

YS

中华人民共和国有色金属行业标准

YS/T XXXXX—XXXX

铜冶炼炉渣中有价金属回收技术规范

Technical specification for beneficiation of copper smelting slag

(讨论稿)

XXXX—XX—XX 发布

XXXX—XX—XX 实施

中华人民共和国工业和信息化部 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 基本要求 3

5 工艺流程 3

6 有价金属回收技术要求 5

 6.1 火法精炼 5

 6.2 预处理 5

 6.2.1 冷却 5

 6.2.2 配矿 6

 6.2.3 碎磨 6

 6.3 浸出 6

 6.4 电积法（铜） 6

 6.5 浮选 6

 6.6 铁回收 7

 6.7 重选 7

 6.8 置换法（铜） 7

 6.9 置换法（镉） 7

 6.10 电积法（锌） 7

 6.11 浓缩法（锌） 7

 6.12 电解法（铅） 7

 6.13 铋冶炼 8

 6.14 浸出-置换（金） 8

 6.15 电解法（银） 8

 6.16 置换法（铂、钯） 8

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。本文的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由全国有色金属标准化技术委员会（SAC/TC 243）提出并归口。

本文件起草单位：云南铜业股份有限公司、昆明冶金研究院有限公司、江西铜业股份有限公司、铜陵有色金属集团控股有限公司、金川集团股份有限公司、矿冶科技集团有限公司、大冶有色金属有限责任公司、紫金矿业集团股份有限公司。

本文件参加起草单位：

本文件主要起草人：

铜冶炼炉渣中有价金属回收技术规范

1 范围

本文件规定了铜冶炼炉渣回收有价金属的基本要求、工艺流程和技术要求。

本文件适用于铜冶炼企业在火法冶炼工艺过程中产生的炉渣回收铜、铅、锌、镉、铋、铁、金、银、铂、钯等有价金属。

本文件不适用于炉渣与其他物料协同处理回收有价金属。

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 5085.7	危险废物鉴定标准 通则
GB 12348	工业企业厂界环境噪声排放标准
GB 18597	危险废物贮存污染控制标准
GB 25466	铅、锌工业污染物排放标准
GB 25467	铜、镍、钴工业污染物排放标准
GB/T 467	阴极铜
GB/T 469	铅锭
GB/T 666	化学试剂 七水合硫酸锌（硫酸锌）
GB/T 1419	海绵铂
GB/T 1420	海绵钯
GB/T 25953	有色金属选矿回收铁精矿
GB/T 27682	铜渣精矿
GB/T 29773	铜选矿厂废水回收利用规范
GB/T 39148	回收铋原料
YS/T 441.1	有色金属平衡管理规范 第1部分：铜选矿冶炼
YS/T 1083	阳极铜
YS/T 1092	有色重金属冶炼渣回收铁精粉
YS/T 1093	再生锌原料
YS/T 3017	黄金工业用固体氰化钠安全管理技术规范
HG/T 2326	工业硫酸锌
HJ 863.3	排污许可证申请与核发技术规范 有色金属工业-铜冶炼

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

铜冶炼炉渣 copper smelting slag

火法冶炼铜的过程中排出的固体废物。

3.2

冷却 (Cooling)

处于高温熔融状态的炉渣倒入渣包后，在自然环境中缓冷、加水冷却和水分蒸发后形成的较为致密的矿渣。冷却过程关系着铜矿物颗粒的结晶，对后续碎磨和选别至关重要。

3.3

破碎 (Crushing)

依靠外力克服固体物料分子之间的内部凝聚力而将其分裂的过程。

3.4

磨矿 (Grinding)

用机械的方法（冲击、研磨）使矿石碎裂、剥蚀，使各种有用的目的矿物获得较理想的单体解离，使其粒度达到选矿入选粒度要求的过程。

3.5

粒度合格率 (Particle size qualification rate)

某个时间段内检查产品合格的次数占检查总次数的百分比。

3.6

浓度 (Density)

矿浆中所含固体物料质量与矿浆质量的百分比。

3.7

细度 (Fineness)

物料中小于某指定粒度的质量占该物料质量的百分含量。

3.8

浮选 (Flotation)

根据矿物颗粒表面物理化学性质的不同，利用矿物自身具有的或经药剂处理后获得的润湿性差异进行分选的过程。

3.9

磁选 (Magnetic separation)

利用矿物的磁性差异，在磁选机磁场中使矿物分离的分选过程。

3.10

重选 (Gravity concentration)

根据各种密度（通常指比重）的矿物在运动介质中所受重力、流体动力和其他机械力作用下，实现按密度差异分选矿粒群的方法。

3.11

铜精矿 (Copper concentrate)

