



废杂铜精炼过程中动态多元多相平衡 热力学模型

黄金堤^{1,2}, 李 静², 童长仁³, 李明周^{2,3}, 徐志峰³

(1. 江西理工大学 建筑与资源工程系, 南昌 330013;

2. 中南大学 冶金与环境学院, 长沙 410083;

3. 江西理工大学 冶金与化学工程学院, 赣州 341000)

摘 要: 基于吉布斯最小自由能原理, 建立基于时间离散的倾动炉杂铜精炼过程的动态多元多相平衡热力学模型。在与生产实践相同熔炼温度、风量、氧化及还原时间等操作工艺条件下, 模拟计算各周期的各相组分含量。与生产数据相比, 氧化造渣期粗铜相中 Cu 含量(质量分数)的绝对误差为 0.050%, 相对误差为 0.050%; O 含量的绝对误差为 0.012%, 相对误差为 2.638%。还原期粗铜相中 Cu 含量的绝对误差为 0.042%, 相对误差为 0.042%; O 含量的绝对误差仅为 0.006%, 相对误差为 4.267%。炉渣相中 Cu、Fe 含量绝对误差分别为 1.052%和 0.504%, 相对误差分别为 2.782%和 5.143%。该模型基本能够反映倾动炉杂铜精炼过程中各相杂质的分布情况, 可为倾动炉杂铜精炼中杂质分配规律的研究提供理论依据。

关键词: 倾动炉; 杂铜精炼; 动态多相平衡; 时间离散

中图分类号: TF801

文献标志码: A

Dynamic multicomponent and multiphase equilibrium thermodynamics model during scrap copper refining process

HUANG Jin-di^{1,2}, LI Jing², TONG Chang-ren³, LI Ming-zhou^{2,3}, XU Zhi-feng³

(1. School of Construct and Resources Engineering, Jiangxi University of Science and Technology,
Nanchang 330013, China;

2. School of Metallurgy and Environment, Central South University, Changsha 410083, China;

3. School of Metallurgical and Chemical Engineering, Jiangxi University of Science and Technology,
Ganzhou 341000, China)

Abstract: Based on the principle of Gibbs free energy minimization, a multicomponent and multiphase equilibrium thermodynamic model of scrap copper refined by tilting furnace based on time discretization was built. The contents of each component in every period were calculated at the same process conditions with production test, such as smelting temperature, air volume, oxidation time and reduction time. Compared with the production data, the absolute error of the Cu content (mass fraction) in blister copper of oxidation period is 0.050%, and its relative error is 0.050%; the absolute error of O content is 0.012%, and its relative error is 2.638%. The absolute error of Cu content in blister copper of reduction period is 0.042%, and its relative error is 0.042%; the absolute error of O content is 0.006%, and its relative error is 4.267%. The absolute errors of Cu and Fe contents in slag are 1.052% and 0.504%; the absolute errors of Cu and Fe contents in slag are 2.782% and 5.143%. This model can basically reflect impurities distribution of the refining process of scrap copper by tilting furnace, which can provide theory basis for research on impurities distribution of scrap copper refined by tilting furnace.

Key words: tilting furnace; scrap copper refining; dynamic multi-phase equilibrium; time discretization

基金项目: 江西省“赣鄱英才 555 工程”青年拔尖人才培养计划(赣组字 2013[58]文); 江西省自然科学基金资助项目(20122BAB20602)

收稿日期: 2015-03-26; **修订日期:** 2015-10-19

通信作者: 徐志峰, 教授, 博士; 电话: 0797-8312047; E-mail: xzf_1@163.com

废杂铜具有良好的再生利用特性,相对于传统铜精矿冶炼,废杂铜再生每吨可节能 80%~90%,再生铜的循环利用已成为世界铜工业的重要组成部分^[1]。GÓMEZ 等^[2]指出从 1966 年到 2005 年,世界可再生废杂铜可利用量增加了 300%,但再生铜的利用率仅上升了 35%,大量的废杂铜仍未能有效利用。中国自 2006 年起已成为世界最大的铜消费国和生产国^[3],近 10 年来,发达国家再生铜产量占精炼铜产量的比例超过 50%,而目前我国只占到 30%,"十二五"规划目标指出,我国将加大再生铜比例,争取达到 40%^[4]。因此,再生铜的回收利用不仅是目前缓解我国铜资源短缺的主要手段,也是铜冶炼行业节能减排的重要措施。

火法精炼处理的废杂铜占再生铜产量的 80%以上,废杂铜火法精炼的主要工艺有 FRHC 废杂铜精炼工艺、反射炉工艺、倾动炉工艺、NGL 炉工艺、卡尔多炉工艺和 ISA/Ausmelt 工艺^[5-7]。其中,倾动炉具有自动化程度高、节能和安全环保的特点,多用来处理含铜在 90%以上的废杂铜,是当前处理高品位废杂铜的主要炉型^[6]。

废杂铜精炼过程是一个高温、多元、多相的复杂反应过程,传统实验检测手段难以研究其物理化学过程。目前借助计算机模拟技术^[8],使用多相平衡计算模型对高温冶炼过程进行的热力学研究,主要集中在铜、铅的硫化精矿的熔炼过程^[9-12],而对于废杂铜的多元多相平衡研究未见报道。

多相平衡计算的主流算法有化学平衡常数法^[13]和最小吉布斯函数法^[14],两者都是基于自由能最小原理,但是平衡条件的计算方式有所区别。前者需要预先知道体系的组分数、相态和具体反应等,其通用性较差;后者无需确定体系化学反应方程,通用性较强。最小吉布斯函数法包括 RAND 法、NASA 法、Wolfe 法等^[8, 15-18],其中 RAND 法应用最为广泛。

