

铜熔炼过程中伴生元素 分配行为的计算机模型*

谭鹏夫 张传福

(中南工业大学,长沙 410083)

摘要 本文提出了伴生元素 Ni, Co, Sn, Pb, Zn, As, Sb, Bi, Au 和 Ag 在铜熔炼过程中分配行为的计算机模型. 利用该模型, 对闪速炼铜和 Noranda 炼铜等铜熔炼过程进行了模拟, 并将预测结果与实际生产数据作了对比. 模型的预报与实际生产数据吻合得很好. 该模型对优化铜熔炼过程的操作条件及有效控制伴生元素的分配行为, 均具有重要指导作用.

关键词 Cu, 熔炼, 伴生元素, 数学模型

由于节能和改善环境控制的要求, 铜冶炼工艺大都采用了富氧和生产高品位钨等强化熔炼措施, 从而大大改变了铜精矿中伴生元素在熔炼和吹炼过程中的分配行为. 同时, 随着矿石中铜品位的下降以及其成分的复杂化, 矿石中含有的杂质元素对环境的污染及其在产品中的富集亦日趋严峻, 从而致使冶炼过程操作困难和产品质量下降. 伴生元素在铜冶炼过程中的分配行为, 至今尚有许多问题未查清楚, 这对控制伴生元素在冶炼体系中的分配十分不利.

关于 As, Sb 和 Bi 等杂质元素在铜熔炼和吹炼过程中的分配行为, Itagaki^[1] 和 Chaubal^[2] 分别作过热力学评价. 而对于 Ni, Co, Sn, Au 和 Ag 等伴生元素在铜冶炼中的行为, 至今未见有详细报道.

本研究根据热力学原理, 在 Goto 模型^[3,4] 的基础上, 建立了伴生元素 Ni, Co, Sn, Pb, Zn, As, Sb, Bi, Au 和 Ag 在铜熔炼过程中分配行为的计算机模型.

1 计算方法

对于铜熔炼反应器, 如果已知全部装入物的物量、组成及温度和体系的总压强, 就能确定该系统的平衡状态. 同时, 根据化学反应生成物(按互相独立的化学反应式)的标准生成自由能、各相中化学组分的活度系数等热力学参数, 则能基于质量守恒定理和质量作用定理来建立数学模型, 通过求解关于这些化学反应的复杂联合方程式, 计算出每一组分的摩尔量. 对于铜熔炼体系, 考虑 Cu, S, Fe, O, N, C, H, Si, Ca, Al, Mg, Ni, Co, Sn, Pb, Zn, As, Sb, Bi, Au 和 Ag 等 21 种元素及 60 种化学组分(见表 1), 那么独立反应数应为 39.

* 国务院经济贸易委员会铜冶金重点引进消化吸收一条龙资助项目

收到初稿日期: 1996-10-08, 收到修改稿日期: 1997-02-24

本文通讯联系人: 谭鹏夫, 博士后, 长沙(410083)中南工业大学有色冶金系

表 1 铜熔炼体系中各相的化学组分

Table 1 Chemical component in copper smelting process

Phase	Chemical Component
Gaseous	O ₂ , N ₂ , CO, CO ₂ , H ₂ , H ₂ O, S ₂ , SO ₂ , SO, Pb, PbO, PbS, Zn, ZnS, As ₂ , AsS, AsO, Sb, SbO, SbS, Bi, BiO, BiS, SnO, SnS
Matte	Cu, Cu ₂ S, FeS, FeO, Fe ₃ O ₄ , Pb, PbS, ZnS, As, Sb, Bi, NiS _{0.67} , CoS, SnS, Au, AgS _{0.5}
Slag	Cu ₂ S, Cu ₂ O, FeO, FeS, Fe ₃ O ₄ , PbO, ZnO, AsO _{1.5} , SbO _{1.5} , BiO _{1.5} , NiO, CoO, SnO, SiO ₂ , CaO, Al ₂ O ₃ , MgO
Magnetite	Fe ₃ O ₄
Silica	SiO ₂

化学反应的系数矩阵可以表示如下:

$$(V_{ji}) = (B_{jk})(A_{ik})^{-1} \quad (i = 1-21, \quad j = 1-39, \quad k = 1-21) \quad (1)$$

式中 (A_{ik}) 和 (B_{jk}) 分别是构成独立组分和从属组分的元素矩阵, (V_{ji}) 是化学反应的系数矩阵, i , j 和 k 分别表示独立组分、从属组分和元素数.

