

国家标准
《铜阳极泥回收利用技术规范》

编制说明

标准起草组

2016年12月

1. 任务来源及必要性

1.1. 任务来源

《铜阳极泥回收利用技术规范》标准被列入国家标准化管理委员会《2015 年国家标准制修订计划》，项目编号为 20153443-T-469，技术归口单位为全国产品回收利用标准化技术委员会，起草单位东营方圆有色金属有限公司、山东省标准化研究院等。

1.2. 标准编制的必要性

铜工业是我国国民经济的支柱产业之一，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。

铜阳极泥是铜冶炼工业主要的废弃物之一，是铜电解精炼过程产生的阳极泥，产率约占粗铜量的 1% 左右。铜阳极泥中富集了金、银等贵金属，目前，最普遍的综合利用方式是对铜阳极泥进行综合处理回收利用其中的金、银、铜、硒等有价金属元素，处理工艺有湿法流程、火法流程等。但由于回收利用技术、资源环境保护和清洁生产意识的局限，仍有不少企业部分阳极泥未得到有效或合理回收利用，部分可回收利用的元素未能得到充分回收。随着工业的发展和环境保护要求的提高，铜冶炼工业阳极泥的资源化处理问题已成为铜冶炼工业实现可持续发展的重要课题，其资源化利用已摆上各铜冶炼企业节能降耗和环境保护的工作日程。因此，构建一套合理的铜阳极泥处置与回收利用技术规范是亟待解决的问题，对于铜冶炼企业的固废资源利用、清洁生产和节能减排均具有重要的现实意义和示范作用。

1.3. 标准编制的意义和目的

编制本标准的意义在于：

1、铜阳极泥的回收利用是铜冶炼企业的可持续发展的关键内容之一。在铜冶炼工业飞速发展的同时也带来严重的环境问题，固体废弃物的处理就是其中的主要问题之一。铜阳极泥回收及利用技术提出对铜电解精炼过程中的阳极泥进行合理界定、分类、回收、加工和利用的技术路线，为实现铜阳极泥资源合理、高效的回收利用奠定基础。

2、发展循环经济的重要内容。循环经济的主要特征是废物的减量化、资源化和无害化。通过资源节约和有效利用，以减少资源投入，实现废物减量化，对废物进行综合利用达到资

源化和循环利用。铜阳极泥是铜冶炼过程主要的废弃物之一，产率约占粗铜量的 1%左右，铜阳极泥回收利用技术的界定、筛选和评估对加快循环经济发展、实现污染物消减目标、消除和减轻环境污染都具有重要意义。

3、促进钢铁行业铜阳极泥回收及利用技术的推广应用和发展。通过技术筛选和评估，淘汰不达标的铜阳极泥回收利用技术，淘汰落后的生产工艺，鼓励采用推荐的铜阳极泥处置和回收利用技术，使先进成熟达标可行的铜阳极泥处置和回收利用技术得到推广应用，进而推进铜冶炼行业清洁生产和节能减排工作。

编制本标准主要目的就是帮助企业选择合理的铜阳极泥回收利用技术，为铜冶炼行业提高固体废物资源综合利用率、提升环境保护水平、实现节能减排目标提供技术支撑，为清洁生产管理体系的进一步完善提供技术保障。

2. 标准编制的原则、方法和技术依据

2.1. 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。

(2) 立足我国实际，与国际性接轨。充分借鉴发达国家（美国、欧盟、日本、韩国）铜阳极泥回收利用技术和管理体系的成功经验，结合我国实际，编制适合我国国情的铜阳极泥回收利用技术规范。

(3) 科学性与实用性相结合。通过对国内铜阳极泥利用的现场调研，摸清铜阳极泥来源及组成特点、处置、回收利用技术工艺、装备水平、综合利用水平、回收利用指标和管理水平，筛选和归纳具有工程实用价值和推广示范作用的铜阳极泥回收及利用技术，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。在固体废物处理、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，制订铜阳极泥回收及利用技术规范应以这些技术政策为依据。