本文作者基于吉布斯最小自由能原理^[16]的 RAND 算法,建立基于时间离散的倾动炉杂铜精炼过程的动态多元多相平衡热力学模型,模拟计算各周期的各相组分含量,并结合实际生产数据对模型进行验证,为倾动炉杂铜精炼过程的反应机理、杂质分配规律以及工艺参数优化提供一定的理论依据。

1 数学模型计算原理

1.1 数学模型基本假设

- 1) 倾动炉炉内熔体在单位时间内混合均匀;
- 2) 倾动炉在单位时间微元内温度、压力恒定,反

应达到平衡状态;

- 3) 体系中烟气视为理想气体;

- 4) 倒渣过程中粗铜相与炉渣相交接处的部分粗铜随着炉渣排出,其值为固定值。

1.2 最小自由能原理

最小自由能原理是指在恒温恒压下,化学反应沿着吉布斯自由能减小的方向进行。当吉布斯自由能达到最小值时,体系就达到了平衡。由热力学第二定律可知,对于一个在恒温恒压、无非体积膨胀功的体系有:

$$dG + SdT - VdP \leq 0 \quad (1)$$

$$dG = -SdT + VdP + \sum_i^k \mu_i dn_i \quad (2)$$

式中: G 为吉布斯自由能; T 为温度; S 为系统的熵; V 为系统体积; μ_i 为第 i 组分的化学势; n_i 为第 i 组分的摩尔数; P 为体系的相数; k 为组分数。

由式(1)和式(2)得

$$\sum_i^k \mu_i dn_i \leq 0 \quad (3)$$

对于一个多相体系,由式(3)有

$$\sum_{p=1}^P \sum_{i=1}^{C_p} \mu_i^p dn_i \leq 0 \quad (4)$$

式中: μ_i^p 为 p 相中第 i 组分的化学势; C_p 为第 p 相中的组分数; n_i 为第 i 组分的摩尔数。

式(4)为多相多组分反应体系是否达到平衡的判断,当体系处于平衡状态时,等号成立;当体系处于非平衡状态时,小于号成立。即体系总是向着吉布斯自由能减小的方向变化,直到吉布斯自由能达到最小时体系达到平衡。

系统总吉布斯自由能可表示为

$$G = \sum_p^P \sum_c^{C_p} n_{pc} (G_{pc}^\ominus + RT \ln(\frac{\gamma_{pc} n_{pc}}{\sum_k n_{pk}})) \quad (5)$$

式中: n_{pc} 为第 p 相中 c 组分的摩尔数; $G_{pc}^\ominus$ 为第 p 相中 c 组分为纯物质的标准生成吉布斯自由能; γ_{pc} 为第 p 相中 c 组分的活度系数; n_{pk} 为 p 相中的 k 组份摩尔数; R 为气体普适常数。

将吉布斯自由能 G 在 $n^{(m)}$ 处用泰勒公式二阶展开:

$$Q = G(n^{(m)}) + \sum_g^P \sum_h^{C_g} \sum_p^P \sum_c^{C_p} (n_{gh} - n_{gh}^{(m)}) \cdot$$

$$\left[-\frac{\partial}{\partial n_{pi}} (n_{pc} G_{pc}^{\ominus} + n_{pc} RT \ln(\frac{\gamma_{pc} n_{pc}}{\sum_k n_{pk}})) \right]$$

$$\frac{1}{2} \sum_{i=1}^P \sum_{j=1}^{C_i} \sum_{g=1}^P \sum_{h=1}^{C_g} \sum_{p=1}^P \sum_{c=1}^{C_p} (n_{ij} - n_{ij}^{(m)}) (n_{gh} - n_{gh}^{(m)}) \cdot$$

$$\left[-\frac{\partial^2}{\partial n_{ij} \partial n_{gh}} (n_{pc} G_{pc}^{\ominus} + n_{pc} RT \ln(\frac{\gamma_{pc} n_{pc}}{\sum_k n_{pk}})) \right] \quad (6)$$

式中: $n_{pc}^{(m)}$ 为第 m 次迭代后 p 相中 c 组分摩尔数。

结合质量守恒有

$$\sum_{p=1}^P \sum_{c=1}^{C_p} A_{pce} n_{pc} - n_e = 0 \quad e=1, 2, \dots, E \quad (7)$$

式中: A_{pce} 为第 p 相中 c 组分分子式中 e 原子的个数; n_e 为体系中 e 原子的总摩尔分数; E 为体系中元素种类数。

按拉格朗日因子法, 构造 L 函数式, 将有约束条件的极值问题转化为无约束条件的极值问题。

$$L = Q - \sum_{e=1}^E \lambda_e \left(\sum_{p=1}^P \sum_{c=1}^{C_p} A_{pce} n_{pc} - n_e \right) \quad (8)$$

式中: λ_e 为拉格朗日因子。

按极值必要条件, 将 L 函数对各 n_{pc} 及 λ_e 分别求偏导, 并令各偏导等于 0, 可得式(9):

$$\frac{\partial L}{\partial n_{pc}} = \frac{\partial L}{\partial \lambda_e} = 0 \quad (p=1, \dots, P; c=1, \dots, C_p; e=1, \dots, E) \quad (9)$$

采用迭代法求解式(9), 可得平衡时各相各组分摩尔数。同时, 由于方程中各活度系数 γ_{pc} 并非一定为常数, 通常与组成有关, 算法采用多层迭代计算方法, 先迭代收敛 n_{pc} 后迭代求解 γ_{pc} 。