含铜渣料经选别得到的铜含量符合YS/T318规定的，供冶炼铜用的原料。

3.12

铁精矿 (Iron concentrate)

含铁渣料或产品经选别得到的铁含量符合GB/T36704规定的，用于烧结和球团加工冶炼铁的原料。

3.13

尾矿 (Tailings)

分选作业的产物中有用元素含量较低，且在目前技术经济条件下无法有效回收的部分。

4 基本要求

- 4.1 铜冶炼炉渣贮存应符合 GB18597 的规定。
- 4.2 铜冶炼炉渣有价金属回收过程中污染物排放应符合 HJ863.3 的规定。
- 4.3 铜冶炼炉渣有价金属回收过程中产生的废气应符合 GB25466、GB25467 的规定。
- 4.4 铜冶炼炉渣有价金属回收过程中产生的废水回收利用应符合 GB/T29773 的规定。
- 4.5 铜冶炼炉渣有价金属回收过程中产生的固体废物应根据 GB5085.7 对其进行鉴别，经鉴别不再具有危险特性的，按照一般 I 类工业固体废物管理，优先考虑综合利用，并在收集、贮存过程中应采取相应防治措施。
- 4.6 铜冶炼炉渣有价金属回收过程中产生的噪声应符合 GB12348 的规定。
- 4.7 铜冶炼炉渣有价金属回收的金属平衡管理应符合 YS/T441.1 的规定。
- 4.8 铜冶炼炉渣有价金属回收过程中应符合国家及行业有关质量、安全、卫生、消防等方面的规定。

5 工艺流程

如图1所示熔融态铜冶炼炉渣经火法精炼得到阳极铜和低品位熔融态冶炼炉渣，低品位炉渣经预处理后进行铜回收，铜回收有浸出法、浮选法和置换法。浸出是加入浸出剂浸出，浸出后进行固液分离，浸出液主要含有铜、锌、镉等有价金属，浸出渣中主要有铅、银、金、铋、铂、钯等有价金属。分离后的浸出液依次进行铜回收、镉回收、锌回收，浸出渣依次进行铅回收、铋回收、金回收、银回收、铂回收、钯回收。浮选法回收铜后的尾矿进行铁回收。

