铜冶炼烟尘化学分析方法

第4部分：铋含量的测定

火焰原子吸收光谱法和 Na2EDTA滴定法

**编制说明**

**富民薪冶工贸有限公司**

**2019年11月**

中华人民共和国有色金属行业标准

**铜冶炼烟尘化学分析方法**

**第4部分：铋含量的测定**

**火焰原子吸收光谱法和Na2EDTA滴定法**

编制说明

(计划编号：工信厅科【2018】31号2018-0530T-YS )

1. **工作简况**

**1 方法概况**

**1.1 项目的必要性**

在[铜冶炼](https://baike.baidu.com/item/%E9%93%9C%E5%86%B6%E7%82%BC%22%20%5Ct%20%22_blank)生产中，原料制备和火法冶炼（ISA炉、电炉、转炉）各作业中，由于[燃料](https://baike.baidu.com/item/%E7%87%83%E6%96%99%22%20%5Ct%20%22_blank) 的燃烧、气流对物料的携带作用以及高温下金属的挥发和氧化等物理化学作用，会不可避免地产生大量的烟尘。作为铜冶炼生产过程中产生的主要固体副产物，其特点是尘量大(约占原料量的2%～50%),元素含量波动范围广, 颗粒较细,以硫酸盐、氧化物、砷酸盐、硫化物为主。

铜冶炼烟尘中含有大量的铜、铅、铋、锌、银、铟等有价金属，若不处理直接弃置浪费或者处理不恰当，将会造成资源的大量浪费，而且铜烟灰中还含有砷、镉等有害元素，还会造成严重的环境污染；如果直接返回冶炼系统进行处理，会导致炉内反应条件恶化、杂质成分的恶性积累，严重影响生产，同时造成炉料中有害成分增多，有害杂质的积累会直接影响电铜或粗铜的质量。

目前国内铜冶炼企业烟尘的年产量在20万吨以上。在精矿资源紧张的环境下，各铜冶炼企业纷纷把烟尘作为新的原料提取其中有价金属。做到既增加经济效益，又保护环境的“双赢”局面。伴随着铜冶炼烟尘的综合回收工艺越来越成熟与相关市场需求，铜冶炼烟尘的贸易也越来越频繁。

因此，准确、快速测定出铜冶炼烟尘中各元素的含量，对企业确定回收工艺、提高烟尘的综合利用率并减轻对环境的污染及进行贸易的双方都有着很重要的现实性和必要性。

* 1. **适用范围**

本标准适用于铜冶炼烟尘中铋含量的测定。方法1 火焰原子吸收光谱法 测定范围：0.050 %～5.00 %；方法2 Na2EDTA滴定法 5.00 %～16.00 %。

* 1. **可行性**

富明薪冶工贸有限公司（简称云铜薪冶工贸）原昆明西科工贸有限公司是云南铜业股份有限公司的全资子公司，是云南省首批取得《云南省危险经营许可证》的企业。公司自主开发的“云铜西科法高砷铜冶炼烟尘处理新工艺”，实现了对云铜艾萨炉高砷铜冶炼烟尘的全流程有效处理，彻底解决了高砷烟尘环保治理的难题；同时，新工艺也对高砷烟尘中多种有价金属元素进行了高效的综合回收与利用，属于国家支持鼓励的发展循环经济及清洁生产的范畴，环保效益非常显著。公司主产品是1#电铅，同时有冰铜、富锡渣、铅阳极泥、亚硫酸铵溶液等副产品。

多年来，公司技术中心本着“技术领先，自主创新、重点跨越、支撑发展、引领未来”的科技发展指导方针原则，以服务生产、满足市场需求和打造“铜冶炼烟尘综合回收示范基地”为宗旨，充分利用企业自身优势，开展有市场前景的新技术研究，以及新产品、新技术、新工艺的开发，为强化主业，优化产业结构，提高市场核心竞争力和可持续发展奠定产品、产业及技术基础，并于2018年8月通过昆明市知识产权试点企业认定。截止目前，富民薪冶申请专利31项，获授权专利18项（其中发明专利2项，实用新型专利16项），获受理专利13项（其中受理发明专利4项，受理实用新型专利9项）。

