**《含铜污泥取制样方法》标准**

**编制说明**

（讨论稿）

**二0二一年十一月**

目 录

[1.任务来源 1](#_Toc87340683)

[1.1主起草单位介绍 1](#_Toc87340684)

[1.2含铜污泥产业情况 1](#_Toc87340685)

[1.2.1 产业发展需求 1](#_Toc87340686)

[1.2.2国内外现状 2](#_Toc87340687)

[1.2.3经济效益与社会效益 2](#_Toc87340688)

[2.标准编制的必要性 2](#_Toc87340689)

[2.1国内外标准情况 3](#_Toc87340690)

[2.1.1国内标准情况 3](#_Toc87340691)

[2.1.2国外标准情况 3](#_Toc87340692)

[3.标准编制的原则、方法和技术依据 3](#_Toc87340693)

[3.1编制原则 3](#_Toc87340694)

[3.2技术路线和工作步骤 3](#_Toc87340695)

[3.2.1技术路线 3](#_Toc87340696)

[3.2.2工作步骤 4](#_Toc87340697)

[4．编制过程及主要工作内容 4](#_Toc87340698)

[5．标准的主要内容 4](#_Toc87340699)

[51 标准需要确定的内容 4](#_Toc87340700)

[5.2 标准拟规定的主要章节 5](#_Toc87340701)

[5.3 本标准完成的实验 5](#_Toc87340702)

[5.4 对取制样人员健康防护做出规定 7](#_Toc87340703)

[6．标准水平分析 7](#_Toc87340704)

[7．与有关的现行法律、法规和强制性国家标准的关系 7](#_Toc87340705)

[8．涉及专利说明 7](#_Toc87340706)

[9．重大分歧意见的处理过程和依据 7](#_Toc87340707)

[10．标准作为强制性或推荐性标准的建议 7](#_Toc87340708)

[11．贯彻标准的要求和措施建议，包括（组织措施、技术措施、过渡办法） 7](#_Toc87340709)

[12．废止现有有关标准的建议 8](#_Toc87340710)

[13．其他应予说明的事项 8](#_Toc87340711)

[13.1 标准试验完成情况 8](#_Toc87340712)

[13.2 标准作用 8](#_Toc87340713)

[14.致谢 8](#_Toc87340714)

**《含铜污泥取样、制样方法》编制说明**

# 1.任务来源

根据全国有色金属标准化技术委员会2020年下达的中色协科字【2021】88号的要求，由江西华赣瑞林稀贵金属科技有限公司负责起草《含铜污泥取样制样方法》协会标准。大冶有色金属集团控股有限公司、广东省科学院工业分析检测中心、中条山有色金属有限公司、北矿检测技术有限公司、白银有色西北铜加工有限公司、山东恒邦冶炼股份有限公司、河南豫光金铅股份有限公司、富民薪冶工贸有限公司等单位共同参与起草。编制性质为协会标准，标准计划编号为2021-015-T/CNIA，项目起止时间为2020年1月~2022年12月，技术归口单位为全国有色金属标准化技术委员会。

## 1.1主起草单位介绍

江西华赣瑞林希贵金属科技有限公司位于江西省丰城市，是江西省华赣环境集团和中国瑞林工程技术有限公司共同出资组建的科工贸一体的综合性企业。公司以电子废料、低品位杂铜、工业污泥、工业废渣等再生资源为原料, 采用“火法富集+湿法分离”的主工艺路线，每年可处理各种含铜物料 10 万吨，实现再生资源的减量化、资源化和无害化，废旧资源综合回收利用最大化。含铜污泥是公司主要原料。含铜污泥进厂检验过程中进行了大量的实验得到了大量数据。具备制定并完成该标准的基础条件。

公司配置有完整的取制样和化验分析设备，配有较为齐全的检验专业技术人员，并承担起草了《废电路板取样制样方法》、《废电路板的化学分析方法 第 1 部分 铜量的测定 碘量法》和《废电路板的化学分析方法 第 2 部分金和银量的 测定 火试金法》，并且是当前唯一一家对废电路板的取制样方法开展研究的企业， 并已研发了国内首套处理废电路板的取制样方法。具备制定并完成含铜污泥标准的各项技术条件。

