**循环经济技术规范 铜冶炼烟灰提取有价金属**

**编制说明**

**标准编制组**

**2018年5月**

[**一、** **任务背景** 3](#_Toc516672882)

[**二、** **工作简况** 4](#_Toc516672883)

[**三、** **标准编制原则和依据** 7](#_Toc516672884)

[**四、** **主要编制过程及标准内容** 8](#_Toc516672885)

[**五、** **现行相关标准情况** 13](#_Toc516672886)

[**六、** **重大意见分歧的处理依据和结果** 13](#_Toc516672887)

[**七、** **其他应当说明的事项** 13](#_Toc516672888)

1. **任务背景**

工业废弃物资源化已经成为有效缓解战略资源短缺矛盾的重要途径。根据中国产业网信息报道，“十二五”期间，随着我国工业的快速发展，大宗工业固体废物估计总产生量将达150亿吨，堆存量将净增80亿吨，总堆存量将达到270亿吨。仅2012年固体废弃物产生总量已达到32.9亿吨，根据“十二五”发展规划要求，到2015年，我国工业固体废物综合利用率要达到72%。但是目前我国工业固体废弃物处理市场还处于初级发展阶段。2005-2014年，我国累计利用工业固体废弃物20.4亿吨，近年工业固体废弃物综合利用率在56%-68%之间，平均综合利用率仅62%，距离72%的规划目标还有很大差距。表明，资源综合利用率低造成的环境破坏严重制约了产业的发展。

围绕着废弃物综合利用及行业链接循环化发展，国家在循环经济法律法规和资源综合利用方面出台了一系列政策性文件。自2008年发布通过《中华人民共和国循环经济促进法》、《再生资源回收利用管理办法》以来，目前初步形成了由国家法律、行政法规、部门规章和地方法规构成的循环经济法律法规体系。政策性文件有，2005年国务院印发《关于加快发展循环经济的若干意见》、《关于加快推进生态文明建设的意见》。2012年国务院印发了《循环经济发展战略和近期行动计划》。此外，重点工业领域循环经济发展规划相继发布，如大宗工业固废综合利用等规划。2014年，《“十二五”循环经济发展规划》重点提出在工业领域全面推行循环型生产方式。2014年和2015年国家发改委会先后印发了循环经济年度推进计划，2015年工信部印发了《京津冀周边地区工业资源综合利用产业协同发展行动计划》，均对工业资源综合利用进行了明确要求。政策的及时发布，明确了重点行业工业废弃物资源综合利用的任务和要求，为开展重点行业循环经济标准技术及实践技术指南等课题研究提供了重要依据。

随着我国国民经济的快速持续发展，国内铜产品需求增长迅速。据统计，2011年我国铜产量达到119万吨，占全球总产量的7.39%，成为全球第三大铜精矿生产国。在铜冶炼工业飞速发展的同时也带来了严重的环境问题，废弃物综合处理就是其中的主要问题之一。铜冶炼工业主要废弃物包括炉渣、烟尘、阳极泥等，这些废弃物富含多种有价金属，若不对以上废物进行处理和综合利用，不仅浪费了宝贵的资源，而且要占用土地、破坏环境并造成环境污染，影响铜冶炼工业可持续发展。

铜冶炼烟灰是铜冶炼工业主要的废弃物之一，含有金、银、铜等有价金属，目前，最普遍的综合利用方式是对铜冶炼烟灰进行综合处理回收利用其中的金、银、铜、铅等有价金属元素，处理工艺有湿法—火法流程等。集中处理，综合回收，对于节约能源，保护环境，减少污染治理投入以及有价金属的再利用都有着重要的意义，对有色金属行业综合回收的发展起到了良好示范的效果，尤其是像我们在有色资源相对紧缺的国家，由于从烟灰中回收有价金属，因而可省去开拓矿山经营费用等各项消耗，可大大降低金属产品的生产成本。相对集中处理烟灰，综合回收各种有价金属，不但为国家节约资源，为市场提供有用产品，而且有利于生态环境保护和综合治理，可大大地减少污染。综合回收烟灰中的有价金属，可推迟矿山的开拓，不但为社会开辟了新的就业门路，而且增加社会财富，是一举两得、惠及子孙利国利民的千秋大计。

