



中华人民共和国国家标准

GB/T 39778—2021

铜阳极泥回收利用技术规范

Technical specification for recycling and utilization of copper anode mud

2021-03-09 发布

2021-10-01 实施

国家市场监督管理总局
国家标准化管理委员会 发布

目 次

前言 I

1 范围 1

2 规范性引用文件 1

3 术语和定义 1

4 一般要求 2

5 半湿法回收利用技术要求 2

6 全湿法回收利用技术要求 6

7 火法回收利用技术要求 8



前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准由全国产品回收利用基础与管理标准化技术委员会(SAC/TC 415)提出并归口。

本标准起草单位:东营方圆有色金属有限公司、山东省标准化研究院、中国标准化研究院、栋梁铝业有限公司、济宁市质量技术监督信息所、浙江申联环保集团有限公司、深圳市深投环保科技有限公司。

本标准主要起草人:崔志祥、吴艳艳、王智、孙玉亭、边瑞民、王秀腾、高鹏、王海滨、付允、高东峰、朱艺、雒庆堂、高中学、白雅芳、郑伟、王治军、戴佳亮、李钧。

铜阳极泥回收利用技术规范

1 范围

本标准规定了铜阳极泥的一般要求、半湿法回收利用技术要求、全湿法回收利用技术要求、火法回收利用技术要求。

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利用。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件,仅注日期的版本适用于本文件。凡是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 1419 海绵铂

GB/T 1420 海绵钯

GB/T 4134 金锭

GB/T 4135 银锭

GB 25467 铜、镍、钴工业污染物排放标准

YS/T 87 铜、铅电解阳极泥取制样方法

YS/T 222 碲锭

YS/T 223 硒

YS/T 651 二氧化硒

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:金量和银量的测定 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 745.6 铜阳极泥化学分析方法 第6部分:铅量的测定 Na_2EDTA 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_2EDTA 滴定法

YS/T 1154 粗硒

YS/T 1226 粗碲

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

铜阳极泥 copper anode mud

铜电解精炼中附着于阳极基体表面或沉淀于电解槽底或悬浮于电解液中的泥状物。

注:铜阳极泥通常含有铜(Cu)、金(Au)、银(Ag)、硒(Se)、碲(Te)、铋(Bi)、铂(Pt)、钯(Pd)、铅(Pb)等有价元素。

4 一般要求

4.1 有价元素的检测要求

铜阳极取样以及有价元素检测方法按照以下规定执行：

- 取样和制样按照 YS/T 87 规定的程序和方法进行；
- 铜量的测定按照 YS/T 745.1 的规定执行；
- 金和银量的测定按照 YS/T 745.2 的规定执行；
- 铂和钯量的测定按照 YS/T 745.3 的规定执行；
- 硒量的测定按照 YS/T 745.4 的规定执行；
- 碲量的测定按照 YS/T 745.5 的规定执行；
- 铅量的测定按照 YS/T 745.6 的规定执行；
- 铋量的测定按照 YS/T 745.7 的规定执行。