本标准的建立能满足日常检测的要求，所得数据对企业确定回收工艺、提高烟尘的综合利用率并减轻对环境的污染及进行贸易的双方都有着巨大的推动作用。本标准在起草、调研中得到了广东省工业分析检测中心、铜陵有色设计院、北矿检测技术有限公司、大冶有色金属有限责任公司、江西铜业股份有限公司等冶炼企业的积极响应。

* 1. **要解决的主要问题**

 目前国内对铜冶炼烟尘的检验方法无统一标准，导致贸易市场有争议。铜冶炼烟尘中含有大量的铋，因此研究制定出准确的铜冶炼烟尘中铋检验方法，不但能给冶炼厂带来良好的经济效益，同时有利于有价金属的回收利用，对资源再生利用提供技术支撑，同时也规范了实验室检验过程，满足市场的需求。

* 1. **任务来源**

根据工业和信息化部标准计划项目的安排要求，全国有色金属标准化技术委员会于2018年7月26~27日于黑龙江省哈尔滨市召开有色金属标准工作会议。根据（有色标秘[2018]41号）的文件精神，对《铜冶炼烟尘化学分析方法》（共9个部分）、《粗锡化学分析方法》（共5个部分）、《铅冰铜》等25项行业标准进行了任务落实。会议确定了《铜冶炼烟尘化学分析方法第4部分：铋含量的测定》，方法1和方法2均由富民薪冶工贸有限公司负责起草，落实了验证单位，明确了样品的制备单位及各项工作时间进度要求。

* 1. **本标准编制单位、起草人及所做工作**

本标准由富民薪冶工贸有限公司负责起草。

方法1主要起草人为李艳萍，刘敏；方法2主要起草人为胡花苗、陈娅陶、郑洪毅。主要负责本标准的方法制定、资料收集、技术参数的确定及标准条款的编写工作。

方法1参与起草单位包括富民薪冶工贸有限公司、广东先导稀材股份有限公司、云锡股份铜业分公司、河南豫光金铅股份有限公司、江西铜业股份有限公司、五矿铜业（湖南）有限公司、山东恒邦冶炼股份有限公司、阳谷祥光铜业有限公司、郴州市金贵银业股份有限公司、长沙矿冶研究院有限责任公司。

参与起草人：主要负责本标准的验证工作。

方法2主要起草人为胡花苗、陈娅陶、郑洪毅。主要负责本标准的方法制定、资料收集、技术参数的确定及标准条款的编写工作。

方法2参与起草单位包括富民薪冶工贸有限公司、江西铜业股份有限公司、广东先导稀材股份有限公司、福建紫金矿冶测试技术有限公司、河南豫光金铅股份有限公司、深圳清华大学研究院、北矿检测技术有限公司、大冶有色金属有限责任公司、铜陵有色金属集团控股有限公司、山东恒邦冶炼股份有限公司、紫金铜业有限公司。

参与起草人：主要负责本标准的验证工作。

1. **主要工作过程**

2018年7月26日～27日，在黑龙江省哈尔滨市召开有色金属标准工作会议。会议确定了标准制定的起草单位和参与验证单位，落实了标准计划项目的进度安排和分工。具体工作安排如下：

1、2018年12月底——起草单位完成样品采集；

2、2019年1—5月——起草单位实验室完成试验报告、标准草案、验证方案的编写和验证样品的分发工作；

3、2019年6—11月——完成验证报告；

4、2019年11月——主起草单位汇总各验证单位报告并进行数据处理形成报告，同时撰写编制说明和标准预审稿报预审会。

5、2019年11月底——预审。

1. **标准编制原则**

1、符合性：该标准按照GB/T 1.1—2009《标准化工作导则 第1部分：标准的结构和编写》、GB/T 20001.4-2015《标准编写规则 第4部分：试验方法标准》的要求对本部分进行了编写。

2、合理性：以满足我国铜冶炼烟尘实际综合回收和利用的需要为原则，与实际相结合，提高标准的适用性。反映当前国内各生产企业的技术水平，宜于应用，经济上合理，兼顾现有资源的合理配置，提高了标准的可操作性。

