ZnO} - \text{C}$ 低温

焙烧体系进行了热力学分析, 通过高低品位硫化锑精矿的焙烧试验证实了热力学分析的准确性。Ye 等^[11]研究了以 ZnO 为固硫剂, 采用熔盐熔炼法从低品位辉锑矿中提取锑; 试验表明, 熔融状态的 Na_2CO_3 、 NaCl 共晶盐只是反应介质, 不参与反应, 熔盐熔炼法降低了熔炼温度和能耗, 同时还消除了低浓度 SO_2 的污染。黄潮等^[12]以次氧化锌作固硫剂、焦粉为还原剂, 在 800~900 °C 的工业纯碱熔体中还原熔炼废铅酸蓄电池胶泥, 实现了再生铅的低温、低碳、清洁冶炼。叶龙刚等^[13]以氧化铁为固硫剂、焦粉为还原剂、苏打和芒硝作为添加剂, 研究铅渣、铅烟灰等混合料熔炼过程中各影响因素对铅和银直收率的影响, 得到了优化的工艺条件。

Fe 是 $\text{Pb}_4\text{FeSb}_6\text{S}_{14}$ 的主要元素之一, 在脆硫锑铅矿低温熔炼过程中主要形成熔渣, 但对熔炼过程中 Fe 反应行为却少见报道。本文通过研究脆硫锑铅矿中 Fe 在 $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{NaCl}$ 熔盐体系熔炼行为, 并通过 SEM-EDS 表征脆硫锑铅矿低温熔炼得到的铅锑合金表面及断面的 Fe 元素分布情况, 研究 Fe 在脆硫锑铅矿熔盐冶炼过程中的反应机理, 为脆硫锑铅矿的低温固硫熔炼过程中控制 Fe 不进入铅锑合金产物提供科学依据。

[收稿日期] 2023-03-18

[第一作者] 农永萍 (1978—), 女, 广西柳州人, 本科, 高级工程师, 主要研究方向为有色金属冶金。

[通信作者] 叶有明 (1970—), 男, 硕士, 教授级高级工程师, 主要研究方向为有色金属冶金。

[基金项目] 广西自然科学基金项目 (2020GXNSFAA159102); 来宾市金属材料加工与清洁生产重点实验室 (来科能 193301); 广西无机材料绿色制备与应用重点实验室培育建设项目 (桂科 AD20297139); 2021 年度广西无机材料绿色制备与应用重点实验室运行补助项目 (21-220-09)。

[引用格式] 农永萍, 武威, 叶有明, 等. 脆硫锑铅矿熔盐冶炼过程 Fe 反应行为研究[J]. 中国有色冶金, 2023, 52(5): 94-104.

1 试验部分

1.1 试验原料及设备

脆硫锑铅矿,来自广西梧州某铅锑冶炼厂,经烘干和研磨,过孔径为 106 μm 的筛子进行 XRD 表征,结果见图 1。由图 1 可知,脆硫锑铅矿主要物相有 $\text{Pb}_4\text{FeSb}_6\text{S}_{14}$ 、 SiO_2 、 PbO 、 ZnS 、 FeS_2 等。

分析脆硫锑铅矿主要元素组成,结果见表 1。

试验使用的其他试剂二硫化铁、硫化亚铁、二氧化硅、碳粉、氧化锌、碳酸钠及氯化钠均为分析纯。

试验主要设备为科晶 KSL-1400X 箱式马弗炉和金怡 DF-101S 集热式磁力搅拌器;检测设备为帕

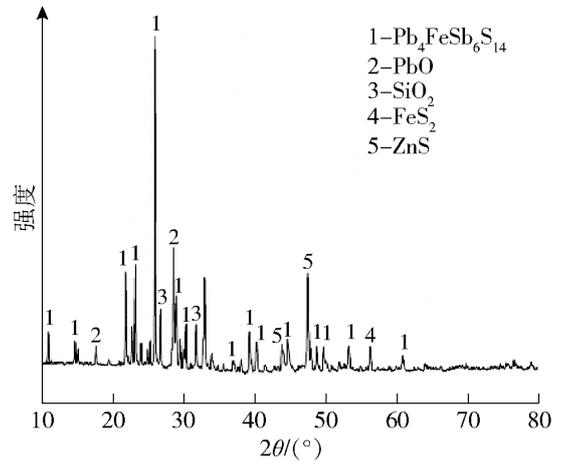


图 1 脆硫锑铅矿 XRD 图

Fig. 1 XRD pattern of brittle antimonite

表 1 脆硫锑铅矿的主要元素组成

Table 1 Main element composition of antimonite

| 成分 | Sb | Pb | Fe | S | Zn | SiO_2 | CaO | As | Sn |
|----|-------|-------|-------|-------|------|----------------|------|-------|-------|
| 含量 | 26.21 | 25.85 | 20.07 | 12.25 | 7.65 | 2.49 | 2.49 | 0.737 | 0.581 |

纳科 X'Pert PRO(用于 XRD 检测分析)、赛默飞 ESCALAB 250Xi(XPS 检测分析)、巴拓 BMM-230BDV(金相显微分析)和蔡司 Gemini SEM 300(SEM-EDS 分析)。

1.2 试验方法

由脆硫锑铅矿的 XRD 表征结果可知,Fe 主要以 $\text{Pb}_4\text{FeSb}_6\text{S}_{14}$ 和少量的 FeS_2 形式存在,由于 $\text{Pb}_4\text{FeSb}_6\text{S}_{14}$ 在高温条件下会分解成 Sb_2S_3 、 PbS 和 FeS ,因此研究 $\text{Pb}_4\text{FeSb}_6\text{S}_{14}$ 中的 Fe 在 Na_2CO_3 - NaCl 体系熔炼过程反应行为,可通过分别研究 FeS 和 FeS_2 在 Na_2CO_3 - NaCl 体系熔炼过程中 Fe 的反应行为来了解。

1.2.1 FeS 中 Fe 在 Na_2CO_3 - NaCl 体系熔炼过程中的反应行为

将 5 g 粉碎后 FeS 与 ZnO、碳粉按 $m(\text{FeS})/m(\text{ZnO}) = 1:1.05$ 和 $m(\text{FeS})/m(\text{C}) = 1:0.3$ 质量比混合后置于烧杯中,准备 35.25 g Na_2CO_3 - NaCl 按 6:4 质量比混合作为熔盐,与 FeS、ZnO、碳粉烘干后混合均匀置于坩埚中;待马弗炉到达预定温度后,将装有原料的坩埚送入马弗炉中,熔炼一定时间后,取出坩埚,冷却,分离熔渣与金属;然后将熔渣放入水中浸出,渣中的主要成分 Na_2CO_3 、 NaCl 溶解进入溶液,而 Fe 的硫、氧化物(FeS 、 Fe_2O_3 、 Fe_3O_4)则形成磁性渣被分离出来。对熔渣和磁性渣取样干燥后进行 XRD 检测分析。

1.2.2 FeS_2 在 Na_2CO_3 - NaCl 体系熔炼的反应行为

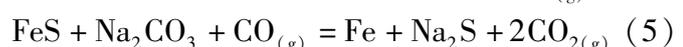
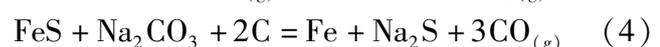
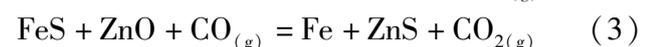
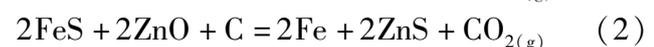
FeS_2 试验方法及配比与 FeS 相同。

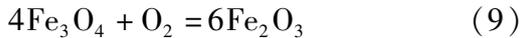
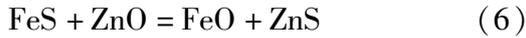
1.2.3 对脆硫锑铅矿熔炼产物锑铅合金进行电镜-能谱表征分析