4.2 环境保护要求

4.2.1 铜阳极泥回收利用过程中水污染物、大气污染物排放要求应符合 GB 25467 的规定。

4.2.2 铜阳极泥在提取有价金属元素后，冶炼尾渣中仍然含有贵金属等有价元素，可返回铜冶炼系统、铅冶炼系统或委托有资质的单位集中进行深度回收处置。

5 半湿法回收利用技术要求

5.1 工艺流程

5.1.1 工艺流程图

半湿法回收利用技术工艺流程见图 1。

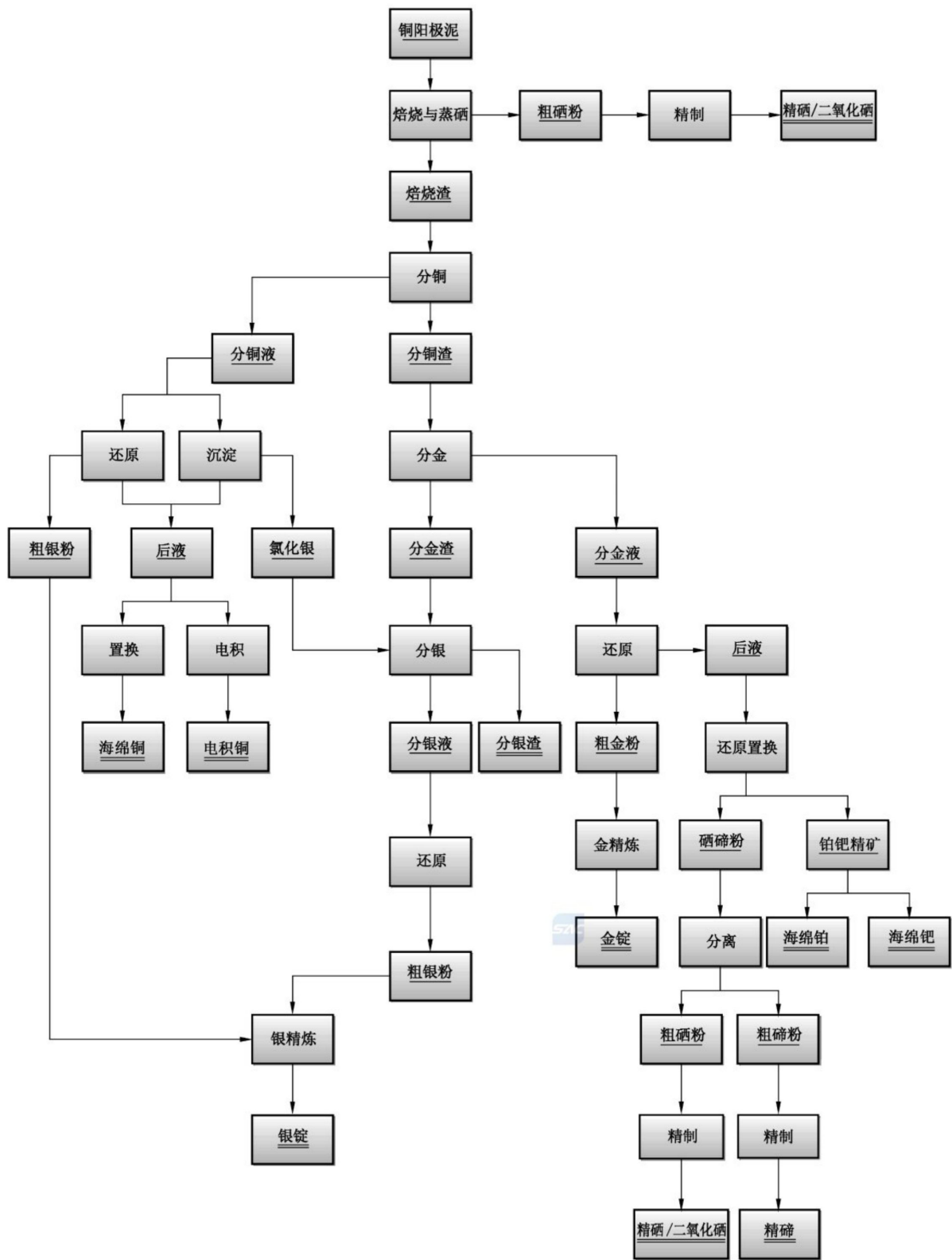


图 1 半湿法回收利用技术工艺流程

5.1.2 焙烧与蒸硒

将铜阳极泥与工业浓硫酸混合搅拌成浆料,用加料装置将浆料连续加入焙烧窑内进行焙烧。焙烧挥发出的二氧化硒在吸收塔内被吸收、还原后得粗硒粉,焙烧渣送分铜工序。

5.1.3 分铜

将焙烧渣投入浸出介质,常压浸出后固液分离,得到分铜液和分铜渣。分铜液主要为硫酸铜和硫酸银溶液,可直接还原得到粗银粉或加入氯化钠沉淀得出氯化银后送至分银工序。还原后液或沉淀后液主要为硫酸铜溶液,可经铁粉置换得出海绵铜或铜电积得出电积铜。粗银粉送银精炼工序,分铜渣送分金工序。

