

再生铜制杆生产工艺技术及质量分析

黄伟萍, 杨 钊, 文利伟

中国金属资源利用有限公司, 四川 绵阳

收稿日期: 2021年10月22日; 录用日期: 2021年11月22日; 发布日期: 2021年11月29日

摘 要

本文介绍了火法再生铜制杆行业发展现状和再生铜精炼工艺原理, 就再生铜制杆进行了实践性质量分析和研究, 提出连铸连轧工序质量控制点、冷却水流量指标、工艺节点控制参数、异物控制理化指标, 分析影响再生铜杆产品质量的化学性能(成份)、电性能(体积电阻率)、加工性能(拉丝、退火)指标的成因, 形成再生铜杆质量优劣判断和解决问题方法的实操性成果。

关键词

再生铜制杆, 生产技术, 工艺流程, 质量分析

Production Technology and Quality Analysis of Recycled Copper Rod

Weiping Huang, Zhao Yang, Liwei Wen

China Metal Resources Utilization Co., Ltd., Mianyang Sichuan

Received: Oct. 22nd, 2021; accepted: Nov. 22nd, 2021; published: Nov. 29th, 2021

Abstract

This paper systematically introduces the development status of pyrometallurgical recycled copper rod industry and the principle of recycled copper refining process, makes a practical quality analysis and research on recycled copper rod, puts forward the quality control points of continuous casting and rolling process, cooling water flow index, process node control parameters, foreign matter control physical and chemical indexes, and deeply analyzes the causes of the chemical properties (composition) electrical properties (volume resistivity) and processability (wire drawing, annealing and loss) indexes affecting the product quality of recycled copper rod, forming the practical results of judging the quality of recycled copper rod and solving problems.

Keywords

Recycled Copper Rod, Production Technology, Technological Process, Quality Analysis

Copyright © 2021 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 再生铜制杆行业发展现状

再生铜制杆行业是一个较为传统的行业,近十年来发展迅速,产能规模由 2002 年 50 万吨发展到 2020 年 470 万吨,增长约 10 倍;由于政策导向产能相对集中在江西、湖北等地区[1]。

2020 年 11 月 1 日,国家恢复了再生铜原料进口,给国内再生铜杆深加工产业带发展契机。又相应出台和实施再生铜原料标准 GB/T 38471-2019,拓宽了原料进口渠道,解决了国内原料供应不足的问题。

由于政策导向和逐利资本注入,行业进入了快速发展期,但生产技术、管理水平相对滞后,大多数企业仍停留在以“师傅经验”为主导的简单操作生产模式,导致产品质量稳定性差,产品性能指标参差不齐,附加值低,行业处于低水平竞争阶段(价格战);亟待规范和完善技术工艺、管理体系,应用新工艺、新装备[2] [3]。

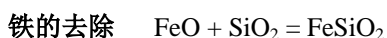
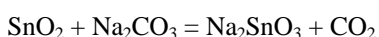
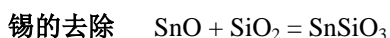
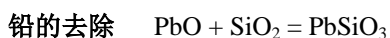
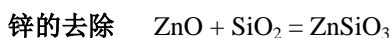
可预测:未来 3~5 年,再生铜制杆行业将迎来产业迭代升级的发展期[4]。

2. 再生铜精炼工艺原理

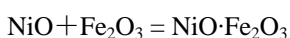
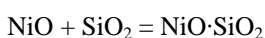
再生铜精炼原理就是利用铜的氧化——还原可逆性,其活泼性低于大多数金属杂质元素,精炼过程中金属杂质元素先被氧化,其氧化物密度低于铜液的密度,浮于铜液表面。采用氧化、造渣、扒渣、还原过程,去除大部分杂质元素[2]。

氧化:在熔融状态下通入压缩空气,使金属元素和氧发生反应,生成金属氧化物。

氧化的目的:主要是去除锌、铅、锡、铁、镍等杂质,通过蒸锌、酸性造渣、碱性造渣的方式除去杂质,提高铜的纯度。主要反应方程式如下:



