ICS 59.100.20

Q51

**团体标准**

T/CNIA XXXX—XXXX

|  |
| --- |
|       |

再生铜原料净化除杂制备无氧铜铸锭技术规范

Technical specification for preparation of oxygen-free copper ingot by purifying and removing impurities from recycling materials for copper

|  |
| --- |
| （标准文本） |
|  |

XXXX - XX - XX发布

XXXX - XX - XX实施

中国有色金属工业协会

发布

中国有色金属学会

前  言

本标准按照GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本标准由全国有色金属标准化技术委员会（SAC/TC 243）提出并归口。

本标准起草单位：铜陵有色金属集团股份有限公司、中国科学院过程工程研究所、铜陵市卓翔铜材科技有限公司。

本标准主要起草人：胡铜生、钱国余、王之平、沈涛、王志、李会泉、曹胜利

**再生铜原料净化除杂制备无氧铜铸锭技术规范**

1 范围

本文件规定了再生铜原料净化除杂制备无氧铜铸锭的原理、总体要求、深度净化工艺、运行与管理等要求。

本文件适用于在生产无氧铜的高温熔炼铸造过程中，通过预处理烘干、保护熔炼、净化除气和全连续铸造等方法净化除杂，用再生铜原料作为原料生产无氧铜铸锭。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

GB/T 8170 数值修约规则与极限数值的表示和判定

GB 8978 污水综合排放标准

GB 16297 大气污染物综合排放标准

GB 18599 一般工业固体废弃物储存和填埋污染控制标准

GB/T 38471-2023 再生铜原料

3 术语与定义

下列术语和定义适用于本文件

**3.1 预处理烘干 Pre treatment drying**

预处理烘干是一种在物料加工过程中，通过对物料进行加热、通风和干燥等处理，达到改善物料品质、提高加工效果的目的

**3.2 保护熔炼 Protective melting**

保护熔炼是指在金属熔炼过程中，采用保护气体或覆盖剂将金属与空气隔离，以降低金属氧化、挥发和污染的风险，从而提高熔炼质量和金属纯度。

**3.3 净化除气 Purification and degassing**

净化除气是指在金属熔炼或铸造过程中，采用惰性或活性气体对金属熔体进行处理，以去除气体、夹杂物和有害成分，提高金属或合金的纯度和质量。

**3.4 全连续铸造** **Fully continuous casting**

连续铸造是一种先进的铸造方法，其原理是将熔融的金属，不断浇入一种叫做结晶器的特殊金属型中，凝固（结壳）了的铸件，连续不断地从结晶器的另一端拉出，它可获得任意长或特定的长度的铸件。

4 分类与技术要求

再生铜原料的分类与技术要求按 GB/T 38471—2023的规定进行。

5 原理

预处理烘干过程是通过加热烘干方式，将金属表面残留的水分蒸发去除，避免水气中的氢和氧进入金属熔体造成的污染。

保护熔炼过程是通过向金属熔体表层加入木炭等覆盖剂，通过隔离环境中氧的方式，避免金属熔炼过程吸氧；与此同时，利用木炭等覆盖剂在金属熔体表面与氧发生氧化反应，将氧以二氧化碳形式脱离金属熔体，达到脱氧作用。

吹气精炼过程是通过向金属熔体中吹入氩气、氮气等保护性气体，利用保护性气体气泡产生的亚真空效应将铜熔体中氧和氢等气体杂质深度去除。

5总体要求

5.1 选定深度净化方法时，要根据原生铜原料的特点进行方法设计。因再生铜原料种类很多，纯度范围包括94%~99.95%，规格包括铜线、铜米、破碎铜等，杂质种类包括金属杂质、非金属杂质、气体杂质等多种类型，在生产实践中根据具体再生铜原料情况选用相应的深度净化方法。

5.2 再生铜原料重熔熔体的深度净化采用的是保护熔炼、吹气精炼工艺相结合的方式，除主要满足精炼工艺的要求外，还应兼顾杂质元素在深度净化过程中的覆盖剂种类和价格、气体种类和价格、净化剂用量等因素，应根据原料成分、技术经济指标、产品质量等设置符合自身需求的净化段数。