5.1.4 分金

将分铜渣投入含氯离子的酸性溶液,升温后加入强氧化剂浸出。可实现对金、铂、钯、硒(未焙烧出部分)、碲、铋元素的浸出,使其转入液相。

浸出完成后固液分离,得到分金液和分金渣。分金液进行金还原得到粗金粉,金还原后液经二次深度还原分离出硒碲粉,然后通过锌置换得到铂钯精矿。粗金粉送金精炼工序,分金渣送分银工序。

5.1.5 分银

将分金渣送入氨水溶剂或亚硫酸钠溶剂进行浸出,使银转入液相。浸出后进行固液分离,分银液再加入还原剂提银,得到粗银粉。粗银粉送银精炼工序,分银渣应进一步提取有价值元素。

5.1.6 贵金属精炼

5.1.6.1 金精炼

将分金产生的粗金粉经熔炼制备金阳极板进行电解精炼,金电解液一般由氯金酸溶液与游离盐酸组成。电解产生金片后再铸成金锭。粗金粉也可采用多次氯化分金或其他湿法工艺进行精炼。

5.1.6.2 银精炼

将分铜和分银工序产生的粗银粉经分银炉或者中频炉制成银阳极板,进行电解精炼产生电解银粉,银电解液一般由硝酸银与硝酸溶液组成。电解后洗涤、干燥后浇铸成银锭。

5.1.6.3 铂钯提取精炼

提取铂钯精矿中铂、钯等有价值元素,生产海绵铂、海绵钯。

5.1.7 稀散金属精炼

焙烧与蒸硒工序产生的粗硒粉和分金工序产生的粗硒粉集中经湿法或者火法制备精硒或二氧化硒。分金工序产生粗碲粉精制成精碲。

5.2 技术要求

5.2.1 焙烧与蒸硒

5.2.1.1 铜阳极泥含水率宜为 20% 左右。

5.2.1.2 焙烧设备宜选用焙烧窑。

5.2.1.3 焙烧窑窑头(进料端)宜为 250℃ 以下,窑中宜为 250℃~500℃,窑尾(出料端)宜为 500℃~

650 ℃。

5.2.1.4 焙烧窑内保持负压,一般保持在 $-100\text{ Pa}\sim-200\text{ Pa}$ 。

5.2.1.5 焙烧烟气经不少于2级吸收塔吸收。

5.2.1.6 焙烧渣硒含量应 $<0.5\%$ 。

5.2.2 分铜

5.2.2.1 浸出介质宜为稀硫酸,液固比宜为 $5:2\sim5:1$ 。

5.2.2.2 浸出温度为 $70\text{ }^{\circ}\text{C}\sim100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

5.2.2.3 分铜液还原后液或沉淀后液的银含量不大于 50 mg/L 。

5.2.2.4 铜置换、铜电积后液铜含量宜为 1 g/L 。

5.2.2.5 分铜渣铜含量应小于 2% 。

5.2.3 分金

5.2.3.1 浸出时液固比宜为 $3:1\sim6:1$ 。

5.2.3.2 浸出温度达到 $80\text{ }^{\circ}\text{C}\sim100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时加入氧化剂,氧化剂宜为氯酸钠。

5.2.3.3 分金液还原剂宜为二氧化硫、亚硫酸钠或草酸。

5.2.3.4 分金渣金含量应小于 120 g/t 。

5.2.4 分银

5.2.4.1 浸出介质可选用氨水或亚硫酸钠溶液,液固比宜为 $4:1\sim8:1$ 。

5.2.4.2 氨溶液浸出时,温度控制为 $20\text{ }^{\circ}\text{C}\sim40\text{ }^{\circ}\text{C}$,还原剂宜为水合肼。

5.2.4.3 亚硫酸钠浸出时,温度控制为 $40\text{ }^{\circ}\text{C}\sim50\text{ }^{\circ}\text{C}$,还原剂宜为甲醛,还原前需调节pH值至 $11\sim12$ 。