1. **工作简况**
2. **任务来源**

《循环经济技术规范 铜冶炼烟灰提取有价金属》标准被列入国家标准化管理委员会《20\*\*年国家标准制修订计划》，项目编号为\*\*，技术归口单位为全国产品回收利用标准化技术委员会，起草单位\*\*等。

1. **起草单位**

本标准起草单位有\*\*。

1. **工艺介绍**

由于铜冶炼过程中所产出的烟灰成份复杂，物相组成波动明显，从铜冶炼烟灰中综合回收各有价金属并对其进行资源化，目前很难有统一规范的处理工艺。总体而言，铜冶炼烟灰资源综回利用处理可以分为火法、半湿法及全湿法三类。

1. 火法：

主要采用的技术有：反射炉、电弧炉和鼓风炉及直接返回熔炼处理。

早期铜冶炼烟灰处理主要釆用火法工艺。日本和前苏联的一些企业通过回转窑处理炼铜烟灰从而使其中的锌优先挥发进而得以回收。除回转窑外，炼铜烟灰火法处理还可以在反射炉和电弧炉中进行。该法考虑是优先分离锌。还有反射炉和电弧炉处理法。另外有些企业利用鼓风炉处理烟灰，该法是将烟灰与部分熔剂混拌制团或制块，再与其它铜物料混合入炉，也可单独处理。

 此外，火法炼铜厂为综合回收烟灰中的各有价金属，也会将炼铜烟灰直接返回溶炼系统。这样，不仅降低了铜冶炼系统处理原料的能力，同时还增加了入炉原料的杂质含量，降低炉子的处理能力，且As、Zn等杂质的循环累积将直接影响最终电铜产品质量。在烟气制酸工序，还会缩短制酸触媒的使用寿命。

炼铜烟灰火法处理工艺不仅存在劳动条件差、有价金属综合回收率低等问题，而且还难以回避因挥发As所导致的二次污染的严重问题。相对而言，湿法冶金方法是处理各种冶金废料的较优选择。早在1975年日本同和矿业就对铜冶炼烟灰进行湿法处理并投产至今。

1. 湿法

最有代表性的技术有：水浸法、酸浸法、氯盐浸出法、碱浸法等。

火法处理铜烟灰存在回收率低，环境条件差及污染问题，因此各国冶金工作者都在探求新的处理方法，在研究和实践中湿法处理铜烟灰工艺得到发展，有水浸法、酸浸法、氯盐浸出法、碱浸法等。水浸和稀硫酸浸出法在实践中应用较多，也相对成熟，该法采用水或稀硫酸浸出铜烟灰中的铜和锌，再对浸出液和浸出渣单独处理以回收有价金属。

(1)浸出——鼓风炉熔炼法

铜烟灰中的主要含有铜、锌、铅、铋等，这些金属主要以硫酸盐形式存在，利用铜、锌与铅、铋的硫酸盐在水和稀酸中有不同溶度积的特性，首先将铅、铋与锌、铜分离，铜和锌进入浸出液，经过净化处理生产Zn SO4 .7H2O和海绵铜、海绵镉等产品，浸出渣经水洗干燥后用鼓风炉还原熔炼铅铋合金及回收粗铜。

(2)浸出——萃取法

该方法是较新的方法。先用萃取剂P204萃取铟、铋，再逐级反萃以回收铟、铋；利用萃余液回收铜、镉、锌；对浸出渣用盐酸浸出，铅、铋有效分离，在溶液中采用废铁置换法制备海绵铋，经熔练、电解进一步提纯获得精铋；含铅的浸出渣可用来生产粗铅或电铅。该方法对烟灰中的有价元素都进行回收，可得到9种金属产品，环保条件好，综合回收水平高，回收率也较高。但该工艺流程长、辅助材料消耗多，对该工艺推广应用在经济方面还需进一步核算。烟灰中稀有金属含量高时可采用该方法。

