

云南铜业股份有限公司艾萨炉 熔炼过程热力学计算模拟

程利平, 朱祖泽, 柏海寰

(昆明理工大学 材料与冶金工程学院, 云南 昆明 650093)

摘要: 运用多相多组分同时平衡的原理和计算方法并借助于计算机对铜硫熔炼过程行计算模拟, 并把计算结果与设计值进行比较, 二者吻合较好. 本模拟结果可以用来在连续稳定生产条件下分析炉内各种化学物质的行为和组成, 这对于即将建成投产的云南铜业股份有限公司是大有益处的.

关键词: 艾萨炉; 铜; 熔炼; 多相多组分平衡体系; 计算模拟

中图分类号: TF02

文献标识码: A

文章编号: 1007-855X(2001)02-016-04

0 引言

目前, 云南铜业采用矿热电炉熔炼工艺, 存在能耗高, 总硫利用率低, 污染环境严重等问题, 采用先进的熔炼工艺和设备取代现有设施势在必行, 而采取强化的富氧熔炼技术, 如富氧顶吹艾萨炉熔炼法就能解决这些问题. 鉴于艾萨炉熔炼过程的特点: 熔炼过程强化, 反应速度极快, 反应温度较高, 化学反应可以基本上达到平衡, 作者运用多相多组分同时平衡的原理和计算方法, 并借助于计算机进行计算模拟, 此模拟结果对于在连续稳定生产条件下分析炉内各种化学物质的行为和组成是很有用的.

1 对云南铜业艾萨炉熔炼过程的假设

由于本文在模拟计算过程中所利用的热力学模型是热力学理论上的一种理想模型, 而实际生产过程中的艾萨炉炼铜体系是一个非常复杂的多相多组分化学反应体系, 为便于模型的求解又能基本上较准确地反映实际熔炼过程的特点, 特作如下假设:

1) 在连续稳定生产条件下, 由于熔炼过程强化, 反应速度极快, 因而可假设炉内体系处于热力学平衡状态;

2) 假设体系中的气相组分为理想气体;

3) 反应体系达到平衡状态时, 忽略炉内温度分布的不均匀性, 假设体系各相温度相同, 最终平衡温度(1 453 K), 系统平衡压力(1个大气压, 即 $1.013\ 25 \times 10^5$ Pa).

4) 设鼓入的富氧空气、燃料、炉料之间的反应达到热力学平衡时, 体系中所有物质的物理化学性质都可用: Cu, Fe, S, O, Si(以SiO₂的形式处理), C, H, N(以N₂的形式处理)8种元素来描述(其它次要元素不考虑); 入炉料带入的MgO, CaO, Al₂O₃及“其它”物质, 因为绝大部分进入渣中, 在平衡计算中可视为“惰性”物质, 忽略它们对渣的热力学性质的影响. 体系达到平衡状态时, 冰铜、炉渣、炉气三相可近似看成分别由下列18个组分组成:

冰铜: Cu₂S, FeS, FeO, Fe₃O₄;

炉渣: FeO, SiO₂, Cu₂S, Cu₂O, FeS, Fe₃O₄;

炉气: SO₂, CO₂, N₂, H₂, O₂, H₂O, CO, S₂;

5) 入炉料中混合精矿、转炉粗尘、电解砷镍渣、阳极处理尾矿、精炼烟尘, 煤灰的成分设为

收稿日期: 2000-09-29;

第一作者简介: 程利平(1974. 8~), 女, 工学硕士; 主要研究方向: 铜冶金.

定值。铜精矿的物相组成, 系根据云南铜业的典型物相组成获得。

2 计算模拟过程

对于多相多组分平衡体系, 在给定体系温度、压力、和各元素的物质的量, 确定体系中各组分后, 描述体系热力学性质的热力学模型即已确定, 根据平衡原理和质量守恒原理, 每一组分在平衡体系中的摩尔量可以通过求解这些化学反应的复杂联合方程式计算得出。

本文求解过程可分为以下三个步骤:

- 1) 确定体系中物种数, 独立组元数和独立反应数;
- 2) 建立一非线性方程组;
- 3) 用Newton-Raphson法结合文献[1]介绍的一种新方法求解, 增强了程序的收敛速度。

2.1 独立组元数的确定

根据文献[2]介绍的原则和方法, 由上面的假设可知, 造钽熔炼体系的独立组元数为8即体系中所含的元素数, 考虑到求解非线性方程组的需要, 选择以下8个组元为独立组元:

冰铜: Cu_2S , FeS ;

炉渣: FeO , SiO_2 ;

炉气: SO_2 , CO , H_2 , N_2 ;

