



铜闪速吹炼过程多相平衡热力学分析

李明周^{1,3}, 周子民^{1,2}, 张文海¹, 李贺松², 童长仁³

- (1. 中南大学 冶金与环境学院, 长沙 410083;
2. 中南大学 能源科学与工程学院, 长沙 410083;
3. 江西理工大学 冶金与化学工程学院, 赣州 341000)

摘 要: 基于最小自由能原理, 建立铜闪速吹炼过程多相平衡数学模型, 考察粗铜含硫(C_{SCu})、渣中钙铁比(R_{CaFe})、富氧浓度(C_{Oxy})和温度(T)对平衡产物各相主元素与组分含量的影响。结果表明: 对一定投入量和一定成分的铜锍, 提高 C_{SCu} 可增加粗铜产能, 但 Cu 品位降低, 可减少渣量, 渣含 Fe_3O_4 降低, 渣流动性变好; 随着 R_{CaFe} 增加, 粗铜量减小, 渣量和熔剂量增加, 渣含 FeO 和 Fe_3O_4 降低, 渣含 Cu 升高; C_{Oxy} 增加, 除对粗铜含氧、富氧和烟气的量产生一定影响外, 对其他组分含量影响不大; T 增加, 会影响粗铜含氧、粗铜和炉渣量, 还可降低渣含铜。

关键词: 铜闪速吹炼; 最小吉布斯自由能; 多相平衡; 热力学

文章编号: 1004-0609(2017)-07-1493-11

中图分类号: TF811

文献标志码: A

铜闪速冶金被普遍认为是标准的清洁冶炼成熟工艺^[1-3], 已占世界铜产能的 50 % 以上。20 世纪 80 年代以来, 无论是新建的铜闪速炉还是旧闪速炉改造, 共同走上了以“四高”^[4]为主要特征的高强度发展道路。为适应高强度熔炼和日益严格的环保标准, 铜闪速吹炼工艺^[5-7]自 1995 年在美国的肯尼科特冶炼厂首次工业化应用以来, 以其环保好、产能大、硫捕集率高、易于实现自动化等优势, 呈现出良好的发展势头。目前, 国内已有 3 家(山东祥光铜业有限公司、铜陵有色金属集团股份有限公司金冠铜业分公司、广西金川有色金属有限公司)铜冶炼企业采用铜锍闪速吹炼工艺^[8]。因此, 开展铜闪速吹炼过程的热力学分析研究, 探寻优化的工艺操作条件具有重要的实践指导意义。

然而, 铜闪速吹炼过程是一个高温、多相、多组分的复杂反应过程, 各变量间的交互耦合效应难以确定, 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^[9-11], 采用多相平衡计算模型可对高温冶炼过程进行热力学研究, 且多主要集中在铜、铅硫化精矿的熔炼过程^[12-15]。现有铜闪速吹炼过程的文献[8, 16-18]多是对生产实践工艺条件与设备的评述和分析, 以及对闪速炉内多物理场的数值分析和反应动力学研究, 而对铜闪速吹炼过程的多元多相

平衡热力学分析研究鲜有报道。

多相平衡计算的主流算法有化学平衡常数法^[19]和最小吉布斯函数法^[20], 两者均是基于自由能最小原理, 但平衡条件的计算方式有所差异。前者需已知体系的组分数、相态和具体反应等, 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 法和 Wolfe 法等^[20-24], 其中 RAND 法应用最为广泛。

本文作者基于吉布斯自由能最小原理的 RAND 算法, 建立铜闪速吹炼过程多元多相平衡数学模型, 重点考察铜闪速吹炼粗铜含硫、渣中钙铁比、富氧浓度和吹炼温度对各相平衡组成的影响, 从热力学上分析吹炼过程中的物质分配规律, 并提出优化操作工艺参数的建议。

1 铜闪速吹炼过程多相平衡数学模型

1.1 铜闪速吹炼过程分析

铜闪速吹炼工艺^[25]是将闪速熔炼炉产出的高品位铜锍经水淬、细磨和干燥后, 与石灰熔剂、烟尘以及富氧一起喷入反应塔内, 吹炼成含硫 0.2%~0.4%的

粗铜,并产出渣含铜 16%~20%的炉渣和 SO_2 浓度高达 35%~40%的烟气。铜闪速吹炼在高铜钼品位、高富氧浓度等条件下,呈现高效反应的特点:闪速反应在 2~3 s 内完成,在闪速吹炼炉内不存在铜钼层^[8]。可见,铜闪速吹炼过程可近似认为达到或基本达到了平衡状态。

根据以上分析,假定铜闪速吹炼多相平衡产物有 3 相:粗铜相、炉渣相和烟气质。

平衡各相组成如下:

- 1) 粗铜相: Cu、 Cu_2S 、 Cu_2O 、Fe、FeS、Pb、Zn、As、Sb、Bi、Ni。
- 2) 炉渣相: FeO、 Fe_3O_4 、FeS、 Cu_2O 、 Cu_2S 、PbO、ZnO、 As_2O_3 、 Sb_2O_3 、 Bi_2O_3 、 SiO_2 、CaO、MgO、NiO。
- 3) 烟气质: SO_2 、 O_2 、 N_2 、 S_2 、PbS、PbO、Zn、ZnS、AsO、AsS、 As_2 、SbO、SbS、Sb、BiO、BiS、Bi。

1.2 多相平衡数学模型及计算流程

对于铜闪速吹炼多相反应体系,在恒温恒压下,其自发反应过程是向吉布斯自由能减小的方向进行。当体系吉布斯自由能达到最小值时,就达到了平衡状态,这就是最小自由能原理。此时,铜闪速吹炼系统总吉布斯自由能可表示为

$$G = \sum_{p=1}^P \sum_{c=1}^{C_p} n_{pc} [G_{pc}^\ominus + RT \ln(\frac{\gamma_{pc} n_{pc}}{\sum_{k=1}^{C_p} n_{pk}})] \quad (1)$$

式中: $G_{pc}^\ominus$ 为 p 相中纯物质 c 组分的标准生成吉布斯自由能; γ_{pc} 为 p 相中 c 组分的活度因子; n_{pc} 为 p 相中 c 组分的摩尔数; n_{pk} 为 p 相中 k 组分的摩尔数; c 、 k 为组分索引; p 为相索引; P 为相数; C_p 为 p 相中的组分数; T 为温度; R 为气体普适常数。