5.2.4.4 亚硫酸钠浸出还原后液经二氧化硫调节pH值至 $7\sim8$ 后继续做浸出介质使用。

5.2.4.5 分银渣银含量应小于 1% 。

5.2.5 贵金属精炼

5.2.5.1 金电解精炼

5.2.5.1.1 金电解电流密度宜为 $500\text{ A/m}^2\sim1\,000\text{ A/m}^2$ 。

5.2.5.1.2 残极与粗金粉重新铸成阳极板。

5.2.5.1.3 电解产生的金片铸成金锭,应符合GB/T 4134的要求。

5.2.5.2 银电解精炼

5.2.5.2.1 银电解电流密度宜为 $250\text{ A/m}^2\sim1\,000\text{ A/m}^2$ 。

5.2.5.2.2 电解银粉经洗涤、干燥后浇铸成银锭,符合GB/T 4135的要求。

5.2.5.2.3 银电解液定期收集净化后产生部分铂钯精矿。

5.2.5.3 铂钯提取精炼

5.2.5.3.1 海绵铂应符合GB/T 1419的要求。

5.2.5.3.2 海绵钯应符合GB/T 1420的要求。

5.2.6 稀散金属精炼

5.2.6.1 粗硒应符合YS/T 1154的要求。

- 5.2.6.2 粗碲应符合 YS/T 1226 的要求。
- 5.2.6.3 二氧化碲应符合 YS/T 651 的要求。
- 5.2.6.4 精碲应符合 YS/T 223 的要求。
- 5.2.6.5 精碲应符合 YS/T 222 的要求。