值得说明的是: 独立组元也叫独立组分, 18种组分中除8种独立组分外, 其余的10种组分称为从属组分。

2.2 独立化学反应数的确定

独立化学反应数为物种数减去独立组元数, 即 $18-8=10$ (个), 所以平衡体系共有10个独立化反应, 列于表1。

2.3 非线性方程组的建立

非线性方程组由以下三个复杂联合方程式组建^[1]:

- 1) 平衡状态中独立组分和从属组分的摩尔量的相互关系

$$Y_j = \left(\frac{Z_m(j)}{\gamma_j} \right) k_j \prod_i \left(\frac{\gamma_i X_i}{Z_m(i)} \right)^{\nu_{ji}} \quad (1)$$

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, Y_j 和 γ_j 分别为第 j 个从属组分的摩尔量和活度系数, $Z_m(i)$ 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。

- 2) 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:

$$Q_k = \sum_i A_{i,k} X_i + \sum_j B_{j,k} Y_j \quad (2)$$

式中 Q_k 是系统中第 k 个元素的摩尔总量, $A_{i,k}$ 是独立组分的元素矩阵, $B_{j,k}$ 是从属组分的元素矩阵。

- 3) Z_m 可用独立组分 X_i 和从属组分 Y_j 表示

$$Z_m = \sum_{i(m)} X_i + \sum_{j(m)} Y_j$$

式中 Z_m 表示第 m 个相的摩尔总量。

2.4 非线性方程组的求解

表1 平衡体系中的独立化学反应^[3]

1	$\text{FeO} - \text{FeO}(m)$
2	$10/3\text{FeO}(s1) + 1/3\text{SO}_2 - 1/3\text{FeS} + \text{Fe}_3\text{O}_4(m)$
3	$\text{Cu}_2\text{S}(m) + \text{FeO}(s1) - \text{FeS}(m) + \text{Cu}_2\text{O}(s1)$
4	$\text{Cu}_2\text{S}(m) - \text{Cu}_2\text{S}(s1)$
5	$\text{FeS}(m) - \text{FeS}(s1)$
6	$10/3\text{FeO}(s1) + 1/3\text{SO}_2 - 1/3\text{FeS}(m) + \text{Fe}_3\text{O}_4(s1)$
7	$1/3\text{FeO}(s1) + 1/3\text{SO}_2 + \text{CO} - 1/3\text{FeS} + \text{CO}_2(g)$
8	$1/3\text{FeO}(s1) + 1/3\text{SO}_2 + \text{H}_2 - 1/3\text{FeS} + \text{H}_2\text{O}(g)$
9	$2/3\text{FeO}(s1) + 2/3\text{SO}_2 - 2/3\text{FeS}(m) + \text{O}_2(g)$
10	$4/3\text{FeS}(m) + 2/3\text{SO}_2 - 4/3\text{FeO}(s1) + \text{S}_2(g)$

表中 $m, s1, g$ 分别代表钽, 渣, 气相, “-” 系导出组分

平衡计算所需要的数据如下: 最终平衡温度(1453K); 系统平衡压力(1个大气压); 由加料量计算得出的每一元素的摩尔总量(即 Q_k); 各种组分的吉布斯自由能和活度系数(本文中这些热力学数据均取自文献[1]、[4]和[5]).

本文具体的求解计算是用C语言结合Visual Basic编程, 使用Newton-Raphson结合文献[1]所讲的一种新方法, 大大加快了程序的收敛速度. 计算结果与设计值的比较如表2~4所示.

表2 平衡状态下各物质的活度系数(γ)值

γ Cu ₂ S(m)	γ FeS(m)	γ FeO(m)	γ Fe ₃ O ₄ (m)	γ FeO(sl)	γ SiO ₂ (sl)	γ Cu ₂ S(sl)	γ Cu ₂ O(sl)	γ FeS	γ Fe ₃ O ₄
1.00	0.52	47.76	16.98	0.58	2.10	1404.78	2.55	70.00	6.02

表3 熔炼冰铜与炉渣平衡计算结果与设计值的比较 (质量分数/%)

成分	Cu		Fe		S		O		SiO ₂		Fe ₃ O ₄	
	设值	算值	设值	算值	设值	算值	设值	算值	设值	算值	设值	算值
冰铜	60.00	66.63	14.10	10.94	22.00	21.55	-	0.88	0.00	0.00	-	2.57
炉渣	0.60	0.11	34.18	44.5	0.80	0.10	-	13.68	30.33	41.61	-	4.44

表中“-”表示设计值没有给出

表4 熔炼烟气成分计算结果与设计值的比较 (体积分数/%)

