

ICS XXXXX

CCS X XXX

团 体 标 准

T/CIECCPA XXX—2024

高杂贵金属冶炼渣资源化处理技术规范

Technical specification for resource treatment of high impurity

rare precious metal smelting slag

(征求意见稿)

XXXX - XX - XX 发布

XXXX - XX - XX 实施

中国工业节能与清洁生产协会 发布

目 次

前 言	II
1 范围	1
2 规范性引用文件	1
3 术语和定义	1
4 类型和来源	2
5 总体要求	2
6 企业管理要求	3
7 资源化利用	3
8 环保要求	8
图1 炉渣强化还原熔炼工艺流程	4
图2 熔析除铜工艺流程	6
图3 氧化除碲工艺流程	7
图4 真空精炼工艺流程	8
表1 高杂贵金属冶炼渣物料分类和主要来源	2
表2 强化还原熔炼主要设备	3
表3 梯级熔析除铜	5
表4 氧化除碲主要设备	6
表7 真空精炼主要设备	7

前 言

本文件按照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。

本文件由中国工业节能与清洁生产协会提出并归口。

本文件起草单位：金川集团股份有限公司、湖北高能鹏富环保科技有限公司、上饶市致远环保科技有限公司、太原华盛丰贵金属材料有限公司、山东黄金矿业科技有限公司选冶实验室分公司、山东国大黄金股份有限公司、云南金鼎锌业有限公司、江西睿锋环保有限公司、新疆新鑫矿业股份有限公司、宣城市富旺金属材料有限公司、昆明冶金高等专科学校、陕西瑞科新材料股份有限公司、陕西黄金集团西安秦金有限责任公司、铜川凯立新材料科技有限公司、内蒙古兴安银铅冶炼有限公司、凉山矿业股份有限公司。

本文件主要起草人：卢苏君、马永峰、霍成立、杨文明、王鹏磊、薛可新、宗红星、姜海燕、李光胜、高腾跃、王伟良、薛希刚、张娟、张鹏、孙渊君、赵溪、赵雄宇、李森、凌源、李江平、李谓鹏、张柱山、周文茜、张媛庆、赵明、谢文祥、马军虎、郑江华、马晓东、宋群玲、李然、吴红星、张琰、杨旦、王彦、李海涛、倪迎瑞、曾永康、曾利辉、张立伟、张晓磊、欧阳坤。

高杂贵金属冶炼渣资源化处理技术规范

1 范围

本文件规定了铜阳极泥处理过程中产生的各种稀散稀贵金属熔炼渣、吹炼渣及其它高杂贵金属冶炼渣等物料（以下简称“高杂贵金属冶炼渣”）的来源、处理的总体要求、企业管理要求、高杂贵金属冶炼渣资源化利用方法、环保要求。

本文件适用于铜阳极泥处理过程中产生的高杂贵金属冶炼渣资源化利用方法。

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 18597-2023 危险废物贮存污染控制标准

GB 18599-2020 一般工业固体废物贮存和填埋污染控制标准

GB 25467 铜、镍、钴工业污染物排放标准

GB/T 39778-2021 铜阳极泥回收利用技术规范

GB/T 41012-2021 含有色金属固体废物回收利用技术规范

HJ 2025-2012 危险废物收集贮存运输技术规范

YS/T 745.1-2010 铜阳极泥化学分析方法 第1部分：铜量的测定 碘量法

YS/T 745.2-2016 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 1329.1-2019 碲化铜化学分析方法 第1部分：碲含量的测定 重铬酸钾滴定法

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

高杂贵金属冶炼渣 High miscellaneous precious metal smelting slag

铜阳极泥处理过程中产生的各种稀散稀贵金属熔炼渣、吹炼渣及其它富含贵金属的湿法浸出渣等物料。

3.2

炉渣强化还原熔炼 Slag enhanced reduction melting

利用高杂贵金属冶炼渣中金属以及碳等与氧结合难易程度的不同，在强还原气氛的条件下碳优先和氧结合生成一氧化碳，而金属氧化物在强还原剂作用下得到金属单质，实现炉渣中金属回收利用的

