

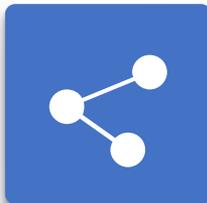


中南大学“有色金属工程案例库”教学课件No.14

# 基于稀土精炼的杂白铜再生利用

案例制作：林高用 教授

中南大学材料科学与工程学院





# 案例背景



## 目 录

1

**案例背景与来源**

2

**杂白铜的精炼**

3

**杂白铜的再利用方案**

4

**总结与思考**



## ■ 废杂铜再生利用的国内外发展现状

**国内：**铜资源较为**贫乏**，自给率低于50%，需大量进口精铜矿和废杂铜。我国铜再生利用整体水平不高，废杂铜在炼铜原料中仅占27%。

**国外：**全球铜产品市场中47.5%的需求是通过回收再生废铜满足的，其中美国再生铜的比率更是高达60%。

目前，各发达国家都非常注重废杂铜的再生利用，**废杂铜再生利用技术的先进程度**，直接反映了一个国家铜加工业的技术水平。



1

# 案例背景与来源



## 废杂铜分类及利用方法

废杂铜  
来源

**新废铜**：铜工业**生产过程中**产生的废料  
(熔铸报废的铸锭、铸锭头尾、挤压压余、切边料等)

**旧废铜**：**使用后被废弃**的物品  
(从旧建筑物及运输系统抛弃或拆卸的)

废杂铜  
利用方法

**直接利用**：将高质量的废杂铜**直接冶炼**成紫精铜或铜合金后供用户使用，前提是严格的分类堆放及严格的分拣

**间接利用**：将废杂铜经**过火法冶炼**，浇铸成阳极板后再经**电解**精炼成电解铜后供用户使用



## ■ 本案例特色与意义

本案例以工厂实际生产所产生的杂白铜为全部原料，在其熔炼过程中加入稀土进行精炼处理，去除或减少废杂铜内的有害杂质，以实现利用废铜直接生产高附加值的铜合金管材的目标。

这是铜加工行业的重大创新，可以为废杂铜的高效、充分利用奠定理论和试验基础，对于促进我国稀土在铜及铜合金中的应用以及增强我国废杂铜再生利用水平有着重要意义。



## Cu-RE中间合金精炼剂的制备

表1 Cu-RE中间合金精炼剂配料方案 (wt.%)

| 编号  | 纯La稀土 | 混合稀土 | 富Ce稀土 | 电解铜 |
|-----|-------|------|-------|-----|
| CR1 | 15    | -    | -     | 余量  |
| CR2 | -     | 15   | -     | 余量  |
| CR3 | -     | -    | 15    | 余量  |

- 
- 1、为什么不直接加入稀土元素？
  - 2、精炼剂作用的是什么？

### 原因：

- 1、稀土元素具有化学性质活泼、在空气中易燃烧等特点，同时很难在铜内固溶，因此直接在铜及铜合金的熔炼过程中加入稀土元素非常困难，稀土元素烧损率大，不利于大规模工业生产。
- 2、铜-稀土合金系的共晶**熔点低**，可简化熔铸工艺且使稀土在铜基体内分布均匀。