由独立组分产生从属组分的反应的平衡常数 k_j 为

$$k_j = \exp(-\Delta G_j^\circ + \sum_i V_{ji} \Delta G_i^\circ) / (RT) \quad (2)$$

式中 R 和 T 分别为气体常数和平衡温度, ΔG_i° 和 ΔG_j° 分别为第 i 个独立组分和第 j 个从属成分的标准吉布斯生成自由能.

平衡状态中独立组分和从属组分的摩尔量的相互关系见方程式

$$X_j = (Z_{m(j)} / \gamma_j) k_j \prod_i (\gamma_i X_i / Z_{m(i)})^{V_{ji}} \quad (3)$$

式中 X_i 和 γ_i 分别为第 i 个独立组分的摩尔量和活度系数, X_j 和 γ_j 分别为第 j 个从属组分的摩尔量和活度系数.

假设气相为理想气体, 系统中总压强可作为气体组分的 γ_i 和 γ_j 值. 第 m 个相的摩尔总量用 Z_m 表示, 则 $Z_{m(i)}$ 和 $Z_{m(j)}$ 分别表示含第 i 个独立组分和第 j 个从属组分的相的摩尔量.

按封闭系统考虑, 每个元素的总量是一定的, 因此必须满足方程式

$$Q_k = \sum_i A_{ik} X_i + \sum_j B_{jk} X_j \quad (4)$$

式中 Q_k 是系统中第 k 个元素的摩尔总量, Z_m 用 X_i 和 X_j 表示为

$$Z_m = \sum_{i(m)} X_i + \sum_{j(m)} X_j \quad (5)$$

在式(5)中, $i(m)$ 表示只有当第 i 个独立组分属于第 m 个相时才能求和, 同样, $j(m)$ 表示只有当第 j 个从属组分属于第 m 个相时才能进行求和.

用 Newton-Raphson 算法可对上述联立方程式进行求解, 可得到平衡状态下每一组分的摩尔量.

在硫化矿火法冶炼的工业炉窑中, 每个熔体相都含有其他相的机械悬浮物. Nagamori 和 Mackey^[5] 提出了铜熔炼和吹炼过程的机械悬浮方程, 使热力学计算得出的成分与工业测定到的成分相联系. 即从没有悬浮物的熔体相的热力学计算成分, 应用机械悬浮方程, 就可算出各熔体相的表观组成, 从而, 有效地描述熔体的机械夹杂现象.

对于造冰铜过程而言, 其机械悬浮方程为

$$[M]_{mt}^{ap} = \{[M]_{mt} \cdot (100 - S_{sl}^{mt}) + [M]_{sl} \cdot S_{sl}^{mt}\} / 100 \quad (6)$$

$$[M]_{sl}^{ap} = \{[M]_{sl} \cdot (100 - S_{mt}^{sl}) + [M]_{mt} \cdot S_{mt}^{sl}\} / 100 \quad (7)$$

式中 S_{sl}^{mt} 和 S_{mt}^{sl} 为悬浮指数, $[M]_{mt}^{ap}$ 和 $[M]_{sl}^{ap}$ 表示 M 在含有机机械悬浮物的冰铜和炉渣中的表观百分含量, $[M]_{mt}$ 和 $[M]_{sl}$ 分别表示 M 在无机械悬浮物的冰铜和炉渣的百分含量的计算值.

本计算机模型用 Fortran 语言编制, 在 Compaq 486 微机上, 每模拟计算一个操作实例, 仅需 1 min 左右.

2 热力学数据

平衡计算所需数据如下: 最终平衡温度和系统压强, 由加料量计算得出的摩尔总量, 每一组分的标准吉布斯生成自由能和活度系数.