根据 Rand 算法,将体系吉布斯自由能 G 在 $n_{pc}^{(m)}$ 处用泰勒公式二阶展开:

$$G = G(n^{(m)}) + \sum_g \sum_h \sum_p \sum_c (n_{gh} - n_{gh}^{(m)}) \cdot \left[\frac{\partial}{\partial x_{pi}} (n_{pc} G_{pc}^\ominus + n_{pc} RT \ln(\frac{\gamma_{pc} n_{pc}}{\sum_k n_{pk}})) \right] + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^P \sum_{j=1}^{C_i} \sum_{g=1}^P \sum_{h=1}^{C_g} \sum_{p=1}^P \sum_{c=1}^{C_p} (n_{ij} - n_{ij}^{(m)}) (n_{gh} - n_{gh}^{(m)}) \cdot \left[\frac{\partial^2}{\partial x_{ij} \partial x_{gh}} (n_{pc} G_{pc}^\ominus + n_{pc} RT \ln(\frac{\gamma_{pc} n_{pc}}{\sum_k n_{pk}})) \right] \quad (2)$$

式中: $n_{pc}^{(m)}$ 为 m 次迭代后 p 相中 c 组分的摩尔数; g

为相索引; h 为组分索引。

根据体系中各元素质量守恒原理可知:

$$\sum_{p=1}^P \sum_{c=1}^{C_p} A_{ce} n_{pc} - n_e = 0, \quad e = 1, 2, \dots, E \quad (3)$$

式中: A_{ce} 为 c 组分中 e 原子的个数; n_e 为体系中 e 原子的总摩尔数; E 为体系中元素种类数。

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

$$L = G - \sum_{e=1}^E \lambda_e (\sum_{p=1}^P \sum_{c=1}^{C_p} A_{ce} n_{pc} - n_e) \quad (4)$$

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,可得方程组如下:

$$\begin{aligned} \frac{\partial L}{\partial n_{pc}} &= \frac{\partial G}{\partial n_{pc}} + \sum_{e=1}^E \lambda_e \sum_{p=1}^P \sum_{c=1}^{C_p} A_{ce} = 0 \\ \frac{\partial L}{\partial \lambda_e} &= \sum_{p=1}^P \sum_{c=1}^{C_p} A_{ce} n_{pc} - n_e = 0 \end{aligned} \quad (5)$$

采用迭代法求解式(5),可得平衡时各相各组分摩尔数。多相平衡模型该模型算法流程,见图 1。

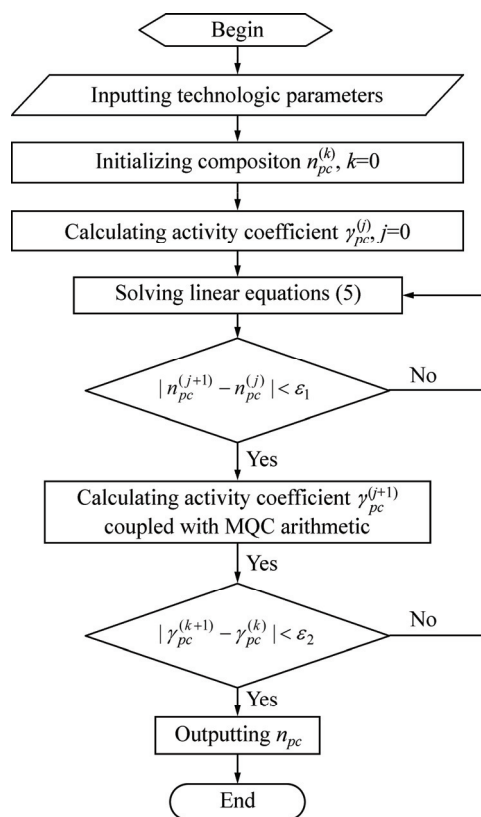


图 1 多相平衡计算流程图

Fig. 1 Flowchart of multi-phase equilibrium calculation

1.3 热力学数据

铜闪速吹炼多相平衡产物各相各组分的吉布斯自由能根据式(6)计算，组分标准吉布斯自由能等相关热

力学参数由 MetCal desk 软件^[26]查询获得，具体见表

1。炉渣和粗铜相各组分的相关活度系数^[13, 27]列于表 2，烟气相中各组分活度系数均为 1。表 2 中 x_{FeO} 、

表 1 组分的热力学参数

Table 1 Thermodynamic parameters of components

Component	State	$\Delta H_{298}^{\ominus}/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\Delta S_{298}^{\ominus}/(\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})$	$C_p=a+b\times 10^{-3}T+c\times 10^5T^{-2}+d\times 10^{-6}T^2$			
				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
MgO	Liquid	-561.018	12.833	66.946	0	0	0
PbO	Liquid	-202.244	73.377	73.377	0	0	0
ZnO	Liquid	-309.542	47.920	60.669	0	0	0
Cu	Liquid	8.028	34.236	32.845	0	0	0
Fe	Liquid	8.006	23.520	40.878	1.674	0	0
Pb	Liquid	3.873	70.506	32.490	-3.088	0	0
Zn	Liquid	5.727	48.549	31.381	0	0	0
As	Liquid	21.568	53.283	28.832	0	0	0
Sb	Liquid	17.530	62.710	31.380	0	0	0
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
As ₂ O ₃	Liquid	-643.424	128.132	152.716	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
SO ₂	Gas	-296.813	248.220	29.134	37.222	0.058	-2.885
S ₂	Gas	0	0.000	34.671	3.286	-2.816	-0.312
O ₂	Gas	0	0.000	22.060	20.887	1.621	-8.207
N ₂	Gas	0	0.000	23.529	12.116	1.210	-3.076
PbS	Gas	127.959	251.416	37.350	0.194	-2.096	0.140
PbO	Gas	70.300	240.042	33.413	6.852	-2.395	-2.940
ZnS	Gas	204.322	236.404	13.880	51.099	5.183	2.761
Zn	Gas	130.403	160.992	20.898	-0.133	-0.067	0.034
AsO	Gas	43.806	230.402	24.382	40.531	-1.491	-27.667
AsS	Gas	181.400	242.065	32.816	22.727	-2.954	-15.779
As ₂	Gas	190.707	240.882	37.200	0.150	-2.000	0.000
SbO	Gas	-103.500	238.346	26.257	22.158	-0.268	-8.432
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
BiO	Gas	125.687	246.407	36.507	0.526	-3.663	0.001
BiS	Gas	176.552	257.878	37.696	-0.561	-2.050	0.625
Bi	Gas	208.742	187.011	21.189	-0.732	-0.203	0.320