2.2. 编制依据

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

中华人民共和国环境保护法

中华人民共和国大气污染防治法

中华人民共和国环境影响评价法

中华人民共和国水污染防治法

中华人民共和国固体废物污染环境防治法

中华人民共和国环境噪声污染防治法

中华人民共和国清洁生产促进法

中华人民共和国节约能源法

GB9078	工业窑炉大气污染物排放标准
GB 12348	工业企业厂界环境噪声排放标准
GB 16297	大气污染物综合排放标准
GB 18597	危险废物贮存污染控制标准
GB 18598	危险废物填埋污染控制标准
GB 18599	一般工业固体废物贮存、处置场污染控制标准
GB 25467	铜、镍、钴工业污染物排放标准
HJ558	清洁生产标准铜冶炼业
HJ559	清洁生产标准铜电解业
YS/T 87	铜铅电解阳极泥取制样方法
YS/T 745.1	铜阳极泥化学分析方法第 1 部分：铜量的测定碘量法
YS/T 745.2	铜阳极泥化学分析方法第 2 部分：金和银量的测定火试金重量法
YS/T 745.3	铜阳极泥化学分析方法第 3 部分：铂量和钯量的测定火试金富集-电感耦合等离子体发射光谱法
YS/T 745.4	铜阳极泥化学分析方法第 4 部分：硒量的测定碘量法
YS/T 745.5	铜阳极泥化学分析方法第 5 部分：碲量的测定重铬酸钾滴定法
YS/T 745.7	铜阳极泥化学分析方法第 7 部分：铋量的测定火焰原子吸收光谱法和 Na ₂ EDTA 滴定法
YS/T 745.9	铜阳极泥化学分析方法第 9 部分：铈量的测定火焰原子吸收光谱法