6 全湿法回收利用技术要求

6.1 工艺流程

6.1.1 工艺流程图

全湿法回收利用技术工艺流程见图 2。

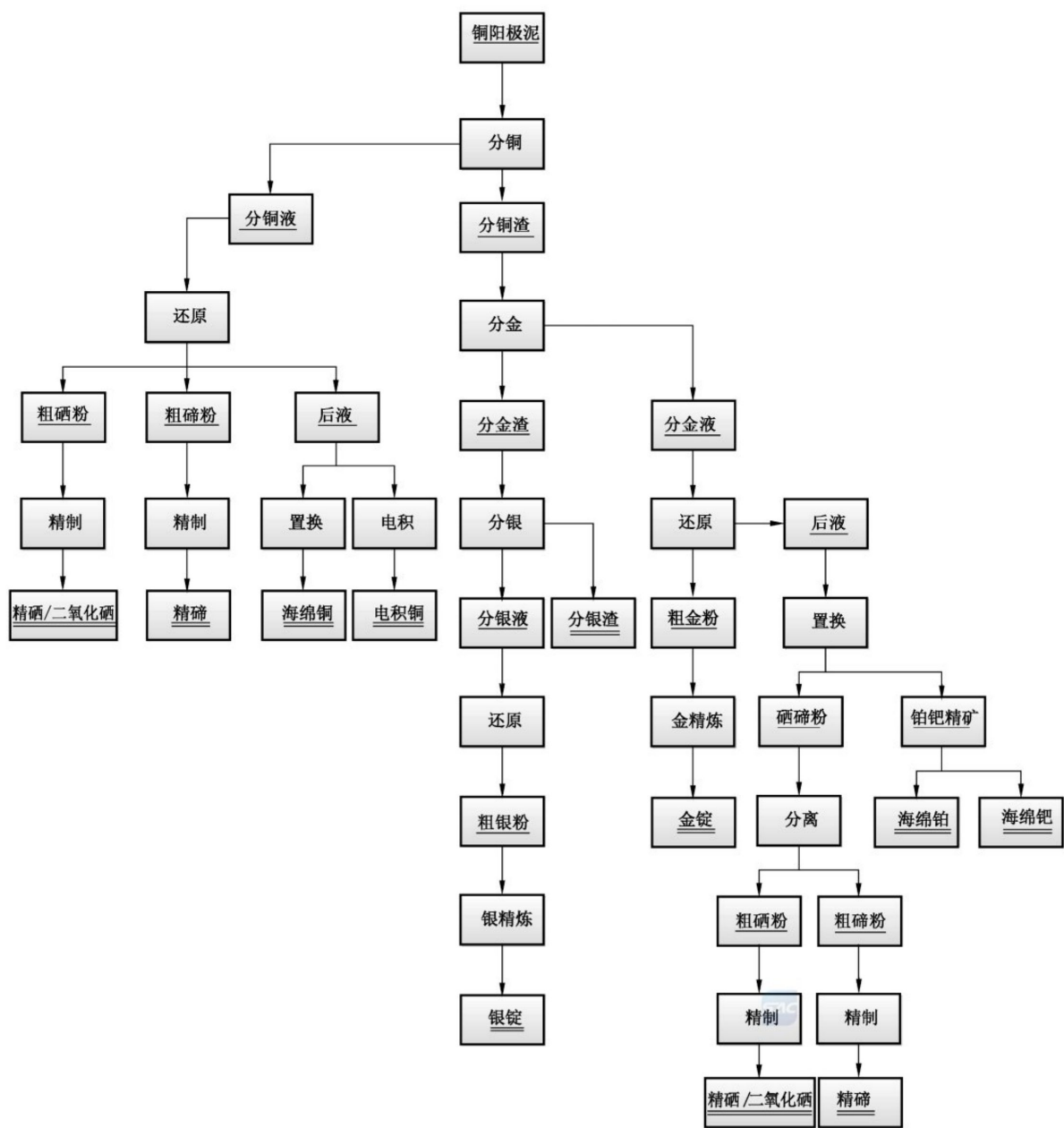


图 2 全湿法回收利用技术工艺流程

6.1.2 分铜

将铜阳极泥投入浸出介质,在通入空气或氧气作氧化剂的条件下加压或者常压浸出。

浸出后固液分离,得到分铜液和分铜渣。分铜液主要为硫酸铜溶液,溶液中含硒、碲,可经二氧化硫还原得出粗硒粉,加入铜粉得出碲化铜,即得到粗硒粉、粗碲粉。分离出硒、碲后液主要为硫酸铜溶液,可经铁置换得出海绵铜或铜电积得出电积铜。分铜渣送分金工序。

6.1.3 分金

将分铜渣投入含氯离子的酸性溶液,升温后加入强氧化剂浸出,进行氯化分金浸出可实现对金、铂、钯元素的浸出,使其转入液相。

浸出完成后固液分离,得到分金液和分金渣。分金液进行金还原得到粗金粉,金还原后液经二次深度还原分离出硒碲粉,然后通过锌置换得到铂钯精矿。粗金粉送金精炼工序,分金渣送分银工序。

6.1.4 分银

将分金渣送入氨水溶剂或亚硫酸钠溶剂进行浸出,使银转入液相。浸出后进行固液分离,分银液再加入还原剂提银,得到粗银粉。粗银粉送银精炼工序,分银渣应进一步提取有价元素。

6.1.5 贵金属精炼



6.1.5.1 金精炼

将分金产生的粗金粉经熔炼制备金阳极板进行电解精炼,金电解液一般由氯金酸溶液与游离盐酸组成。电解产生金片后再铸成金锭。粗金粉也可采用多次氯化分金或其他湿法工艺进行精炼。