1.3 机械夹杂修正

在生产过程中, 在粗铜与炉渣相间存在相互机械夹杂, 所以基于热力学平衡的计算结果通常应进一步加以修正。本模型采用机械夹杂方程进行修正。

粗铜在渣中的悬浮夹杂率 S_{cr}^{sl} :

$$S_{cr}^{sl} = \frac{m_{cr}}{m_{cr} + m_{sl}} \times 100\% \quad (10)$$

式中: m_{cr} 为进入渣中的粗铜质量; m_{sl} 为炉渣的表现质量。

渣在粗铜中的悬浮夹杂率 S_{sl}^{cr} :

$$S_{sl}^{cr} = \frac{m_{sc}}{m_{sc} + m_{ca}} \times 100\% \quad (11)$$

式中: m_{sc} 为进入粗铜中的渣质量; m_{ca} 为粗铜的表现质量。

炉渣中各个组份的表现含量 w_{slag}^{ap} :

$$w_{slag}^{ap} = \frac{m_{cr} \cdot w_{ca} + m_{sl} \cdot w_{sl}}{m_{cr} + m_{sl}} \quad (12)$$

式中: w_{ca} 为 M 在粗铜中的平衡计算含量; w_{sl} 为 M 在渣中的平衡计算含量。

将式(10)代入式(12)得

$$w_{slag}^{ap} = S_{cr}^{sl} \cdot w_{ca} + (1 - S_{cr}^{sl}) \cdot w_{sl} \quad (13)$$

粗铜中各个组份的表现含量 w_{copper}^{ap} :

$$w_{copper}^{ap} = \frac{m_{sc} \cdot w_{sl} + m_{ca} \cdot w_{ca}}{m_{sc} + m_{ca}} \quad (14)$$

将式(11)代入式(14)得:

$$w_{copper}^{ap} = S_{sl}^{cr} \cdot w_{sl} + (1 - S_{sl}^{cr}) \cdot w_{ca} \quad (15)$$

式(13)和(15)即为 SHIMPO 等^[19]和 NAGAMORI 等^[20]的机械夹杂修正方程。

2 倾动炉废杂铜精炼动态数学模型

2.1 倾动炉精炼流程

图 1 所示为倾动炉杂铜精炼过程的示意图。倾动炉杂铜精炼过程是间歇式的周期性作业, 按冶炼的过程可分为 4 个阶段: 加料熔化期、氧化造渣期、还原期、浇铸期。

精炼的第一阶段, 主要进行的是粗铜、石英砂的熔化过程; 精炼的第二阶段, 通过风口向炉内鼓入空气来实现粗铜的氧化。由于大量上升的小气泡与熔体之间接触面积很大, 加快了杂质的氧化反应。粗铜中

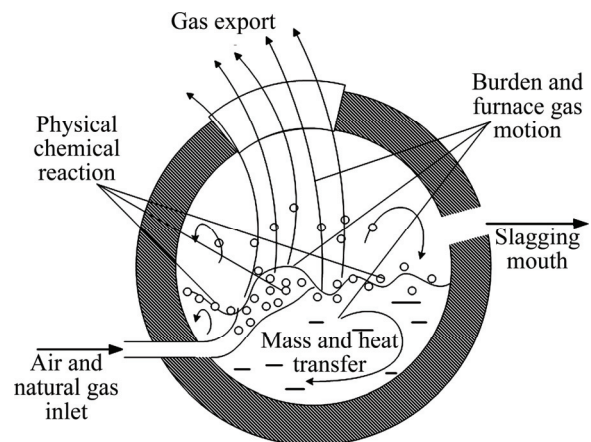


图 1 倾动炉杂铜精炼示意图

Fig. 1 Schematic diagram of scrap copper refined by tilting furnace

的 MeS 、 Me 与鼓入空气中的氧发生强烈的氧化反应, 生成 MeO 和 SO_2 气体。其中 FeS 与氧气及加入的石英熔剂反应造渣, 使粗铜中铜含量逐渐升高。由于粗铜与炉渣相互溶解度很小且密度不同, 所以炉内物相分成两层, 上层炉渣被定期排出。这个阶段持续到粗铜中 Cu 含量为 99% 以上、 O 含量大于 0.5% 时结束; 在精炼的第三阶段, 鼓入天然气中的 H_2 与 Cu_2O 发生强烈的还原反应, 生成金属 Cu 和 H_2O , 直到生成的粗铜 Cu 含量大于等于 99.5% 时精炼的第三阶段结束。最后炉体转动将铜水倒出, 铜水经溜槽连续流入中间包, 中间包的铜水再通过浇铸包进行定量浇铸。

2.2 动态多相平衡模型

设杂铜精炼过程在 $t \sim (t+\Delta t)$ 时间段, 根据能量守恒定律有

$$\sum_i^{n_A} \Delta H_{298, A_i} + \sum_i^{n_A} \int_{298}^{T_i} C_{pA_i} dT = \sum_j^{n_B} \Delta H_{298, B_j} + \sum_j^{n_B} \int_{298}^T C_{pB_j} dT + Q_{\text{Loss}} \quad (16)$$

式中: A_i 为反应物; T_i 为反应物 A_i 的初始温度; B_j 为生成物; T 为生成物 B_j 的温度; n_A 为反应物数量; n_B 为生成物数量; H 为焓值; C_p 为热容; Q_{Loss} 为热损失量。

杂铜精炼过程的传热行为非常复杂, 包括熔体、烟气、空气与炉壳和炉衬、炉壳外壁与外部环境之间的对流、扩散、辐射等传热方式, 为简化模型, 指定热损失量 Q_{Loss} 为恒定值。

在倾动炉内, 反应物不断进入系统, 产出物不断离开系统, 炉内是一个非平衡态反应过程。同时由于火法冶金过程反应速度较快, 可假定系统在微小时间单元内物料达到平衡状态^[19]。按式(16)进行炉内温度计算, 该动态多相平衡模型的原则流程见图 2。