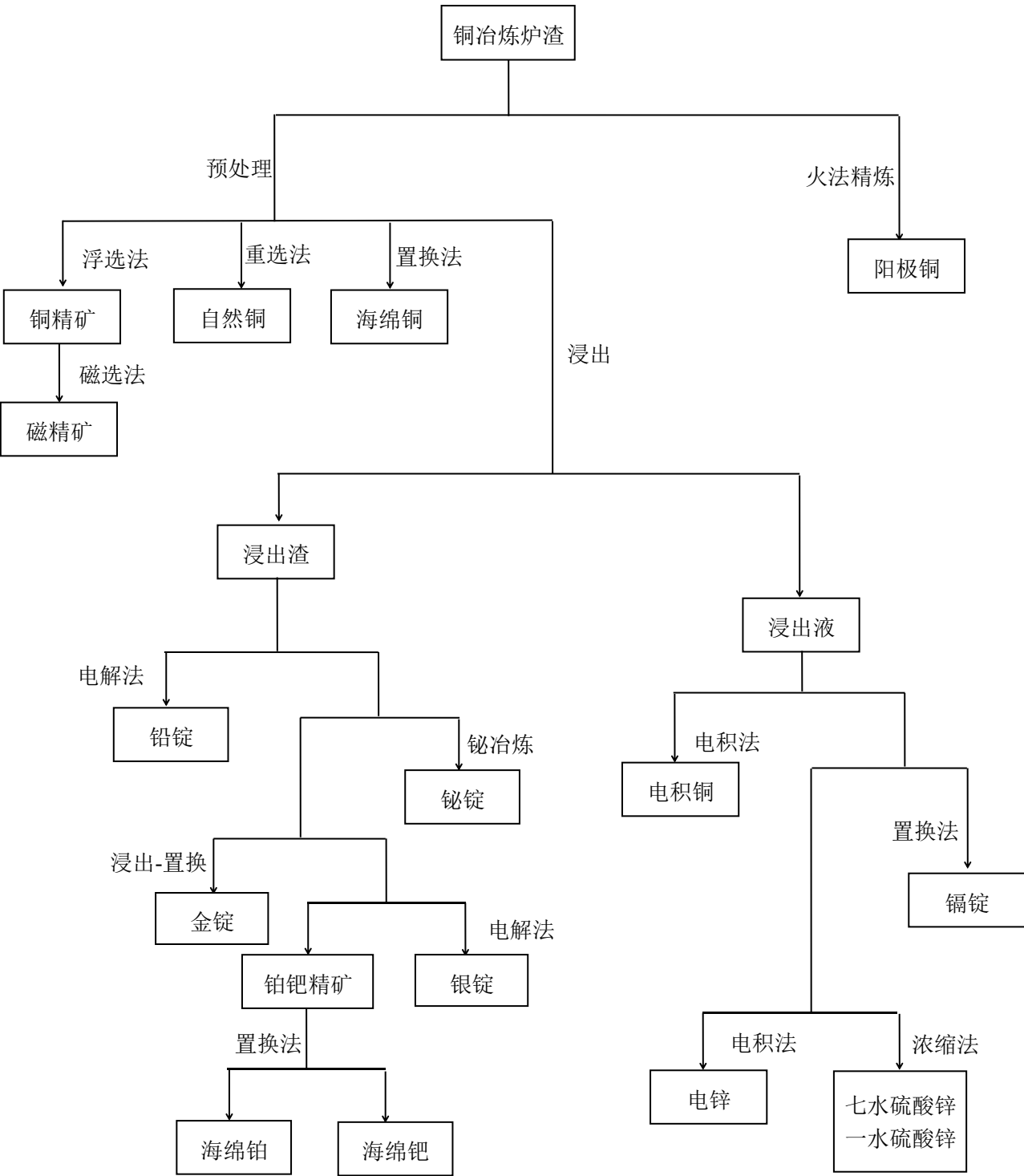


图 1 铜冶炼炉渣选矿工艺流程

说明：

- 火法精炼

—— 在熔融高温条件下，高品位冶炼炉渣通过火法精炼，除去铜中的硫、铁、铅、锌、镍、砷、锑、锡、镁和氧等杂质，形成阳极铜。
- 预处理

—— 预处理主要包含冷却、配矿、碎磨三个工序。
- 冷却

—— 处于高温熔融状态的炉渣倒入渣包后，在自然环境中缓冷、加水冷却和水分蒸发后形成的较为致密的矿渣。冷却过程关系这铜矿物颗粒的结晶，对后续碎磨和选别至关重要。
- 碎磨

—— 通过破碎和磨矿将铜冶炼炉渣加工至有价金属回收所需粒级。
- 浸出

—— 在铜冶炼炉渣中加入浸出剂，炉渣经浸出后固液分离，得到浸出液和浸出渣；
- 浓缩法（锌的回收）

—— 浸出液提出铜后的含锌溶液经浓缩可得到硫酸锌液体，或经浓缩、结晶、离心、干燥得到七水硫酸锌或一水硫酸锌；
- 电积法（锌的回收）

—— 浸出液提出铜后的含锌溶液通过电积得到电锌；
- 铅、铋的回收

—— 浸出渣进行还原熔炼得到铅、铋合金，铅铋合金进行精炼得到铅锭，金、银、铋等进入铅阳极泥，铅阳极泥进行铋冶炼得到精铋和金银富集物。
- 铂、钯的回收

—— 金、银回收后的溶液加入铜粉进行置换，得到铂钯精矿，集中送至钯、铂回收。
- 浮选

—— 通过使用浮选药剂将铜冶炼炉渣中的铜进行富集得到铜精矿，返回冶炼工序冶炼。
- 置换法（铜的回收）

—— 浸出液加入铁屑置换得到海绵铜和置换后液。
- 磁选

—— 利用矿物的磁性差异，使用磁选机回收冶炼渣中的磁性铁，得到铁精矿。

6 有价金属回收技术要求

6.1 火法精炼

- 6.1.1 火法精炼温度应控制在 900℃-1200℃之间。
- 6.1.2 火法精炼宜用的药剂为氧气、炭、氢气、一氧化碳、甲烷、氯气或氯化物、二氧化硫、纯碱、烧碱或石灰石、氯化钠或硫酸钠。
- 6.1.3 阳极铜应符合 YS/T 1083 的要求。

6.2 预处理

6.2.1 冷却

- 6.2.1.1 冷却渣包宜采用 12m³ 的铸造渣包或焊接渣包。
- 6.2.1.2 炉渣温度在 1000℃以上时的冷却速度以不大于 3℃/min 为宜，倒包温度<65℃，其冷却控制参数通常符合表 1 的要求。

表 1 渣包冷却工艺控制参数

冷却步骤	冷却方式	冷却时间 h	冷却速度 ℃/min	渣温控制 ℃
第一步	自然缓冷	18-24	<3	≥1000
第二步	加水急冷	36-42	-	≤1000
第三步	余水自然蒸发	2-4	-	-