将 $\text{Pb}_4\text{FeSb}_6\text{S}_{14}$ 5 g 与 ZnO 2.83 g、碳粉 0.22 g、 Na_2CO_3 - NaCl 熔盐 24.1 g 混合、烘干后放入坩埚,将坩埚放在马弗炉熔炼一定时间后,将坩埚取出冷却,得到熔盐产物锑铅合金;把合金先使用 400 目(约 37 μm)、800 目(约 15 μm)砂纸粗磨,再使用 1200 目(约 12 μm)、1600 目(约 9 μm)砂纸精磨,随后采用金相抛光机对金相截面进行抛光处理,直至抛光出光亮镜面,表面平整无划痕;使用金相显微镜对截面进行形貌观察分析,随后使用 30 mL HCl + 10 mL H_2O_2 + 60 mL H_2O 配制的试剂对金相截面进行化学抛光 3~5 min 后用无水乙醇冲洗吹干,再对样品表面及金相截面进行扫描电镜-能谱分析。

2 热力学分析

脆硫锑铅矿中 FeS 、 FeS_2 在脆硫锑铅矿熔盐冶炼过程中可能发生的反应方程式(1)~(9)。





各反应的吉布斯自由能计算公式见式(10)^[14]。

$$\Delta G_T^\theta = \Delta H^\theta - T\Delta S^\theta \quad (10)$$

在查阅相关化合物在某一特定温度下的相关热力学数据,即可计算出不同反应在不同温度下的 ΔG^θ ,根据温度与 ΔG^θ 关系作出 $\Delta G^\theta - T$ 变化图,结果见图2,从而可判断在温度区间内该反应是否发生^[15-17]。

由图2看出,在900~1300 K温度区间内,反应(1)和(2)的 ΔG^θ 均小于0,反应可以自发进行,这表明在该温度区间内FeS₂与Na₂CO₃、碳粉发生反应形成FeS及Na₂S;FeS与ZnO、碳粉发生氧化还原反应形成ZnS及Fe单质;反应(3)、(5)、(6)的 ΔG^θ 大于0或接近于0,表明FeS与Na₂CO₃(ZnO)+CO反应不容易自动进行,温度在900~1100 K反应(4)的 ΔG^θ 大于0,温度继续升高时 ΔG^θ 转为负数,此时反应可以进行,这表明当温度升至1100 K以上时FeS与Na₂CO₃发生反应形成Na₂S与CO;反应(7)、(8)、

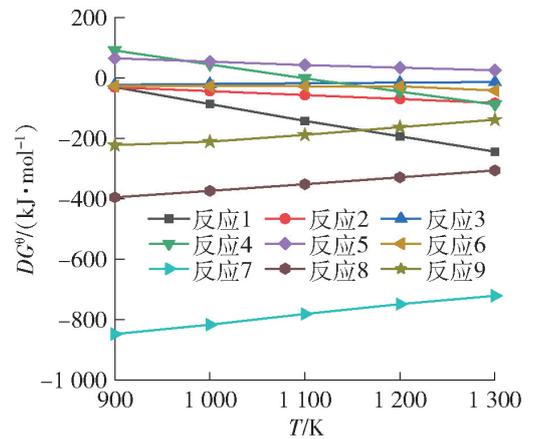


图2 反应(1)~(9)的 $\Delta G^\theta - T$ 关系曲线

Fig. 2 $\Delta G^\theta - T$ relation curve of reaction (1)~(8)

(9) ΔG^θ 均远小于0,表明在900~1300 K温度区间内反应能自发进行,Fe可反应生成FeO、Fe₃O₄和Fe₂O₃。

3 试验结果与分析

3.1 FeS反应行为分析

3.1.1 在973 K条件下熔渣和磁性渣XRD图谱

在973 K条件下,FeS与ZnO、碳粉在Na₂CO₃-NaCl熔盐中反应30、60、90 min后的熔渣及熔炼90 min后产生的磁性渣XRD图谱如图3所示。

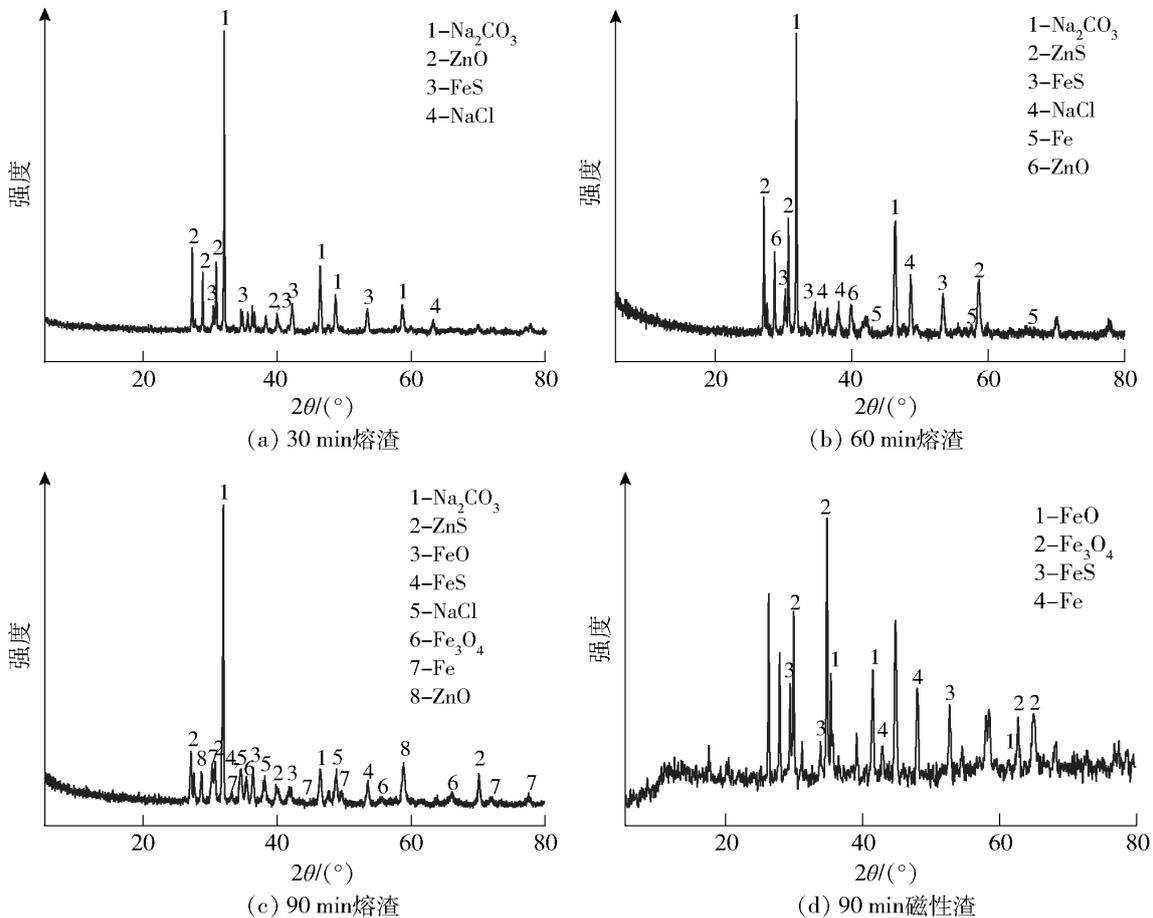


图3 973 K不同时间条件下熔渣及熔炼90 min后产生的磁性渣XRD图谱

Fig. 3 XRD pattern of molten slag and magnetic slag produced after melting for 90 min at different time conditions at 973 K