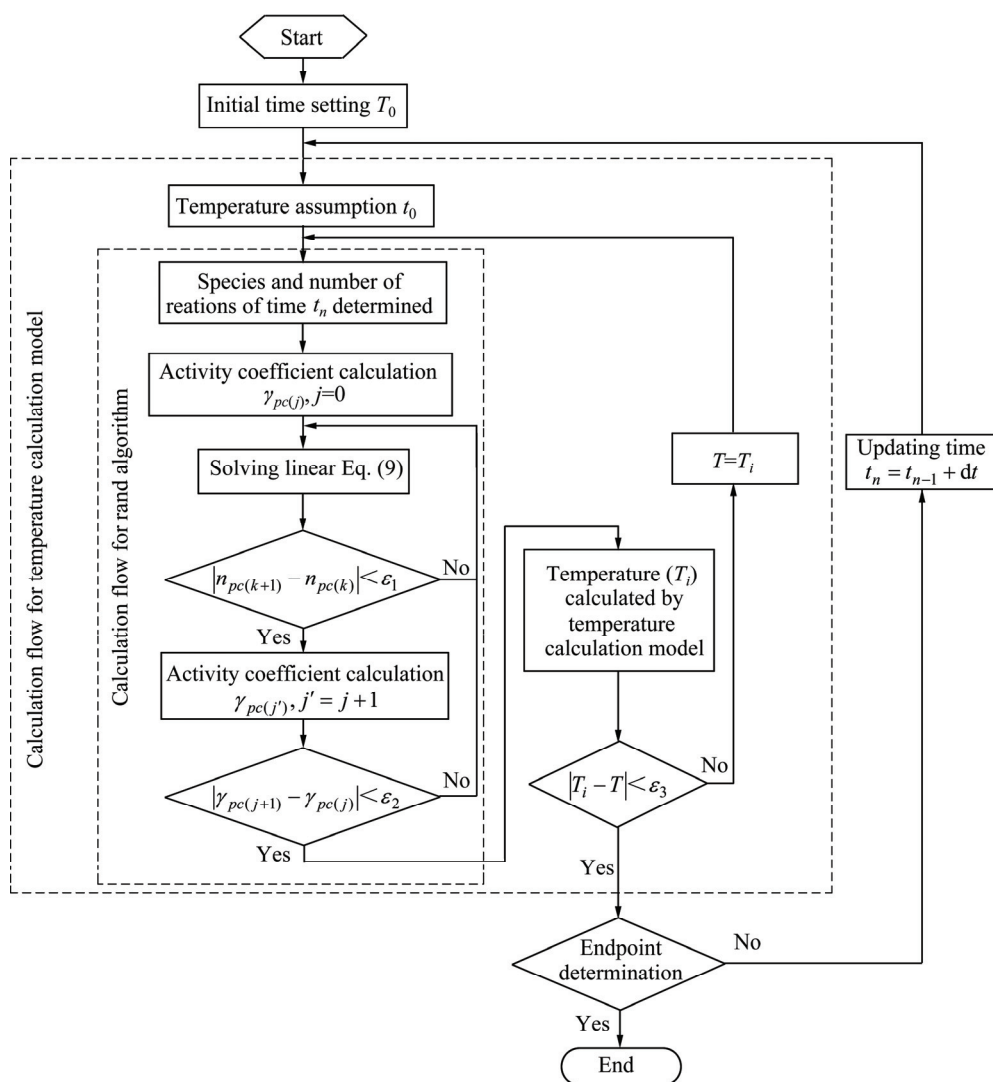


图 2 动态化学平衡模型计算流程图

Fig. 2 Calculation flow chart of dynamic chemical equilibrium model

3 基本数据

3.1 体系各相组分

废杂铜精炼过程投入的各类物料主要有杂铜、石英熔剂、石灰石、苏打、空气、工业氧气、天然气、重油。杂铜主要有铜箔、粗铜、铜管、阴极铜、紫杂铜、铜块(条)、阳极板、杂铜、废阳极板、残极、包底、冷铜、日常废板、其它特殊物料等。

各类物料涉及的元素众多, 包括 Cu、S、Fe、Si、Pb、Ca、Mg、As、Sb、Bi、Au、Ag、O、N、C、H 等, 杂铜精炼过程可视为粗铜、炉渣和烟气三相平衡体系^[8, 11, 21-22], 各相组成分别为

1) 炉渣相: FeO、SiO₂、Fe₃O₄、Cu₂O、PbO、As₂O₃、Sb₂O₃、Bi₂O₃、NiO、SnO;

2) 烟气相: SO₂、SO、O₂、N₂、S₂、CO、CO₂、H₂、H₂O、Pb、PbO、AsO、As₂、SbO、SbS、Sb、BiO、SnO;

3) 粗铜相: Cu、Cu₂S、Cu₂O、Fe、FeS、FeO、Pb、As、Sb、Sn、Bi、Ni。

3.2 相关热力学数据

根据式(17)计算吉布斯自由能, 由 Metcal desk v5.54^[23]获取相关热力学数据, 具体数值见表 1。炉内炉渣及粗铜相各物质相关活度系数见表 2 和 3。

$$\Delta G_T = \Delta H_{298}^\ominus - T \cdot \Delta S_{298}^\ominus + \int_{298}^T C_p dT - T \int_{298}^T \frac{C_p}{T} dT \quad (17)$$

表 2 与 3 中的 $x_{\text{Fe}_3\text{O}_4}$ 、 x_{SiO_2} 、 $x_{\text{Cu}_2\text{O}}$ 为炉渣中 Fe₃O₄、SiO₂、Cu₂O 的摩尔分数, p_{O_2} 为氧分压, 烟气相活度均为 1。