镍的去除 ① 溶剂造渣法



② 俄罗斯熔析法除镍

还原的目的:将氧化阶段产生的氧化亚铜还原为单质铜。传统还原工艺为“插木还原”,此法是将青木插入铜液中,由于青木在铜液中的干馏($C + H_2O \rightarrow H_2 + CO + CH_4$)作用,产生氢、一氧化碳及碳氢

化合物起到还原作用；新工艺采用天然气还原，是利用天然气裂解产生还原性气体($\text{CH}_4 = 2\text{H}_2 + \text{CO}$)起到还原作用。

反应方程式为：

- ① $\text{Cu}_2\text{O} + \text{C} = \text{CO} + 2\text{Cu}$,
- ② $\text{Cu}_2\text{O} + \text{H}_2 = 2\text{Cu} + \text{H}_2\text{O}\uparrow$,
- ③ $\text{Cu}_2\text{O} + \text{CO} = 2\text{Cu} + \text{CO}_2\uparrow$,
- ④ $4\text{Cu}_2\text{O} + \text{CH}_4 = \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 8\text{Cu}$ 。

3. 铜杆连铸连轧工艺控制

连铸工艺流程如下：精炼后的铜液经流槽流入浇包，铜液通过浇包的浇嘴进入铸机的结晶轮冷却结晶形成铸坯，铸坯经过轧机连续轧制、清洗还原成光亮铜杆[5]。

主要控制点：铜液温度、冷却水流量、铸机速度、脱模剂厚度、结晶轮温度、钢带温度、铸坯温度、入轧温度、乳化液温度和流量、出轧温度、清洗剂温度和流量、产品温度。具体控制参数见表1、表2[2]。

Table 1. Cooling water flow of each zone

表 1. 各区冷却水流量

组件	钢带			结晶轮			侧轮内			侧轮外		
	一区	二区	三区	一区	二区	三区	一区	二区	三区	一区	二区	三区
水量 L/min	100	150	50	150	200	70	30	50	30	30	50	30

Table 2. Process node control parameters

表 2. 工艺节点控制参数

浇铸温度	铸坯 截面积	结晶轮 转速	出锭 速度	冷却 水压	冷却 水温	结晶轮 温度	钢带 温度	入轧 温度	出轧 温度	成品 温度
℃	mm ²	r/min	mm/s	MPa	℃	℃	℃	℃	℃	℃
1130	2330	1.33~2.65	130~230	0.7~0.8	≤40	90~110	100~120	820~850	580~620	45~55

异物控制：铜液杂质、结晶轮/钢带清洁度、铸坯毛刺、轧制颗粒物、乳化液、清洗液的理化指标。

4. 再生铜制杆的质量分析及优劣判断

1、再生铜杆产品质量现状

因原料不同、生产工艺、设备相对落后、关键技术人才缺乏导致产品质量参差不齐。

主要表现为电性能(体积电阻率)、化学性能(成份)、加工性能(拉丝、退火、损耗)波动大或不达标。优质企业生产的再生铜杆质量接近精铜杆水平(如江钨的再生铜杆)，多数企业的产品与行业标准或国家标准要求差距较大。

2、再生铜杆产品质量分析

1) 化学性能(成份)——波动大或不达标

主要表现在 Zn、Pb、Sn、Fe、Ni 含量超标或波动大，进而导致 Cu 含量波动。由于精炼技术落后，选用造渣剂不当，温度控制不合理，在氧化除杂阶段未能有效去除 Zn、Sn 元素；在还原阶段造成 Zn、

Sn 元素回熔现象。

部分企业技术不成熟，为了生产顺畅性，在生产过程中添加了 Pb，从而导致杂质元素超标。

行业中氧化 - 还原都使用包覆耐火材料的钢(铁)管为工具，自耗溶入 Fe，可能导致铁元素超标；在精炼过程中当 $Ni \geq 100 \text{ ppm}$ ，需加入 Fe_2O_3 除镍，因工艺处理不当，也可能导致铁元素超标。