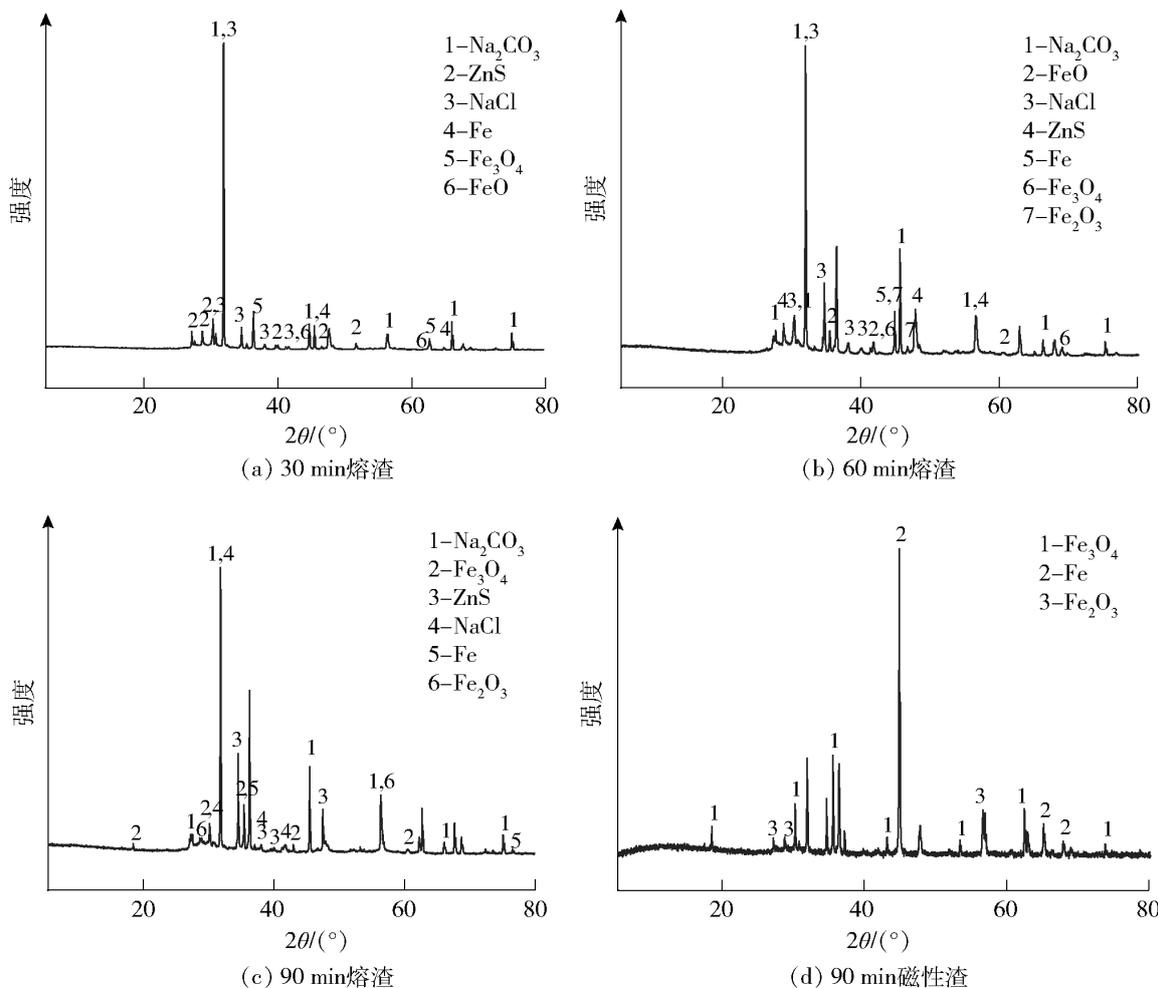


图 5 1 173 K 不同时间条件下熔渣及熔炼 90 min 后产生的磁性渣 XRD 图谱

Fig. 5 XRD pattern of molten slag and magnetic slag produced after melting for 90 min at different time conditions at 1 173 K

了 Fe_3O_4 衍射峰,表明式(2)和式(6)~(8)反应在进行。但随反应时间延长至 60 min,又增加了 Fe_2O_3 的衍射峰,表明式(9)反应已开始,90 min 后 FeO 的衍射峰逐渐消失,表明式(6)反应已完成。由图 5(d) 看出,磁性渣的 XRD 图谱只出现 Fe 、 Fe_3O_4 和 Fe_2O_3 的衍射峰,其中多数为 Fe 、 Fe_3O_4 的衍射峰,表明磁性渣的主要成分为 Fe 、 Fe_3O_4 。

3.2 FeS_2 反应行为分析

3.2.1 在 973 K 条件下熔渣和磁性渣 XRD 图谱

在 973 K 条件下, FeS_2 与 ZnO 、碳粉在 Na_2CO_3 - NaCl 熔盐中反应 30、60、90 min 后的熔渣及熔炼 90 min 后产生的磁性渣 XRD 图谱如图 6 所示。

由图 6(a) 看出,在 973 K 条件下 FeS_2 在熔盐体系中反应 30 min 后熔渣的主要衍射峰为 Na_2CO_3 、 NaCl 、 Na_2S 、 ZnO 、 FeS 、 FeS_2 。表明在该条件下部分 FeS_2 与 Na_2CO_3 发生反应形成 FeS 与 Na_2S 。反应时间延长到 60~90 min 后,由图 6(b)~(c) 看出,与

FeS 在熔盐体系中反应 XRD 图谱相比,图谱中增加了 FeS_2 和 Na_2S 的衍射峰,其他图谱不变,表明在 973 K 条件下,反应式(1)的反应速度较慢,是影响反应速率的主要原因。由图 6(d) 看出,由 90 min 后分离出的磁性渣中主要衍射峰为 Fe 、 FeS 、 FeS_2 、 FeO 和 Fe_3O_4 等,各种物质的衍射峰比较分散,表明反应进行还不充分。

3.2.2 在 1 073 K 条件下熔渣和磁性渣 XRD 图谱

在 1 073 K 条件下, FeS_2 与 ZnO 、碳粉在 Na_2CO_3 - NaCl 熔盐中反应 30、60、90 min 后的熔渣及熔炼 90 min 后产生的磁性渣 XRD 图谱如图 7 所示。

由图 7(a) 看出,在 1 073 K 条件下反应 30 min 时熔渣的主要衍射峰为 ZnS 、 Na_2S 、 Na_2CO_3 、 NaCl 、 FeS 、 FeS_2 与 FeO ,表明式(1)反应还在进行,反应(2)和(6)也开始反应。由图 7(b)~(c) 看出,时间延长至 60~90 min 后,熔渣图谱中已没有 FeS_2 的衍射峰,表明式(1)反应已结束,图谱除了增加 Na_2S