3、先进性：该方法操作简便，系统稳定，工作效率高，精密度和准确度好，能很好地满足产品的需要。

1. **标准主要内容的确定依据**
2. **铋含量范围确定及使用检测手段确定**

根据铜陵有色金属集团控股有限公司、富民薪冶工贸有限公司等单位提供的铜冶炼烟尘试样以及在实际生产中遇到的样品，确定铜冶炼烟尘中铋含量的测定范围为0.050%~16.00%

对于试样0.050%~5.00%铋含量的检测，从普及程度及成本方面考虑，最终选择了火焰原子吸收光谱法。火焰原子吸收法具有测定快速、结果准确度高、操作简便等特点，目前被国内外实验室广泛采用。通过对火焰原子吸收法测定铜冶炼烟尘中铋含量方法的测定条件和测定方法进行系统研究，并确定方法的准确度及精密度，最终形成了行业标准。

对于试样5.00%~16.00%铋含量的检测，对于简单试样结果准确度高，滴定终点稳定，最终选择用Na2EDTA滴定法。通过Na2EDTA滴定法铜冶炼烟尘中铋含量方法的测定条件和测定方法进行系统研究，并确定方法的准确度及精密度，最终形成了行业标准。

**2. 干扰及消除**

**方法1 火焰原子吸收光谱法**

通过XRD检测，铜冶炼烟尘的主要成分有PbSO4，CuSO4.H2O，ZnSO4.H2O ，Bi2O3，As2O3和Sb、Fe、Sn、Si、Al的化合物等，铜冶炼烟尘试样中各元素含量上限为Cu 65 %, Pb 50 %, Bi 16 %，As 30%，Au 50 g/t, Ag 1500 g/t, Sb 7%，Sn 3 %，Cd16%， Fe 22%， Al2O3 3 %, Ca 1.5%， Mg1 %，Se 1%，Te 0.1%。根据拟定铜冶炼烟尘中各元素的干扰上限，按本方法计算出测定溶液中各元素的干扰量见附件1试验报告。

**方法2 Na2EDTA滴定法**

通过XRD检测，铜冶炼烟尘的主要成分有PbSO4，CuSO4.H2O，ZnSO4.H2O ，Bi2O3，As2O3和Sb、Fe、Sn、Si、Al的化合物等，铜冶炼烟尘试样中各元素含量上限为Cu 65 %, Pb 50 %, Bi 16 %，As 30%，Au 50 g/t, Ag 1500 g/t, Sb 7%，Sn 3 %，Cd16%， Fe 22%， Al2O3 3 %, Ca 1.5%， Mg1 %，Se 1%，Te 0.1%。根据拟定铜冶炼烟尘中各元素的干扰上限，按本方法计算出测定溶液中各元素的干扰量见附件1试验报告。

1. **重复性及再现性**

**方法1 火焰原子吸收光谱法**

为了确定《铜冶炼烟尘化学分析方法 第4部分：铋含量的测定 火焰原子吸收光谱法》测定方法的重复性和再现性，10个实验室对5个水平的铜冶炼烟尘样品进行了协同试验。根据国家标准GB/T6379.2-2004确定标准测量方法的重复性和再现性的基本方法（ISO 5725-2：1994，ITD）的规定，对收到的全部数据进行了统计分析。铜冶炼烟尘中铋含量测定的原始数据及原始数据统计检验过程见附件2。剔除离群值后，重复性、再现性计算结果见表1。