$x_{\text{Fe}_3\text{O}_4}$ 、 x_{SiO_2} 、 $x_{\text{Cu}_2\text{S}}$ 为炉渣中 FeO 、 Fe_3O_4 、 SiO_2 、 Cu_2S 组分的摩尔分数， p_{O_2} 为烟气中氧分压。

表 2 组分的活度因子

Table 2 Activity factor of components

Component	Phase	Activity factor
FeO	Slag	$1.42x_{\text{FeO}}-0.044$
SiO ₂	Slag	2.1
Fe ₃ O ₄	Slag	$0.69+568x_{\text{Fe}_3\text{O}_4}+5.45x_{\text{SiO}_2}$
Cu ₂ O	Slag	$57.14x_{\text{Cu}_2\text{O}}$
Cu ₂ S	Slag	$\exp(2.46+6.22x_{\text{Cu}_2\text{S}})$
FeS	Slag	70
PbO	Slag	$\exp(-3926/T)$
ZnO	Slag	$\exp(920/T)$
As ₂ O ₃	Slag	$3.838\exp(1523/T)\cdot p_{\text{O}_2}^{0.158}$
Sb ₂ O ₃	Slag	$\exp(1055.66/T)$
Bi ₂ O ₃	Slag	$\exp(-1055.66/T)$
NiO	Slag	$\exp(3050/T-1.30)$
CaO	Slag	1
MgO	Slag	1
Cu	Blister copper	1
Cu ₂ S	Blister copper	26
Cu ₂ O	Blister copper	20
Fe	Blister copper	$\exp(4430/T-1.41)$
FeS	Blister copper	1
FeO	Blister copper	1
Pb	Blister copper	$\exp(2670/T-1.064)$
Zn	Blister copper	$\exp(-1230/T)$
As	Blister copper	$\exp(-4830/T)$
Sb	Blister copper	$\exp(-4560/T+1.24)$
Bi	Blister copper	$\exp(-1900/T-0.885)$
Ni	Blister copper	$\exp(-1430/T-0.546)$

表 4 粗铜相计算结果

Table 4 Calculation results of blister copper

Mass/t	Mass fraction/%											
	Cu	Cu ₂ S	Cu ₂ O	Pb	Zn	As	Sb	Bi	Fe	FeS	Ni	FeO
48.63	94.19	0.80	3.86	0.59	0.01	0.09	0.01	0.03	0.00	0.00	0.05	0.37

表 5 炉渣相计算结果

Table 5 Calculation results of slag

Mass/t	Mass fraction/%														
	SiO ₂	FeO	Fe ₃ O ₄	Cu ₂ O	ZnO	PbO	As ₂ O ₃	Sb ₂ O ₃	Bi ₂ O ₃	Cu ₂ S	FeS	CaO	MgO	NiO	
12.27	1.79	40.99	8.26	13.51	2.50	1.86	0.18	0.02	0.01	0.70	0.00	29.25	0.80	0.13	

$$\Delta G_T^\ominus = \Delta H_{298}^\ominus - T \cdot \Delta S_{298}^\ominus + \int_{298}^T C_p dT - T \int_{298}^T \frac{C_p}{T} dT \quad (6)$$

2 模型验证

采用所构建闪速吹炼多相平衡数学模型，以国内某“双闪”铜冶炼企业 2015 年 6~8 月份的平均操作参数作为条件，计算该厂铜闪速吹炼过程平衡物相组成。

工艺条件：铜铈加入量 72 t/h，石灰 2.35 t/h，石灰含 CaO 91%、SiO₂ 6%，富氧浓度 80%，富氧量 14415 Nm³/h，吹炼温度 1523 K，铜铈平均组分含量见表 3。

粗铜、炉渣和烟气相计算结果，见表 4~6。将生产中该时期的粗铜和炉渣样各元素分析测试平均值与计算值对比，结果见表 7。

由表 7 结果可知，计算值接近生产实测值，其中粗铜相中 Cu、S、Fe、Pb、Zn、Sb、Bi 和 Ni 元素计算误差分别 0.505%、0.004%、0.062%、0.359%、0.004%、0.068%、0.003%和 0.013%；除炉渣中 Ni 元素生产中未检测外，其他各元素误差分别为 2.130%、0.144%、2.390%、1.858%、0.059%、0.398%、0.013%和 0.019%。可见，粗铜相中各组分模拟计算值和实测值误差较小，而渣含铜及渣中各杂质元素计算偏差较

表 3 入炉铜铈平均组分含量

Table 3 Average component content of initial matte (mass fraction, %)

Cu	S	Fe	CaO	MgO	Pb
69.66	20.70	6.83	0.05	0.01	1.21
Zn	Sb	As	Bi	H ₂ O	
0.54	0.02	0.12	0.04	0.08	

表 6 烟气相计算结果

Table 6 Calculation results of gas

Mass/t	Mass fraction/%							
	SO ₂	N ₂	Zn	PbO	PbS	AsO	Bi	H ₂ O
88.28	10.750	0.505	0.256	0.007	0.021	0.011	0.172	88.280

表 7 计算结果与生产数据

Table 7 Calculation results and industrial data

Value	Phase	Mass fraction/%								
		Cu	S	Fe	Pb	Zn	As	Sb	Bi	Ni
Calculated	Blister copper	98.251	0.160	0.291	0.587	0.007	0.091	0.012	0.033	0.053
Measured	Blister copper	98.756	0.164	0.353	0.228	0.003	0.159	0.015	0.046	0.046
Calculated	Slag	19.299	0.239	39.258	4.124	1.744	0.295	0.040	0.046	0.083
Measured	Slag	21.428	0.383	36.868	2.266	1.685	0.693	0.027	0.027	—

大,是由于在计算过程中未考虑机械夹杂及反应塔和沉淀池温度不均匀的影响,但杂质在各相分布趋势与实测结果基本吻合。以上分析表明,采用多相平衡数学模型,能反映铜闪速吹炼的实际情况,用于该过程热力学分析是可行的。

3 铜闪速吹炼过程热力学分析

铜铈粉加入量 72 t/h,通过改变粗铜含硫(C_{SCu})、渣中钙铁比(R_{CaFe})、富氧浓度(C_{Oxy})、吹炼温度(T)等条件,重点考察铜闪速吹炼反应体系各相产物中主要元素和组分的变化规律。