3. 技术路线和工作步骤

3.1. 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。

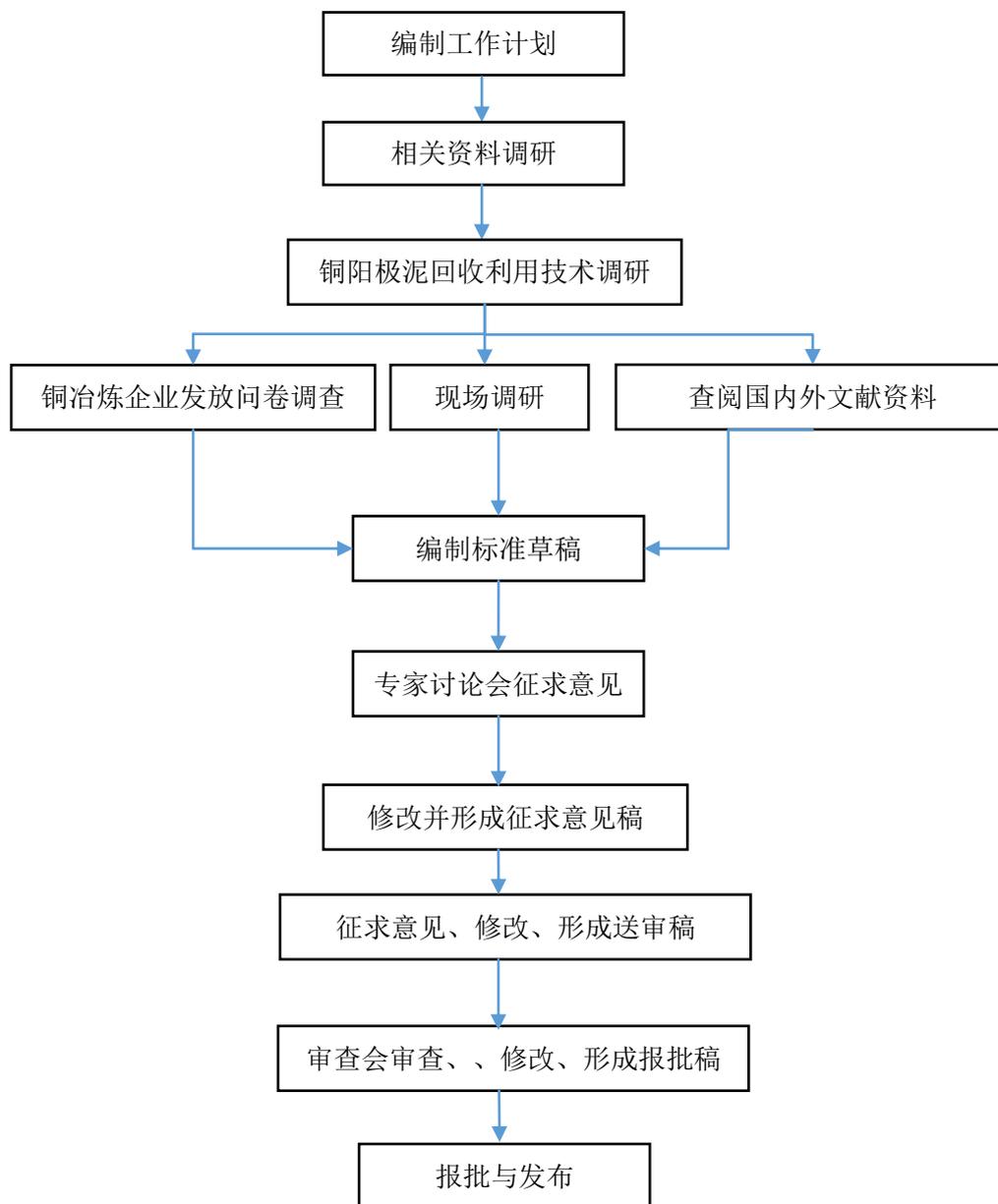


图 2-1 标准编制工作程序示意图

3.2. 工作步骤

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：国内外铜冶炼企业铜阳极泥回收

利用技术资料的收集；国内典型铜冶炼企业铜阳极泥处置与回收利用技术的现场调研；铜阳极泥成分数据资料的收集与测试；掌握国内外铜阳极泥处置与回收利用工艺和设备水平；掌握国内外铜阳极泥综合利用水平、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。

4. 标准的主要内容

4.1. 标准的适用范围

本标准规定了铜阳极泥的术语和定义、化学成分、采样与检测方法、回收利用技术、环保要求、评价指标和方法等。

本标准适用于铜冶炼企业在铜电解精炼工艺过程中产生的铜阳极泥的回收及利用。

4.2. 标准结构框架

标准文本包括的主要章节内容如下：

1. 范围
2. 规范性引用文件
3. 术语与定义
4. 铜阳极泥的成分
5. 铜阳极泥的回收利用方式
6. 湿法综合回收利用技术
7. 火法综合回收利用技术
8. 选冶联合综合回收利用技术
9. 湿法-火法综合回收利用技术
10. 环保要求

4.3. 铜阳极泥的成分

4.3.1. 有价元素

铜阳极泥中主要元素有铜 (Cu)、金 (Au)、银 (Ag)、硒 (Se)、碲 (Te)、铋 (Bi)、铂 (Pt)、钯 (Pd) 等有价元素。

4.3.2. 采样与检测

铜阳极泥中铜量的测定按照 YS/T 745.1 的规定执行。

铜阳极泥中金和银量的测定按照 YS/T 745.2 的规定执行。

铜阳极泥中铂和钯量的测定按照 YS/T 745.3 的规定执行。

铜阳极泥中硒量的测定按照 YS/T 745.4 的规定执行。

铜阳极泥中碲量的测定按照 YS/T 745.5 的规定执行。

铜阳极泥中铋量的测定按照 YS/T 745.7 的规定执行。

铜阳极泥中钨量的测定按照 YS/T 745.9 的规定执行。

4.4. 铜阳极泥的综合回收利用技术

4.4.1. 湿法流程

湿法流程工艺具有金银直收率高、生产周期短、能耗低、劳动环保条件好、经济效益好的优点，能够处理各种成分复杂的阳极泥。工序为铜阳极泥脱除贱金属后，加入不同的浸出剂，从银浸出液中还原出银粉，金浸出液中还原出金粉，最后从金还原后液中回收铂钯。

4.4.1.1. 硫酸化焙烧与蒸硒

将含水约 20%左右的铜阳极泥与工业浓硫酸混合搅拌成浆料，加入窑内进行焙烧，铜镍等贱金属在 250℃下转变为水溶性硫酸盐，硒化物在 240~300℃下与硫酸反应生成硒酸盐，然后在 500~650℃下分解成 SeO_2 升华后进入吸收灌形成亚硒酸，同时被炉气中的 SO_2 还原成单体硒，经真空蒸馏可生产出品位大于 99.95% 以上的精硒（精硒（Se:99.95%）(YS/T223-1996)。

4.4.1.2. 稀酸浸出脱铜

焙烧后的铜阳极泥一焙沙中的硫酸盐用稀硫酸浸出，得到浸出渣和浸出液。浸出液加入 NaCl 后，银以 AgCl 的形式沉淀析出，得到分铜渣和分铜液。

4.4.1.3. 亚钠分银

分铜渣中加入亚硫酸钠溶液溶解 AgCl ，亚硫酸钠浸出液可进一步用甲醛、水合联氨或连二亚硫酸钠还原得到银粉。

4.4.1.4. 氯化分金

进入分金的原料用氯气或氯酸钠作为氧化剂，在 HCl-NaCl 溶液或 $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-NaCl}$ 溶液中溶解分金，浸出液中通入 SO_2 气体或者加入草酸还原得到金粉。