方法。

3.3

梯级熔析除铜 Cascade melting to remove copper

利用铜在铅中的溶解度随温度下降而减少的原理，实现高杂贵金属冶炼渣强化还原熔炼得到的铅铋合金熔析除铜的方法。基于铜与铅铋的熔点差异，对含铜的铅铋合金熔体降温处理时，铜则以固溶体状态析出，因其密度较小，以浮渣形式浮在熔体表面达到与铅铋的分离。

3.4

氧化除碲 Oxidative tellurium removal

利用熔融铅铋合金在中低温度下，碲易被氧气氧化成二氧化碲并能与苛性碱反应生成亚碲酸钠的特性，实现熔体中碲的氧化脱除。氧化生成的亚碲酸钠因其密度较小，以浮渣形式浮在熔体表面达到与铅铋的分离。

3.5

真空精炼 vacuum refining

利用不同金属的沸点不同，低沸点高挥发率的金属以挥发物的形式蒸馏挥发，经过冷凝后收集为挥发物合金，而高沸点金属则基本不挥发，仍然残留于坩埚熔体合金中，实现金属之间的分离。在高温真空下，Bi、Pb与Ag的分离系数均与1相差甚远，从而容易实现Ag与Bi、Pb在真空精炼过程的分离与提纯。

4 类型和来源

高杂贵金属冶炼渣主要来源见表1。

表1 高杂贵金属冶炼渣物料分类和主要来源

物料类型	主要来源
贵金属熔炼渣、吹炼渣	铜阳极泥在提取贵金属工艺过程中经过“湿法浸出-卡尔多炉熔炼”后产出一一种含杂质较高的稀贵合金熔炼渣。
含贵金属中间物料	铜阳极泥提取分离富集贵金属工艺过程中产生的难处理含贵金属的物料，如贵金属提纯工艺中的蒸馏返料氯化不溶渣、置换渣等。
含银硒等贵金属浸出渣	铜阳极泥分离提取硒工艺过程中产生的湿法浸出银硒渣、沉碲渣、碱浸氨浸等含贵金属渣。

5 总体要求

高杂贵金属冶炼渣的处理应符合下列总体要求：

- a) 高杂贵金属冶炼渣在回收利用过程中应遵循安全、环保优先的原则，在保证全过程环境安全的前提下实现物料的减量化、资源化、无害化，避免或减少二次污染。

- b) 根据高杂贵金属冶炼渣的特点，科学分类、合理利用，应清洁、高效、综合提高物料中的贵金属回收利用率，不能利用时应采取无害化处置措施。
- c) 结合国家产业技术政策进行回收利用技术选择，采用国家鼓励和推荐的综合利用、环境保护技术，并在生产过程中实时进行环境、能源的计量监测，及时发现并降低对环境造成的不良影响。
- d) 半固态的高杂贵金属冶炼渣运输、贮存时，应装入专用的桶、槽等容器或槽罐车，防止因处置不善对环境产生污染。含贵金属危险废物的贮存、运输应符合 GB18597、HJ2025的要求。

6 企业管理要求

高杂贵金属冶炼渣的回收利用企业应具备下列基本要求：

- a) 属于依法成立，具有含贵金属物料综合利用经营范围的企业法人资质。
- b) 应配置同组织规模和含贵金属物料综合利用项目类型相适宜的管理人员、专业技术人员、技术工人等人员。相关工作人员和管理人员应当掌握国家相关政策法规、标准规范的规定。
- c) 应有固定场所和必要的回收、贮存、处理、环保及安全设施设备，达到国家和地方环境保护、安全防护相关标准规范的要求。
- d) 应有健全的人员管理、生产管理、质量管理、安全应急管理和环境管理等管理制度或管理体系。
- e) 处理物料的数量应与回收利用能力和污染防治能力相适应。