(3)浸出——碳酸铵转化法

 浸出——碳酸铵转化法是铜烟灰经硫酸浸出，在浸出液中回收铜、镉、锌，对浸出渣提纯生产三盐基硫酸铅。该工艺利用碳酸铵转化硝酸或硅氟酸溶解，硫酸沉铅可产出一级三盐基硫酸铅。该工艺的特点为能耗低、污染少，铅的回收率较低(约75%)。

另外还有用碱浸法处理铜烟灰的，浸出剂采用氢氧化钠、铵盐—缓冲溶液、碳酸和氨水等。也有用盐酸直接浸出铜烟灰的。通过控制不同浸出条件达到分离富集有价金属的目的，碱浸法或盐酸浸出法存在较强的腐蚀性，对设备要求高。

1. 半湿法

铜冶炼烟灰“半湿法”处理是指火法与湿法相结合工艺，这也是目前炼铜烟灰处理的主要工艺之一。

(1)回转窖还原焙烧-浸出工艺

炼铜烟灰经回转窗还原培烧，烟灰中的Zn、Pb、Cd得以挥发并富集于二次烟灰中，而且Zn、Pb富集倍数可达原含量3-3.5的倍，Cd为原含量的3.56-4倍。而窑渣则可送铜系统以进一步回收铜。

二次烟灰经稀酸浸出即可获得良好的效果。回转窑还还原焙烧-浸出工艺可以实现的有效分离，减轻湿法处理的负荷。而且由于二次烟灰成份相对稳定，湿法浸出条件易于控制。但是，该工艺仍存在分散明显，有价元素回收率偏低等问题。

(2)硫酸化-焙烧浸出工艺

炼铜烟灰与浓硫酸混合并进行硫酸化焙烧。该工艺中铜、锌、镉等有价金属浸出率相对较高，但对于高砷原料处理而言，具有一定不适应性。在硫酸化焙烧工序，砷挥发脱除率并不高（仅65%左右）。砷的挥发取决于原料中As2O3的量，而随着原料中砷酸盐形式的砷含量增大，砷在硫酸化倍烧中挥发脱除并不有效，从而导致砷在工艺流程中有明显的分散性。

(3)浸出鼓风炉还原溶炼工艺

鉴于铜冶炼烟灰中的各有价金属，如Cu、Zn、Pb、Bi等主要是以氧化物或硫酸盐形态存在，而Cu、Zn的硫酸盐易溶于水，氧化物又易溶于稀硫酸，Pb、Bi的硫酸盐或氧化物则难溶于水或稀硫酸，因此，通过水浸或稀硫酸浸出可实现Cu、Zn与Pb、Bi的初步分离。

1. **标准编制原则和依据**
2. **编制原则**

（1）本标准依据GB/T 1.1-2009《标准化工作导则第1部分：标准的结构和编写》的要求和规定编写本标准的内容，保证了标准结构格式的规范性。

（2）立足我省铜冶炼工业实际。标准研制过程中工作人员收集了大量研究文献，查阅了相关文件资料，认真学习和了解了国家的相关法律法规和政策，分析了国内外关于铜冶炼烟灰提取有价金属综合回收等方面的相关材料，积累了坚实的研究基础，为标准的制定奠定了基础。

（3）科学性与实用性相结合。通过对铜冶炼烟灰提取有价金属综合回收的现场调研，摸清综合回收的工艺设计、主要工艺设备和材料、检测与过程控制、辅助系统、劳动安全与职业卫生、施工与验收、运行与维护等技术要求，使标准具有较强的科学性、指导性和可操作性。