## 1.2含铜污泥产业情况

### 1.2.1 产业发展需求

工业污泥是铜的深加工产业、PCB 制造企业等在表面清洗和电镀、化学蚀 刻等过程中所生产的一种的主要废弃物，可以对环境产生极大的污染，也是国内外公认的公害之一，属于危险废物。同时工业污泥又是一种非常廉价的二次可再生资源，由于生产工艺和镀件种类各有差异，工业污泥中包含有 Cu、Ni、Al、 Zn、Cr、Fe 等可回收利用的金属元素。其中个别金属的含量已经远远超过其在某些金属矿中的含量，如铜、镍、铬等电镀工业中常见的金属元素在工业污泥中的含量都在 10％以上，完全可以把它视作是一种宝贵的资源， 进行回收处理加工再利用。就目前我国的发展来看，我国电镀生产行业和电镀产品需求量只会是越来越大，相应产生的污泥的量也越来越多，相应对污泥的危废 处置企业也逐渐增加，以江西省为例，根据江西省环保厅发布的危废处置企业名录，江西省可处理该工业污泥的企业有 28 家，处理产能规模 169 万吨。因此对于产废单位和回收利用单位之间的贸易，必须制定规范的取制样标准。 做好资源的回收综合利用的工作，是一 项重要课题。制定本标准旨在对于污泥的在回收利用过程中准确掌握其中的金属 元素的种类和含量并进行有效回收。

### 1.2.2国内外现状

工业污泥产生主要是电镀行业和 PCB 制造等企业产生的一种废物，其是为了改善或提升产品性能，利用电解作用使金属或其它材料制件的表面附着一层金属膜的工艺从而起到防止金属氧化（如锈蚀），提高耐磨性、导电性、反光性、 抗腐蚀性（硫酸铜等）及增进美观等作用。按照镀层所用金属材料划分，电镀包 括镀铜、镀镍、镀金、镀钯镍、镀锡铅、镀银、镀锌、镀铬等，在电镀过程中会 产生电镀废水，电镀废水经污水处理设施处理后得到工业污泥。 在国内外早些时候，对于工业污泥并没有做任何的加工利用，而是简单的采 用水泥固化、投入海洋、热处理、堆放等方法进行处理。这些方法都有一定的局 限性：用水泥去固化工业污泥需要耗费大量的水泥资源；投入海洋这种方法处理的工业污泥本身的毒性比较大，现在国际公约已明令禁止；采用热处理的过程中 对环境会造成严重的二次污染；把工业污泥进行堆放，必须在堆放前先进行中和 解毒，当场制备浸出液，符合要求后才可送往堆放场。以上的方法基本上是以减 量化为目的，而在回收工业污泥中的有价金属已进行资源化利用方面成效并不大。

### 1.2.3经济效益与社会效益

制定《工业污泥的取样制样方法》行业协会标准，可以进一步规范目前已经实际进行贸易的行为，促进污泥产生企业技术控制和生产工艺提升，以利有效降低其有害元素的含量，减少对环境影响；有利于回收企业有害物质的排放控制和 环境保护，同时，还会降低对回收企业操作人员身体健康的危害，具有一定的无形经济效益。标准制定可填补国内没有取制样方法标准的空缺，还能根据需要继 续填补工业污泥的产品和分析方法标准的空缺，提供准确可靠的数据支撑有重要 指导意义。

## 2.标准编制的必要性

（1）可以解决无标可依的问题

含铜污泥是采用酸性或碱性处理；石灰和絮凝剂沉淀方法回收，物料最大特点是含水分高（30%～80%）、含酸碱性强，部分污泥严重结块板结。取样以及混匀缩分时水分极易流淌；不同泥状和块状需要使用的工具和方法也不相同；水分测定的恒重不宜掌握。现有物料相近的泥状阳极泥（水分30%左右）无法参照执行，而在现实贸易中各有关单位取制样方法都是按各自的经验确定，方法差别较大，可操作性不强，认可度也不高。

（2）可以规范贸易的行为

目前，含铜污泥绝大多数是以铜原料方式进入铜冶炼企业加工处理，涉及贸易的量大面广，由于没有该物料取制样标准，实际贸易取制样时常产生争端和异议，在去年年会上大冶公司、中条山公司、白银公司、山东恒邦、河南豫光等单位都提出存在类似问题，积极报名参加起草，说明，迫切需要制定取制样标准具有一定的广泛性。