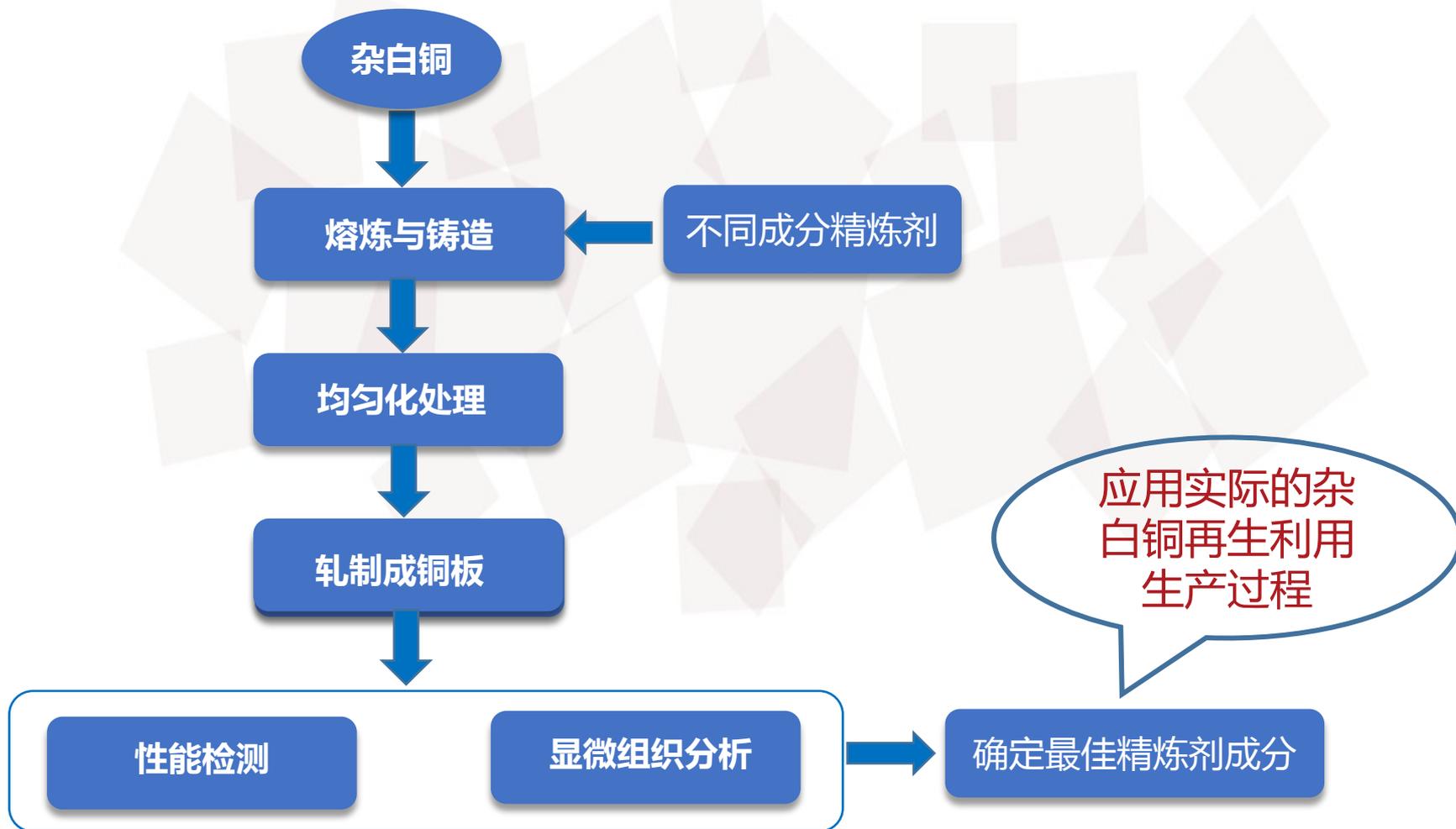


2

## 杂白铜的精炼



### 杂白铜的精炼剂成分确定





## 2

# 杂白铜的精炼



## 不同稀土精炼剂的烧损率

表2 Cu-RE中间合金精炼剂与其它几种稀土的烧损率比较

| 熔体        | 稀土精炼剂及添加量 ( wt.% )     | 烧损率 ( % ) |
|-----------|------------------------|-----------|
| HSN70-1   | 富Ce稀土0.10              | 55.0      |
| BFe10-1-1 | 富Ce稀土0.25              | 60.0      |
| 杂白铜       | CR1 ( Cu-15纯La稀土 ) 0.2 | 11.3      |
|           | CR2 ( Cu-15混合稀土 ) 0.2  | 13.0      |
|           | CR3 ( Cu-15富Ce稀土 ) 0.2 | 11.8      |