闪速炼铜过程和 Noranda 炼铜过程中, 各相的机械悬浮指数的测定值见表 2, 平衡计算所采用的化学组分在熔体中的活度系数见表 3

表 2 闪速炼铜过程^[15]和 Noranda 造冰铜过程^[16]中各相的机械悬浮指数值

Table 2 Estimated suspension indices for phases in flash smelting process^[15] and Noranda matte-making process^[16]

Process	Matte grade	Suspension indices S_{sl}^{mt} and S_{mt}^{sl}	
Noranda smelting	72	$S_{sl}^{mt} = 4.0$	$S_{mt}^{sl} = 6.0$
Flash smelting	50	$S_{sl}^{mt} = 2.0$	$S_{mt}^{sl} = 1.0$
	65	$S_{sl}^{mt} = 3.0$	$S_{mt}^{sl} = 1.5$
	75	$S_{sl}^{mt} = 3.0$	$S_{mt}^{sl} = 2.0$

3 模型验证

利用该模型, 以我国贵溪冶炼厂 1993 年 7 月的闪速炉操作条件及炉料成分为基础, 进行模拟计算, 模拟结果与实际生产数据的对比见表 4.

表 3 铜熔炼体系中各相化学组分的活度系数

Table 3 Activity coefficients of chemical components

Component	Phase	Activity coefficient	Reference
Cu ₂ S	Matte	1.0	[4]
FeS	Matte	$0.925 / (N_{\text{Cu}_2\text{S}} + 1)$	[4]
Cu	Matte	14	[4]
FeO	Matte	$\exp[5.1 + 6.2(\ln N_{\text{Cu}_2\text{S}}) + 6.41(\ln N_{\text{Cu}_2\text{S}})^2 + 2.8(\ln N_{\text{Cu}_2\text{S}})^3]$	[4]
Fe ₃ O ₄	Matte	$\exp[4.96 + 9.9(\ln N_{\text{Cu}_2\text{S}}) + 7.43(\ln N_{\text{Cu}_2\text{S}})^2 + 2.55(\ln N_{\text{Cu}_2\text{S}})^3]$	[4]
Pb	Matte	23	[4]
PbS	Matte	$-2.716 + 2441 / T + (0.815 - 3610 / T)(80 - [\text{Pct} \cdot \text{Cu}]_{\text{mt}}) / 100$	[6]
ZnS	Matte	$-2.054 + 6917 / T - (1.522 - 1032 / T)(80 - [\text{Pct} \cdot \text{Cu}]_{\text{mt}}) / 100$	[6]
As	Matte	$8.087 - 0.128[\text{Pct} \cdot \text{Cu}]_{\text{mt}} + 0.014[\text{Pct} \cdot \text{Cu}]_{\text{mt}} \cdot \log[\text{Pct} \cdot \text{Cu}]_{\text{mt}}$	[7]
Sb	Matte	$-0.1423 + 0.3457[\text{Pct} \cdot \text{Cu}]_{\text{mt}} - 0.18[\text{Pct} \cdot \text{Cu}]_{\text{mt}} \cdot \log[\text{Pct} \cdot \text{Cu}]_{\text{mt}}$	[7]
Bi	Matte	$10^{(1900 / T - 0.464)}$	[7]
NiS _{0.67}	Matte	$\exp(1377 / T)$	[8]
CoS	Matte	0.4	[9]
SnS	Matte	$10^{(-2100 / T - 0.068)}$	[10]
Au	Matte	$10^{(-3310 / T + 3.15)}$	[11]
AgS _{0.5}	Matte	$10^{(-425 / T - 0.074 + 0.09N_{\text{FeS}})}$	[11]
Cu ₂ S	Slag	$\exp(2.46 + 6.22N_{\text{Cu}_2\text{S}(\text{mt})})$	[4]
Cu ₂ O	Slag	$57.14N_{\text{Cu}_2\text{O}}$	[4]
FeO	Slag	$1.42N_{\text{FeO}} - 0.044$	[4]
FeS	Slag	70	[4]
Fe ₃ O ₄	Slag	$0.69 + 568N_{\text{Fe}_3\text{O}_4} + 5.45N_{\text{SiO}_2}$	[4]
PbO	Slag	$\exp(-3926 / T)$	[4]
ZnO	Slag	$\exp(287 / T)$	[3]
AsO _{1.5}	Slag	$3.838\exp(1523 / T) \cdot p_{\text{O}_2}^{0.158}$	[12]
SbO _{1.5}	Slag	$\exp(1055.66 / T)$	[12]
BiO _{1.5}	Slag	$\exp(-1055.66 / T)$	[12]
NiO	Slag	$10^{(3050 / T - 1.31)}$	[13]
CoO	Slag	0.91	[14]
SnO	Slag	$10^{(8800 / T - 5.7)}$	[5]
SiO ₂	Slag	2.1	[4]
Fe ₃ O ₄	Mag.	1.0	[4]
SiO ₂	Sili.	1.0	[4]