成分	SO ₂		CO ₂		O ₂		H ₂ O		N ₂		H ₂	CO	S ₂
	设值	算值	设值	算值	设值	算值	设值	算值	设值	算值	算值	算值	算值
V	15.14	22.28	8.64	6.61	3.96	0.00	26.95	27.59	45.31	41.74	0.7	0.4	0.67

2.5 计算结果的分析与讨论

通过以上计算值与设计值的比较可以得知: 从总体来看, 模拟计算值与设计值基本吻合. 例如S、Fe的含量, 烟气中CO₂、H₂O、N₂的含量, 计算值与设计值偏差很少. 在冰铜相中, Cu的计算值偏高, 主要是因为此模型中没有考虑冰铜液滴在炉渣中的机械夹杂所致. 冰铜中Fe和渣中Fe的计算值偏差较大, 这可能是因为冰铜中FeS及渣中FeO, Fe₃O₄的活度系数值与实际体系有一定的偏差. 体系中只考虑了主要元素的存在也是产生偏差的一个原因. 在烟气中, 除了SO₂的含量有些偏高外, 其它各种气体设计值与计算值均吻合较好. 作者认为导致SO₂值偏高的原因主要是因为工厂实践中有漏风存在的原因. 此外, 计算得出的炉渣中Fe/SiO₂=1.06以及冰铜和炉渣相中Fe₃O₄的含量也符合艾萨炉正常生产的条件.

3 结论

本文的热力学计算模拟是在较理想的平衡状态下建立起来的, 与实际生产过程相比, 不可避免的会有些偏差, 但在大体方向上是很吻合的, 能在实践中起指导作用. 在连续生产稳定条件下, 对于预测各相的组成是很有用的. 这无疑能给即将投产的云南铜业带来很大的益处. 比如, 当钼品位为60%时, 渣含Cu可以达到0.6%, 此时炉渣中Fe/SiO₂=44.31/41.87, 渣中Fe₃O₄含量为4.44%, 这是制定生产技术指标的极限. 设定不同的目标品位后, 能得到相应的渣中铜损失及渣型要求.

参考文献:

- [1] Shimpo R, Goto, Ogwa, Watanabe, H.Y. 索恩, 等. 硫化矿冶炼的进展(上册)[M]. 包晓波等译. 北京: 冶金工业出版社, 1990. 283.
- [2] Kandiner H J, Brinkley Jr S R. Calculation of complex equilibrium relations[J]. Industrial and Engineering Chemistry, 1950, 42(5): 850~855.
- [3] 黎书华, 黄克维, 梅显芝. 贵溪闪速炉铜钼熔炼热力学模型[J]. 中南工业大学报, 1995, 26(5): 627.
- [4] 马克毅, 等. 连续炼铜多相体系的平衡研究[J]. 有色金属, 1992, 44(2): 41.
- [5] 许志宏, 等. 无机热化学数据库[M]. 北京: 科学出版社, 1987. 67~70.

Calculating Simulation of Yunnan Copper Company Isasmelt Process for Copper Smelting

CHENG Li-ping, ZHU Zu-ze, BAI Hai-huan

(The Faculty of Materials and Metallurgical Engineering,
Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

Abstract: Based on the computation of chemical equilibrium in multi-phase and multi-species system and by means of computer, the compositions of system under the condition in practice were calculated. The results obtained were compared with designed data and they agree well. By calculating, we can analysis each phase's composition in continuous steady equilibrium state, which can bring about good benefit for YCC.

Key words: ISASMELT; copper; equilibrium of multi-phases and multi-species system; calculating simulation

~~~~~  
(上接第 11 页)

### 参考文献:

- [1] (美)W. 方. 可视化对象建模技术[M]. 北京: 科技出版社, 1999. 11~20.
- [2] (美)Roger S. Pressman. 软件工程——实践者的研究方法[M]. 北京: 机械工业出版社, 1999. 45.
- [3] 王怀民. 分布对象技术[J], 计算机世界, 1999, (13): 23~26.
- [4] 冯玉琳, 等. 对象技术导论[M]. 北京: 科技出版社, 1998. 1~10.

## Flexible MIS and It's Supporting Technique

ZHENG Zhi-qin<sup>1</sup>, ZHONG Shu-yu<sup>2</sup>

(1. The Faculty of Land Resource Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China;  
2. The Faculty of Management and Economics, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

**Abstract:** Under the Drown and pushed by stinging market completing and technique improving, MIS must be modified in time to suit to the user's newly requirement about the system in the course of applying it. This paper introduces the principal characteristics and principal supporting techniques of flexible MIS such as CBD, C/S, component technique *etc.* These growing and perfecting techniques make MIS closely hand together with modern management ideas and become a powerful tool of promoting enterprise management.

**Key words:** flexible management; CBD; C/S; component technique