（3）可以完善该种物料的标准链

目前，含铜污泥已有GB/T 38101-2019《含铜污泥处理处置方法》和GB/T 36690-2018《工业污泥中铜等26种元素含量测定方法》标准，没有该物料的取制样标准，即缺少贸易技术依据的完整性，因此，很有必要进行补缺，以此形成完整的标准链。

（4）可以配套完成已立项的国家重点研发项目

我公司已获“固废资源化利用”国家重点研发课题项目（课题编号2018YFC1903404），其中固废物料的取制样是研发的一个子项工作（已完成并发布“废电路板的取制样方法”行业团体标准），可以通过取制样技术的试验项目研究作为基础（要求2022年完成），与标准制定进行结合一并予以完成。

## 2.1国内外标准情况

### 2.1.1国内标准情况

国内尚无含铜污泥取样制样标准

### 2.1.2国外标准情况

暂时未收集到该方面标准

# 3.标准编制的原则、方法和技术依据

## 3.1编制原则

2.1.1本标准格式按照GB/T1.1-2009标准要求编写。

2.1.2在编制的过程中，始终遵循满足市场需求、技术内容合理、检验方法可行的原则。

2.1.3标准切实体现公平交易的规则。

2.1.4标准满足检验技术要求，使用严谨、具有可操作性。

2.1.5标准充分考虑生产厂家、用户和贸易商的意见和建议。

## 3.2技术路线和工作步骤

### 3.2.1技术路线

本标准编制采用行业内书面调研，行业内代表企业现场调研、相结合的方式开展标准资料的收集与整理工作，其中以现场调研和各单位反馈意见为主，相关企业讨论和专家研讨为辅。在广泛调研的基础上完成标准和标准编制说明的意见稿、预审稿、初审稿。

### 3.2.2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；

（2）开展行业内资料的调研、收集与整理工作；

（3）展开标准编制工作讨论，初步确定标准框架，编制标准意见稿；

（4）在“中国有色标准质量信息网”公告《含铜污泥取制样方法》标准征求意见稿和“行业标准修订征求意见反馈表”；

（5）现场调研与讨论“标准征求意见稿”相结合，对意见稿进行修改，形成“标准预审稿”。

# 4．编制过程及主要工作内容

本标准编制的主要工作内容包括行业内标准的收集与整理，通过技术调研、讨论会等多种渠道编制意见。起草标准草案意见征询意见稿、预审稿和标准编制说明。

4.1行业内技术资料的收集与整理

收集行业的《含铜污泥取制样方法》的技术规范、行业标准、企业标准、技术要求等技术资料；进行技术资料的归类与总结，为制定本标准作参考。

4.2确定标准主要编制内容，形成标准预审稿。

4. 3对国内部分生产企业、处置企业进行实地调研。

4.4进度安排

2020 年 12 月底前 完成工业污泥市场调研、资料和所需试验样品的收集。

2021 年 8 月底前 完成取样方法、匀样方法、不同成分污泥的干燥温度规定等条件试验，并完成试验报告。

2021 年 10 月底前 完成标准讨论稿和编制说明，并发送相关单位征求意见。

2022 年 6 月底前 补充实验，完成预审。

2022 年 10 月底前 完成审定。

# 5．标准的主要内容

## 51 标准需要确定的内容

拟制定的标准主要对于水分含量高（30～80%）的工业污泥的取样方法、混匀、缩分方法、干燥温度、干燥时间以及水分平行样允许差要求、恒重要求等方面进行条件试验研究，寻找并确定技术要求和操作规定，满足各需求方的共同的要求；同时考虑工业污泥属于危险废物，在取样和制样过程中，需对劳动保护用品的配置进行规定。

## 5.2 标准拟规定的主要章节

一般规定（检验批量、不得混杂、包装要求、取制样工具等）、取样、制样、水分测定、试样的保存和标签、工作防护要求等内容。

### 5.3 本标准完成的实验

本标准取制样方法是需要重点确定的内容，通过试验确定的事项如下：

5.3.1对不同性状含铜污泥规定不同取样方法

A) 对水分较大和含有明水的物料，水分极易流淌和会产生重金属极易下沉现象，且取样代表性难以控制的，需要对不同水分含量分别进行品质波动试验，确定不同取样量和份样数。