表 1 组分的热力学参数^[23-24]

Table 1 Thermodynamic parameters of components^[23-24]

Components	State	$\Delta H_{298}^\ominus /$ (kJ·mol ⁻¹)	$\Delta S_{298}^\ominus /$ (J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹)	$C_p = a + b \times 10^{-3} T + c \times 10^5 T^{-2} + d \times 10^{-6} T^2$			
				a	b	c	d
Cu ₂ S	Liquid	-68.098	132.458	89.663	0	0	0
Cu ₂ O	Liquid	-130.221	96.399	99.914	0	0	0
FeS	Liquid	-64.630	91.206	62.551	0	0	0
FeO	Liquid	-256.323	52.148	52.148	0	0	0
Fe ₃ O ₄	Liquid	-993.310	198.380	213.384	0	0	0
SiO ₂	Liquid	-927.526	9.309	85.772	0	0	0
CaO	Liquid	-572.895	40.979	62.760	0	0	0
PbO	Liquid	-202.244	73.377	73.377	0	0	0
NiO	Liquid	-178.628	65.395	54.392	0	0	0
SnO ₂	Liquid	-576.299	34.627	34.627	0	0	0
Fe	Liquid	8.006	23.520	40.878	1.674	0	0
As	Liquid	21.568	53.283	28.832	0	0	0
Sb	Liquid	17.530	62.710	31.380	0	0	0
Sn	Liquid	6.660	63.852	25.184	2.105	8.188	-0.163
Bi	Liquid	9.271	71.978	19.016	10.372	20.740	-3.979
Ni	Liquid	3.361	20.305	43.095	0	0	0
NiO	Liquid	-178.628	65.395	54.392	0	0	0
Sb ₂ O ₃	Liquid	-675.474	143.624	156.900	0	0	0
Bi ₂ O ₃	Liquid	-590.809	94.464	202.000	0	0	0
As ₂ O ₃	Liquid	-643.424	128.132	152.716	0	0	0
SO ₂	Gas	-296.813	248.220	29.134	37.222	0.058	-2.885
SO	Gas	0	0	25.101	20.191	-0.104	-9.411
S ₂	Gas	0	0	34.671	3.286	-2.816	-0.312

续表 1

O ₂	Gas	0	0	22.060	20.887	1.621	-8.207
N ₂	Gas	0	0	23.529	12.116	1.210	-3.076
H ₂ O	Gas	-241.826	188.832	28.408	12.477	1.284	0.360
H ₂	Gas	0	0	25.855	4.837	1.584	-0.372
CO	Gas	0	0	25.867	6.508	1.105	1.020
CO ₂	Gas	0	0	29.314	39.970	-2.484	-14.783
Pb	Gas	195.200	175.372	20.786	0	0	0
PbO	Gas	70.300	240.042	33.413	6.852	-2.395	-2.940
AsO	Gas	43.806	230.402	24.382	40.531	-1.491	-27.667
As ₂	Gas	190.707	240.882	37.200	0.150	-2.000	0
SbO	Gas	-103.500	238.346	26.257	22.158	-0.268	-8.432
BiO	Gas	125.687	246.407	36.507	0.526	-3.663	0.001
SnO	Gas	21.911	232.115	31.304	10.546	-2.011	-4.910
SbS	Gas	190.789	249.695	31.845	11.718	-0.382	-3.152
Sb	Gas	267.175	180.269	21.278	-1.107	-0.200	0.633

表 2 炉渣中各组分的活度系数^[11, 20-21]

Table 2 Activity coefficient of components in slag^[11, 20-21]

Component	Activity coefficient	References
FeO	$1.42x_{\text{FeO}}-0.044$	[20]
SiO ₂	2.1	[11]
Fe ₃ O ₄	$0.69+56.8x_{\text{Fe}_3\text{O}_4}+5.45x_{\text{SiO}_2}$	[11]
Cu ₂ O	3	[21]
PbO	70	[11]
NiO	$10^{(3050/T-1.30)}$	[11]
As ₂ O ₃	$3.838\exp(1523/T)\cdot p_{\text{O}_2}^{0.158}$	[11]
Sb ₂ O ₃	$\exp(1055.66/T)$	[11]
Bi ₂ O ₃	$\exp(-1055.66/T)$	[11]
SnO	$10^{(8800/T-5.7)}$	[11]

表 3 铜中各组元的活度系数^[11, 20-22]

Table 3 Activity coefficient of components in blister copper^[11, 20-22]

Component	Activity coefficient	References
Cu	1.0	[20]
Cu ₂ S	26	[21]
Cu ₂ O	20	[21]
Fe	$10^{(4430/T-1.41)}$	[11]
FeS	1	[11]
FeO	1	[11]
Pb	$10^{(2670/T-1.064)}$	[21]
As	$10^{(-4830/T)}$	[21]
Sb	$10^{(-4560/T+1.24)}$	[22]
Bi	$10^{(-1900/T-0.885)}$	[22]
Ni	$10^{(-1430/T-0.546)}$	[21]
Sn	$10^{(-1300/T-0.46)}$	[21]

4 模型验证与应用

4.1 生产数据采集及分析

生产试验数据来源于某铜冶炼厂 2012 年的 246 号炉的样品, 冶炼工艺技术参数见表 4。对倾动炉冶炼过程中的熔化期、氧化期及还原期各期终点进行取样分析, 采用电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)分析粗铜、炉渣的组成, 具体数据见表 5。