4.4.1.5. 金银电解精炼

将银粉、金粉分别铸成银阳极板、金阳极板，放于电解液中进行电解，控制好电流密度和同极中心距，即可在阴极得到银粉、金粉，将银粉、金粉收集烘干后铸成银锭、金锭。

4.4.1.6. 铂钯回收

在分今后液中，加入锌置换经铂钯合金加以富集成铂、钯精矿。

将铂钯精矿进行焙烧、酸浸除杂、进一步提取金，对其还原后液采用氯化铵沉铂钯，加氨水分离钯、铂得到含钯滤液和铂滤渣精矿。

使用水合肼还原含钯滤液并烘干即可得到纯度较高的海绵钯；

将铂精矿加水浆化，加入水合肼还原，再加入王水溶解，加热氧化水解，最终用氯化铵沉铂得到铂盐，煅烧、洗涤、烘干即可得到纯度较高的海绵铂。

4.4.2. 火法流程

火法流程工艺成熟、易于操作控制、对原料适应性强、适于大规模集中生产。工序为铜阳极泥硫酸化焙烧蒸硒和稀硫酸浸出脱铜后，经还原熔炼、氧化精炼脱除铅、铋、砷、锑等铸成金银合金板，电解精炼后阳极泥进一步回收铂钯。

4.4.2.1. 硫酸化焙烧与蒸硒

将含水约 20%左右的铜阳极泥与工业浓硫酸混合搅拌成浆料，加入窑内进行焙烧，铜镍等贱金属在 250℃下转变为水溶性硫酸盐，硒化物在 240~300℃下与硫酸反应生成硒酸盐，然后在 500~650℃下分解成 SeO_2 升华后进入吸收灌形成亚硒酸，同时被炉气中的 SO_2 还原成单体硒，经真空蒸馏可生产出品位大于 99.95% 以上的精硒（精硒（Se:99.95%）(YS/T223-1996)。

4.4.2.2. 稀酸浸出脱铜

焙烧后的铜阳极泥一焙沙中的硫酸盐用稀硫酸浸出，得到浸出渣和浸出液。浸出液需用铜置换其中的银，得到粗银粉。

4.4.2.3. 还原熔炼

根据浸出渣的成分与铅阳极泥成分、还原炉的渣型与渣量，按比例加入还原剂、溶剂和返料在精矿仓进行混合配料后，由加料口加入还原炉中，炉子下方的氧枪喷出天然气和氧气，实现物料的加热、融化、分解、还原等反应，待反应充分，部分高挥发性物质或以单质或化合物形态挥发进入烟气，炉内生成贵铅沉于炉底，将上层的熔炼渣排出，即可得到贵铅。

4.4.2.4. 氧化精炼

将粗银粉和贵铅转入吹炼炉进行氧化吹炼作业，即通过氧化法将贵铅中的易氧化杂质

(如 Sb、As、Pb 等) 造渣除去, 得到含金、银在 97% 以上的金银合金板。

4.4.2.5. 金银电解精炼

将金银阳极板放于电解液中进行电解, 控制好电流密度和同极中心距, 即可在阴极得到银粉, 将银粉收集烘干后铸成银锭, 阳极得到黑金粉, 将黑金粉铸成金阳极板, 控制好电流密度和同极中心距, 即可在阴极得到金粉, 将金粉收集烘干后铸成金锭。

4.4.2.6. 铂钯回收

在分今后液中, 加入锌置换经铂钯合金加以富集成铂、钯精矿。

将铂钯精矿进行焙烧、酸浸除杂、进一步提取金, 对其还原后液采用氯化铵沉铂钯, 加氨水分离钯、铂得到含钯滤液和铂滤渣精矿。

使用水合肼还原含钯滤液并烘干即可得到纯度较高的海绵钯;