采用混合稀土和富Ce稀土在紫铜、HSn70-1和 BFe10-1-1中所产生的烧损率很大，都在50%以上，分别为：55%、60%，而采用Cu-RE中间合金精炼剂在杂白铜中所产生的烧损率较小，在15%以下，其中采用CR1精炼剂所产生的烧损率最小，仅为11.3%。

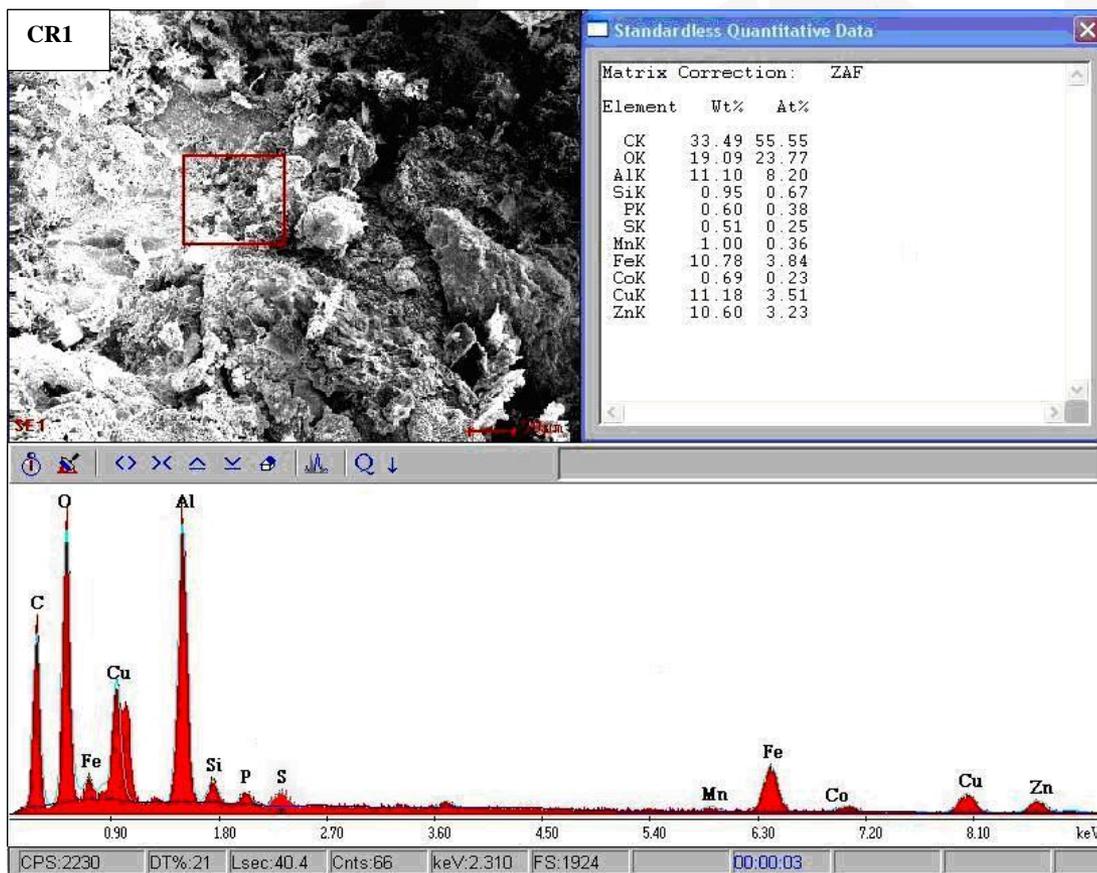


# 2

# 杂白铜的精炼



## 添加0.2%CR1精炼剂的杂白铜熔渣能谱图



加入稀土精炼剂可以有效的除去熔体内的S、P、Bi、Pb等杂质元素

图1 添加0.2%CR1精炼剂的杂白铜熔渣能谱图



## 2

# 杂白铜的精炼再利用方案



## 有无添加稀土精炼的杂白铜轧制情况

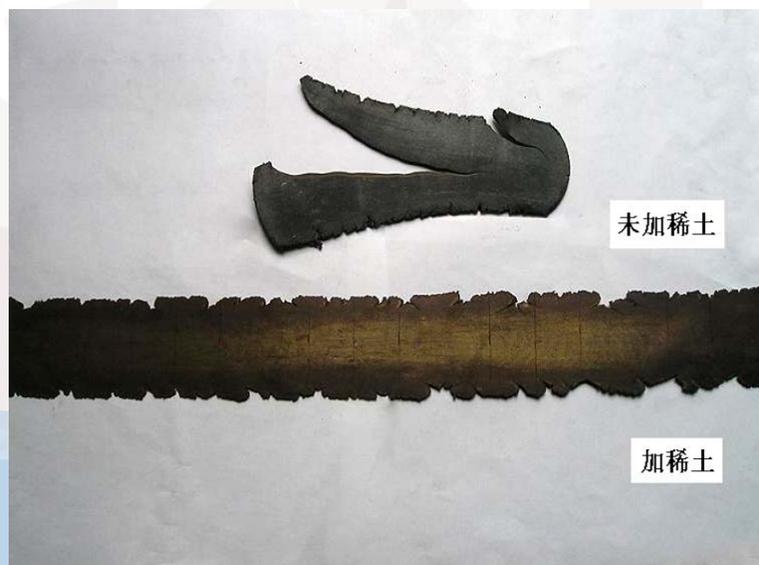


图2 经稀土精炼的杂白铜热轧板

稀土精炼剂加入与否对杂白铜塑性有巨大影响。由图2可知，在同样的热轧工艺下，未加稀土精炼剂的杂白铜因塑性较低而在热轧时纵向开裂，而经稀土精炼剂精炼的杂白铜却能顺利地实现热轧，并最终被直接冷轧到1mm。