表 4 模拟结果与 1993 年 7 月贵溪冶炼厂铜闪速熔炼的生产数据的比较

Table 4 Comparison of the prediction with the commercial data of flash smelting process at guixi smelter in July 1993, mass fraction, %

Composition	Cu	S	Fe	SiO ₂	Pb	Zn	As	Bi	Sb	Co	Au	Ag
Charge	21.07	28.36	26.34	12.24	0.13	0.33	0.12	0.041	0.092	0.01	0.000659	0.0077
Industrial matte	51.94	22.63	—	0.24	0.24	0.35	0.10	0.061	0.083	0.016	0.00171	0.0182
Predicted matte	51.47	20.97	22.65	0.64	0.23	0.36	0.06	0.014	0.086	0.013	0.00173	0.0190
Industrial slag	1.13	0.57	39.08	32.94	0.037	0.46	0.12	<0.005	0.11	0.003	0.000022	0.00083
Predicted slag	0.90	0.40	45.15	31.43	0.027	0.41	0.09	<0.005	0.12	0.003	0.000017	0.00019

1993 年 7 月贵溪冶炼厂闪速熔炼过程的操作条件如下:

精矿熔炼速度:	60000 kg/h
平均鼓风速度:	41.3 kN·m ³ /h
平均工业氧气量:	4.046 kN·m ³ /h
氧气利用率:	99%
富氧浓度:	27%
熔炼温度:	1483 K
重油消耗量:	780 kg/h

以 1990 年加拿大霍恩冶炼厂 Noranda 炉的操作条件及炉料成分^[17]为依据,对 Noranda 造冰铜过程进行了模拟,模拟结果与生产数据^[17]或测定值^[13]的对比见表 5 和表 6.

1990 年 Noranda 造冰铜过程的操作条件如下:

精矿熔炼速度:	3575300 kg/d
平均鼓风速度:	1835 kN·m ³ /d
氧气利用率:	98.1%
富氧浓度:	38.5%
熔炼温度:	1523 K
重油消耗量:	32000 kg/d

表 5 模拟结果与 Noranda 造冰铜过程的实际生产数据^[17]的比较Table 5 Comparison of the prediction with the commercial data of Noranda matte-making process^[17], mass fraction, %

Composition	Cu	Fe	S	SiO ₂	Pb	Zn
Charge	21.60	22.58	23.21	10.52	2.36	2.29
Industrial matte	72.4	3.5	21.8	0.1	1.8	0.7
Predicted matte	72.3	3.5	19.3	0.8	1.9	0.5
Industrial slag	5.7	38.1	1.5	22.3	1.3	3.9
Predicted slag	5.1	38.2	1.2	18.2	2.4	3.5

表 6 Noranda 造冰铜过程伴生元素分配系数 $L_{mt/sl}$ 的计算值与测定值^{〔13〕} 的比较Table 6 Calculated and observed distribution coefficients $L_{mt/sl}$ for Noranda matte-making process
〔13〕

$L_{mt/sl}$	Ag	As	Au	Bi	Ni	Pb	Sb	Zn
Observed data	16	2.0	22	1.4	1.0	0.50	0.90	0.17
Calculated data	16	1.8	16	5.3	1.3	0.78	0.90	0.13

表 4 和表 6 中的 Bi 的预测值与实测值有一定的差异, 其主要原因是由于冰铜中 Bi 的活度系数的测定值有较大的误差. 从表 4—6 可知, 该模型对闪速熔炼过程和 Noranda 炼铜过程的模拟, 均具有很高的精度. 因此, 该模型可用于对铜熔炼过程的实际生产操作条件进行鉴定和优化, 可为有效控制伴生元素的分配行为提供决策依据.

