铁水提镓方法的热力学分析

吴平男　潘贻芳

（北京科技大学）

摘　要　本文主要是从热力学的角度简要地分析了采用氧化法和氯化法进行铁水提镓处理的可能性。分析结果表明，采用氯化铁水提镓的方法是可行的。

关键词　镓，氯化法，铁水，预处理

前　言

镓是稀散元素之一，其在地壳中的含量为 1.5×10^{-3}%，而且自然界中没有发现它的独立矿物，主要以类质同象状态分布在铝矿物、铅锌铜的硫化矿中，部分铅锌矿、锡矿和煤中也含有镓。因此，目前主要是从工业生产氧化铝，纯铝的母液（占80%），铜和铅-锌工业的废液以及将锌工业生产中的废料、锗石、工业煤烟和灰烬经酸或碱处理得到的溶液，通过沉淀分离、电解或萃取而富集回收得到金属镓或镓的化合物[1]。

根据有关方面的化学分析表明[2]，我国攀西地区铁矿中含有钒、钛、镍、镓等有益元素30多种，其中镓的平均含量为0.0026%。按已探明的铁矿贮量110亿吨计算，镓的总量约为30万吨。另据有关文献报道[3]，1981年粗镓（99.9～99.99%）的国际市场价格为36美元/千克。因此，攀西铁矿中含有的镓具有较大的经济回收价值。但是，如何提取回收铁矿中的镓，目前尚无文献报道，本文就铁水提镓方法进行热力学理论分析。

1　铁矿及冶炼生产过程中镓的分布和行为

攀枝花钢铁公司目前采用的冶炼工艺流程简略如下：

选矿→烧结→炼铁→提钒→炼钢

对攀西地区的混合原矿进行定量的化学分析表明[2]，原矿中的镓75%以类质同象状态赋存于钛磁铁矿中，约21%分散于钛辉石、斜长石等硅酸盐矿物中，分散于钛铁矿中的不足4%，如表1所示。

经选矿后，精矿中的含镓量比原矿中的含量提高1.5倍左右，镓的收得率在50%以上，见表2。

表1　攀西混合原矿中镓的分布概略[2]

矿物名称	钛磁铁矿	钛铁矿	硫化物	钛辉石等	斜长石等	Σ	原　矿	平　衡
含　量，%	48.2	9.6	1.0	24.6	16.7	100.1	100	
品　位	0.0037	0.0009	未测	0.0010	0.0015		0.0020	
金属量，%	0.00178	0.00009	未测	0.00025	0.00025	0.00237	0.0026	91.15
分布率，%	75.91	3.80	未测	10.55	10.55	100.1		

炼铁过程中，进入生铁中的镓约为77%，只有22%的镓被氧化进入高炉渣，约1%的镓随烟尘排出。而铁水中镓的品位比精矿中品位略有提高，详见表3。

表 4 为镓在雾化提钒和炼钢过程中的　　分布情况。

表 2　选矿厂原矿、精矿和尾矿中主要元素的化学成分[2](%)

矿别	TFe	TiO_2	V_2O_5	Cr_2O_3	Mn	Cu	Co	Ni	Ga	$(Ta \cdot Nb)_2O_5$
原矿	27.86	9.08	0.28	0.013	0.20	0.018	0.014	0.010	0.0027	0.0004
精矿	51.11	12.25	0.52	0.026	0.27	0.017	0.019	0.009	0.0039	0.0004
尾矿	14.54	8.19	0.10	0.010	0.25	0.018	0.016	0.009	0.0022	0.0003

表 3　炼铁过程中镓的分布[2]

名　称	生　铁	高炉渣	炉　尘	Σ_1	烧结矿	焦　炭	石灰石	Σ_2	平衡 Σ_1/Σ_2
含　量,%	49.10	53.03	0.74		100	39.12	54.40		
品　位	0.0041	0.0011	0.0037		0.0037	0.0008	0.0002		
金属量,%	0.00262	0.00058	0.00003	0.000263	0.0037	0.0031	0.00001	0.00404	65.57
分布率,%	76.81	22.05	1.14	100.00	92.25	7.74	0.02	100	

表 4　镓在提钒炼钢过程中的分布[2]

名　称	半　钢	钒　渣	吹　损	Σ_1	终结钢	钢　渣	Σ_2
产　率,%	93.0	2.8	4.2		85.75	7.25	
品　位	0.0057	0.30			0.0034	0.0041	
金属量,%	0.0034	0.0008		0.0042	0.0029	0.0003	0.0032
分布率,%	80.37	19.63			90.68	9.32	