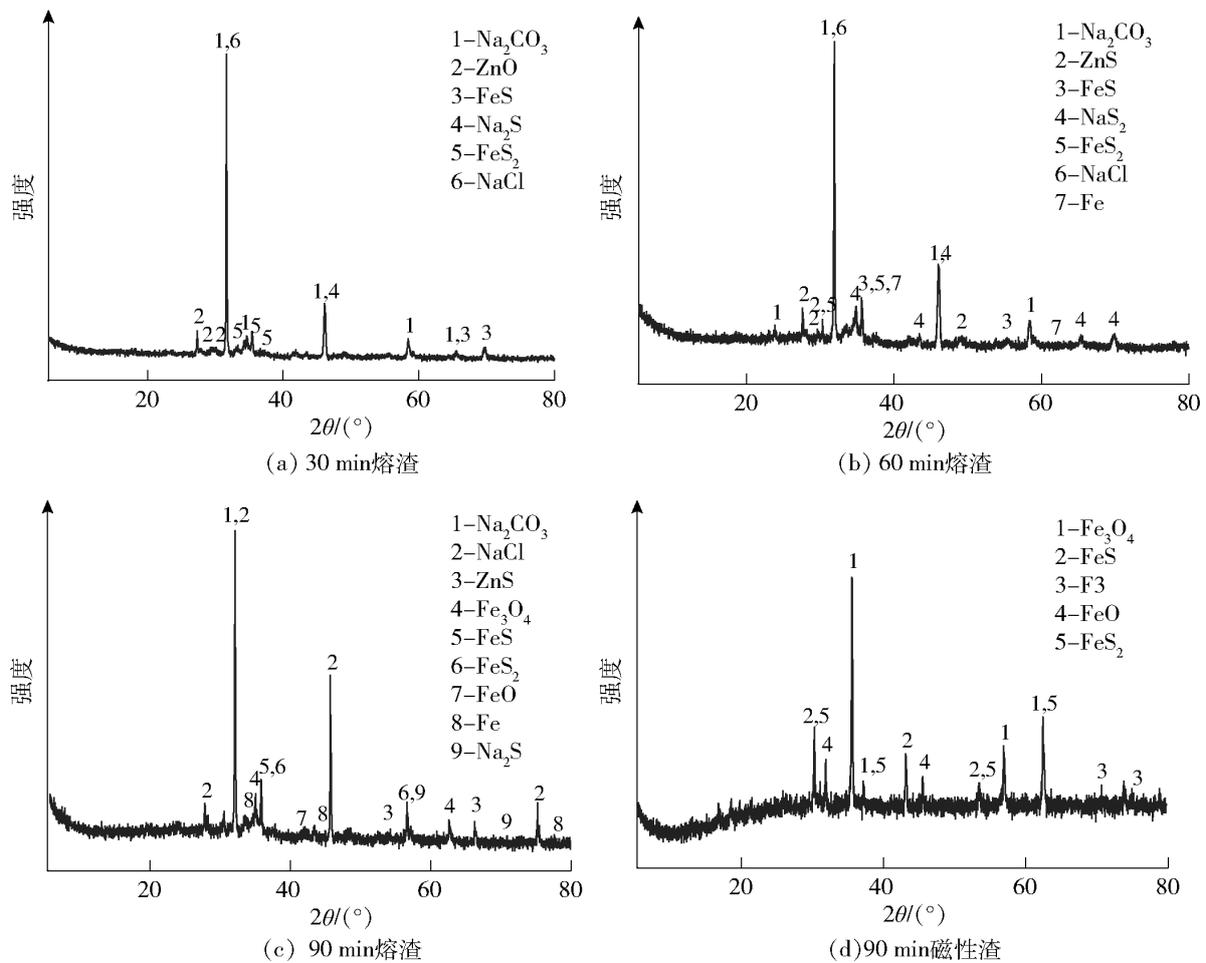


图 6 973 K 不同时间条件下熔渣及熔炼 90 min 后产生的磁性渣 XRD 图谱

Fig. 6 XRD pattern of molten slag and magnetic slag produced after melting for 90 min at different time conditions at 973 K

的衍射峰外,其他衍射峰与 FeS 在熔盐体系中反应衍射峰基本一致,表明在 60 min 后主要进行 FeS - ZnO - C - Na₂CO₃ - NaCl 体系反应,即反应式(2)和式(6)~(9)的反应。由图 6(d)看出,磁性渣的主要成分为 Fe、FeS、FeO 和 Fe₃O₄ 等。

3.2.3 在 1 173 K 条件下熔渣和磁性渣 XRD 图谱

在 1 173 K 条件下,FeS₂ 与 ZnO、碳粉在 Na₂CO₃ - NaCl 熔盐中反应 30、60、90 min 后的熔渣及熔炼 90 min 后产生的磁性渣 XRD 图谱如图 8 所示。

由图 8(a)看出,在 1 173 K 条件下反应 30 min 后,熔渣分析结果中主要衍射峰为 Na₂CO₃、ZnS、Fe₃O₄、NaCl、Na₂S、Fe、FeS,表明式(1)反应已结束,主要进行式(2)和(7)~(8)的反应;由图 8(b)~(c)看出,反应时间延长至 60~90 min,FeS 的衍射峰已不见,增加了 Fe₂O₃ 的衍射峰,表明主要进行式(7)~(9)的反应。由图 8(d)看出,反应 90 min 后磁性渣中主要成分为 Fe、Fe₂O₃ 与 Fe₃O₄,以 Fe、Fe₃O₄ 成分为主,这和 FeS - ZnO - C - Na₂CO₃ - NaCl

体系反应结果是一样的。

3.3 锑铅合金分析

3.3.1 锑铅合金金相分析

图 9 为锑铅合金金相表征结果。由图 9(a)~(b)看出,形成的锑铅合金以柔软的灰色铅为基底,银白色锑金属的性质硬而脆,以嵌入形式存在。由图 9(c)~(d)看出,在灰色的铅相中有大量银白色的锑以枝晶或者絮状形式存在;在锑相中也有铅,但是含量很低。这是因为锑和铅的熔点分别为 630 °C 和 327.5 °C,锑的熔点较高,在熔炼后的冷却过程中锑率先凝固为固相,随着温度降低铅也开始形成固相,将细小弥散的锑枝晶包裹起来,最终形成锑铅合金。