7 资源化利用

7.1 炉渣强化还原熔炼

7.1.1 方法提要

炉渣强化还原熔炼是指铜、铅、铋等金属氧化物和碳作用生成金属单质和一氧化碳。其反应式如下： $C + MeO \triangleq CO \uparrow + Me$ 。

7.1.2 原辅料

高杂贵金属冶炼渣、碳质还原剂及钙质熔剂。

7.1.3 主要设备

强化还原熔炼主要设备见表2。

表2 强化还原熔炼主要设备

序号	设备名称	主要用途
1	颚式破碎机	炉渣的粗破与中破
2	辊式破碎机	炉渣的细破

3	振动筛	细破炉渣的筛分
4	强力混料机	炉渣与碳质还原剂、钙质还原剂的混匀
5	还原熔炼炉	炉渣的还原熔炼
6	高温熔体在线检测设备	熔体温度及化学成分在线检测

7.1.4 工艺流程

高杂贵金属冶炼渣属于含多金属多杂质的高碱性玻璃体，熔点高、软化温区很宽、粘度大，是典型难处理的复杂物料。利用金银易于被铅捕集回收的理论基础，采用贵铅法即还原炼铅工艺回收贵金属的方法，并结合该物料的特点通过造渣形成渣相实现硅等贱金属脉石成分分离，铅捕收贵金属等形成合金加以回收。生产处理时，高杂贵金属冶炼渣经破碎、筛分后，合格的高杂贵金属冶炼渣物料与碳质还原剂、钙质熔剂混合配料后，经还原熔炼炉高温熔炼后得到粗铅铋合金。

7.1.5 工艺流程图

正常生产作业时，将高杂贵金属冶炼渣加入颚式破碎机进行粗破、中破后，在辊式破碎机进一步破碎筛分得到5mm~10mm的合格高杂贵金属冶炼渣料。粒度大于10mm的筛上物返回颚式破碎机、辊式破碎机再进行二次破碎。合格高杂贵金属冶炼渣料与碳质还原剂、钙质熔剂按照一定的比例配料后，送入强力混料机进行充分混匀后，送入混合料仓。混合料经物料输送系统送入还原炉内进行高温还原熔炼一段时间后，由于含硅、钙等杂质的还原渣和富含铜、银、铅、铋等合金因密度不同而分层。还原渣和铅铋合金分别从渣口、合金口排出，冷却后得到粗铅铋合金和还原渣。熔炼过程产生的烟气经烟气净化系统处理后达标排放。

炉渣强化还原熔炼工艺流程见图1。

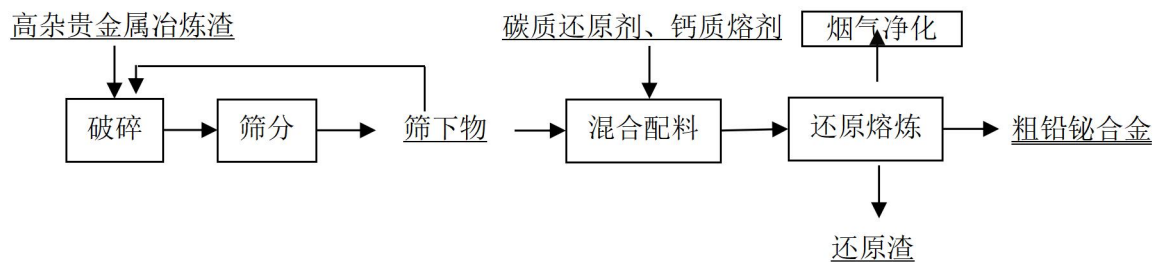


图1 炉渣强化还原熔炼工艺流程

7.1.6 工艺控制指标

高杂贵金属冶炼渣经强化还原熔炼后得到的粗铅铋合金中铜回收率 $\geq 98.00\%$ 、铅铋回收率 $\geq 99.00\%$ 、银回收率 $\geq 98.50\%$ 。