2　氧化法铁水提镓的热力学分析

目前提取回收铁矿中有益元素(例如攀钢目前的提钒,包钢的提铌)的工艺方法,一般都采用氧化法。利用这些元素与氧的亲和力大的特点,经特定的氧化处理,使其以氧化物的形式进入渣中,从而达到分离、富集回收之目的,对攀矿中含有的金属镓,能否在现有的冶炼工艺流程中的某一环节也采用氧化法进行提取回收,目前尚没发现有关这方面的研究报道。因此,作者首先在热力学上进行理论分析,探讨其可能性。

氧化物的标准生成自由能[4](J/mol) 1500～1900K

$2Fe(l)+O_2 \rightarrow 2FeO(l)$

$\Delta G^\circ = -514270+108.69T$

$\frac{4}{3}Ga(l)+O_2 \rightarrow \frac{2}{3}Ga_2O_3(s)$

$\Delta G^\circ = -714940+209.06T$

$2Mn(l)+O_2 \rightarrow 2MnO(l)$

$\Delta G^\circ = -697340+118.46T$

$Si(l)+O_2 \rightarrow SiO_2(s)$

$\Delta G^\circ = -946460+198.26T$

$Ti(s)+O_2 \rightarrow TiO_2(s)$

$\Delta G^\circ = -938140+177.38T$

$\frac{4}{3}V(s)+O_2 \rightarrow \frac{2}{3}V_2O_3(s)$

$\Delta G^\circ = -801480+115.43T$

铁液中各元素的标准溶解自由能(J/mol)1500～1900K

$Ga(l) \rightarrow \underline{Ga}(\%)$

$\Delta G^\circ = 12600-43.38T$[5]

$Mn(l) \rightarrow \underline{Mn}(\%)$

$\Delta G^\circ = 4080-38.16T$[6]

$Si(l) \rightarrow \underline{Si}(\%)$

$\Delta G^\circ = -131500 - 17.24T$[6]

$Ti(s) \rightarrow \underline{Ti}(\%)$

$\Delta G^\circ = -31130 - 44.98T$[6]

$V(s) \rightarrow \underline{V}(\%)$

$\Delta G^\circ = -20710 - 45.61T$[6]

由上述标准自由能温度式得：铁液中元素标准氧化自由能（J/mol）1500～1900K

$\frac{4}{3}\underline{Ga}(\%) + O_2 \rightarrow \frac{2}{3}Ga_2O_3(s)$

$\Delta G^\circ = -731740 + 265.57T$

$2\underline{Mn}(\%) + O_2 \rightarrow 2MnO(l)$

$\Delta G^\circ = -705500 + 194.78T$

$\underline{Si}(\%) + O_2 \rightarrow SiO_2(s)$

$\Delta G^\circ = -814960 + 215.50T$

$\underline{Ti}(\%) + O_2 \rightarrow TiO_2(s)$

$\Delta G^\circ = -907010 + 222.36T$

$\frac{4}{3}\underline{V}(\%) + O_2 \rightarrow \frac{2}{3}V_2O_3(s)$

$\Delta G^\circ = -773870 + 176.24T$

图1表示，铁液中氧化物生成自由能。从图中可以看到，在冶炼温度范围内。铁液中镓的氧化自由能要比铁液中V，Si，Mn，Fe，Ti等元素的氧化自由能大。因此，从热力学角度考虑可以说，在氧化处理过程中，Ti，Fe，Si，Mn，V等元素均要比镓优先氧化。而且，从铁水预处理过程考虑，由于铁水中含碳量高，下式反应很容易进行：

$FeO(l) + C = Fe(l) + CO(g)$

但要维持高(FeO)或(p_{O_2})是很困难的。如果从炼钢过程考虑，从图1中我们看到，在高温下，铁和镓的氧化自由能差将更大。不仅氧化镓更加困难，而且将增大铁的损失。

此外，由于Ga_2O_3是中性氧化物，要想通过调整炉渣碱度来降低其活度是不容易的。总的来说，利用氧化法使铁液中的镓充分氧化进入渣中而达到富集回收之目的，从热力学上说是很困难的。

以上热力学分析结果同本文第二部分中所列出的镓在高炉、提钒处理及转炉炼钢过程中的行为是一致的。从表3，4中可知，在氧化法冶炼过程中，镓主要随主元素铁以金属状态进入铁液、半钢和钢液中，只有少部分被氧化进入高炉渣(22.05%)、钒渣(19.63%)和钢渣(9.32%)中。而且温度越高，镓的氧化越少。由此说明，以上热力学分析是基本正确的。