3.3.2 锑铅合金 SEM-EDS 分析

图 10~11 为放大 45 倍的锑铅合金表面能谱,表 2 为表面各元素原子百分比。

结合图表可以看出,锑铅合金表面元素主要有 Sb、Pb、O。根据能谱图中 Sb、Pb、O 原子百分比可以

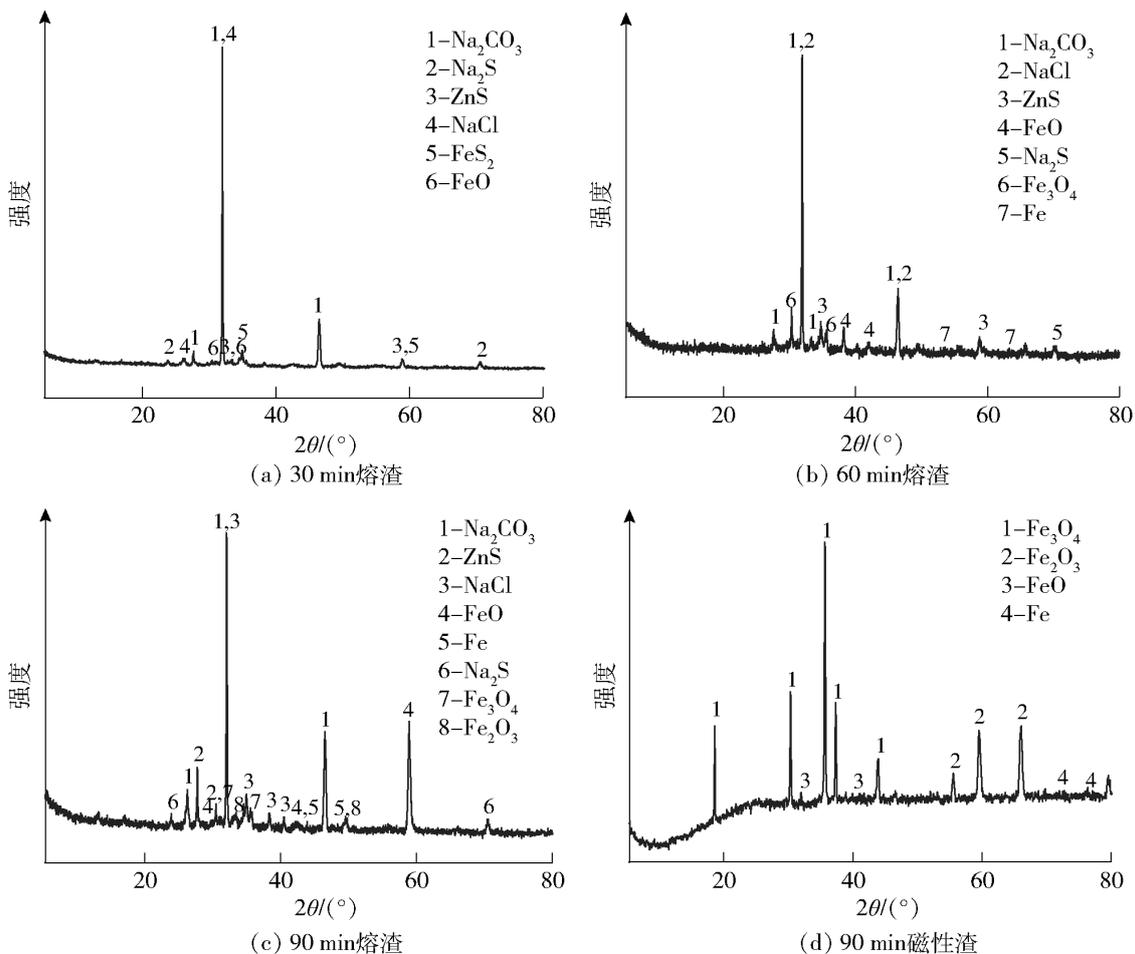


图 7 1 073 K 不同时间条件下熔渣及熔炼 90 min 后产生的磁性渣 XRD 图谱
 Fig. 7 XRD pattern of molten slag and magnetic slag produced after melting for 90 min at different time conditions at 1 073 K

表 2 各元素原子百分比

Table 2 Atomic percentage of each element

| 元素 | O | Na | Al | Fe | Cu | Zn | Sb | Pb | 总量 |
|-------|----|------|-----|-----|-----|------|-------|-------|-----|
| 原子百分比 | 35 | 1.76 | 4.8 | 5.6 | 1.2 | 4.08 | 27.74 | 19.83 | 100 |

判断, 锑铅合金表面物质主要为锑、铅氧化物及少量 Fe、Zn 等化合物。表明在高温条件下锑铅合金表面金属被氧化成 Sb_2O_3 及 PbO 。由 3.1 分析结果可知, FeS 先被还原为单质 Fe , 并随熔炼时间延长逐渐被氧化, 最终 Fe 的化合物与其他杂质元素如 Zn 、 Na 、 Cu 等化合物在合金冷却过程中逐渐从锑铅合金排出, 最终作为渣相进入熔渣中。

图 12 ~ 13 是放大 45 倍锑铅合金金相截面能谱, 表 3 为锑铅合金截面各元素原子百分比。

表 3 各元素原子百分比

Table 3 Atomic percentage of each element %

| 元素 | O | Fe | Zn | Sb | Pb | 总量 |
|-------|-------|----|----|-------|-------|-----|
| 原子百分比 | 16.48 | 0 | 0 | 56.59 | 26.93 | 100 |

结合图表可以看出, 锑铅合金内部主要相组成为 Sb 相与 Pb 相, 在能谱图中 Sb 相中所含的 Pb 很少, 而 Pb 相中含有大量的 Sb 。这与金相中观察结果相同。锑铅合金中 O 元素含量较表面明显减少, 且 Zn 、 Fe 等杂质元素含量基本为 0。这表明熔炼过程中 Fe 基本没有进入到锑铅合金内部, 主要以渣的形式排出。

4 结论

本文根据脆硫锑铅矿中 Fe 的物相组成及其在 $Na_2CO_3 - NaCl$ 体系还原熔炼反应机理, 通过研究 FeS 、 FeS_2 在 $Na_2CO_3 - NaCl$ 体系熔炼反应中 Fe 的反应行为, 模拟脆硫锑铅矿中 Fe 在 $Na_2CO_3 - NaCl$ 体系熔炼反应行为, 并对脆硫锑铅矿在这体系熔炼得

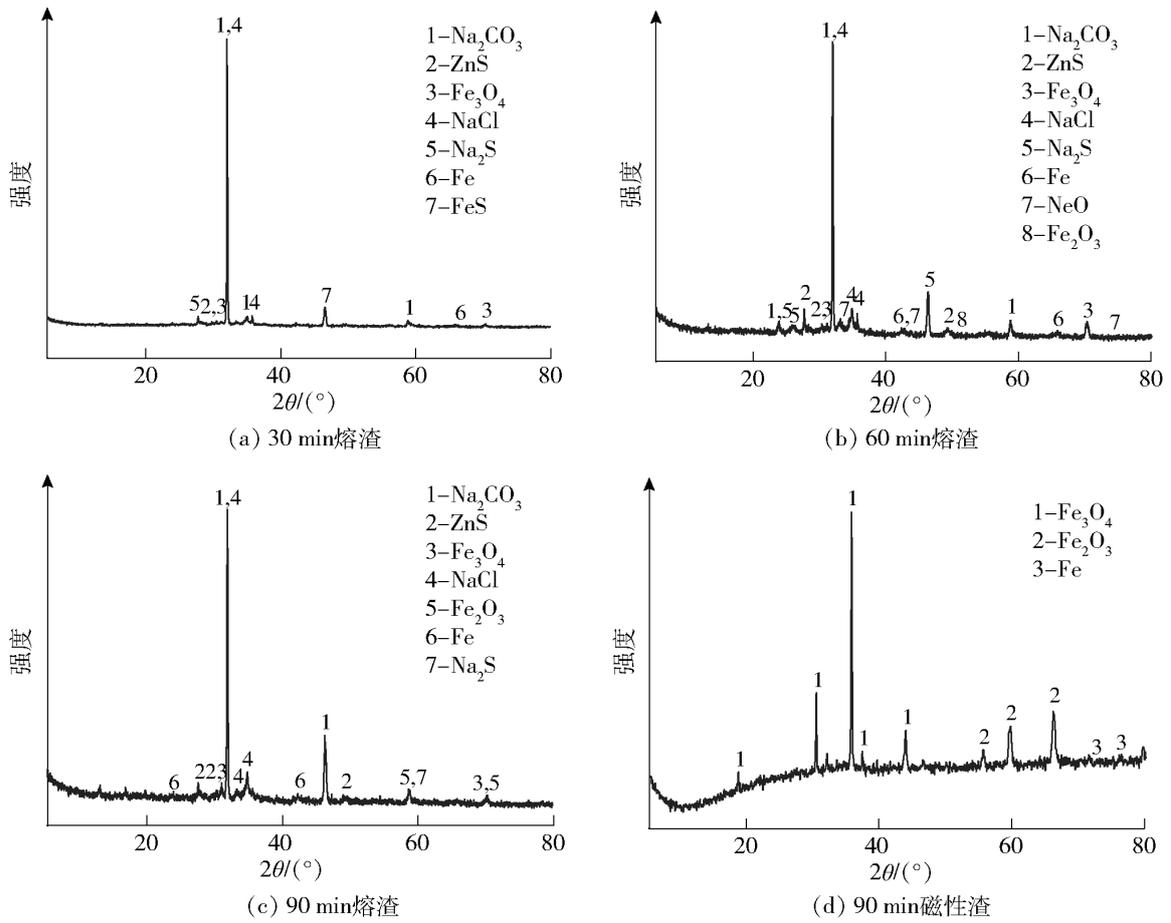


图 8 1 173 K 不同时间条件下熔渣及熔炼 90 min 后产生的磁性渣 XRD 图谱
 Fig. 8 XRD pattern of molten slag and magnetic slag produced after melting for 90 min at different time conditions at 1 173 K