4 结 论

借助于多相、多组成系统中的平衡计算手段, 在热力学的基础上, 开发了伴生元素 Ni, Co, Sn, Pb, Zn, As, Sb, Bi, Au 和 Ag 在铜熔炼过程中分配行为的计算机模型. 利用该模型, 对闪速炼铜和 Noranda 炼铜等铜熔炼过程进行了模拟, 并将预测结果与实际生产数据作了对比, 模型的预报与实际生产数据吻合得很好. 因此, 该模型可对铜熔炼过程的实际生产操作条件进行鉴定和优化, 可为有效控制伴生元素的分配行为提供决策依据.

参 考 文 献

- 1 Itagaki K, Yazawa A. In: Sohn H Y, ed., *Advances in Sulfide Smelting*. Utah: American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers, 1983: 119
- 2 Chaubal P C. *Metall Trans*, 1989; 20B(12): 39
- 3 Shimpo R, Ogawa O, Goto S. *Metall Trans*, 1993; 24A(8): 1882
- 4 Shimpo R, Watanabe Y, Goto S. In: Sohn H Y, ed., *Advances in Sulfide Smelting*. Utah: American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers, 1983: 295
- 5 Nagamori N, Mackey P J. *Metall Trans*, 1978; 9B: 567
- 6 Nagamori M, Errington W J, Mackey P J. *Metall Trans*. 1994; 25B(12): 839
- 7 Seo K W, Sohn H Y. *Metall Trans*. 1991; 22B(12): 791
- 8 Yazawa A, Nakazawa S, Takeda Y. In: Sohn H Y, ed., *Advances in Sulfide Smelting*. Utah: American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers, 1983: 90
- 9 Sinha S N, Nagamori M. *Metall Trans*. 1982; 13B(9): 461
- 10 Sinha S N, Sohn H Y, Nagamori M. *Metall Trans*. 1984; 15B(9): 595
- 11 Sinha S N, Sohn H Y, Nagamori M. *Metall Trans*. 1985; 16B(3): 53
- 12 Takeda Y, Ishinata S, Yazawa A. *Trans Jpn Inst Met*, 1983; 24(7): 518
- 13 Mackey P J. *Can Metall Q*, 1982; 21(3): 221

- 14 Grimsey E J, Liu X L. *Metall Trans*, 1995; 26B(4): 229
- 15 Jalkanen H K, Holppa L E K. In: Sohn H Y, ed., *Advances in Sulfide Smelting*. Utah: Americal Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers, 1983: 277
- 16 Nagamori M, Mackey P J. *Metall Trans*, 1978; 9B(6): 255
- 17 王震华, 有色冶金设计与研究. 1993; 14(4): 18

COMPUTER MODEL OF DISTRIBUTION BEHAVIOR OF ACCESSORY ELEMENTS IN COPPER SMELTING

TAN Pengfu, ZHANG Chuanfu (Central South University of Technology, Changsha 410083)

(Manuscript received 1996-10-08, in revised form 1997-02-24)

ABSTRACT By using computer-aided techniques of equilibrium calculations for multicomponent and multiphase systems, a computer model has been developed to simulate distribution behavior of Ni, Co, Sn, Pb, Zn, As, Sb, Bi, Au and Ag in copper smelting. The predicted results by the present computer model are compared with the known commercial data from Gui Xi Smelter in China and Horne Smelter in Canada. The agreements between the computer prediction and the commercial data are excellent, so that the present computer model can be used to monitor and optimize the actual industrial operations of copper smelting and control the distribution behavior of accessory elements in copper smelting.

KEY WORDS copper, smelting, accessory element, computer model

Correspondent : TAN Pengfu, Postdoctoral Fellow, Department of Non-ferrous Metallurgy, Central South University of Technology, Changsha 410083