6.1.5.2 银精炼

将分银工序产生的粗银粉经分银炉或者中频炉制成银阳极板,进行精炼产生电解银粉,银电解液一般由硝酸银与硝酸溶液组成。电解后洗涤、干燥后浇铸成银锭。

6.1.5.3 铂钯提取精炼

提取铂钯精矿中金、铂、钯等有价元素,经分金后返回金精炼工序,铂、钯提取生产海绵铂、海绵钯。

6.1.6 稀散金属精炼

焙烧与蒸硒工序产生的粗硒粉和分金工序产生的粗硒粉集中精制成精硒或二氧化硒。分铜和分金工序产生的粗碲粉集中精制成精碲。

6.2 技术要求

6.2.1 分铜

6.2.1.1 浸出介质宜为稀硫酸,液固比宜为 5 : 2~5 : 1。

6.2.1.2 加压浸出时压力宜为 0.7 MPa~0.9 MPa。

6.2.1.3 常压浸出温度为 70 °C~100 °C。

6.2.1.4 加压浸出温度为 100 °C~160 °C。

6.2.1.5 分铜渣铜含量应小于 2%。

6.2.2 分金

6.2.2.1 浸出时应控制为含氯离子的酸性条件,液固比宜为 3 : 1~6 : 1。

6.2.2.2 浸出温度达到 80℃~100℃时加入氧化剂,氧化剂宜为氯酸钠。

6.2.2.3 分金渣金含量应小于 120 g/t。

6.2.3 分银

6.2.3.1 浸出介质可选用氨水或亚硫酸钠溶液,液固比宜为 4:1~8:1。

6.2.3.2 氨溶液浸出时,温度控制为 20℃~40℃,还原剂宜为水合肼。

6.2.3.3 亚硫酸钠浸出时,温度控制为 40℃~50℃,还原剂宜为甲醛,还原前需调节 pH 值至 11~12。

6.2.3.4 亚硫酸钠浸出还原后液经二氧化硫调节 pH 值至 7~8 后继续做浸出介质使用。

6.2.3.5 分银渣银含量应小于 1%。

6.2.4 贵金属精炼

同 5.2.5。

6.2.5 稀散金属精炼

同 5.2.6。

7 火法回收利用技术要求

7.1 工艺流程

7.1.1 工艺流程图

火法回收利用技术工艺流程见图 3。



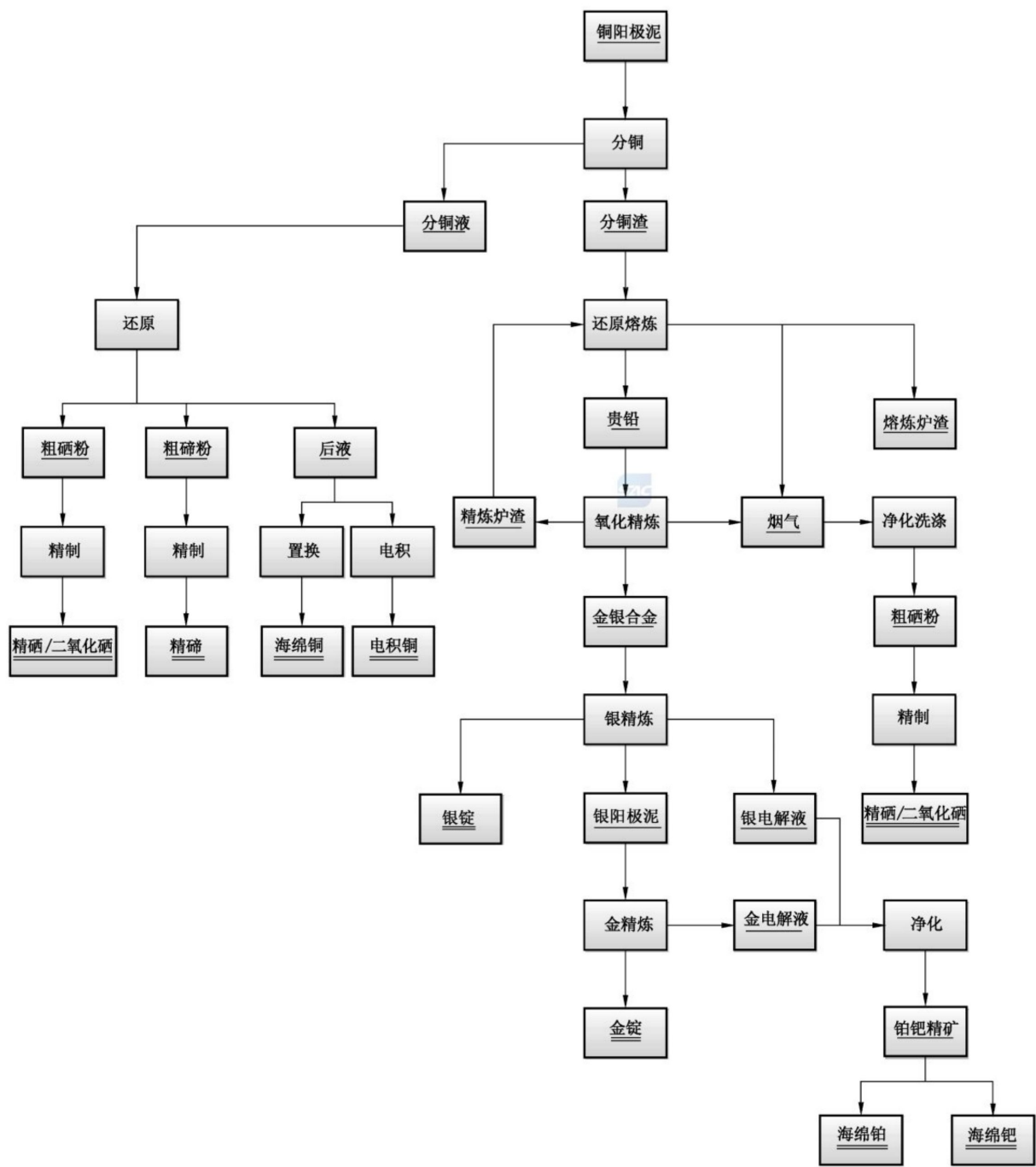


图3 火法回收利用技术工艺流程

7.1.2 分铜

将铜阳极泥投入浸出介质,在通入空气或氧气作氧化剂的条件下加压或者常压浸出。

浸出后固液分离,得到分铜液和分铜渣。分铜液主要为硫酸铜溶液,溶液中含硒、碲,可经二氧化硫还原得出粗硒,加入铜粉得出碲化铜,即得到粗硒粉、粗碲粉。分离出硒、碲后液主要为硫酸铜溶液,可经铁置换得出海绵铜或铜电积得出电积铜。分铜渣送还原熔炼工序。

7.1.3 还原熔炼