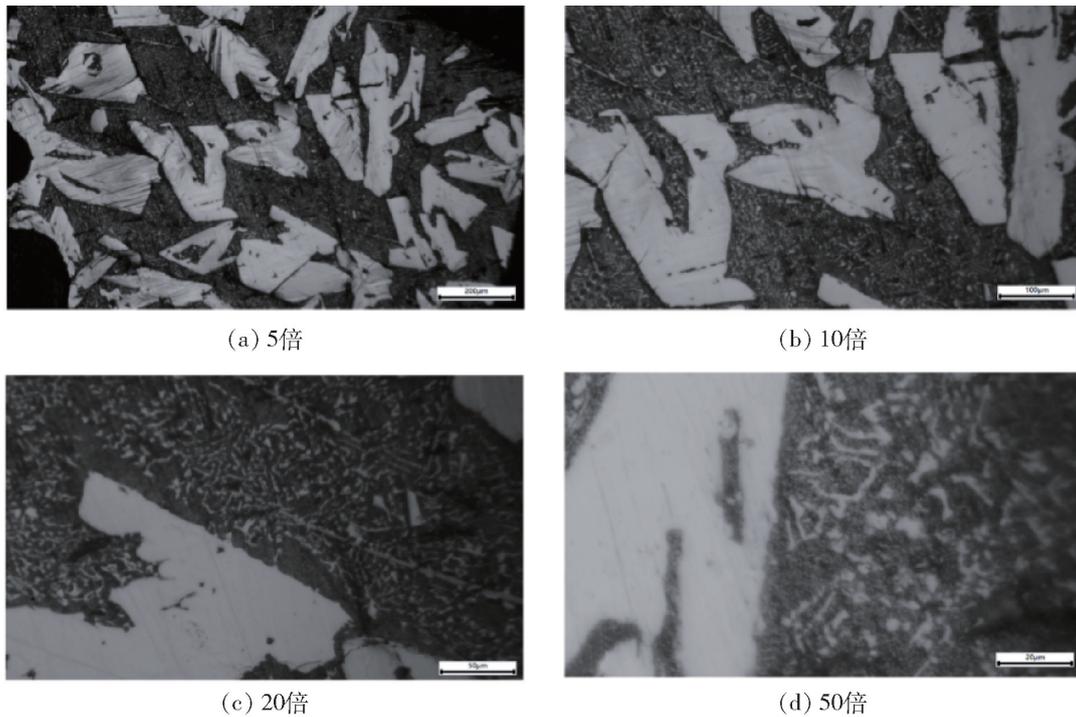


图 9 锑铅合金金相结构
 Fig. 9 Metallographic structure of antimony lead alloy

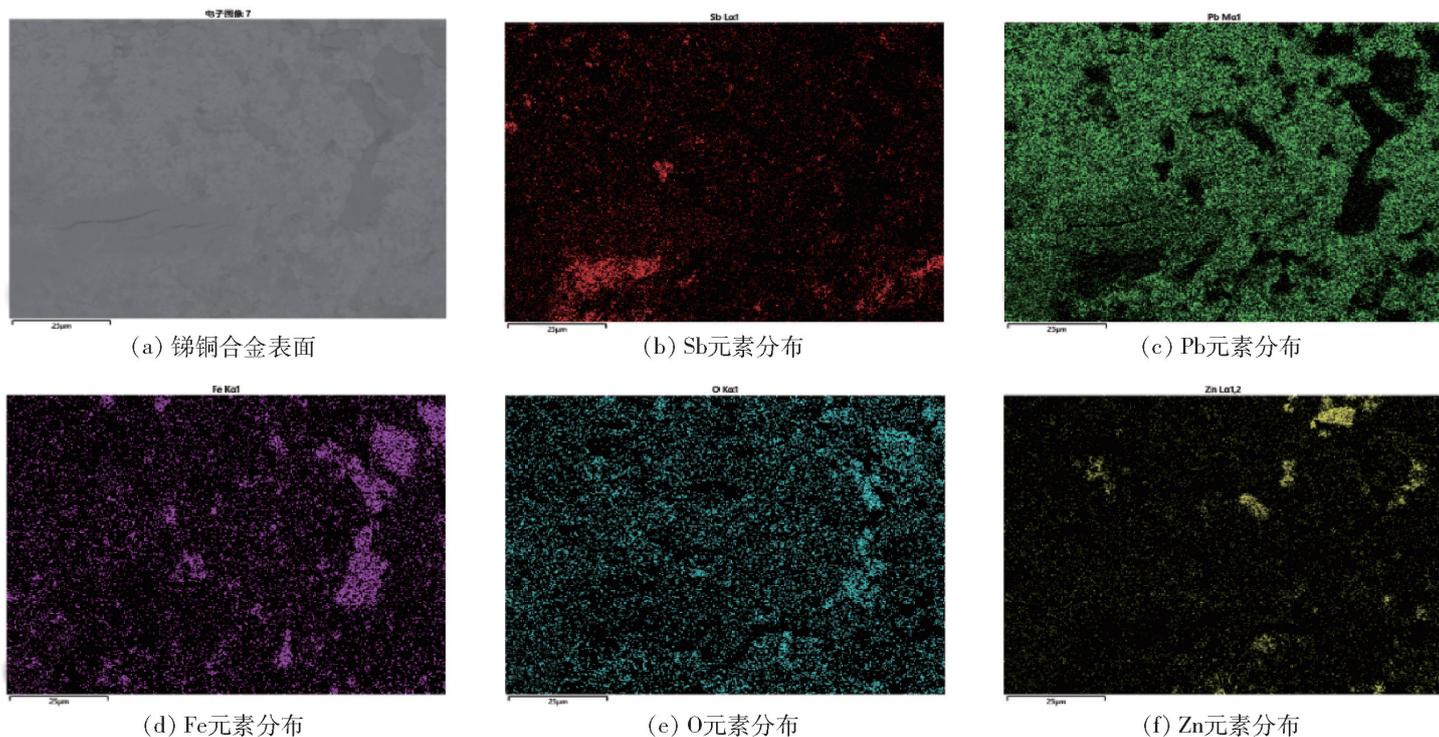


图 10 放大 45 倍锑铅合金表面能谱

Fig. 10 Surface energy spectrum of antimony lead alloy magnified 45 times

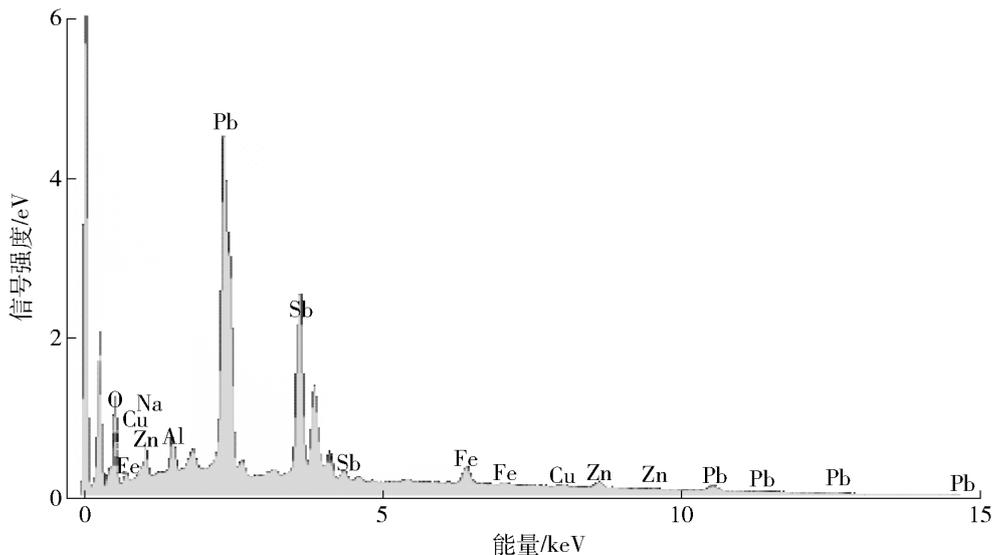


图 11 锑铅合金表面谱图

Fig. 11 Total spectrum of antimony lead alloy

到的锑铅合金进行金相和能谱分析,研究 Fe 元素在熔炼过程的分布情况,得出如下结论。

1) 通过 XRD 分析表明, FeS 、 FeS_2 与 ZnO 、碳粉在 $Na_2CO_3 - NaCl$ 体系还原熔炼反应过程中 Fe 的反应行为随着反应温度升高和时间的延长不断变化。在 973 K 条件下, FeS_2 与 Na_2CO_3 反应形成 FeS 与 Na_2S , FeS 与 ZnO 发生置换反应形成 FeO ; 在 1073 K 条件下, FeS_2 和 FeS 与 ZnO 、碳粉发生还原反应形成 Fe 、 Fe_3O_4 与 ZnS ; 在 1173 K 条件下, FeS_2 和 FeS 与 ZnO 、碳粉反应, 产物主要有 ZnS 、 Fe 、 Fe_2O_3 与 Fe_3O_4 。随温度升高或反应时间延长, FeS 、 FeS_2 中 Fe 元素逐