## 2

# 杂白铜的精炼再利用方案



## 添加不同稀土精炼剂的杂白铜热轧态金相组织 (OM)

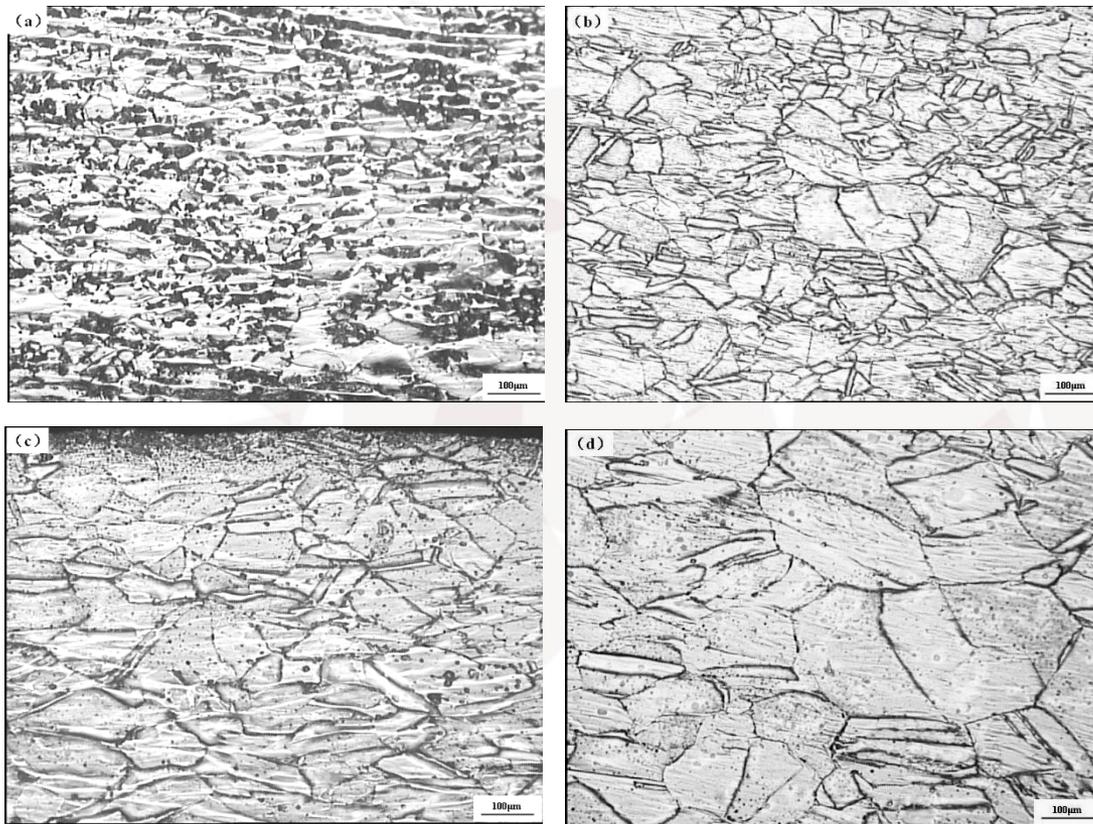


图3 添加不同稀土精炼剂的杂白铜热轧态金相组织 (OM)

(a) J0#试样; (b) J1#试样;

(c) J2#试样; (d) J3#试样;

图3(a)为热轧开裂的J0#试样的金相组织,可以看出未加稀土精炼剂的杂白铜J0#试样中有很多大块黑色蚀坑,这些蚀坑可能是杂白铜中的多种金属间化合物团块腐蚀后留下的,正是这些脆性的化合物最终导致了该合金塑性下降和热轧开裂。

此外, J0#试样只有部分发生动态再结晶,这可能与所含的杂质元素以及由于发生开裂而未能完全进行热变形有关。与加入稀土精炼剂的试样相比, J0#试样含有大量的杂质元素,这些杂质元素与晶体缺陷结合,能显著提高再结晶温度,从而使在相同的变形温度下,其再结晶程度明显低于加入稀土精炼剂的试样。