将铂精矿加水浆化, 加入水合肼还原, 再加入王水溶解, 加热氧化水解, 最终用氯化铵沉铂得到铂盐, 煅烧、洗涤、烘干即可得到纯度较高的海绵铂。

4.4.3. 选-冶联合流程

选-冶联合流程具有设备处理能力高、可综合回收铅、工艺流程好、烟尘量少等优点。工序为采用湿法冶金的方法分离铜阳极泥中的铜硒碲后, 用浮选法初步分离贵、贱金属, 贵金属富集比约 3 以上, 再经分银炉熔炼铸成金银合金板, 电解精炼后阳极泥进一步回收铂钯。

4.4.3.1. 湿法处理工序

a) 常压浆化

将阳极泥加入常压浆化反应釜, 加入硫酸, 控制好固液比和酸度, 通入空气进行搅拌浆化、浸出, 使铜由渣转入液相。

b) 高压浸出

用泵将浆化浸出后液打入高压浸出釜, 不断搅拌, 并通入蒸汽和氧气, 在高温高压的工况条件下进行搅拌浸出, 固相中的铜、硒、银、碲、砷以硫酸盐和亚(硒、碲)酸盐形式转入液相。酸浸后的浆料进行固液分离。

c) 沉硒、银

高压浸出液通入常压反应釜, 加入铜粉以置换其中的硒和银。

d) 沉碲

硒银置换后液再通入后续常压反应釜, 加入铜粉置换回收碲化铜, 碲置换后液与常压浸铜液混合后, 送铜的铜电积工序。

e) 铜电积

铜阳极泥经常压浸出和高压脱铜后经置换脱砷后的含铜溶液，在铜电积储液槽中调节好铜离子浓度进行电积法脱铜，采用一定的电流密度和槽电压，可在阴极铜。

4.4.3.2. 浮选

向脱铜砷渣中加入硫酸和水调成浓度为 30%的矿浆，加入捕收剂和少量松醇油浮选得到含银 40%~50%的精矿。

4.4.3.3. 分银炉熔炼

含银精矿适当配入苏打、炭粉、石英砂、萤石等，在分银炉中熔炼，铸成含金、银 97%以上金银合金板。

4.4.3.4. 金银电解精炼

将金银阳极板放于电解液中进行电解，控制好电流密度和同极中心距，即可在阴极得到银粉，将银粉收集烘干后铸成银锭，阳极得到黑金粉，将黑金粉铸成金阳极板，控制好电流密度和同极中心距，即可在阴极得到金粉，将金粉收集烘干后铸成金锭。

4.4.3.5. 铂钯回收

在分今后液中，加入锌置换经铂钯合金加以富集成铂、钯精矿。

将铂钯精矿进行焙烧、酸浸除杂、进一步提取金，对其还原后液采用氯化铵沉铂钯，加氨水分离钯、铂得到含钯滤液和铂滤渣精矿。

使用水合肼还原含钯滤液并烘干即可得到纯度较高的海绵钯；

将铂精矿加水浆化，加入水合肼还原，再加入王水溶解，加热氧化水解，最终用氯化铵沉铂得到铂盐，煅烧、洗涤、烘干即可得到纯度较高的海绵铂。

4.4.4. 湿法—火法综合处理工艺

湿法—火法综合处理工艺易于操作控制，对物料的适应性强，具有工艺流程短，工艺设备少，占地面积小，工业废水量小等优点，能够在处理过程中回收全部的有价元素。主要分为四段工序。

4.4.4.1. 湿法处理工序

a) 常压浆化反应

将阳极泥加入常压浆化反应釜，加入硫酸，控制好固液比和酸度，通入空气进行搅拌浆化、浸出，使铜由渣转入液相。

b) 高压浸出反应

用泵将浆化浸出后液打入高压浸出釜，不断搅拌，并通入蒸汽和氧气，在高温高压的工况条件下进行搅拌浸出，固相中的铜、硒、银、砷、碲以硫酸盐和亚（硒、砷）酸盐形式转

入液相。酸浸后的浆料进行固液分离。

c) 沉硒、银反应

高压浸出液通入常压反应釜，加入铜粉以置换其中的硒和银。

d) 沉碲反应

硒银置换后液再通入后续常压反应釜，加入铜粉置换回收碲化铜，碲置换后液与常压浸铜液混合后，送铜的铜电积工序。

e) 铜电积反应

铜阳极泥经常压浸出和高压脱铜后经置换脱碲后的含铜溶液，在铜电积储液槽中调节好铜离子浓度进行电积法脱铜，采用一定的电流密度和槽电压，可在阴极得到品位在 99.95% 以上的标铜（一号铜的标准（Cu:99.95）（GB/T 467-2010））。