3.1 粗铜含硫的影响

在渣中钙铁比 0.30,富氧浓度 80%,温度 1523 K 条件下,模拟计算了粗铜含硫 C_{SCu} 在 0.05%~0.95% 范围内变化时,投入产出物料量和平衡相组成的变化情况,结果见表 8 和图 2~3。

表 8 数据表明,随 C_{SCu} 升高,粗铜量增加,炉渣、烟气的量以及所需熔剂和富氧量随之减小。可见,提高粗铜含硫对增加粗铜产量、减少辅助原料需求量和炉渣等排放量有益。

图 2 结果表明,随 C_{SCu} 升高,粗铜 Cu 含量呈线性小幅减小趋势,O 含量在 C_{SCu} 增至 0.20% 之前快速减小,而后缓慢减小,Fe 含量则缓慢增加;粗铜中 Cu_2O 含量随 C_{SCu} 升高呈快速减小趋势,而 Cu_2S 含量则呈线性增加趋势,Cu 组分含量呈先快速增加后降低趋势;粗铜中 Fe 和 FeS 组分含量较小,而 FeO 含量仅 0.42% 左右。可见,提高 C_{SCu} 时,粗铜中 Cu_2O 含

量的变化对粗铜品位起主导作用,而粗铜含 Fe 受渣中 FeO 含量变化的影响更显著。

因此,提高 C_{SCu} 时,随着吹炼过程中 Cu_2S 和 Cu_2O 组分交互反应程度的下降和 FeO 含量的增加,在带来

表 8 C_{SCu} 对物料量的影响

Table 8 Effect of C_{SCu} on material quantity

$C_{\text{SCu}}/\%$	Material quantity/(t·h ⁻¹)				
	Copper	Slag	Gas	Oxy	Flux
0.05	48.06	12.94	33.68	20.45	2.22
0.10	48.46	12.38	33.59	20.20	2.21
0.15	48.68	12.08	33.52	20.06	2.20
0.20	48.83	11.89	33.44	19.95	2.20
0.25	48.95	11.75	33.37	19.85	2.20
0.30	49.04	11.65	33.29	19.78	2.20
0.35	49.11	11.58	33.22	19.70	2.20
0.40	49.18	11.52	33.15	19.64	2.19
0.45	49.23	11.47	33.08	19.57	2.19
0.50	49.28	11.43	33.01	19.51	2.19
0.55	49.32	11.40	32.94	19.46	2.19
0.60	49.36	11.38	32.87	19.40	2.19
0.65	49.40	11.36	32.80	19.35	2.19
0.70	49.43	11.34	32.73	19.30	2.19
0.75	49.46	11.33	32.66	19.25	2.19
0.80	49.49	11.32	32.59	19.20	2.19
0.85	49.51	11.32	32.52	19.15	2.19
0.90	49.54	11.31	32.45	19.10	2.19
0.95	49.56	11.31	32.38	19.05	2.19

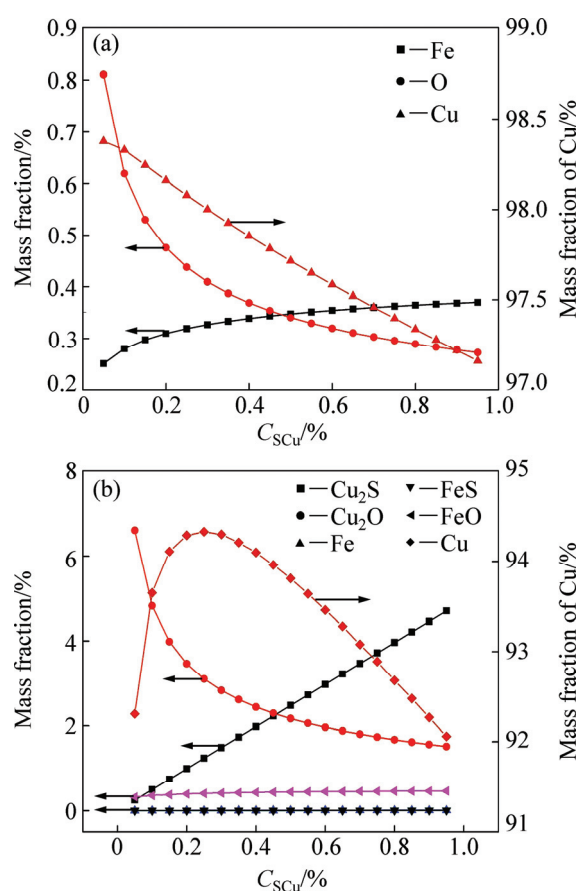
图2 C_{ScCu} 对粗铜相的影响

Fig. 2 Effect of C_{ScCu} on blister copper phase: (a) Main element; (b) Main component

粗铜产能提高的同时, 必然导致粗铜质量下降。

图3结果表明, 提高 C_{ScCu} 时, 渣含 Cu 降低, 渣含 Fe 增加, Ca、Mg、Si 含量缓慢升高; 渣中 Cu_2O 组分含量减小, Cu_2S 含量呈线性增加趋势, FeO 含量增加, Fe_3O_4 含量则呈线性减小趋势, FeS 含量微小。可见, 渣中铜的化学损失主要以 Cu_2O 为主, 且随 C_{ScCu} 增加, 渣中 Cu_2O 含量的变化对渣含铜起决定性作用, 而渣中铁主要以 FeO 为主, 并受该组分含量变化的影响更显著。

因此, 高 C_{ScCu} 控制可减少渣含铜, 降低渣含 Fe_3O_4 , 改善炉渣流动性。综合考虑粗铜和炉渣组分含量的变化情况, 要获得高质量粗铜并尽可能减小渣含铜, 吹炼时 C_{ScCu} 宜控制在 0.20% 左右。

3.2 渣中钙铁比的影响

在粗铜含硫 0.25%, 富氧浓度 80%, 温度 1523 K 条件下, 渣中钙铁比 R_{CaFe} 在 0.15~0.85 范围内变化时, 计算结果见表 9 和图 4~5。