4.2 模型验证

入炉熔化废杂铜(干基)的总量为 399.0 t, 在熔化

过程结束, 进入氧化造渣期前, 取样检测样品中各元素的含量, 结果见表 6。

采用建立的动态多元多相化学平衡模型计算倾动炉杂铜精炼生产实践状态下的各周期的各相组分含量, 操作工艺条件见表 7, 模拟计算结果见表 8 和 9, 其中氧化造渣期的计算需按照式(13)和(15)进行夹杂修正。

检测氧化期和还原期各期终点样品, 将测量的质量分数值与模拟计算值进行比较分析, 分析结果见表

10 和 11。对氧化期炉渣终点样品中 Cu 及 Fe 含量进行检测, 将测量的质量分数与模拟计算值进行比较, 结果见表 12。

由表 10 可知, 氧化造渣期粗铜相中 Cu 质量分数的绝对误差为 0.050%, 相对误差为 0.050%; O 质量分数的绝对误差仅为 0.012%, 相对误差为 2.638%。

表 4 倾动炉冶炼工艺技术参数

Table 4 Smelting process technical parameters of tilting furnace

Mass of limestone/t	Mass of copper scrap in furnace/t	Mass of heavy oil/t	Mass of LPG/m ³	Mass of slag/t	Furnace output in workshop/t	Grade of anode plate/%
3.600	418.900	24.680	916.000	27.600	377.20	99.430
Mass of copper in slag/%	Feeding-melting time/min	Oxidation time/min	Slag pour-out time/min	Reduction time/min	Measuring temperature of reduction period/°C	
37.810	685.000	310.000	78.000	80.000	1189.000	

表 5 生产数据

Table 5 Production data

Sample	Mass fraction/%									
	Cu	O	S	Fe	Sn	Pb	Ni	As	Sb	Bi
Oxidation	99.080	0.470	0.007	0.004	0.086	0.021	0.075	0.130	0.047	0.018
Reduction	99.430	0.150	0.001	0.002	0.055	0.025	0.075	0.130	0.050	0.017
Slag	37.810	—	—	9.8	1.449	—	0.672	—	—	—

表 6 入炉熔化杂铜的平均组分含量

Table 6 Average component content of initial scrap copper (mass fraction, %)

Cu	O	S	Fe	Sn	Pb	Ni	As	Sb	Bi	Other
96.000	0.039	0.650	0.690	0.260	0.140	0.140	0.110	0.067	0.032	1.858

表 7 操作工艺条件

Table 7 Operating process conditions

Oxidation air volume/(Nm ³ ·h ⁻¹)	Oxygen concentration/%	Oxygen efficiency/%	Mass of silica flux/t	Content of SiO ₂ in silica flux/%	Natural gas utilization/%
2800	21	95	3.6	90	40
Oxidation temperature/°C	Natural gas intake volume for reduction/(Nm ³ ·h ⁻¹)	Reduction temperature/°C	Reduction time/min	Oxidation time/min	Inclusion amount of blister copper in slag/t
1187	700	1189	80	310	5.0

表 8 氧化造渣期仿真计算各相元素组成

Table 8 Simulating elemental composition of oxidation period

Phase	Mass/t	Mass fraction/%									
		Cu	O	S	Fe	Sn	Pb	Ni	As	Sb	Bi
Blister copper	381.548	99.130	0.482	0.008	0	0.074	0.019	0.100	0.115	0.054	0.017
Slag	26.719	36.758	12.935	0.001	10.304	2.835	1.765	0.686	0.022	0.237	0.009
Gas	18.587	0	14.060	12.874	0	0.007	0.063	0	0	0.002	0.280

由表 11 可知, 还原期粗铜相中 Cu 质量分数的绝对误差为 0.042%, 相对误差为 0.042%; O 质量分数的绝对误差仅为 0.006%, 相对误差为 4.267%。由表 12 可知, 炉渣相中 Cu、Fe 含量绝对误差分别为 1.052%、0.504%, 相对误差分别为 2.782%、5.143%。对于杂质而言, 相对误差较大的为 Sn、Ni。造成这些偏差的主要原因如下: 1) 由于部分粗铜未熔化及表面存在的部分渣相, 测量的初始入炉物料成分存在偏差; 2) 倾动炉炉内温度存在不均匀的特征, 炉内上部区域由于有重油喷嘴进行加热, 液面上方的区域温度高达 1350 ℃, 而整体的粗铜温度仅 1150~1200 ℃; 3) 模型假定系统每个周期均处于一个恒温过程, 然而实际上熔化及造渣过程的温度处于动态变化状态; 4) 实际生产过程中加入了铜熔剂除 Sn。

采用建立的动态多元多相化学平衡模型分析了氧化造渣期和还原期的粗铜相中 Cu₂S、Cu₂O 以及烟气相中 SO₂ 的质量分数变化趋势, 结果见图 3。由图 3

可知, 在氧化造渣期, 粗铜相中的 Cu₂O 呈现快速递增的趋势, Cu₂S 呈现迅速下降的趋势, 这是由于在氧化初期, 主要发生的反应为 $\text{MeS}+\text{O}_2\rightarrow\text{MeO}+\text{SO}_2$ 及 $\text{Cu}_2\text{S}+\text{O}_2\rightarrow\text{Cu}_2\text{O}+\text{SO}_2$, 随着 Fe 等杂质优先氧化造渣, Cu₂S 也逐渐被氧化形成 Cu₂O。同时, 在氧化造渣期的烟气相中, SO₂ 的质量分数呈现先递增后下降的趋势, 这是由于在氧化初期, 氧气主要用于 Fe 等杂质金属硫化物的优先氧化, 随着这些杂质被逐渐氧化并进入渣相, 粗铜中 Cu₂S 才开始与氧气反应, 导致烟气相中二氧化硫的质量分数不断升高, 但是当硫化物被氧化到一定程度进入氧化中后期时, 粗铜相中 Cu₂S 含量逐渐降低, 烟气相中 SO₂ 的质量分数也随之迅速下降。在还原期主要进行的反应为 $\text{C}_3\text{H}_8+\text{O}_2\rightarrow\text{CO}+\text{H}_2$, $\text{Cu}_2\text{O}+\text{CO}\rightarrow\text{Cu}+\text{CO}_2$, $\text{Cu}_2\text{O}+\text{H}_2\rightarrow\text{Cu}+\text{H}_2\text{O}$, 该过程表现为 Cu₂O 不断被还原并且 SO₂ 形成量极少, 因此, 还原期中, Cu₂O 的质量分数和 SO₂ 的质量分数呈现下降趋势。