A.1 对线路板企业产生的污泥，在大包装袋中间区域和边缘部分分别进行水分和铜品位差异比对试验，结果如下：

**表1：污泥在包装袋不同部位的水分和铜品位分布差异比对表**

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 编号 | 1# | | 2# | | 3# | | 4# | | 5# | |
| 检测元素 | H20（%） | Cu（%） | H20（%） | Cu（%） | H20（%） | Cu（%） | H20（%） | Cu（%） | H20（%） | Cu（%） |
| 中间区域 | 70.94 | 15.60 | 68.56 | 23.84 | 74.21 | 23.56 | 64.78 | 32.49 | 65.22 | 23.16 |
| 边缘区域 | 70.43 | 15.62 | 67.93 | 24.55 | 73.80 | 23.76 | 65.09 | 32.46 | 64.70 | 23.04 |
| 差值 | 0.51 | 0.02 | 0.63 | 0.71 | 0.41 | 0.02 | 0.31 | 0.03 | 0.52 | 0.12 |

根据现有的污泥种类试验情况，中间区域和边缘区域的的水分和品位并无明显差异，为保证公平公正的原则，中间区域和边缘区域均应均匀布点，因此本标准规定大包装袋包装的污泥，随机垂直插入底部钎取样品，应按照中间区域和边缘区域相同的份样数进行取样。

B) 对结块的物料，不能采用钎杆取样的，需要通过试验规定最大允许块度和使用取样工具，确定不同取样量和份样数。

由于在现有调研的基础上，污泥结块主要是在产废单位存放时间过长导致的，结合上述对不同部位的品位和随分比对情况，品位无明显差异，同时按照危废管理规定的要求，污泥的贮存必须装入容器内，因此对结块污泥的取样，采取的是随机按比例抽取样袋，然后割袋随机铲取方式，取样完成后及时再装入容器（包装袋内）或倒入专门的污泥库中。

5.3.2对不同性状含铜污泥规定不同制样方法

A) 对水分含量超大的（60～80%），粘性较强的，制样时水分会流淌，样品混匀的难度较大，需要通过试验规定不同混匀方法。

因受污泥水分大、粘性强，取样量大等因素影响，采用铜精矿或阳极泥中的揉搓法进行混匀，耗时长，操作难度较大且需要两人协助完成，通常完成1个样品的混匀，需要15～20分钟，同时时间越长，水分挥发越快，特别是在高温天气时，水分挥发越快，造成水分损失，故揉搓法不适用于作为高水分且有明水的污泥的混匀方法，因此在本标准中规定污泥采用高速搅拌法进行混匀，高速搅拌是采用电动的方式，将污泥倒入塑料桶内，用自制的电动搅拌杆按照顺时针方向从外向里螺旋搅拌，再从下到上进行匀速搅拌，一般需要5分钟即可完成1批污泥样品的混匀工作。

搅拌法相对于揉搓法，其操作简便、难度小、速度快、混合均匀等特点，既提高了工作效率，也缩短了混匀时间，防止了水分的挥发。

**表2：搅拌法和揉搓法结果比对**

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 混匀方法 | 搅拌法 | | 揉搓法 | |
| 检测元素 | H20（%） | Cu（%） | H20（%） | Cu（%） |
| 1-1# | 66.56 | 23.21 | 66.13 | 23.10 |
| 1-2# | 66.38 | 23.30 | 67.02 | 23.42 |
| 1-3# | 66.43 | 23.33 | 66.80 | 23.24 |
| 1-4# | 66.50 | 23.28 | 66.45 | 23.11 |
| 1-5# | 66.61 | 23.31 | 66.15 | 23.36 |
| 极差 | 0.23 | 0.12 | 0.89 | 0.32 |
| 混匀时间 | 5min | | 20min | |
| 备注：从同一个样品按不同混匀方法混匀后，在5个不同部位取样进行水分测定和Cu元素分析。 | | | | |