表 9 数据表明, 提高 R_{CaFe} , 粗铜量减小, 炉渣和

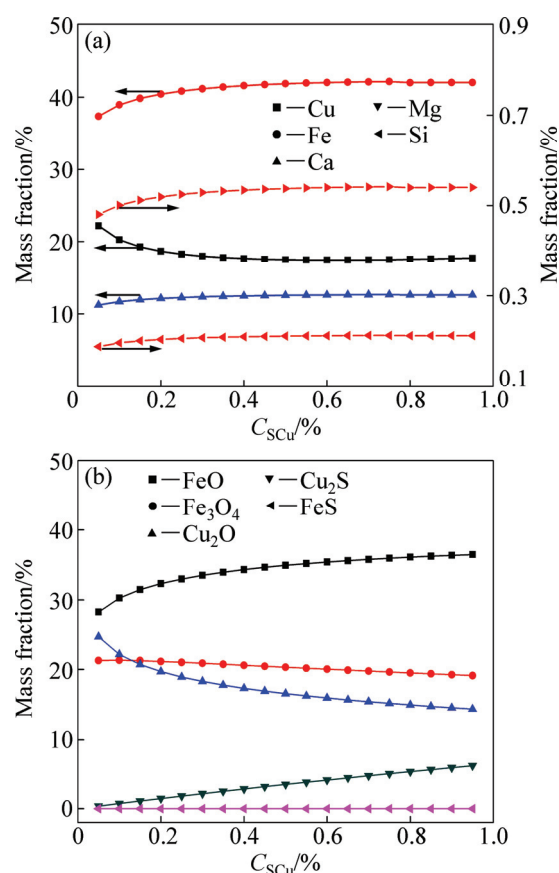
图3 C_{ScCu} 对炉渣相的影响

Fig. 3 Effect of C_{ScCu} on slag phase: (a) Main element; (b) Main component

表9 R_{CaFe} 对物料量的影响Table 9 Effect of R_{CaFe} on material quantity

$R_{CaFe}/\%$	Material quantity/(t·h ⁻¹)				
	Copper	Slag	Gas	Oxy	Flux
0.15	49.54	9.95	33.41	19.83	1.07
0.20	49.32	10.57	33.40	19.84	1.44
0.25	49.11	11.19	33.38	19.85	1.82
0.30	48.91	11.80	33.37	19.86	2.20
0.35	48.71	12.41	33.35	19.88	2.59
0.40	48.52	13.01	33.34	19.89	2.97
0.45	48.33	13.61	33.33	19.90	3.36
0.50	48.14	14.21	33.32	19.91	3.75
0.55	47.96	14.81	33.31	19.93	4.14
0.60	47.78	15.40	33.30	19.94	4.53
0.65	47.61	15.99	33.29	19.95	4.92
0.70	47.43	16.59	33.28	19.97	5.32
0.75	47.26	17.18	33.27	19.98	5.72
0.80	47.08	17.77	33.26	19.99	6.11
0.85	46.91	18.36	33.26	20.01	6.51

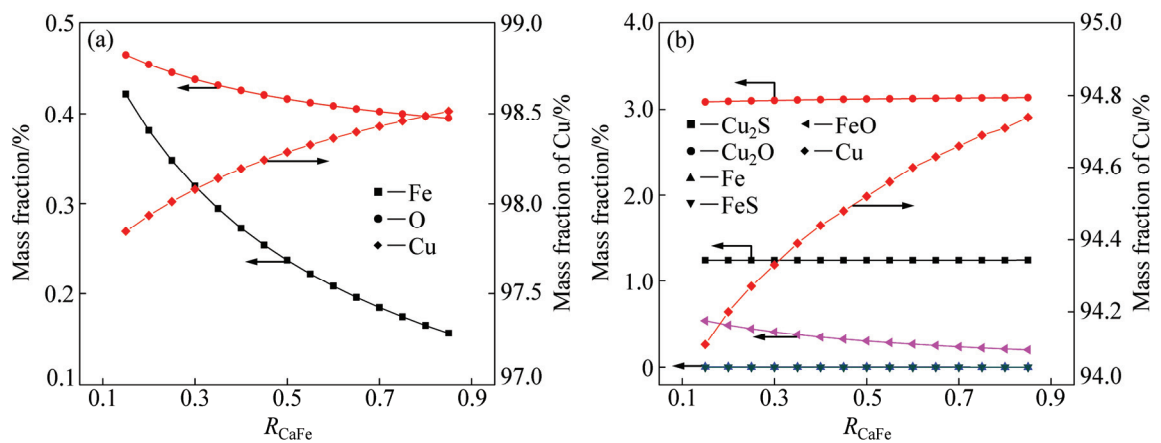


图 4 R_{CaFe} 对粗铜相的影响

Fig. 4 Effect of R_{CaFe} on blister copper phase: (a) Main element; (b) Main component

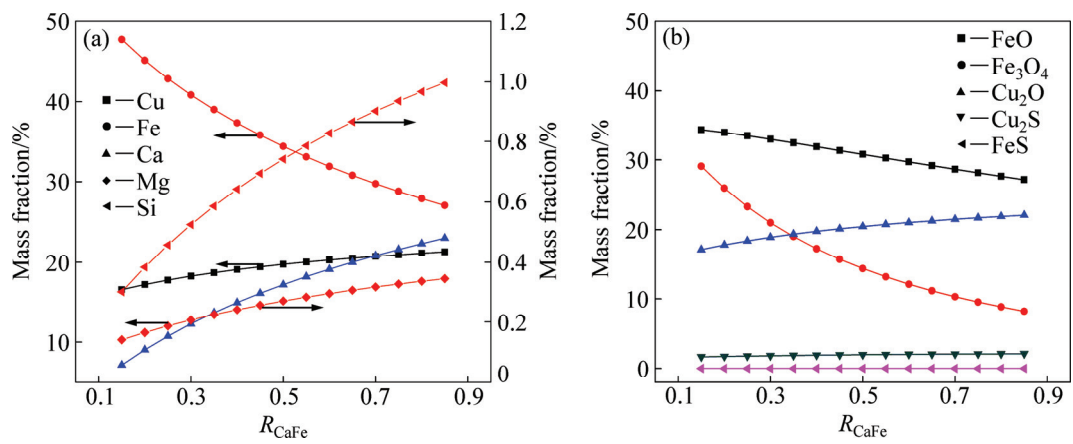


图 5 R_{CaFe} 对炉渣相的影响

Fig. 5 Effect of R_{CaFe} on slag phase: (a) Main element; (b) Main component

熔剂量大幅增加, 而烟气和富氧量变化不明显。图 4 结果表明, 升高 R_{CaFe} , 粗铜 Cu 含量小幅升高, 而 O 和 Fe 含量降低, Fe 含量降幅更大; 除 FeO 组分含量降低外, 其他组分含量变化不明显。