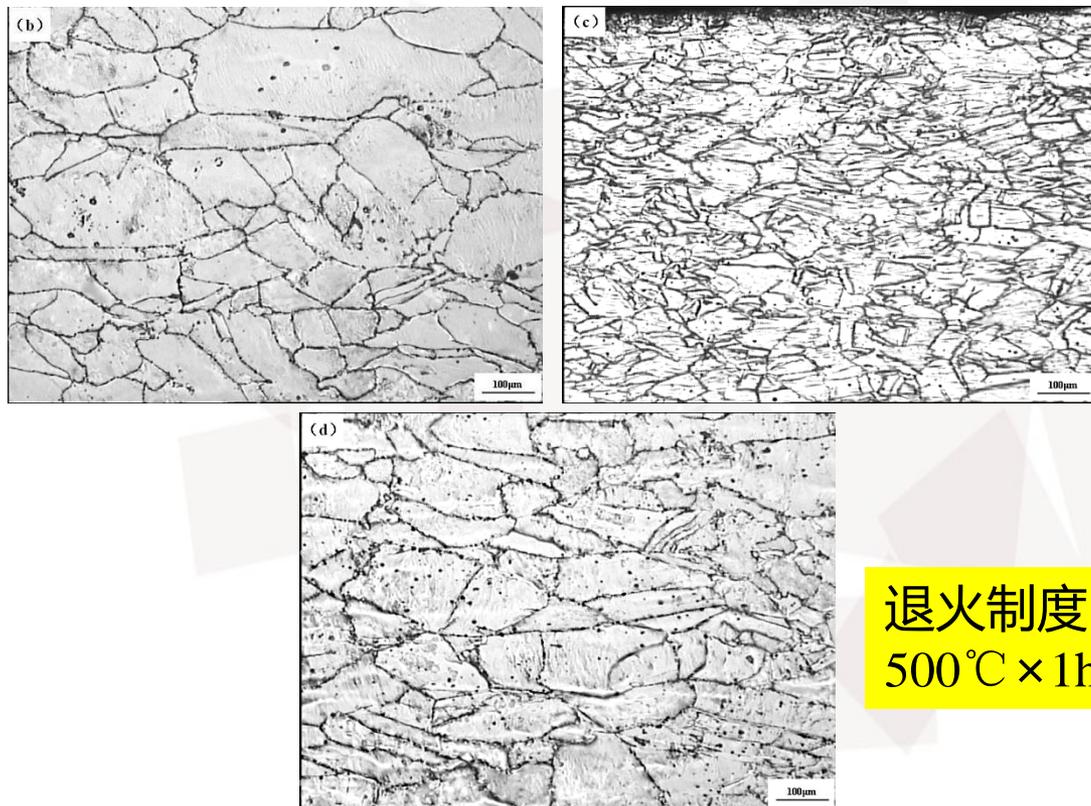


## 2

# 杂白铜的精炼再利用方案



## 添加不同稀土精炼剂的杂白铜退火态金相组织



退火制度：  
500°C × 1h

由图3 (b) ~ (d) 以及图4 (b) ~ (d) 可见，加入稀土精炼剂后，杂白铜中的大块黑色蚀坑大为减少，甚至消失，组织较干净。这说明稀土精炼剂有去除杂质合金元素，净化熔体的作用。但不同的稀土精炼剂对杂白铜的净化作用也不同，从图中可以看出，加入CR1精炼剂的J1#试样的金相组织最为干净，其次是加入CR3精炼剂的J3#试样，最后是加入CR2精炼剂的J2#试样。

图4 添加不同稀土精炼剂的杂白铜退火态金相组织 (OM)  
(b) J1#试样； (c) J2#试样； (d) J3#试样



## 2

# 杂白铜的精炼再利用方案



## 不同稀土精炼的杂白铜力学性能

表3 杂白铜退火态试样的力学性能测试结果

| 废杂铜 | 试样编号 | 稀土加入量 ( wt.% ) | 抗拉强度 ( $\sigma_b$ /MPa ) | 伸长率 ( $\delta$ /% ) |
|-----|------|----------------|--------------------------|---------------------|
| 杂白铜 | J0#  | -              | -                        | -                   |
|     | J1#  | 0.2%CR1        | 469.7                    | 7.8                 |
|     | J2#  | 0.2%CR2        | 457.1                    | 7.0                 |