在分铜渣中加入苏打、石灰、萤石等熔剂和焦粉、煤粉、铁屑等还原剂熔炼,使铅的化合物还原为金属铅,熔炼过程中贵金属溶解在铅液中形成贵铅。

贵铅送氧化精炼工序,熔炼炉渣可返回铜冶炼系统。

7.1.4 氧化精炼

利用氧化法把贵铅中除金、银外的杂质包括铅在内尽量除去,得到含(金+银)97%以上的金银合金板。还原熔炼和氧化精炼产生的烟气经降温、收尘、洗涤、净化达标后排放。硒进入烟气洗涤液中,洗涤液经还原产出粗硒粉。

还原熔炼和氧化精炼可在同一冶炼炉内进行,精炼炉渣返回还原熔炼工序。金银合金送银电解工序。

7.1.5 贵金属精炼

7.1.5.1 银精炼

将氧化精炼产生的金银合金铸成合金阳极板,进行电解精炼产生电解银粉,银电解液一般由硝酸银与硝酸溶液组成。电解后再经洗涤、干燥后浇铸成银锭。银电解液定期收集净化得到铂钯精矿。银阳极泥送金精炼工序。

7.1.5.2 金精炼

银阳极泥经过一次氯化分金得到粗金粉,粗金粉可经多次氯化分金或电解精炼得到金片后铸成金锭。金电解液一般由氯金酸溶液与游离盐酸组成,金电解液定期收集净化得到铂钯精矿。

7.1.5.3 铂钯提取精炼

提取铂钯精矿中铂、钯等有价值元素,生产海绵铂、海绵钯。

7.1.6 稀散金属精炼

分铜工序产生的粗硒粉和氧化精炼工序产生的粗硒粉集中精制成精硒或二氧化硒。分铜工序产生的碲化铜集中制成精碲。

7.2 技术要求

7.2.1 分铜

7.2.1.1 浸出介质宜为稀硫酸,液固比宜为 5 : 2~5 : 1。

7.2.1.2 加压浸出时压力最高宜为 0.7 MPa~0.9 MPa。

7.2.1.3 常压浸出温度为 70 °C~100 °C。

7.2.1.4 加压浸出温度为 100 °C~160 °C。

7.2.1.5 分铜渣铜含量应小于 2%。

7.2.2 还原熔炼

7.2.2.1 还原剂、熔剂的比例根据分铜渣成分、渣量与炉型确定。

7.2.2.2 加料时炉温为 700 °C~900 °C。

7.2.2.3 融化时炉温为 1 200 °C~1 300 °C。

7.2.2.4 出炉时炉温宜为 1 000 ℃。

7.2.2.5 贵铅中含量不小于 30%。

7.2.2.6 熔炼炉渣银含量不大于 1%，金含量不大于 120 g/t。

7.2.3 氧化精炼

7.2.3.1 温度为 900 ℃～1 100 ℃。

7.2.3.2 烟气经降温、收尘、洗涤、净化达标后排放。

7.2.3.3 精炼炉渣返回还原熔炼。

7.2.3.4 金银合金中(金+银)含量不小于 97%。

7.2.4 贵金属精炼

同 5.2.5。

7.2.5 稀散金属精炼

同 5.2.6。