图 5 结果表明, 提高 R_{CaFe} 时, 渣含 Cu 缓慢升高, 渣含 Fe 则快速降低, 而渣含 Ca 快速增加, 渣中 Mg、Si 含量呈小幅增加趋势; 渣中 Cu₂O 组分含量缓慢增大, FeO 和 Fe₃O₄ 含量快速降低, 而 Cu₂S 和 FeS 含量少且变化不明显。

可见, 提高 R_{CaFe} 时, 熔剂需求量增加, 渣含 Fe 降低, 渣含铜相对含量升高, 渣流动性更好。因此, 在保证粗铜产量和质量前提下, R_{CaFe} 宜控制在 0.3 左右。

3.3 富氧浓度的影响

在粗铜含硫 0.25%, 渣中钙铁比 0.35, 温度 1523

K 条件下, 富氧浓度 C_{Oxy} 在 65%~95% 范围内变化时, 计算结果见表 10 和图 6~7。

表 10 数据表明, 随着 C_{Oxy} 增加, 粗铜量、炉渣和熔剂需求量变化不大, 而烟气和富氧量减小。图 6

表 10 C_{Oxy} 对物料量的影响

$C_{Oxy}/\%$	Material quantity/(t·h ⁻¹)				
	Copper	Slag	Gas	Oxy	Flux
65	48.88	12.13	37.50	24.49	2.58
70	48.83	12.21	35.93	22.76	2.58
75	48.79	12.29	34.56	21.25	2.58
80	48.75	12.36	33.35	19.94	2.58
85	48.71	12.43	32.29	18.78	2.58
90	48.67	12.49	31.35	17.75	2.58
95	48.64	12.55	30.50	16.82	2.58

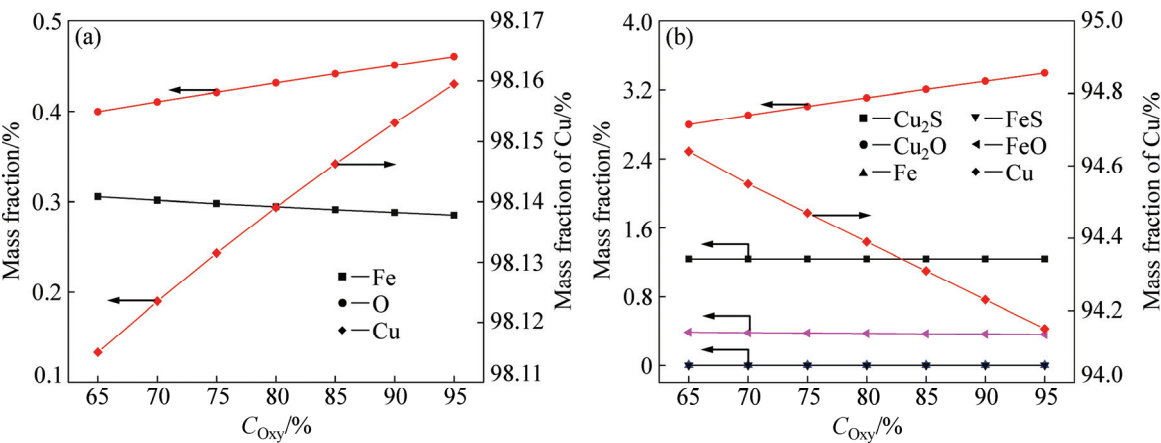


图 6 C_{Oxy} 对粗铜相的影响

Fig. 6 Effect of C_{Oxy} on blister copper phase: (a) Main element; (b) Main component

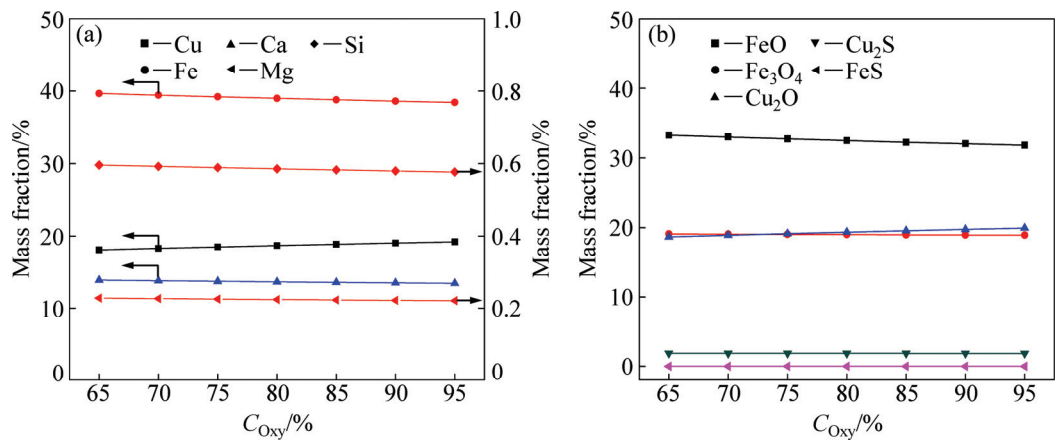


图 7 C_{Oxy} 对炉渣相的影响

Fig. 7 Effect of C_{Oxy} on slag: (a) Main element; (b) Main component

结果表明，提高 C_{Oxy} 时，粗铜品位无明显变化，Fe 含量小幅降低，而粗铜含 O 升高；除 Cu_2O 组分含量小幅增大外，粗铜相中其他组分含量变化不大。

图 7 结果表明，提高 C_{Oxy} ，渣含 Cu 缓慢增大，而渣含 Fe 则缓慢降低，渣中 Ca、Mg 和 Si 含量变化不明显；渣中 FeO 组分含量小幅减小，而 Cu_2O 含量则小幅增大，其他组分含量变化不明显。

因此，提高 C_{Oxy} 除对粗铜含氧、富氧和烟气量产生一定影响外，对其组分影响不大，富氧浓度的高低应该根据炉况和反应强度要求来确定。

3.4 吹炼温度的影响

在粗铜含硫 0.25%，富氧浓度 80%，渣中钙铁比 0.35 条件下，吹炼温度 T 在 1493~1573 K 范围内变化时，计算结果见表 11 和图 8~9。