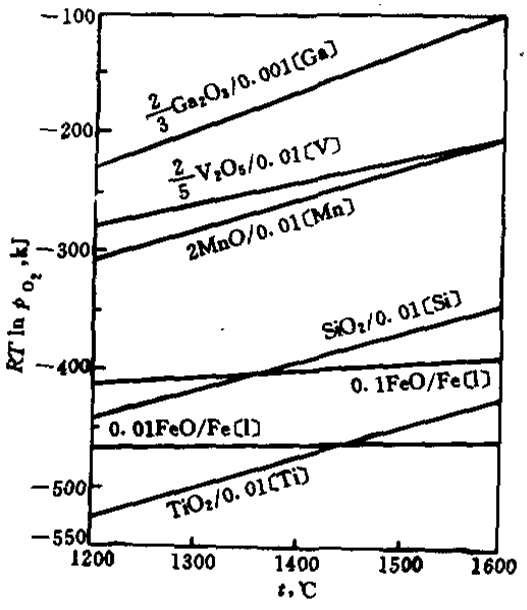

图1 铁液中元素的氧化自由能

3 氯化法铁水提镓的热力学分析

氯的化学性质很强，几乎能同所有的氧化物、碳化物、硫化物作用生成相应的金属氯化物，即经氯化处理很容易地由氧化物或矿石中得到氯化物，而且金属氯化物比其氧化物熔点低，蒸气压高，很容易处于气体状态。通过分别蒸馏，可以得到高纯的所需金属氯化物。因此，作为分离和提纯金属的有效手段，近年来，氯化冶金的应用日益广泛。对于能否采用氯化法处理攀钢铁水，选择性地氯化提取铁水中的有益元素

镓的问题，同样没有文献报道。为此，作者也进行了热力学分析以探讨其可能性。

氯化物标准生成自由能[4]（J/mol）1500～1900K

$Fe(l)+Cl_2 \rightarrow FeCl_2(g)$

$\Delta G^\circ = -179350-22.55T$

$\frac{2}{3}Ga(l)+Cl_2 \rightarrow \frac{2}{3}GaCl_3(g)$

$\Delta G^\circ = -297870+59.62T$

$Mn(l)+Cl_2 \rightarrow MnCl_2(g)$

$\Delta G^\circ = -297220-12.78T$

$\frac{1}{2}Si(l)+Cl_2 \rightarrow SiCl_4(g)$

$\Delta G^\circ = -348970+76.57T$

$\frac{1}{2}Ti(s)+Cl_2 \rightarrow \frac{1}{2}TiCl_4(g)$

$\Delta G^\circ = -384300+61.82T$

$\frac{1}{2}V(s)+Cl_2 \rightarrow \frac{1}{2}VCl_4(g)$

$\Delta G^\circ = -263990+71.44T$

则铁液中各元素的氯化标准自由能（J/mol）1500～1900K

$\frac{2}{3}\underline{Ga}(\%)+Cl_2 \rightarrow \frac{2}{3}GaCl_3(g)$

$\Delta G^\circ = -306270+87.87T$

$\underline{Mn}(\%)+Cl_2 \rightarrow MnCl_2(g)$

$\Delta G^\circ = -301300+25.38T$

$\frac{1}{2}\underline{Si}(\%)+Cl_2 \rightarrow \frac{1}{2}SiCl_4(g)$

$\Delta G^\circ = -283200+85.15T$

$\frac{1}{2}\underline{Ti}(\%)+Cl_2 \rightarrow \frac{1}{2}TiCl_4(g)$

$\Delta G^\circ = -368740+84.31T$

$\frac{1}{2}\underline{V}(\%)+Cl_2 \rightarrow \frac{1}{2}VCl_4(g)$

$\Delta G^\circ = -253640+94.25T$

图 2 表示，铁液中元素的氯化自由能。从图中可以看到，在 1400℃下，铁液中元素的氯化顺序为：Fe＞Mn≈Ti＞Si＞Ga＞V，即若进行铁水氯化处理，在处理过程中 Fe，Mn，Ti，Si 等元素仍比镓优先氯化，但是，若比较图 1 和图 2，不难看出，铁液中镓同其他元素的氯化自由能差要比其间的氧化自由能差小很多，较为接近。因此，有可能通过氯化处理使 Ga 与 Mn，Ti，Fe，Si，V 等元素共同氯化，尔后，利用氯化产物的沸点（见表 5[7]，在铁液温度范围内，元素的氯化物均为气体）差，通过分段冷凝，可以很好地分离得到高浓度氯化镓。