6 净化除杂工艺要求

6.1 总体要求

6.1.1 无氧铜铸锭制备企业应具有相应的资质，禁止无经营许可证或者不按照经营许可证规定从事再生铜原料制备无氧铜铸锭活动。

6.1.2 无氧铜铸锭制备企业宜对再生铜原料进行成分检测、分类、打包、防尘保护，降低再生铜原料被污染，便于再生铜原料配比，提升后续无氧铜铸锭成分控制精度。

6.1.3 无氧铜铸锭制备企业不应将再生铜原料处理过程中产生的固废、废水和废气直接排放，需达到排放要求。

6.2 方法概要

再生铜原料经分类收集后，首先通过成分分析确定再生铜原料成分大于99.95%，然后通过预处理烘干，获得干燥的再生铜原料，随后采用木炭等覆盖剂对再生铜原料进行保护熔炼，获得铜熔体，接着再通过底吹氮气的净化除气方式去除铜熔体中的氧和氢气体，获得净化后无氧铜熔体，最后经过全连续铸造方式获得无氧铜铸锭产品，推荐流程图见图1。再生铜铸锭每批次抽取代表样机化学成分分析方法参加附录A。



**图1 再生铜原料净化除杂制备无氧铜铸锭推荐流程**

6.3 再生铜原料制备无氧铜要求

6.3.1 再生铜原料成分分析

再生铜原料检测分类建议采用以下方式或方法：

a) 再生铜原料表面不应含有机物外皮、油污、水分、尘土以及其他污染物；

b) 对再生铜原料进行取样和检验，检验项目包括金属铜量、典型杂质元素含量，再生铜原料取样按照GB T 38471-2023的规定进行，其中典型杂质元素含量参照附录A进行分析；

c) 宜采用符合环保要求的设备或容器按照金属铜量不小于99.95%和金属铜量低于99.95%进行分选、分装和贮存；

6.3.2 再生铜原料预处理烘干

再生铜原料通过烘烤方式去除原料表面残留的水份和油污，建议采用以下方式或方法：

a) 采用烘烤炉对再生铜原料进行烘烤去除水分；

b) 再生铜原料在烘烤炉之内加热到一定温度并保持一定时间，去除表面的水分和油污；

c) 对烘烤后的再生铜原料，按照一定规格进行打包，做防尘处理后备用。

6.3.3 再生铜原料保护熔炼

对于金属铜量低于99.95%的再生铜原料，宜采用采用精炼提纯方式先将再生铜原料中非气体杂质去除，之后用木炭覆盖进行脱氧，建议采用以下方式或方法：

a) 再生铜原料中除含有P、Bi、Sb、As、Fe、Ni、Pb、Sn、S、Zn、Si等杂质元素外，还含有O和H等气体杂质，为防止再生铜原料熔炼过程吸氧和吸氢，同时对熔融后再生铜原料熔体中O进行初步去除，采用保护熔炼方式控制再生铜原料熔炼过程气体杂质，保护熔炼过程中取样和化学成分分析参照附录A；

b) 再生铜原料精炼提纯过程中铜的回收率应不低于90%；

c) 再生铜原料精炼过程中污染物排放应满足GB 18599的要求;

d) 再生铜进行精炼提纯期间，熔体表面采用覆盖剂对熔液进行保护；

e) 再生铜进行精炼提纯后，熔体表面采用木炭覆盖，进行脱氧。

6.3.4 再生铜原料净化除气

对于金属铜量不低于99.95%的再生铜原料，宜采用炉底透气砖方式通入氮气将铜液中气体杂质去除，以达到无氧铜成分要求，建议采用以下方式或方法：

1. 氮气的要求：

氮气质量：确保氮气的纯度越高越好。通常，氮气的纯度应控制在99.99%以上；

氮气压力和流量：在熔炼过程中，需要控制氮气的压力和流量，以保证净化除气效果处于最佳，氮气压力一般应保持在0.1-0.5MPa；

监测与控制：在熔炼过程中，要对氮气的压力、流量、熔炼温度等参数进行实时监测，并根据实际情况进行调整；

1. 将氮气按照一定的流量通过透气砖吹入铜液中，气泡内的氢气分压为零,而溶于气泡附近熔体中的氢气分压远大于零,基于氢气在气泡内外分压力之差,使溶于熔体中的氢不断向气泡扩散，并随着气泡的上升和逸出而排到大气中,从而达到除气的目的。

6.3.5 全连续铸造

净化除气后的铜液通过结晶器实现连续铸造，建议采用以下方式或方法：

a) 设定合理的工艺参数：铸造速度、铸造温度、冷却水强度；

b) 采用整体石墨结晶器、浇铸管全埋的浇铸方式；

c) 结晶器覆盖剂应经过烘烤，保持覆盖剂的干燥；

d) 铸锭表面无明显缺陷：无弯曲、裂纹、夹杂等。

7 环境保护要求

7.1 再生铜原料制备无氧铜铸锭过程中的水污染排放应符合GB 8978的要求。

7.2 再生铜原料制备无氧铜铸锭过程中的大气污染物排放应符合GB 16297的要求。

7.3 再生铜原料制备无氧铜铸锭过程中的一般固废应符合GB 18599的要求。

7.4 再生铜原料制备无氧铜铸锭过程中对于生产过程中尚不能完全消除的生产性粉尘、生产性噪声及高温等职业性有害因素，应采取综合控制措施，使工作场所职业性有害因素符合GBZ 2.1和GBZ 2.2的要求。