步被氧化为 Fe 、 Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 。

2) 通过对脆硫锑铅矿与 ZnO 、碳粉在 $Na_2CO_3 - NaCl$ 体系还原熔炼得到的产物锑铅合金的表面和断面进行 SEM-EDS 分析, 发现在脆硫铅锑矿低温熔炼过程中, 铅锑主要以合金相产出; ZnO 主要形成 ZnS 起到固硫作用; 合金表面的 Fe 主要以氧化物形成存在, 断面中的 Fe 元素含量基本为 0。表明脆硫锑铅矿在 $Na_2CO_3 - NaCl$ 体系还原熔炼过程中, Fe 基本没有进入到锑铅合金内部, 主要以熔渣形式排出。

本研究可为脆硫锑铅矿在 $Na_2CO_3 - NaCl$ 体系

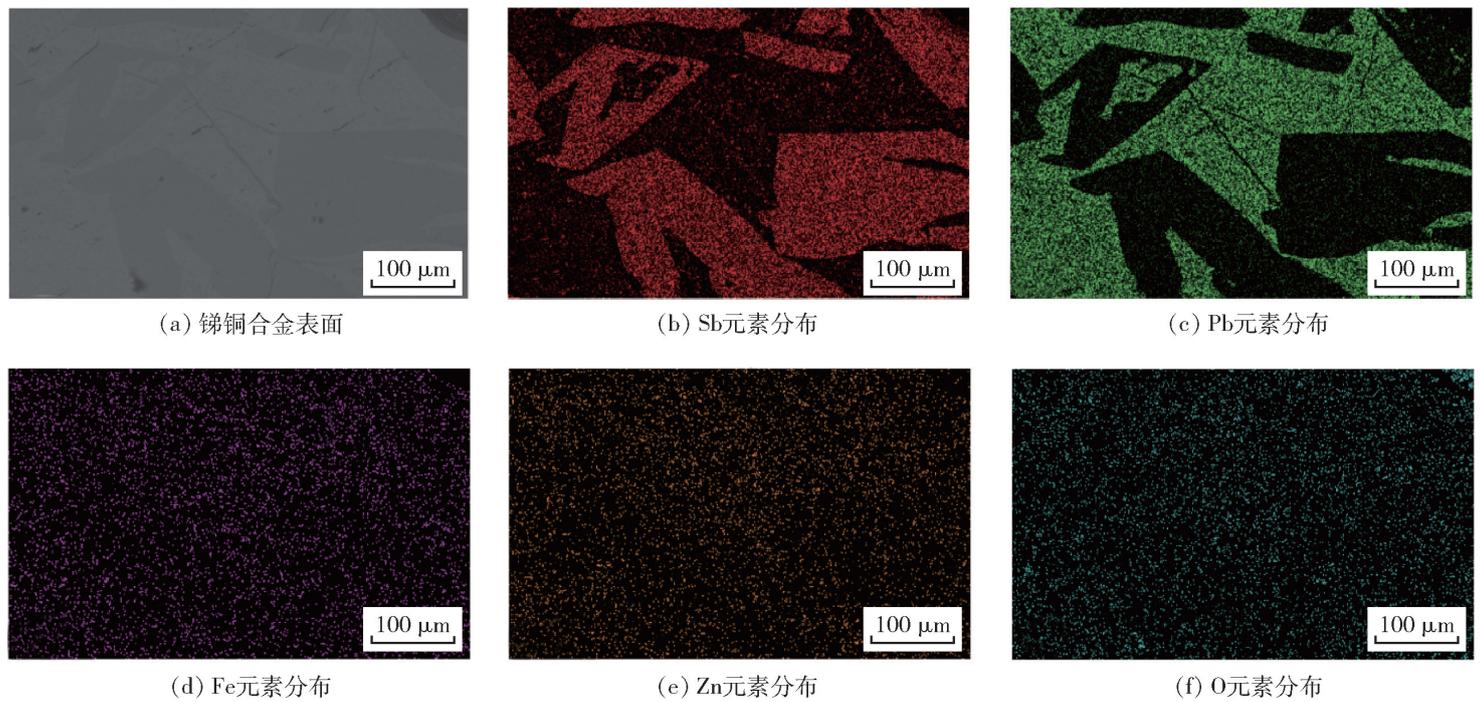


图 12 放大 45 倍锑铅合金金相截面 EDS 能谱

Fig. 12 EDS spectra of antimony lead alloy amplified by 45 times

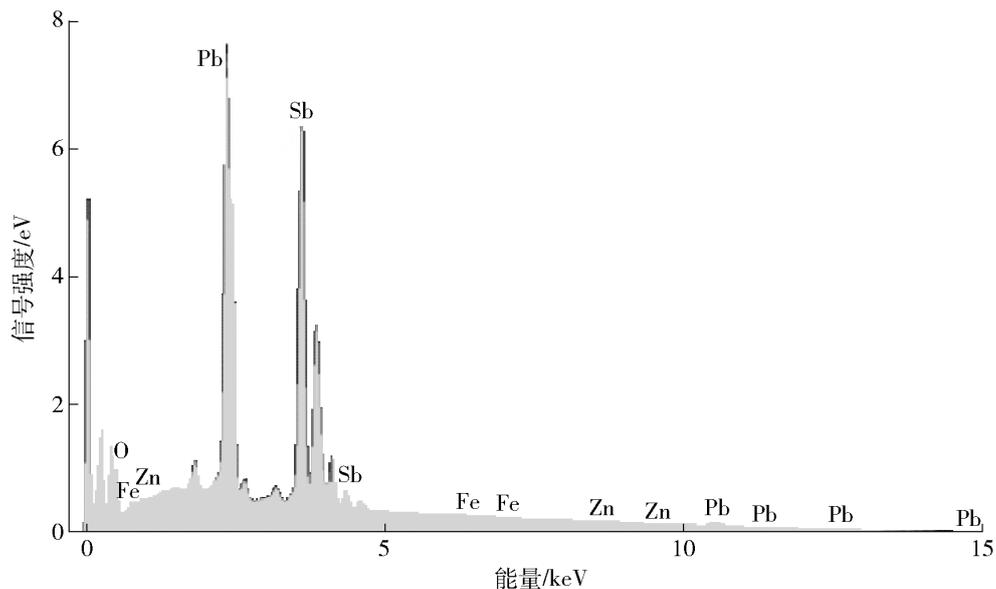


图 13 锑铅合金金相截面谱图

Fig. 13 Total spectrum of antimony lead alloy

低温熔炼中研究 Fe 的反应行为提供科学依据。

[参考文献]