此外，氧化反应生成的产物 Ga_2O_3 是进入液体渣中，其分配由渣-金属间的平衡决定。如前所述，这对镓的氧化提取是不利的，而氯化反应的产物为气体：

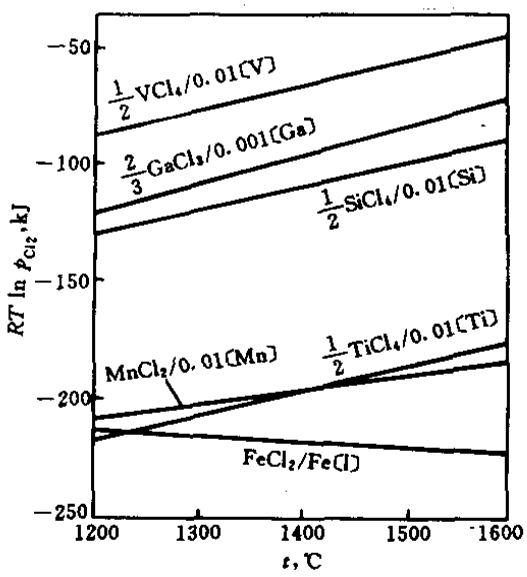

图 2　铁液中元素的氯化自由能

表 5　氯化物的沸点[7]（℃）

氯化物	$GaCl_3$	VCl_4	$MnCl_2$	$SiCl_4$	$TiCl_4$	$FeCl_2$	$FeCl_3$	$NiCl_2$
沸　点	302	160	1231	58	160	1012	315	1009

$\frac{2}{3}Ga(\%)+Cl_2 \rightarrow \frac{2}{3}GaCl_3$

$\Delta G = \Delta G^\circ + RT(\ln p_{GaCl_3}^{2/3}/Ga(\%)^{2/3}/p_{Cl_2})$

生成后立即脱离反应界面，上浮排出。因此，在氯化处理过程中，生成物的分压可以始终保持很低的水平，这对铁水的氯化提镓是有利的。

顺便提出，从动力学角度考虑，采用氯化法铁水提镓处理也比氧化法有利。众所周知，按传统的反应速度论，化学反应速度由以下三方面决定：

(1)反应界面积；

(2)在界面进行的化学反应速度；

(3)反应物从铁液内部向反应界面的扩散速度和反应产物脱离反应界面的速度。

当采用氯化法处理铁液时，氯化剂无论是使用氯气还是使用金属氯化物(当然，使用金属氯化物时，为避免其在高温的气化损失，应采用喷吹法加入，即将喷管插入铁液内部，通过载气将氯化剂喷入，然后气化上浮)，在铁液中均以气泡的形式存在。因此，反应界面积大，而且生成物也为气体，生成后能立即脱离反应界面。此外，在使用固体金属氯化剂喷入式加入时，除载气对熔池进行搅拌外，氯化剂在铁液中的气化沸腾也加强搅拌作用，即加速反应物的扩散和产物的排出速度。这都将促进氯化反应的进行。

综合以上分析可以说，采用氯化法铁水提镓的可能性是存在的，而且从理论上说，所有的镓都能氯化回收。从图 2 中还可知道，较低的温度，有利于镓的氯化提取。这也是选择铁水进行氯化提取分析原因之一。

但是，应该注意到，在铁水温度范围内，氯气同铁的氯化反应性最强(如图 2 所示)。因此，在大量铁存在的情况下，直接把氯气作为氯化剂使用，在氯化铁水提镓处理过程中，必将增大铁的氯化损失，故最好选用合适的金属氯化物作为氯化剂使用，例如可以选用 $FeCl_2$ 或 $FeCl_3$，这样基本可以避免铁的氯化损失。

4 计算说明

(1)由于氯化物的高温热力学数据较缺乏，而现有的一些数据可靠性也差，因此，本文中列出的氯化物的标准生成自由能式，均采用当今冶金界广泛使用《Thermochemical Properties of Inorganic Substance》一书中给出的热力学数据。为了比较方便，氧化物的标准生成自由能也是采用上面一书中的数据。

(2)氯化镓(气态)的热力学数据在上述书中没有列出，因此利用以下数据：

在 575K(沸点)

$S^\circ(l)=249.604(J/K\cdot mol)$[4]