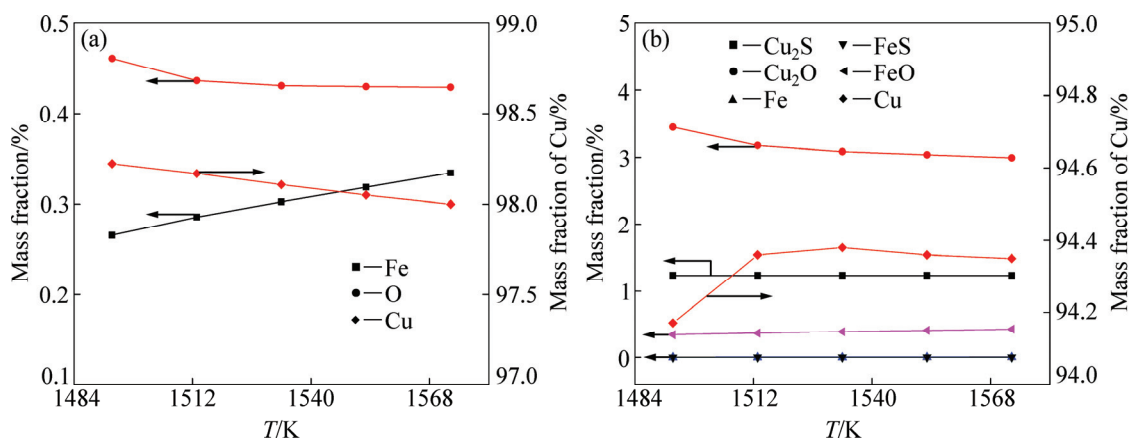
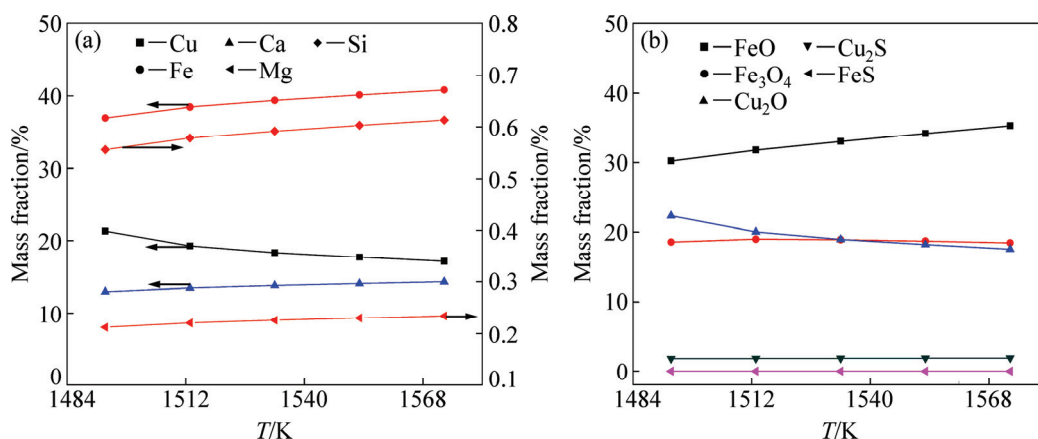
表 11 数据表明，提高吹炼温度 T ，粗铜量小幅增

加，渣量减小，其他量变化不大。图 8 结果表明，提高 T 时，粗铜品位小幅减小，粗铜含 Fe 先快速后平缓降低，而粗铜含 O 则直线升高；除 Cu_2O 组分减小外，粗铜相中其他组分含量变化不明显。

图 9 结果表明，提高 T 时，渣含 Cu 缓慢降低，渣含 Fe 缓慢增加，而 Ca、Mg 和 Si 含量变化不大；

表 11 T 对物料量的影响

T/K	Material quantity/(t·h ⁻¹)				
	Copper	Slag	Gas	Oxy	Flux
1493	48.22	13.08	33.29	19.99	2.59
1513	48.62	12.54	33.33	19.90	2.58
1533	48.83	12.23	33.38	19.85	2.58
1553	48.99	11.98	33.43	19.80	2.58
1573	49.12	11.75	33.47	19.77	2.57

图 8 T 对粗铜相的影响Fig. 8 Effect of T on blister copper phase: (a) Main element; (b) Main component图 9 T 对炉渣相的影响Fig. 9 Effect of T on slag phase: (a) Main element; (b) Main component

提高吹炼温度, 渣中 FeO 组分含量增加, Cu_2O 和 Fe_3O_4 含量减少, 其他各组分含量变化不明显。可见, 提高 T 时, 除了对粗铜含氧、粗铜和炉渣量产生一定影响外, 还可降低渣含铜, 但是粗铜品位却会降低。因此, 为保证粗铜品位和控制渣含铜, 适宜的吹炼温度应控制在 1526 K 左右。

4 结论

1) 基于最小吉布斯自由能原理建立了铜闪速吹炼过程的多相平衡热力学模型, 依此模型计算了某典型铜闪速吹炼生产工况, 结果与生产实践基本吻合, 表明该模型可用于铜闪速吹炼过程的热力学分析。

2) 多相平衡分析表明, 高 C_{SCu} 控制会导致粗铜产能提高, 粗铜品位降低, 渣量减少, 渣含 Fe_3O_4 降

低。在保证粗铜质量前提下, 适当提高 C_{SCu} 可减少渣含铜, 改善炉渣流动性。

3) 高 R_{CaFe} 会引起粗铜量减小, 炉渣和熔剂量大幅增加, 渣含 FeO 和 Fe_3O_4 降低, 渣含 Cu 相对含量升高, 渣流动性变好。渣中钙铁比控制是保证渣相良好物理化学性质的关键。

4) C_{Oxy} 除对烟气量和富氧需求量有一定影响外, 对粗铜和炉渣相影响不大; 吹炼 T 增加, 除对粗铜含氧、粗铜和炉渣量产生一定影响外, 还可降低渣含铜。为保证粗铜品位和控制渣含铜, 应控制适宜的吹炼温度。

REFERENCES

- [1] FISCOR S. Outokumpu technology: makes process improvements possible[J]. Engineering and Mining Journal,