|     | J3#  | 0.2%CR3        | 462.0                    | 8.0                 |

从表3可以看出，采用Cu-RE中间合金精炼剂精炼杂铜后，杂白铜的力学性能有了一定的提高，但效果不显著。J1#杂白铜试样的抗拉强度最高，为469.7MPa；J3#杂白铜试样的延伸率最好，但只有8.0%，说明Cu-RE中间合金精炼剂对杂铜的力学性能的改善不显著。



## 2

# 杂白铜的精炼



## 不同稀土精炼的杂白铜效果讨论与分析

讨论与分析

采用Cu-RE中间合金精炼剂加入熔体所产生的烧损率大大减小

添加Cu-RE精炼剂可以减少杂白铜的Fe、Zn、O、Al、P、Mn等杂质元素，有效净化熔体，明显改善杂白铜热轧板的显微组织。

采用Cu-RE中间合金精炼杂白铜，对力学性能的改善效果不明显，**力学性能只有小幅度的提升。**  
**注：**所精炼的杂白铜力学性能只能在杂白铜试样之间比较

针对上述问题，本案例根据杂白铜来源的不同，提出了2个不同的解决方案！！



# 3

## 杂白铜再生利用方案



### 解决方案一

#### (1) 新废铜的直接利用



白铜在熔铸、加工过程中产生的废料，如报废的铸锭、锯切的铸锭头尾、铣削的铜屑、挤压管、穿心头、挤压压余、拉伸管头、切边料等，属于**新废铜**，在实际生产中也被称为**一级废旧料**，所含杂质元素少。因此，本案例提出：首先对这些废料进行严格的分类堆放，然后将其与熔铸白铜的新原料如电解铜（Cu-CATH-2）、电解镍（Ni-1）等按照一定比例进行混合熔炼，再在熔炼过程中加入适量的Cu-15La中间合金精炼剂或Cu-15富Ce稀土中间合金精炼剂，发挥稀土精炼剂的作用，净化熔体，改善铸锭组织与力学性能，从而实现杂白铜废料的直接利用。