（4）以国家环保的技术政策为依据。在烟气治理、清洁生产、发展循环经济和节能减排实施中，国家制订了一系列技术政策，本标准的制定以这些技术政策为依据。

1. **编制依据**

本标准是根据下列有关铜冶炼行业生产和环境保护的法律、法规、技术政策标准等制订的。

GB/T 3884.1 铜精矿化学分析方法 第1部分：铜量的测定 碘量法

GB/T 3884.2 铜精矿化学分析方法 第2部分：金和银量的测定 火焰原子吸收光谱法和火试金法

GB/T 3884.3 铜精矿化学分析方法 第3部分：硫量的测定 重量法和燃烧-滴定法

GB/T 3884.4 铜精矿化学分析方法 第4部分：氧化镁量的测定 火焰原子吸收光谱法

GB/T 3884.5 铜精矿化学分析方法 第5部分：氟量的测定 离子选择电极法

GB/T 3884.6 铜精矿=化学分析方法 第6部分：铅、锌、镉和镍量的测定 火焰原子吸收光谱法

GB/T 3884.7 铜精矿化学分析方法 第7部分：铅量的测定 Na2EDTA滴定法

GB/T 3884.8 铜精矿化学分析方法 第8部分：锌量的测定 Na2EDTA滴定法

GB/T 3884.9 铜精矿化学分析方法 第9部分：砷和铋量的测定 氢化物发生-原子荧光光谱法、溴酸钾滴定法和二乙基二硫代氨基甲酸银分光光度法

GB 12348 工业企业厂界环境噪声排放标准

GB 25467 铜、镍、钴工业污染物排放标准

HJ/T 20 工业固体废物采样制样技术规范

GB 50988 有色金属工业环境保护工程设计规范

1. **主要编制过程及标准内容**
2. **技术路线**

本标准编制采用国内外资料调研、铜冶炼企业现场调研、书面问卷调研、专家研讨相结合的方式开展标准资料的收集与整理工作，其中以资料调研和书面问卷调研为主，现场调研和专家研讨为辅。在广泛调研的基础上完成标准和标准编制说明的草稿、征求意见稿、送审稿和报批稿。本标准编制的技术路线如图2-1所示。

编制工作计划

相关资料调研

铜冶炼烟灰回收利用技术调研

铜冶炼企业发放问卷调查表

现场调研

查阅国内外文献资料

编制标准草稿

专家讨论会征求意见

修改并形成征求意见稿

征求意见、修改、形成送审稿

审查会审查、、修改、形成报批稿

报批与发布

图4-1 标准编制工作程序示意图

1. **编制过程**

成立了由山东省标准化研究院、\*\*编制组。编制组制订了详细的工作计划，明确了各阶段的任务与目标，确定了标准制订的方法与技术路线，经过资料收集和文献查阅、实地调研、企业技术人员座谈、专家咨询研讨、行业专家意见咨询等工作，并多次与行业协会、铜冶炼企业等单位的专家和技术人员充分进行了意见征求。具体过程如下：

根据上述技术路线，本标准编制的具体工作步骤如下：

（1）制定标准编制的工作计划，并细化工作内容

（2）展开标准编制单位和参与单位专家座谈会，初步确定标准内容；

（3）开展国内外资料的调研与整理工作，主要包括：国内外铜冶炼企业烟灰回收利用技术资料的收集；国内典型铜冶炼企业烟灰回收利用技术的现场调研；烟灰成分数据资料的收集与测试；掌握国内外烟灰回收利用工艺和设备水平；掌握国内外烟灰回收利用水平、回收利用指标和管理水平；

（5）编制标准草稿；

（6）召开典型铜冶炼企业和编制编制参与单位专家座谈会，经反复论证提出标准征求意见稿草稿；

（7）在广泛征询意见的前提下，对标准征求意见稿进行修改，经专家审查后形成标准送审稿。

（8）召开标准审查会，形成标准报批稿。

1. **标准内容**

**第1章 范围**

本标准规定了铜冶炼烟灰有价金属回收利用的术语和定义、分类与组分、采样与检测、综合回收利用途径、技术原理、工艺流程、技术要求、环保要求、评价指标和方法等。

本标准适用于铜冶炼企业在火法铜冶炼工艺过程中产生的烟灰中有价金属的回收及利用。

**第2章 规范性引用文件**

本章列举了本标准的内容引用到的相关标准和政府文件。

**第3章 术语和定义**

本章中对铜冶炼烟灰提取有价金属综合回收的相关术语进行了定义和说明。

主要针对“铜冶炼烟灰（the dust of copper smelting）”进行了定义，定义为在铜冶炼中的熔炼、吹炼、精炼过程中产生的工艺烟气以及余热锅炉烟气经过收尘系统得到的烟灰。