附 录 A

（规范性附录）

生产过程取样制样方法及化学分析方法

A.1 取样

A.1.1熔体取样：

1) 取样频率：熔炼炉每炉取样至少1次，保温炉每铸一个锭至少取2次（浇铸前1次，铸造到锭子的一半时取1次）。

2) 取样工具：石墨勺取样。

3) 取样方法：金属熔化完后，用石墨棒搅拌金属熔液，待金属熔液充分混合均匀后，用取样工具在熔体中间取样，快速倒入试样模并用水急冷。样品出水时表面温度小于80℃。

3) 样品尺寸及重量：Ф35～45×20～40 mm。样品重量部不大于400克。

A.1.2铸锭取样：

1) 铸坯取样时，样品宽度应≥120 mm。

2) 铸造制品在浇口端横向切取宏观试验或者根据检验目的切取其它试样，厚度不应超过25 mm。

3) 断口检验试样应在欲折断部位进行锯切、刻槽或加工成锲形槽，要求断裂载面为原始载面的三分之一到三分之二为宜。

4) 检验铸造制品表面用原始表面，其他要求被检验面均需铣削加工，加工后的表面粗糙度Ra不大于3.2um，同时应防止过热。

5) 试样放在压力机上折断、撕裂或采用其他方法，应一次完成，不许反复多次。

6) 加工后的试样和折断、撕裂断口的表面应保持洁净，不允许受到污染或损伤。

7) 断口组织检验可从每批铸锭中任取一锭，由底部锯至锭厚的1/2处打断，用肉眼进行检查。

8) 检验锭坯径向组织变化规律的试样垂直于锭坯轴线方向的载面载取。

9) 分析缺陷的试样，应在缺陷部位或缺陷附近取样，并同时在正常部位取样，以便进行对比。

10) 铜合金较软，不宜采用砂轮切取，可采用手锯、剪切、剥、车、铣加工等取样，精细样品应采用线切割取样。硬脆的中间合金可用锤击取样。

11) 取样时应避免样品变形，温度过高等，为此，取样时可采用水、机油或乳液加以冷却。

A.2 制样

A.2.1 化学分析试样制作：

1) 将取出的样品破碎到粒度不大于5mm后采用二分器缩分，缩分后的试样不少于200g，按以下两种方法之一进行制样，作为分析样品。

2) 将分析样品用磁铁吸去铁粉后用碳化钨磨合制样，制样后的试样全部通过0.149mm标准筛。

3) 用普通制样机制成粒度为0.600mm的试样后，用磁铁吸去铁粉，用玛瑙球磨机或用玛瑙研钵研磨，研磨后的试样应全部通过0.149mm标准筛。

A.2.2光谱试样加工

1）根据试样的材料选用合适的车刀。

2）将来样用车床将表面车成光洁度介于3－4之间的平面。

3）将试样的尾部及四周的瘤结等车掉，保证样品干净。

4）加工后的试样高度不得超过45mm。直径介于33－48mm。

A.3 推荐的化学分析方法

试样中有关元素推荐的化学分析方法见表A.1。

**表A.1**

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 序号 | 元素 | 推荐测定方法标准名称及条款 | 方法标准编号 |
| 1 | 铜 | 铜及铜合金化学分析方法 第1部分：铜含量的测定  | GB/T 5121 |
| 2 | 磷 | 铜及铜合金化学分析方法 第2部分：磷含量的测定 | GB/T 5121 |
| 3 | 氧 | 铜及铜合金化学分析方法 第8部分：氧含量的测定 | GB/T 5121 |
| 4 | 铬、铁、锰、钴、镍、锌、砷、硒、银、镉、锡、锑、碲、铅、和铋 | 铜及铜合金化学分析方法 第28部分：铬、铁、锰、钴、镍、锌、砷、硒、银、镉、锡、锑、碲、铅、和铋含量的测定 电感耦合等离子体质谱法 | GB/T 5121 |

A.4 推荐的光谱分析方法

YS/T 482 铜及铜合金分析方法 火花放电原子发射光谱法。