表1 重复性和再现性

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 |
| 总平均值 | 0.0893 | 0.952  | 2.017  | 3.533  | 4.752  |
| T1 | 9.825 | 104.68 | 177.48 | 385.04 | 517.88 |
| T2 | 0.8786  | 99.6383  | 357.9958  | 1360.2981  | 2460.7217  |
| T3 | 110 | 110 | 88 | 109 | 109 |
| T4 | 1210 | 1210 | 968 | 1099 | 1099 |
| T5 | 0.0002696 | 0.01627 | 0.02862 | 0.1615 | 0.2240 |
| sr2 | 2.6964E-06 | 0.0001627 | 0.0003577  | 0.001631 | 0.002263 |
| sL2 | 9.7549E-06 | 0.0001853  | 0.0006013  | 0.001276  | 0.001397  |
| sR2 | 1.2451E-06  | 0.0003480  | 0.0009590  | 0.002906  | 0.003660 |
| sr | 0.001642 | 0.01276  | 0.01891  | 0.04039  | 0.04757  |
| sR | 0.003529 | 0.01866 | 0.03097  | 0.0539  | 0.06050  |
| r | 0.004598  | 0.03572  | 0.05296  | 0.1131  | 0.1332 |
| R | 0.009881  | 0.05224  | 0.08671  | 0.1509  | 0.1694  |

**方法2 Na2EDTA滴定法**

为了确定《铜冶炼烟尘化学分析方法 第4部分：铋含量的测定 Na2EDTA滴定法 》测定方法的重复性和再现性，11个实验室对5个水平的铜冶炼烟尘样品进行了协同试验。根据国家标准GB/T6379.2-2004确定标准测量方法的重复性和再现性的基本方法（ISO 5725-2：1994，ITD）的规定，对收到的全部数据进行了统计分析。铜冶炼烟尘中铋含量测定的原始数据及原始数据统计检验过程见附件2。剔除离群值后，重复性、再现性计算结果见表1。

表1 重复性和再现性

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 |
| 平均值 | 5.640  | 7.732  | 10.324  | 13.200  | 15.635  |
| T1 | 655.96 | 850.47 | 1135.10  | 1451.69 | 1687.30  |
| T2 | 3911.96  | 6576.03  | 11713.65  | 19159.80  | 26362.38  |
| T3 | 110 | 110 | 110 | 100 | 108 |
| T4 | 1124 | 1124 | 1124 | 1124 | 1084 |
| T5 | 0.26  | 0.25  | 0.39  | 0.56  | 0.63  |
| Sr2 | 0.0026  | 0.0038  | 0.0040  | 0.0057  | 0.0065  |
| SL2 | 0.0023  | 0.0050  | 0.0042  | 0.014  | 0.015  |
| SR2 | 0.0050  | 0.0088  | 0.0082  | 0.020  | 0.022  |
| Sr | 0.051  | 0.062  | 0.063  | 0.075  | 0.080  |
| SR | 0.070  | 0.094  | 0.090  | 0.14  | 0.15  |
| r | 0.14  | 0.17  | 0.18  | 0.21  | 0.23  |
| R | 0.20  | 0.26  | 0.25  | 0.40  |  |

1. **标准水平分析**

经过资料搜索，均无与铜冶炼烟尘中铋含量测定相关的分析标准。本标准是首次制订，填补了国际、国内铜冶炼烟尘中铋含量测定标准的空白。

《铜冶炼烟尘化学分析方法 第4部分：铋含量的测定》标准的编写符合GB/T 1.1-2009《标准化工作导则》的编制要求。

该标准技术先进、可操作性强，结构合理、文字简练、条理清晰，达到了国内先进水平。

1. **与现行法律、法规、强制性国家标准及相关标准协调配套的情况**

本标准完全满足现行法律、法规等的要求，标准格式规范。

1. **标准中涉及到的专利**

无

1. **重大分歧意见的处理经过和依据**

无

1. **标准作为强制性或推荐性国家（或行业）标准的建议**
2. **贯彻标准的要求和措施建议**

无

1. **废止现行有关标准的建议**

本标准为首次起草，无废止/替代现行有关标准。

1. **其他应予说明的事项**

本标准首次规定了铜冶炼烟尘中铋含量的测定方法。本标准在制定过程中，调研了国内多家冶炼企业，标准技术先进，具有充分的可操作性、适用性，综合水平达到了国内先进水平，完全能够满足国内外用户、市场的需求。本标准为铜冶炼烟尘中铋含量的测定提供依据，有利于企业提高对铜冶炼烟尘的综合利用，减少能耗，最大化地回收利用铋，实现资源循环利用及有价金属材料生产。