表 9 还原期仿真计算各相元素

Table 9 Simulating elemental composition at reduction period

Phase	Mass/ t	Mass fraction/%									
		Cu	O	S	Fe	Sn	Pb	Ni	As	Sb	Bi
Blister copper	375.255	99.472	0.144	0.004	0	0.074	0.019	0.100	0.115	0.054	0.017
Gas	1.639	0	77.982	0.814	0	0.003	0.006	0	0	0	0.122

表 10 氧化期粗铜相仿真值及生产试验结果

Table 10 Simulation value and production test results of blister copper at oxidation period

Value	Mass fraction/%							
	Cu	O	Sn	Pb	Ni	As	Sb	Bi
Calculated value	99.130	0.482	0.074	0.019	0.100	0.115	0.054	0.017
Measured value	99.080	0.470	0.086	0.021	0.075	0.130	0.047	0.018
Absolute error	0.050	0.012	0.012	0.002	0.025	0.015	0.007	0.001
Relative error	0.050	2.638	13.953	7.619	32.933	11.538	15.106	3.333

表 11 还原期粗铜相仿真值及生产试验结果

Table 11 Simulation value and production test results of blister copper at reduction period

Value	Mass fraction/%							
	Cu	O	Sn	Pb	Ni	As	Sb	Bi
Calculated value	99.472	0.144	0.074	0.019	0.100	0.115	0.054	0.017
Measured value	99.430	0.150	0.055	0.025	0.075	0.130	0.050	0.017
Absolute error	0.042	0.006	0.019	0.006	0.025	0.015	0.004	0
Relative error	0.042	4.267	34.909	22.400	33.467	11.231	8.600	0.588

表 12 炉渣相仿真值及生产试验结果

Value	Mass fraction/%	
	Cu	Fe
Calculated value	36.758	10.304
Measured value	37.810	9.800
Absolute error	1.052	0.504
Relative error	2.782	5.143

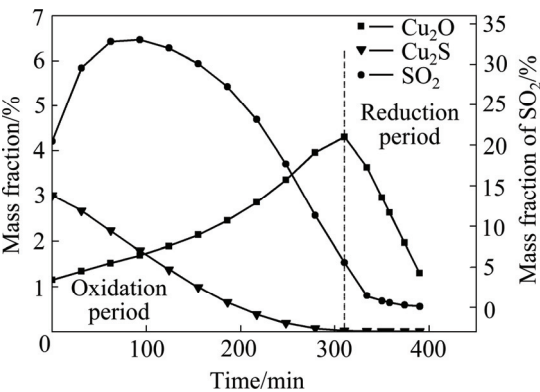


图 3 氧化造渣期和还原期粗铜相中 Cu₂S、Cu₂O 以及烟气相中 SO₂ 质量分数的变化趋势

Fig. 3 Changing trend of mass fraction of Cu₂S,Cu₂O in blister copper and SO₂ in gas phase smoke during oxidation and reduction periods

以上分析表明, 建立的模型基本能够反映倾动炉杂铜精炼的生产实践过程, 可作为分析倾动炉杂铜精炼过程物理化学过程的有效工具。

5 结论和讨论

1) 模拟值与实际值相比, 氧化造渣期粗铜相中 Cu 质量分数的绝对误差为 0.050%, 相对误差为 0.050%; O 质量分数的绝对误差为 0.012%, 相对误差为 2.638%。还原期粗铜相中 Cu 质量分数的绝对误差为 0.042%, 相对误差为 0.042%; O 质量分数的绝对误差仅为 0.006%, 相对误差为 4.267%。炉渣相中 Cu、Fe 含量绝对误差分别为 1.052%、0.504%, 相对误差分别为 2.782%、5.143%。

2) 模拟结果与生产试验数据较吻合, 表明了基于吉布斯最小自由能原理, 建立的基于时间离散的动态多元多相平衡热力学模型能够正确反映生产实际情况。该模型可作为分析倾动炉杂铜精炼过程物理化学

行为的有效工具。

3) 受初始入炉废杂铜成分测量误差、模型的假设条件等因素的影响, 粗铜中的 Sn、Pb、Ni、As、Sb 含量的仿真值与实际测量值存在一定的偏差, 但基本能够反映倾动炉杂铜精炼过程的各相杂质分布情况, 可为倾动炉杂铜精炼中杂质分配规律的研究提供一定的理论依据。

REFERENCES

[1] 李英道, 叶凌箭, 宋执环. 废杂铜冶炼过程子空间预测控制器的设计[J]. 江南大学学报(自然科学版), 2012(4): 385–390.
LI Ying-dao, YE Ling-jian, SONG Zhi-huan. Design of subspace predictive controller in scrap copper smelting[J]. Journal of Jiangnan University (Natural Science Edition), 2012(4): 385–390.