$L_e=62.550(kJ/mol)$[7]

$H^\circ(l)=-476.631(kJ/mol)$[4]

而热容 C_p，因为 $GaCl_3(g)$ 和 $AlCl_3(g)$ 的化学性质相近，因此，假定它们的热容 C_p 相同，即：

$$C_p=81.678+0.627\times10^{-3}T-9.785\times10^{5}T^{-2}\ (J/K\cdot mol)$$ [4]

1500～1900K

由外插法求得。

(3)由于 Ga，Mn，V，Si，Ti 等元素是溶解于铁液中不是以纯物质状态存在，Ga_2O_3，MnO，V_2O_3，SiO_2，TiO_2，FeO 等的氧化物也不是纯物质态而是溶解于炉渣中，氯化物也不是 1 个大气压，因此，实际情况下的氧化自由能：

$$\frac{2x}{y}\underline{M}(\%)+O_2\rightarrow\frac{2}{y}(M_xO_y) \qquad (1)$$

$$\Delta G=\Delta G^\circ+RT(\ln Cl^{2/y}_{M_xO_y}/M(\%)^{2x/y}/p_{O_2})$$

氯化自由能：

$$\frac{2x}{y}\underline{M}(\%)+Cl_2\rightarrow\frac{2}{y}M_xCl_y(g) \qquad (2)$$

$$\Delta G=\Delta G^{\circ}+RT(\ln P_{M_xCl_y}^{2/y}/M(\%)^{2x/y}/p_{Cl_2})$$

因目前无法知道(1)和(2)式各参数值，只能作如下假设：

①氧化物(除 FeO 外)的活度为 1；

②氯化物的分压为 1 个大气压；

③各组元的活度系数为 1。

则当氧化或氯化反应达到平衡时，铁液中各元素的氧化自由能(或称之为"氧势")：

$$RT\ln p_{O_2}=\Delta G^{\circ}+RT\ln \underline{M}(\%)$$

铁液中各元素的氯化自由能(或称之为"氯势")：

$$RT\ln p_{Cl_2}=\Delta G^{\circ}+RT\ln \underline{M}(\%)$$

此外，由于在进行热力学分析时，以处理后铁液中各元素的含量为基准更为方便。因此，作图 1，2 时，各元素的含量均低于初始含量。

5　结束语

以上分析主要是从热力学角度考虑，而实际反应过程往往是相当复杂的，特别是高温冶金反应过程，受种种条件影响。此外，如前所述，高温氯化物的热力学数据本身可靠性有限，而且不全，文中引用的某些数据只得采用相态不同的数据由外插法推算得到，由此所产生的误差，目前尚不能作出正确的估算。同时，在前面分析计算过程中，进行了某些假设。因此，在实际操作过程中，铁液中元素的氯化反应顺序有可能与图 2 中所示的计算值有所变动。但是，本文作为对铁水提镓方法的理论探讨，其结果可供在选择实验方法时的理论参考。热力学理论分析的正确性，有待于通过平衡实验或实际操作进行验证。

参 考 文 献

1　Sheka I A etal. The Chemistry of Gallium. Elsevier Publishing Company. New York，1966. 220

2　峨嵋矿产综合利用研究所、攀枝花钢铁公司、攀枝花冶金矿山公司合编. 攀枝花铁矿中有益元素及其在生产过程中的分布和赋存状态的研究. 1976. 1

3　滨田管具. 日本しアメル，1983，81(6)

4　Barin I etal. Thermochemical Properties of Inorganic Substance，Springer-Verlag，Germany，1973. Supplement，1977

5　赵虎田. Fe-Ga-C 熔体的热力学性质及铁水与炉渣中提镓的研究. 北京钢铁学院博士论文，1987. 46

6　日本钢铁协会编. 钢铁便览. 东京丸善，1971. 19

7　Kubaschewski O，Alcock C B. 冶金热化学. 北京：冶金工业出版社，1985. 326

原载《铁铁钒钛》1988 年第 9 卷第 4 期

THERMODYNAMIC ANALYSIS OF Ga EXTRACTION FROM MOLTEN IRON

WU Pingnan PAN Yifang
(University of Science and Technology Beijing)

ABSTRACT The possibility of removal of gallium from hot metal by chlorination treatment is discussed from the point of view of thermodynamics. The thermodynamic analysis shows that the chlorination treatment is more beneficial than conventional oxidation treatment of hot metal to remove gallium.

KEY WORDS gallium, chlorination, hot metal, pretreatment