7.2 梯级熔析除铜

7.2.1 方法提要

梯级熔析除铜是指根据材料物理冶金与工艺矿物学原理，金属多元合金凝固理论以及金、银、铅、铜、铋等金属二元或多元相图，在高温下，金、银、铅、铜、铋等金属能够相互溶解，形成合金共熔体，并且溶解度随着温度而变化；低温下，形成的固溶体、共晶合金或金属间化合物容易饱和析出并在晶界、相界聚集偏析；并采用微分原理法通过多次熔析处理，达到将复杂铅铋合金中高含量杂质元素完全除去的方法。

7.2.2 原辅料

粗铅铋合金。

7.2.3 主要设备

梯级熔析除铜主要设备见表3。

表3 梯级熔析除铜主要设备

序号	设备名称	主要用途
1	中频感应熔炼炉	合金的熔化
2	扒渣机	扒出熔析渣
3	浇铸系统	块状合金的浇铸
4	高温熔体在线检测设备	熔体温度及化学成分在线检测

7.2.4 工艺流程

粗铅铋合金装入中频感应熔炼炉内，依次经过升温熔化、降温熔析、扒渣等多次处理后，得到除铜后的铅铋熔析合金。

7.2.5 工艺流程图

正常生产作业时，将粗铅铋合金加入中频感应熔炼炉内，送电升温熔化并缓慢冷却到工艺要求的温度后扒去表面渣，熔体经在线检测分析化学成分后，若熔析合金含铜符合要求，则排出中频炉内的高温熔体、浇铸成块。若在线检测分析化学成分不合格，则重复升温熔化、降温熔析、扒渣等工艺过程，直至熔析合金化学成分达到工艺要求。

熔析除铜工艺流程见图2。

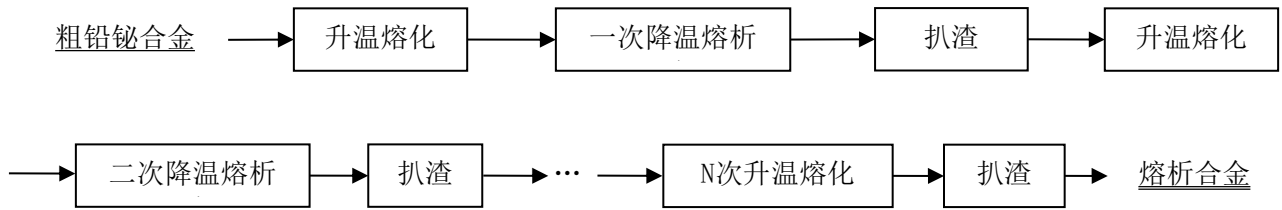


图2 熔析除铜工艺流程

7.2.6 工艺控制指标

粗铅铋合金熔析除铜率 $\geq 93.00\%$ 。

7.3 氧化除碲

7.3.1 方法提要

氧化除碲是熔析合金中的碲与氧气反应生成二氧化碲、二氧化碲与苛性碱反应生产亚碲酸钠造渣而除去。其反应式如下： $Te + O_2 = TeO_2$ $TeO_2 + 2NaOH = Na_2TeO_3 + H_2O$ 。

7.3.2 原辅料

熔析合金、苛性碱。

7.3.3 主要设备

氧化除碲主要设备见表4。

表4 氧化除碲主要设备

序号	设备名称	主要用途
1	中频感应熔炼炉	合金的熔化
2	空压机	提供空气
3	浇铸机	条状合金浇铸
4	高温熔体在线检测设备	熔体温度及化学成分在线检测

7.3.4 工艺流程

熔析合金装入中频感应熔炼炉内升温熔化后，加入苛性碱并鼓入空气氧化及造渣、扒渣等处理后，得到铅铋合金。

7.3.5 工艺流程图

正常生产作业时，将熔析合金加入中频感应熔炼炉内，通电升温待合金完全熔化后，开启空压机向熔体鼓入压缩空气进行合金中碲杂质的氧化，并加入一定量的苛性碱实现氧化碲造渣除去。反应结束后扒去表面的碲渣，在线检测熔体温度及化学成分后，排出高温熔体、浇铸成条状合金。