4.4.4.2. 火法处理工序

a) 回转窑干燥

采用回转式干燥窑对脱铜渣加进行脱水，使其含水量达到入炉要求。

b) 脱铜渣混合配料

根据阳极泥的成分和底吹还原炉的渣型、渣量，将阳极泥脱铜渣、还原剂、溶剂和返料按比例在精矿仓进行混合配料。

c) 还原熔炼反应

将混合配料由加料口加入还原炉中，炉子下方的氧枪喷出天然气和氧气，实现物料的加热、融化、分解、还原等反应，待反应充分，部分高挥发性物质或以单质或化合物形态挥发进入烟气，炉内生成贵铅沉于炉底，将上层的熔炼渣排出，即可得到贵铅。

d) 氧化吹炼反应

将底吹还原炉放出的贵铅转入底吹吹炼炉进行氧化吹炼作业，即通过氧化法将贵铅中的易氧化杂质（如 Sb、As、Pb 等）造渣除去，得到合金、银在 80% 以上，铅在 10% 以下的贵铅合金。

e) 氧化精炼反应

将贵铅合金转入精炼炉，在高温下通入空气和氧气，并加入苏打和硝酸钠，强化氧气气氛，使其他杂质进行造渣反应而除去。当合金中的金银含量可达 97% 以上，精炼结束。将精炼炉的多尔合金放出，浇铸成银阳极板，送银电解工序。

4.4.4.3. 贵金属精炼工序

a) 银电解反应

将多尔合金浇铸成的银阳极板放于电解液中进行封闭式自热电解,控制好电流密度和同极中心距,即可在阴极得到银粉,将银粉收集烘干后铸成银锭。

b) 金萃取反应

将银电解阳极泥在氯化分金釜中氯化浸出,分金液进行二级萃取,三级酸洗和一级草酸铵还原,可产出 99.99%的金粉,经洗涤--烘干--铸型即可生产出符合 IC-Au (Au : 99.99%) (GB/T4134-2003) 的国标 1#金锭,后液进行铂、钯提取。

c) 铂钯提取

在金的还原后液中,加入锌置换经铂钯合金加以富集成铂、钯精矿。

将铂钯精矿进行焙烧、酸浸除杂、进一步提取金,对其还原后液采用氯化铵沉铂钯,加氨水分离钯、铂得到含钯滤液和铂滤渣精矿。

使用水合肼还原含钯滤液并烘干即可得到纯度较高的海绵钯;

将铂精矿加水浆化,加入水合肼还原,再加入王水溶解,加热氧化水解,最终用氯化铵沉铂得到铂盐,煅烧、洗涤、烘干即可得到纯度较高的海绵铂。

4.4.4.4. 稀散金属提取工序

a) 碲的提取

将碲化铜移入常压反应釜,加入水和 NaOH,同时通入氧气进行氧化碱浸,浸出液进行硫化除杂得到二氧化碲,二氧化碲进行碱溶电解可得到阴极碲,经水洗后铸熔后得到碲锭。

b) 硒的回收

工艺烟气进入二级动力波,在动力波中 SeO_2 被硫酸溶液吸收成为亚硒酸,用泵打入压滤机,滤渣返回火法处理,滤液打入反应釜,通入 SO_2 进行还原;再用真空泵经抽滤筒抽滤得到品位 95%以上的粗硒;粗硒经真空蒸馏可生产出品位大于 99.95%以上的精硒(精硒 (Se:99.95%) (YS/T223-1996))。

c) 铋的回收

精炼得到的含铋炉渣,经粉碎后,加入反应釜,添加 HCl 进行反应,反应后进行压滤得到 BiCl_3 液和渣,渣返回火法处理, BiCl_3 液进行水解沉铋得到氯氧铋。

4.5. 环保要求

4.5.1. 技术的选择、工程的设计、建设和运行管理应符合 GB50988 理应符合等国家标准的要
求。

4.5.2. 噪声排放标准应符合 GB 12348 的要求。

4.5.3. 工业水污染排放应符合 GB25467 的要求。

4.5.4. 大气排放应执行相关国家及省排放物标准。

4.5.5. 过程中产生的废渣，根据其性质属性，按一般废物或危险废物管理制度管理。属于一般固体废物 应符合 GB18599 的要求。

5. 标准的实施建议

本标准推荐为推荐性标准，可供行业主管部门、行业协会以及铜冶炼企业参考应用。