2) 电性能(体积电阻率)波动大或不达标

影响电性能的主要因素：

化学成份波动大或不达标、产品组织结构；如晶粒、铜粉量、氧化膜厚度都会影响电性能；检测方法、测试环境对检测结果影响也较大；因为铜杆电阻值(0.3~0.4 毫欧)较小。影响质量的铸坯组织见图 1 [5]。



铸坯低倍组织 casting and rolling

铸坯低倍组织 casting and rolling

Figure 1. Billet diagram

图 1. 铸坯组织图

3) 加工性能(拉丝、退火、损耗)波动大或不达标

主要表现：拉丝过程的断线率和损耗率高，成品铜线的退火性不均匀。

导致拉丝易断线主要因素：铜杆夹杂、气孔、开裂、含氧或氢过高、杂质微合金化偏析；

导致损耗率高主要因素：铜杆表面毛刺飞皮多、有氧化、不光滑、有棱角(圆整度差)、氧化膜过厚；

导致退火性能差主要因素：铜液中氧含量与杂质元素不稳定、不均匀，杂质微合金化偏析，浇铸时产生偏析。

4) 机械性能波动大或不达标

主要表现：抗拉强度和伸长率低，扭转数不达标；扭转断头后残样可能表层、深层开裂，会影响到后续的拉丝断线率。

影响抗拉强度和伸长率、扭转数：氧含量、晶粒结构、冷却梯度、铸造及轧制温度、检测方法(行业中加 10 kg 配重；样件标距 250 mm、扭转速度 $30 \text{ rpm} \pm 10\%$)。

5) 外观质量差、尺寸不达标

外观质量差、尺寸不达标主要表现：毛刺飞皮多、表面粗糙、有棱角；

影响外观质量差、尺寸不达标因素：晶粒结构、冷却梯度、铸造及轧制温度、轧辊表面粗糙度、氧化膜厚度、铜粉量。

3、再生铜杆质量优劣判断

参照国标 GB/T 3952-2016《电工用铜线坯》、再生铜行业标准 YST 793-2012《电工用火法精炼再生铜线坯》及其他相关标准。再生铜杆质量优劣判断相关标准见表 3 [6]。

Table 3. Relevant standards for judging the quality of regenerated copper rod
表 3. 再生铜杆质量优劣判断相关标准

标准	牌号	体积电阻率 $\Omega \cdot \text{mm}^2/\text{m}$	断裂 伸长率%	+25 转反转 至断数	(Cu + Ag)%	杂质总含量%
GB/T 3952-2016 电工用铜线坯	T1	≤ 0.017070	≥ 40	≥ 25	≥ 99.95	≤ 0.0065
	T2	≤ 0.017241	≥ 37	≥ 20	≥ 99.95	未规定
	T3	≤ 0.017241	≥ 35	≥ 17	≥ 99.90	≤ 0.06
YS/T 793-2012 电工用火法精炼 再生铜线坯	RT1	≤ 0.01707	≥ 40	≥ 30	≥ 99.90	≤ 0.10
	RT2	≤ 0.01724	≥ 37	≥ 25	≥ 99.90	≤ 0.10
	RT3	≤ 0.01724	≥ 35	≥ 20	≥ 99.90	≤ 0.10
优良再生铜杆		≤ 0.01715	≥ 40	≥ 25	≥ 99.90	≤ 0.10

5. 解决问题的方法

1、精炼工序：应遵循精炼工艺“九字方针”——**深氧化、准还原、扒渣净**。通过有效的检测手段，定量分析杂质元素的种类及含量，正确使用造渣剂，精确控制精炼温度和氧含量，有效去除有害杂质元素。