B) 对含有结晶水的污泥和呈强酸性或强碱性污泥，需要通过不同的干燥温度和时间试验，确定最佳烘样主要规定条件（包括水分平行样比对方式，水分恒重允许差值确定）。

**B.1污泥干燥温度和干燥时间**

对于污泥是否含有结晶水或结晶水以何种形式存在，因没有物相分析设备，暂未对其进行物相分析研究，利用公司现有的干燥设备，对污泥在设定不同的温度下的水分损失情况进行比对试验，温度设置分别从35℃、55℃、105℃、150℃、190℃的温度下进行干燥，干燥时间最长是150小时，污泥水分在35℃和55℃的温度下与在105℃、150℃、190℃温度下有明显的变化，而污泥从105℃、150℃到190℃温度逐渐增加的情况下，水分并未发生明显变化，基本保持平稳。因此暂时温度设定为105±5℃，干燥时间不少于15h，并在水分试样干燥前在试样上划出若干网格，以能保证充分干燥。但针对不同种类的污泥干燥温度确定，还需要展开对各行业污泥工艺情况及污泥物相组成进行调研，再确定合适干燥温度。

**B.2 平行样水分的允许差和恒重试验**

B.2.1水分平行样的允许差

根据GB/T2007.6中规定散装矿产品平行样水分允许差规定在0.2%以内，但由于污泥的水分大、有明水存在，因此在混匀后做水分平行样时，很难保证平行样水分差不超过0.2%，且在根据水分试验情况，平行样水分差基本集中在0.5%～0.6%，因此本标准中规定水分平行样的允许差定为0.5%。

B.2.2污泥恒重

受外界环境、物料性质等因素的影响，根据实践经验，含铜污泥很难达到矿产品规定的0.05%的恒重要求。含铜污泥在规定的温度干燥一定时间后，在称重过程中，极易发生吸水情况，导致两次质量之差不能达到0.05%以下，甚至会发生增重的情况，因此在本标准中规定最后两次称量差不超过0.1%，即视为恒重，并记录两次质量中较小的一次质量。

## 5.4 对取制样人员健康防护做出规定

确定取制样过程中的劳动保护用品的配备要求，部分工业污泥对人体具有一定危害，由于生产各种类污泥差异，其产生的工业污泥成分也是十分复杂，其中的氰化物、三价铬、光亮剂等都是有毒有害的物质，因此，在取样和制样过程中，对操作人员劳动保护用品做出规定和要求，应穿防护服、防毒面具或口罩、防护眼罩、乳胶手套等。

# 6．标准水平分析

标准符合国内生产厂家、用户和贸易商利益要求，利于推广应用，标准达到国内先进水平

# 7．与有关的现行法律、法规和强制性国家标准的关系

本标准的制定过程、技术指标选定、检验项目的设置等符合现行法律、法规及相关性的国家标准或行业标准

# 8．涉及专利说明

**无**

# 9．重大分歧意见的处理过程和依据

无

# 10．标准作为强制性或推荐性标准的建议

建议本标准作为推荐性行业标准

# 11．贯彻标准的要求和措施建议，包括（组织措施、技术措施、过渡办法）

可向生产厂家、用户和贸易商推荐采用本标准。

# 12．废止现有有关标准的建议

无

# 13．其他应予说明的事项

## 13.1 标准试验完成情况

当前本标准所完成的试验样本均来自主起草单位采购的污泥，所展开的污泥多数是线路板企业产生的，收集的样本种类数量和样本试验数量还不够，包括对所有污泥的种类、污泥的物相组成分析等需要进一步调研后，再对标准进行修订，形成预审稿。

## 13.2 标准作用

本标准首次对含铜污泥的取样和制样提出了方法，通过取样、制样、化验，检测出含铜污泥中的有价金属含量。《含铜污泥取制样方法》标准的制定后，将向更多企业推广、遵循，使得污泥市场交易更加规范，引领行业的发展和进步。

# 14.致谢

本标准在编制过程中得到了重有色标委会、大冶有色金属集团控股有限公司、广东省科学院工业分析检测中心、中条山有色金属有限公司、北矿检测技术有限公司、白银有色西北铜加工有限公司、山东恒邦冶炼股份有限公司、河南豫光金铅股份有限公司、富民薪冶工贸等单位的大力支持和帮助，在此表示感谢！

标准编制组

2021年11月