本案例采用此方案，通过新料（>30%）+一级废旧料（<70%），再加入0.09~0.13%的Cu-15富Ce稀土中间合金精炼剂，制备出BFe10-1-1合金铸锭，利用稀土元素改善该合金的组织与塑性，在国内首次成功实现了BFe10-1-1合金的盘拉试生产和大口径管的扩径成型，如图所示。



# 3

## 杂白铜再生利用方案



### 解决方案二

#### (2) 旧废铜的间接利用

从使用后被废弃的物品（如从旧建筑物、运输系统等）拆卸、分拣得到的白铜，所含杂质元素的含量较高、种类较多，属于旧废铜。

因此本案例提出：在这些杂白铜回熔再生的过程中，将采用Cu-RE中间合金精炼的方法与其它精炼手段结合起来，如火法精炼和电解精炼，利用各精炼方法的协同作用，明显减少杂铜中的杂质元素，实现杂白铜的间接利用。





## 4

# 总结与思考



**总结：**本案例以企业工厂实际生产所产生的杂白铜废料为全部原料，通过Cu-RE中间合金精炼剂对其进行精炼处理，有效减少了熔体内的S、P、Bi、Pb、Fe等杂质元素，使杂白铜的组织与力学性能获得一定程度的改善，但仍未实现在工业上直接利用杂白铜进行生产加工的目标。

为实现杂白铜再生利用，本案例根据杂白铜来源的不同，提出了**两个解决方案**，分别为：

- 1) 将**熔铸、加工过程中产生的杂白铜废料**与电解铜、电解镍等原料按比例混合熔炼，再加入适量的Cu-RE中间合金精炼剂，净化熔体，所得铸锭直接用于加工成形；
- 2) 将采用Cu-RE中间合金精炼剂与其他精炼方法结合起来，如火法精炼和电解精炼等，对从**使用后被废弃的物品中**拆卸、分拣得到的杂白铜进行精炼处理，通过各精炼方法的协同作用，显著降低杂铜中的杂质元素，实现杂白铜的间接利用。



## 4

# 总结与思考



### ◆ 引申思考：

1、**结合实际工程应用的需求挖掘创新点。**目前,我国有色金属加工技术与装备已基本成熟,让很多学生一看到有关有色金属加工的研究工作,就觉得创新点少、难以获得高端的学术成果。但是当我们走进有色金属加工领域,深入了解其实际工程应用及需求,就会看到很多仍需要解决的问题,这些问题的解决方案就是我们的创新点。

2、**正确分析实验问题。**在科学研究过程中,很多时候我们并不能获得预期的实验结果。出现这种情况时,我们不能直接否定实验数据,而是要深入思考,挖掘实验结果中的有益部分,并尝试将其与生产实际相结合,发挥其积极作用。

3、**培养责任与担当意识。**当代大学生在学习专业知识的同时,也要挤出时间去关注社会问题,多去了解国家发展、社会进步需要解决的关键问题和基础问题,学会思考自己所学的知识与能力可以做什么。

### ◆ 思考题：

- 1、铜-稀土中间合金精炼剂有何特点,在熔炼过程中是如何发挥精炼作用?
- 2、还有什么办法可以实现废杂铜的低成本再生及利用?
- 3、严格的分类堆放与分拣是废杂铜直接再生利用的基本前提,如何能够低成本、有效、快速地实现废杂铜的分拣?



**谢谢!**