我们的总结为：

- 温度控制是贯穿精炼过程的**核心**；
- 氧含量控制是精炼过程的**基础**；
- 酸性造渣、碱性造渣是精炼过程的**方法**；
- 氧化 - 还原是精炼过程的可灵活运用的**原理**。

2、浇铸工序：严格控制浇铸温度，纯铜熔点 1083℃，一般采用 30℃~60℃的过热度作为浇铸温度。采用“**一缓、二强、三精**”的冷却梯度方法，精准控制结晶温度曲线，解决了铸坯夹杂、夹气和裂纹问题。

3、轧制工序：严格控制入轧温度和出轧温度，通过控制乳化液浓度、流量和温度，让轧件维持在合理的轧制温度，正确控制轧件压缩比，保证轧制过程中**不裂、不堵、不拉**；通过控制清洗液浓度、流量和温度(流量控制原则“**前缓、中强、后弱**”)，解决产品温度和氧化膜厚度问题。

引进先进工艺技术，多维度集成创新，持续提高产品质量。

6. 再生铜制杆新工艺分享

(一)、天然气还原工艺

1. 天然气还原机理

天然气还原是利用 CH_4 的还原性与氧化亚铜反应得到单质铜的机理[6] [7]；主要有如下几个方面的优势：

(1)、符合环保理念

传统工艺采用“青木还原”，改用天然气还原工艺后，不需要砍伐森林，明显减少了颗粒物排，践行了“绿水青山就是金山银山”的环保理念。

(2)、节能效果显著

天然气热值高、燃烧效率高。在还原阶段，通入铜液的天然气与 Cu_2O 反应的过程会释放大量的热，

能保持炉内铜液温度，不需要燃烧装置持续加热，节约了燃料的消耗；相对于传统工艺，具有明显的节能的效果。

2. 天然气还原的前置条件

当天然气供气压力 ≤ 0.2 MPa，不适合采用天然气还原；如果采用天然气还原工艺，需要增加天然气增压设备。

(二) 添加稀土铜杆新工艺

稀土作为工业上的“维生素”，在铜及铜合金中有着显著的作用；一是稀土在铜及合金中显现出明显的微合金化作用，这主要是指，稀土金属与铜及其内部的其它杂质形成第二相，并且细化铜及其合金的晶粒组织[7]。

二是稀土能够明显地增加合金的再结晶温度及并提高其软化温度。

三是稀土能够去除铜及合金中的杂质元素，稀土微合金化工艺可以显著减少异类杂质元素的引入，实现合金净化，提高合金强度及耐蚀性，保证铜材优良的导热导电性。

再生铜杆生产过程中加入适量的多元稀土合金，能有效平衡氢、氧元素、去除“部分”杂质元素，从而提高产品的导电性、可塑性。

参考文献

- [1] 扈学文, 赵若楠, 拜冰阳, 等. 我国再生铜行业现状、技术发展趋势及污染防治对策[J]. 矿冶, 2016, 25(6): 82-86.
- [2] 王彤彤, 余学德, 郭峰, 等. 废杂铜火法精炼生产光亮铜杆现状浅析[J]. 有色冶金设计与研究, 2012, 33(6): 26-27+30.
- [3] 姚素平. 我国废杂铜冶炼技术进步与展望[J]. 有色金属工程, 2011(3): 14-17.
- [4] 张雅蕊, 彭频. 我国废杂铜回收利用的现状分析及对策研究[J]. 铜业工程, 2011(4): 86-89.
- [5] 尚文静, 袁孚胜, 金平. 浅析废杂铜火法精炼生产低氧光亮铜杆的现状[J]. 铝加工, 2011(6): 59-62.
- [6] 国家标准化委员会. GB/T 3952-2016 电工用铜线坯[S]. 北京: 国家标准出版社, 2016.
- [7] 伽亮亮, 师宇, 应勇志, 等. 废杂紫铜熔炼新工艺[J]. 热加工工艺, 2016, 45(9): 105-107.