氧化除碲工艺流程见图3。

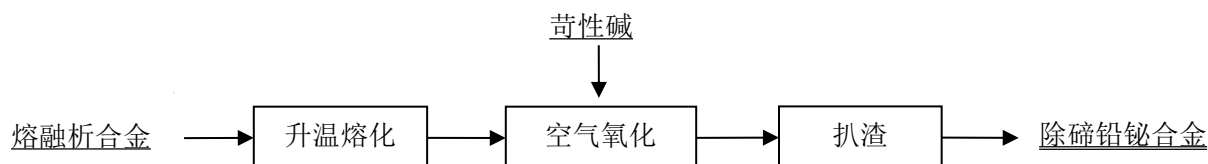


图3 氧化除碲工艺流程

7.3.6 工艺控制指标

熔析合金氧化除碲率 $\geq 60.00\%$ 。

7.4 真空精炼

7.4.1 方法提要

真空精炼是利用铅铋合金中贵金属与铅铋熔点、沸点的不同，铅铋的沸点均低于贵金属沸点的特性，在真空熔炼过程中容易挥发进入气相、而贵金属难于挥发，绝大部分仍以熔融态的形式残留在液相中，从而实现贵金属与铅铋的分离。

7.4.2 原辅料

除碲铅铋合金。

7.4.3 主要设备

真空精炼主要设备见表5。

表5 真空精炼主要设备

序号	设备名称	主要用途
1	真空精炼炉	合金的真空分离
2	真空泵	提供真空气氛
3	闭式冷却塔	炉体冷却
4	真空铸模系统	合金铸锭

7.4.4 工艺流程

T/CIECCPA XXX—20XX

除碲铅铋合金装入真空精炼炉，开启真空泵抽真空，然后升温熔化、真空精炼后，得到贵金属合金与铅铋合金。

7.4.5 工艺流程图

正常生产作业时，将除碲铅铋合金装入真空精炼炉内，密封并锁紧炉盖，开启真空泵进行系统抽真空，待炉内真空度达到工艺要求后，开启循环水系统及送电升温。炉内温度达到要求后保持恒温真空精炼一段时间后，停止炉体加热系统。待炉内温度降至100℃时关闭真空泵停止抽真空；温度降至室温时，关闭循环水系统。开启炉盖锁紧、升降及旋转系统，分别从石墨坩埚、真空铸模系统收集贵金属合金与铅铋合金。

真空精炼工艺流程见图4。

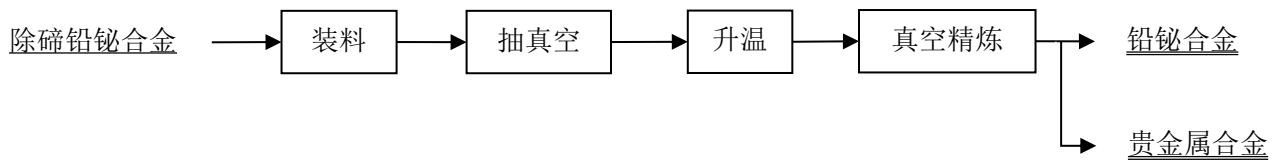


图4 真空精炼工艺流程

7.4.6 工艺控制指标

除碲铅铋合金贵金属回收率 $\geq 98.00\%$ 、铅铋回收率 $\geq 99.00\%$ 。

8 环保要求

8.1 高杂贵金属冶炼炉渣回收处理过程中产生的危险固废交由有处理资质单位处理。

8.2 高杂贵金属冶炼炉渣回收处理过程中产生的水污染物、大气污染物排放标准应符合GB 25467的规定。

8.3 高杂贵金属冶炼渣强化还原熔炼回收提取有价金属以及梯级熔析除铜后，产生的含铜等金属的尾料，可以返回铜冶炼系统配料处理。