[2] GÓMEZ F, GUZMÁN J I, TILTON J E. Copper recycling and scrap availability[J]. Resources Policy, 2007, 32(4): 183–190.

[3] 周明文. 我国废杂铜工业的现状与发展趋势[J]. 有色冶金设计与研究, 2010, 31(6): 29–32.
ZHOU Ming-wen. Present status and development trend of scrap cooper industry in China[J]. Nonferrous Metals Engineering & Research, 2010, 31(6): 29–32.

[4] 姚素平. 中国再生铜冶炼技术现状与发展趋势[J]. 中国有色金属, 2012(2): 40–41.
YAO Su-ping. Present status and development trend of secondary copper smelting technology in China[J]. Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2012(2): 40–41.

[5] AGHAZADEH M, ZAKERI A, BAFGHI M S. Modeling and optimization of surface quality of copper deposits recovered from brass scrap by direct electrowinning[J]. Hydrometallurgy, 2012, 111/112: 103–108.

[6] 王 冲, 杨坤彬, 华宏全. 废杂铜回收利用工艺技术现状及展望[J]. 再生资源与循环经济, 2011, 4(8): 28–32.
WANG Chong, YANG Kun-bin, HUA Hong-quan. Current status and prospect of recovery and utilization process for copper scrap[J]. Recyclable Resources and Circular Economy, 2011, 4(8): 28–32.

[7] DECKERS J, HANSEN J. Tilting furnace: US Patent 20150139265[P]. 2015–05–21.

[8] WANG J, CHEN Y, ZHANG W, ZHANG C. Furnace structure analysis for copper flash continuous smelting based on numerical simulation[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2013, 23(12): 3799–3807.

[9] 汪金良, 张传福, 张文海. 铅闪速熔炼过程的多相平衡模型[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2012, 43(2): 26–31.
WANG Jin-liang, ZHANG Chuan-fu, ZHANG Wen-hai. Multi-phase equilibrium model of lead flash smelting process[J]. Journal of Central South University of Technology (Natural

- Science), 2012, 43(2): 26–31.
- [10] 童长仁, 刘道斌, 杨凤丽, 吴金财. 基于元素势的多相平衡计算及在铜冶炼中的应用[J]. 过程工程学报, 2008(S1): 45–48.
TONG Chang-ren, LIU Dao-bin, YANG Feng-li, WU Jin-cai. Multiphase equilibrium calculation based on element potential and its application in copper flash smelting[J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2008(S1): 45–48.
- [11] 任鸿九. 有色金属熔池熔炼[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2001: 118–195.
REN Hong-jiu. Nonferrous metal molten pool smelting[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2001: 118–195.
- [12] 汪金良, 张文海, 张传福. 硫化铅矿闪速熔炼过程的热力学分析[J]. 中国有色金属学报, 2011, 21(11): 2952–2957.
WANG Jin-liang, ZHANG Wen-hai, ZHANG Chuan-fu. Thermodynamic analysis of lead sulfide flash smelting process[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2011, 21(11): 2952–2957.
- [13] LENNARTSSON A. Development of a process model for a Peirce-Smith converter[D]. Luleå: Luleå University of Technology, 2013: 17–24.
- [14] TAN P, ZHANG C. Computer model of copper smelting process and distribution behaviors of accessory elements[J]. Journal of Central South University of Technology, 1997, 4(1): 36–41.
- [15] FAN Y, ZHANG C, WU J, ZHAN J, YANG P. Composition and morphology of complicated copper oxalate powder[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2010, 20(1): 165–170.
- [16] GAUTAM R, SEIDER W D. Computation of phase and chemical equilibrium: Part I. Local and constrained minima in Gibbs free energy[J]. AIChE Journal, 1979, 25(6): 991–999.
- [17] NÉRON A, LANTAGNE G, MARCOS B. Computation of complex and constrained equilibria by minimization of the Gibbs free energy[J]. Chemical Engineering Science, 2012, 82: 260–271.
- [18] FREITAS A C D, GUIRARDELLO R. Comparison of several glycerol reforming methods for hydrogen and syngas production using Gibbs energy minimization[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2014, 39(31): 17969–17984.
- [19] SHIMPO R, WATANABE Y, GOTO S, OGAWA O. An application of equilibrium calculations to the copper smelting operation[J]. Advances in Sulfide Smelting, 1983, 1: 295–316.
- [20] NAGAMORI M, CHAUBAL P C. Thermodynamics of copper matte converting: Part III. Steady-state volatilization of Au, Ag, Pb, Zn, Ni, Se, Te, Bi, Sb, and As from slag, matte, and metallic copper[J]. Journal of Electronic Materials, 1991, 20(12): 319–329.
- [21] SWINBOURNE D R, KHO T S. Computational thermodynamics modeling of minor element distributions during copper flash converting[J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2012, 43(4): 823–829.
- [22] SWINBOURNE D R, WEST R C, REED M E, SHEERAN A. Computational thermodynamic modelling of direct to blister copper smelting[J]. Mineral Processing and Extractive Metallurgy, 2011, 120(1): 1–9.
- [23] 李明周, 童长仁, 黄金堤, 李俊标, 汪金良. 基于 Metcal 的铜闪速熔炼-转炉吹炼工艺全流程模拟计算[J]. 有色金属(冶炼部分), 2015, 67(9): 20–25.
LI Ming-zhou, TONG Chang-ren, HUANG Jin-di, LI Jun-biao, WANG Jin-liang. Simulated calculation of overall process flow of copper flash smelting and converting based on Metcal[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2015, 67(9): 20–25.
- [24] ALCOCK C B, KUBASCHEWSKI O, SPENCER P J. Materials thermochemistry[M]. 6th ed. Oxford: Pergamon Press, 1993.

(编辑 王超)