**第4章 铜冶炼烟灰的分类与组分**

本章主要对铜冶炼烟灰的分类和其中成分做了规定。按照铜冶炼烟灰的来源，可分为铜冶炼布袋收尘烟灰、铜冶炼电收尘烟灰、余热锅炉收尘烟灰等。烟灰主要元素成分有铜、铅、锌、砷、铋、金、银、镉等。

**第5章 采样与检测**

本章对烟灰的采样制样以及各个元素的检测方法分别进行了详细规定，均是按照相应的国家及行业标准执行。

**第6章 综合回收利用途径**

本章对不同类型的烟灰的回收利用途径作出规定。余热锅炉烟灰宜返回熔炼炉配料，冶炼电收尘、布袋收尘烟灰宜集中按本标准处理。

**第7章 工艺流程**

本章对标准涉及的烟灰回收利用技术的原理进行详细说明与规定。即熔炼炉电收尘烟灰一般应由先经烟尘调浆浸出，然后浸出液和浸出渣分别处理：由浸出液处理系统回收铜、锌、硫、砷、镉，由浸出渣处理系统回收铅、银、铋。给出了标准涉及的烟灰回收利用技术的工艺流程图。

**第8章 技术要求**

本章对烟灰回收利用各个工序提出了技术要求的相关规定。

1. 烟尘调浆浸出

应加水、硫酸，控制液固比为5:1，通入蒸气加温，搅拌浸出。应设置自动测量给料量、恒压高位槽、电磁流量计保持液固比的要求。应设置二次浸出相互串联而成，一次连续浸出的始液为二次浸出后的浓密上清液和压滤底流后液，在浆化槽内加入，并同时加入定量铜烟灰。浸出后应进行过滤，过滤液应送溶液处理系统，滤渣应送浸出渣处理系统。

1. 浸出液处理系统

烟尘浸出液进入点击循环槽进行脱铜。脱铜应分为一、二次电积。阳极为不溶性铅板或铅、银、锑合金板，阴极为铜电解残极，同极间距为120～150mm，槽电压1.9～2.3V。一、二次电积应各设循环槽和高位槽。脱铜后终液应含铜≤1g/L。可在烟尘调浆一次浸出后沉砷，也可在脱铜后液结晶后沉砷。PH≥3时，需缓慢加入氢氧化铜等沉砷剂，使砷生成Cu3(AsO4)2沉淀。沉砷后应压滤予以分离，得到砷酸铜渣，沉淀溶液中80%的砷。

脱铜后液应采用夹套蒸汽加温浓缩的方式蒸发浓缩。浓缩终点的比重为1.60～1.65。浓缩到终点后溶液经水冷至常温，采用板框过滤机进行过滤产出粗制硫酸锌，过滤过程中宜加强水洗。生产硫酸锌之前应加入次氧化锌（主要成分为锌的氧化物）来中和铜电积生成的硫酸，使PH≤5.2。中和后的硫酸锌液，需进一步利用锌粉置换净化除铜、镉等粗制硫酸锌可直接外销或进一步净化除铁、砷、铜、镉等, 采用连续三效真空蒸发结晶，吊袋式离心过滤，气流热分干燥，包装精制后得到ZnSO4•7H2O。