- [1] ZHOU Z, LIU D, XIONG H, et al. A vacuum distillation process for separation of antimony trisulfide and lead sulfide from jamesonite[J]. Vacuum, 2021, 188(S4):110172.
- [2] PAZOUT R. Distribution of Bi in the crystal structure of Bi-rich jamesonite, $\text{FePb}_4(\text{Sb}_{5.48}\text{Bi}_{0.52})_{26}\text{S}_{14}$ [J]. Czech Geological Society, 2020, 65(4):261–265.
- [3] KHARBISH S. Raman spectroscopy of the Pb–Sb sulfosalts minerals: boulangerite, jamesonite, robinsonite and zinkenite[J]. Vibrational Spectroscopy: An International Journal devoted to Applications of Infrared and Raman Spectroscopy, 2016, 85: 157–166.
- [4] 雷霆, 朱从杰, 张汉平. 锑冶金[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2009.
- [5] LEI Ting, ZHU Congjie, ZHANG Hanping. Antimony Metallurgy [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2009.
- [6] 胡宇杰, 唐朝波, 唐谟堂, 等. 一种再生铅低温清洁冶金的绿色工艺[J]. 有色金属(冶炼部分), 2013(8):1–4.
- [7] HU Yujie, TANG Chaobo, TANG Motang, et al. A clean and green process of low-temperature for smelting of secondary lead [J]. Nonferrous Metals (Smelting Part), 2013(8):1–4.
- [8] JIA X, MA L, LIU J, et al. Reduction of antimony mobility from

- Sb-rich smelting slag by *Shewanella oneidensis*: integrated biosorption and precipitation[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 15:426.
- [7] GUO J, YIN Z, ZHONG W, et al. Immobilization and transformation of co-existing arsenic and antimony in highly contaminated sediment by nano zero-valent iron[J]. *环境科学学报:英文版*, 2022, (2):9.
- GUO J, YIN Z, ZHONG W, et al. Immobilization and transformation of co-existing arsenic and antimony in highly contaminated sediment by nano zero-valent iron[J]. *Journal of Environmental Sciences: English Edition*, 2022, (2):9.
- [8] 武威, 陈进中, 叶有明, 等. 脆硫锑铅矿的低温熔盐冶炼工艺及机制研究[J]. *湿法冶金*, 2023, 42(2):120-126.
- WU Wei, CHEN Jinzhong, YE Youming, et al. Smelting process and mechanism of jamesonite concentrate in low temperature molten salt[J]. *Hydrometallurgy of China*, 2023, 42(2):120-126.
- [9] 欧阳臻, 王峰, 夏香丽, 等. 硫化锑精矿全湿法清洁提取工艺[J]. *有色金属工程*, 2019, 9(5):46-50.
- OUYANG Zhen, WANG Feng, XIA Xiangli, et al. Whole hydrometallurgical process for cleaning and extraction of antimony sulfide concentrate[J]. *Nonferrous Metals Engineering*, 2019, 9(5):46-50.
- [10] 欧阳臻, 陈艺锋, 唐朝波, 等. $Sb_2S_3-ZnO-C$ 体系热力学分析及应用[J]. *矿冶工程*, 2019, 39(1):72-75,78.
- OUYANG Zhen, CHEN Yifeng, TANG Chaobo, et al. Thermodynamic analysis of $Sb_2S_3-ZnO-C$ system and its application[J]. *Mining and Metallurgy Engineering*, 2019, 39(1):72-75,78.
- [11] YE Longgang, TANG Chaobo, CHEN Yongming, et al. One-step extraction of antimony from low-grade stibnite in sodium carbonate-sodium chloride binary molten salt[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2015.
- [12] 黄潮, 唐朝波, 唐谟堂, 等. 废铅酸蓄电池胶泥的低温熔盐还原固硫熔炼工艺研究[J]. *矿冶工程*, 2012, 32(2):84-87.
- HUANG Chao, TANG Chaobo, TANG Motang, et al. Sulfur-fixing reduction smelting of spent lead-acid battery colloid sludge in fused salt at low temperature[J]. *Mining and Metallurgy Engineering*, 2012, 32(2):84-87.
- [13] 叶龙刚, 林文荣, 陈永明, 等. 含铅废渣料还原造硫熔炼回收铅和银工艺[J]. *工程科学学报*, 2016, 38(10):1404-1409.
- YE Longgang, LIN Wenrong, CHEN Yongming et al. Recovery of lead and silver from lead-bearing wastes using reducing-matting smelting process[J]. *Chinese Journal of Engineering Science*, 2016, 38(10):1404-1409.
- [14] DING C, SHEN Q. How to get high-efficiency lead chalcogenide quantum dot solar cells? [J]. *中国科学:物理学力学、天文学英文版*, 2023, 66(1):26.
- DING C, SHEN Q. How to get high-efficiency lead chalcogenide quantum dot solar cells? [J]. *Chinese Science: Physical Mechanics, Astronomy: English Edition*, 2023, 66(1):26.
- [15] LAMB R. A smelting miscellany No. 5 the Keldheads Lead Smelting Mill, flue configuration and Stokoe condenser, compared to the equipment and layout of heathfield smelting mill, North Yorkshire[J]. *Mining History*, 2022, (4):21.
- [16] 叶大伦. 实用无机物热力学数据手册[M]. 北京:冶金工业出版社, 2002.
- YE Dalun. *Practical thermodynamic data handbook of inorganic matter*[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2002.
- [17] 张乐如. 现代铅冶金[M]. 长沙:中南大学出版社, 2013.
- ZHANG Leru. *Modern lead metallurgy* [M]. Changsha: Central South University Press, 2013.

Research on Fe reaction behavior during smelting of jamesonite in molten salt

NONG Yongping¹, WU Wei^{1,2}, YE Youming^{1,2}, MA Haohao^{1,2}

(1. Guangxi Key Laboratory of Green Preparation and Application of Inorganic Materials, Laibin 546100, China;

2. College of Food and Biochemical Engineering, Guangxi Normal University of Science and Technology, Laibin 546100, China)

Abstract: In this paper, the reaction behavior of Fe of jamesonite in the process of low temperature molten salt smelting is studied. By simulating the reaction process of Fe of the jamesonite in the Na_2CO_3-NaCl molten salt system, XRD was used to analyze the reaction behavior of Fe in the smelting process of FeS , FeS_2 , ZnO and carbon powder in the same system. and the Fe distribution on the surface and cross section of the lead-antimony alloy obtained from the smelting of jamesonite was characterized by SEM-EDS. The results show that FeS reacts with ZnO to form FeO , and FeS_2 reacts with Na_2CO_3 to form FeS and Na_2S at 973 K. At 1 073 K, FeS and FeS_2 are reduced with ZnO and carbon powder to form Fe , Fe_3O_4 and ZnS . At 1 173 K, the reaction products of FeS and FeS_2 with ZnO and carbon powder mainly include ZnS , Fe , Fe_3O_4 and Fe_2O_3 . Fe elements in FeS and FeS_2 are gradually oxidized to Fe , Fe_3O_4 and Fe_2O_3 with the increase of temperature or the extension of reaction time. Fe is eventually expelled from the reaction system mainly in the form of slag. The study can provide scientific basis for studying the reaction behavior of Fe of jamesonite in low temperature melting of Na_2CO_3-NaCl system.

Key words: jamesonite; low temperature melting; Fe; reaction behavior; antimony lead alloy; molten salt; displacement; reduction