- 2004, 205(9): 43–45.
- [2] KOJO I V, JOKILAAKSO A, HANNIALA P. Flash smelting and converting furnaces: A 50 year retrospect[J]. JOM, 2000, 52(2): 57–61.
- [3] REUTER M A, KOJO I V. Copper: A key enabler of resource efficiency[J]. World Metall-Erzmetall, 2014, 67(1): 5–12.
- [4] 宋修明, 陈卓. 闪速炼铜过程研究[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2012.
- SONG Xiu-ming, CHEN Zhuo. Research of copper flash smelting process[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2012.
- [5] HANNIALA P, KOJO I V, KYTO M. Kennecott-Outokumpu flash converting process-copper by clean technology [C]//ASTELJOKI J A, STEPJENS R L. Sulfide Smelting '98: Current and Future Practices. San Antonio: TMS-AIME, 1998: 239–247.
- [6] DAVENPORT W G, KING M, SCHLESINGER M, BISWAS A K. Extractive metallurgy of copper[M]. 4th ed. New York: Pergamon Press, 2002: 162–165.
- [7] NEWMAN C J, COLLINS D N, WEDDICK A J. Recent operation and environmental control in the Kennecott smelter[C]//GEORGE D B, CHEN W J, MACKEY P J, WEDDICK A J. Proceedings of the COPPER 99–COBRE 99 International Conference, vol. V–Smelting Operations and Advances. Phoenix: Metallurgical Society of CIM, 1999: 29–45.
- [8] 吴继烈. 冰铜闪速吹炼工艺评述[J]. 有色金属(冶炼部分), 2014(6): 34–39.
- WU Ji-lie. Review of flash converting of copper matte[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2014(6): 34–39.
- [9] 李明周, 黄金堤, 童长仁, 张文海, 周子民, 李贺松, 张鹏. 铜电解槽内电解液流场的数值模拟[J]. 中国有色金属学报, 2015, 25(8): 2259–2267.
- LI Ming-zhou, HUANG Jin-di, TONG Chang-ren, ZHANG Wen-hai, ZHOU Jie-min, LI He-song, ZHANG Peng. Numerical simulation of electrolyte flow in copper electrolytic cell[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2015, 25(8): 2259–2267.
- [10] LIU J H, GUI W H, XIE Y F, YANG C H. Dynamic modeling of copper flash smelting process at a smelter in China[J]. Applied Mathematical Modeling, 2014, 38(7): 2206–2213.
- [11] TAN P. Modeling and control of copper loss in smelting slag[J]. JOM, 2011, 63(12): 51–57.
- [12] 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.
- [13] 汪金良, 张传福, 张文海. Fe_3O_4 在铜闪速炉反应塔中的形成热力学[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2013, 44(12): 4788–4792.
- WANG Jin-liang, ZHANG Chuan-fu, ZHANG Wen-hai. Formation thermodynamic of Fe_3O_4 in reaction shaft of flash smelting furnace[J]. Journal of Central South University of Technology (Science and Technology), 2013, 44(12): 4788–4792.
- [14] 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.
- [15] 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): 429–434.
- 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 (Science and Technology), 2012, 43(2): 429–434.
- [16] 刘卫东. 闪速吹炼的生产实践[J]. 有色金属(冶炼部分), 2011(2): 12–15.
- LIU Wei-dong. The operating practice of flash converting in copper smelter[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2011(2): 12–15.
- [17] 黄金堤. 铜闪速吹炼过程仿真研究[D]. 赣州: 江西理工大学, 2011.
- HUANG Jin-di. Simulation research of copper flash converting process[D]. Ganzhou: Jiangxi University of Science and Technology, 2011.
- [18] 孙来胜, 柴满林, 孟凡伟. 铜陵有色“双闪”铜冶炼工艺生产实践[J]. 有色金属(冶炼部分), 2015(9): 10–14.
- SUN Lai-Sheng, CHAI Man-lin, MENG Fan-wei. Plant practice of "double-flash" copper smelting in tongling nonferrous metals[J]. Nonferrous Metals(Extractive Metallurgy), 2015(9): 10–14.
- [19] LEAL A M M, BLUNT M J, LAFORCE T C. A robust and efficient numerical method for multiphase equilibrium calculations: Application to CO_2 -brine-rock systems at high temperatures, pressures and salinities[J]. Advances in Water Resources, 2013(62): 409–430.
- [20] NERON 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.
- [21] 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.
- [22] FAN Y, ZHANG C, WU J, JING Z, PING Y. Composition and morphology of complicated copper oxalate powder[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2010, 20(1): 165–170.

- [23] 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.
- [24] FREITAS A C, 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.
- [25] 朱祖泽, 贺家齐. 现代铜冶金学[M]. 北京: 科学出版社, 2003.
- ZHU Zu-ze, HE Jia-qi. *Modern metallurgy of copper*[M]. Beijing: Science Press, 2003.
- [26] 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.
- [27] 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.

Multiphase equilibrium thermodynamics analysis of copper flash converting process

LI Ming-zhou^{1,3}, ZHOU Jie-min^{1,2}, ZHANG Wen-hai¹, LI He-song², TONG Chang-ren³

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

2. School of Energy Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China;

3. School of Metallurgy and Chemical Engineering, Jangxi University of Science and Technology, Ganzhou 341000, China)

Abstract: Based on the principle of Gibbs free energy minimization, the multi-phase equilibrium mathematical model of the copper flash converting process was built. Then, the effects of the content of sulfide in blister copper(C_{SCu}), the ratio of Ca and Fe in slag(R_{CaFe}), the oxygen-rich concentration(C_{Oxy}) and the converting temperature(T) on the contents of main elements and compositions of products were studied. The results show that, for the matte with a certain amount and a certain composition, the productivity of blister copper can increase with the rise of C_{SCu} , however, the grade of blister copper and the content of Fe_3O_4 in slag are lead to reduce, and the mobility of slag shows better. With the rise of R_{CaFe} , the amount of blister copper reduces and the amount of slag and flux increase, meanwhile, the contents of FeO and Fe_3O_4 in slag decrease, and the copper in slag become larger. Increasing C_{Oxy} can definite influence on the content of oxygen in blister copper and the amount of slag and flux, but less on the other compositions. With the rise of T , the content of oxygen in blister copper, the amount of blister copper and slag can be certainly affected, meanwhile, the content of copper in slag increases.

Key words: copper flash converting; Gibbs free energy minimization; multi-phase equilibrium; thermodynamics

Foundation item: Project (2013BAB03B05) supported by the National Science-technology Support Plan Projects of China

Received date: 2016-05-26; **Accepted date:** 2016-10-17

Corresponding author: LI he-song; Tel: +86-18684696162; E-mail: lihesong611@csu.edu.cn

(编辑 王 超)