中和后的硫酸锌液，需进一步利用锌粉置换净化得到海绵镉。海绵镉需经机械压团后熔炼成含镉大于95%的粗镉。粗镉可以经冶炼后得到精镉。

1. 浸出渣处理系统

浸出渣处理系统经过铅银铋渣的熔炼、火法精炼、电解精炼、阳极泥处理、阴极铅处理等工艺回收铅、铋。铅银铋渣应和铜渣、铁屑、煤等混合投入熔炼炉内，还原渣、烟气和铅铋合金。熔炼产生的烟气应通过沉降烟道、电收尘器、动力波湿法除尘、填料塔以及两级氨吸脱硫后，实现达标排放。火法初步精炼及阳极铸型　需火法初步精炼除去粗铅中部分的铜、锡，调整锑的含量，满足电解过程需要。除铜过程中加入硫磺和锯末利于除铜及造渣。调整锑含量后应输送至阳极铸型机铸造阳极板。阳极为火法初步精炼产出的铅铋阳极板，阴极为以电铅制作的始极片，电解介质为硅氟酸及硅氟酸铅的水溶液，在电解槽中通直流电进行电解。铅从阳极溶解进入电解液，并在阴极上析出，得到阴极铅。比铅更正电性的贵金属和杂质则不溶解而附着在阳极板上形成阳极泥。电解后阳极泥需刷洗，洗净的残极返回熔铅锅再次熔化铸板。阳极泥应经浆化、压滤、洗涤后送铋回收车间回收金、银等有价金属。粗铋应经过火法熔炼或者精铋电解得到品味为99.99%的精铋和银锌壳。阴极铅应经氧化精炼、铸键得到产品铅锭。少部分阴极铅需经氧化精炼后制成始极片。

**第9章 环保要求**

本章对烟灰回收利用过程中环境保护、工业水污染物、噪声排放均需符合现行国家、行业有关标准等做出了相关规定。

**第10章 评价指标和方法**

标准编制小组首先通过调研取得了部分企业铜冶炼烟灰中有价金属回收利用率的实际值，如表1所示。（祥光未作分析）

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 有价金属回收率 | 单位 | 回收率（方圆报告经济指标） | 回收率（方圆报数/紫金反馈） | 江铜（紫金参加海关报告会反馈） | 金隆（紫金参加海关报告会反馈） | 金川（紫金参加海关报告会反馈） | 紫铜（紫金参加海关报告会反馈） |
| 铜 | % | ＞98.5 | 99.9/98.2 | 98.33 | 98.0 | 96.8 | 98.2 |
| 铅 | % | ＞94.4 | 100 |  |  |  |  |
| 铋 | % | ＞90.3 | 100 |  |  |  |  |
| 锌 | % | ＞98.5 | 26.7 |  |  |  |  |
| 镉 | % | ＞99.4 | 48.4 |  |  |  |  |
| 砷 | % | ＞69.34 |  |  |  |  |  |
| 金 | % | ＞99 | 91.41/99.3 | 96.5 | 97.0 | 91.0 | 95.6 |
| 银 | % | ＞99 | 100/97.0 | 95.5 | 93.0 | 90.1 | 94.5 |

本章对烟灰有价金属回收利用情况如何评价做了相关规定，并对回收利用率R作出具体要求，对其计算方法给出具体方法。

表1 铜冶炼烟灰中有价金属回收利用率R指标

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 有价金属种类 | 单位 | 回收率 |
| 铜 | % | ＞98 |
| 铅 | % | ＞94 |
| 铋 | % | ＞90 |
| 锌 | % | ＞96 |
| 镉 | % | ＞94 |
| 砷 | % | ＞95 |
| 金 | % | ＞90 |
| 银 | % | ＞90 |

1. **现行相关标准情况**

从铜冶炼烟灰中提取有色有价元素早就引起了国有大型铜冶炼企业的重视，从上个世纪五六十年代就开始做这方面的研究攻关与生产，但是尤其是八十年代以后这个进程不断的在加快，国内大型铜冶炼企业如大冶有色、江西铜业、铜陵有色和云南铜业白银等都做了大量的工作也取得了不少的成绩，但是限于各个公司铜精矿处理量、铜精矿的成分及采用的熔炼炉不同，所以熔炼烟灰电收尘烟灰量和成分也有差异。目前国内铜冶炼过程中电收尘烟灰处理比较成功的工艺是以大冶有色和江西铜业采用的转炉电收尘烟灰处理工艺，及云南铜业采用的艾萨炉电收尘高砷复杂烟尘工艺。

本规范是依据国家的有关法律法规、政策文件，现有的烟灰处理技术水平、成熟的生产实践经验以及发展趋势，结合我国铜冶炼企业的烟灰处理实际状况和技术水平，首次编制。

1. **重大意见分歧的处理依据和结果**

无

1. **其他应当说明的事项**

无。