6.2.2 配矿

6.2.2.1 两种及两种以上渣型，应根据渣量产能、渣含铜品位和铜硫比进行配矿。

6.2.3 碎磨

6.2.3.1 三段或二段一闭路碎矿，最终破碎产品粒度-12mm 不宜低于 92%。

6.2.3.2 粗碎+半自磨，入磨最终产品粒度根据试验研究结果确定，且入磨粒级分布均匀，最终磨矿细度-0.048mm 含量不宜低于 85%。

6.2.3.3 半自磨机磨矿介质充填率一般控制在 5%-12%，磨矿浓度宜控制在 60%-80%。

6.2.3.4 格子型球磨机磨矿介质充填率一般控制在 40%-45%，磨矿浓度宜控制在 75%-85%。

6.2.3.5 溢流型球磨机磨矿介质充填率一般要求在 35%-40%，磨矿浓度宜控制在 70%-80%。

6.3 浸出

6.3.1 浸出剂宜为稀硫酸、氨水或氨盐。

6.3.2 浸出方式可采取常压浸出、常压氧化浸出或加压氧化浸出。

6.3.3 常压氧化浸出的氧化剂可为氧气、富氧、空气、双氧水等。

6.3.4 加压氧化浸出的氧化剂可为氧气、富氧或空气，压力宜为 0.6MPa-1.0MPa。

6.3.5 浸出剂为稀硫酸时，常压浸出时温度宜为 70℃-100℃，加压浸出时温度宜为 100℃-160℃。

6.3.6 浸出剂为氨水或氨盐时，浸出温度宜为 30℃。

6.3.7 固液分离宜选用压滤机进行分离。

6.3.8 浸出渣中可溶性铜、锌含量应小于 2%。

6.4 电积法（铜）

6.4.1 电积应为二次电积或多次电积。

6.4.2 电压一般为 2V。

6.4.3 在不同砷浓度下，电积后液铜浓度应符合表 2 的要求：

表 2 电积后液铜含量要求

砷浓度 $C_{As}/(g/L)$	电积后液铜浓度 $C_{Cu}/(g/L)$
$C_{As} \leq 10$	$0.5 \leq C_{Cu} \leq 2$
$10 < C_{As} < 20$	$2 < C_{Cu} < 10$
$C_{As} \geq 10$	$C_{Cu} \geq 10$

6.4.4 电积铜应符合 GB/T 467-2010 规定的 2 号标准铜(Cu-CATH-3)标准。否则,应返回铜冶炼系统进行精炼。

6.5 浮选

6.5.1 粗选浮选浓度宜控制在 25%-45%，精选浮选浓度宜控制在 10%-20%，扫选浮选浓度宜控制在 20%-40%，粗选最高浓度可控制在 50%-55%，精选最低浓度可控制在 6%-8%。

6.5.2 矿浆 pH 值、捕收剂、活化剂、抑制剂、起泡剂可根据试验添加种类、添加点和添加量进行添加，通常活化剂、抑制剂和捕收剂需在搅拌槽中与矿浆调和 3-5min，起泡剂需调和 1-2min。

6.5.3 浮选原矿时，应依次添加调整剂、抑制剂、捕收剂、起泡剂；浮选被抑制矿物时，应依次添加活化剂、捕收剂、起泡剂。

6.5.4 铜渣精粉品位应按 GB/T 27682 要求，再结合经济评价组织生产。

6.5.5 尾矿应根据 GB5085.7 进行鉴定,达到一般 I 类固废排放标准。

6.6 铁回收

6.6.1 给入矿浆浓度最大不应超过 35%,通常宜为 30%。

6.6.2 铁精矿品位按照 GB/T 25953 要求,再结合经济评价组织生产。

6.6.3 磁场强度宜控制在 600-1000 高斯。

6.6.4 铁精粉应符合 YS/T 1092-2025 的要求。

6.7 重选

6.7.1 所选矿物与其他矿物比重之比应不小于 2,则采用重选回收该矿物。

6.7.2 摇床冲程一般宜为 5mm-25mm,冲次一般宜为 250-400 次/min。

6.7.3 摇床、螺旋溜槽给料浓度宜控制在 15%-20%。

6.8 置换法(铜)

6.8.1 置换初始温度宜为室温。

6.8.2 铁屑实际量一般为理论量的 1.2 倍。

6.8.3 置换时,溶液 pH 值不大于 3。

6.8.4 置换后液铜浓度应不大于 1 g/L。

6.8.5 海绵铜应返回铜冶炼系统。

6.9 置换法(镉)

6.9.1 置换前应加入中和剂,pH 值应为 3.5~5.0。

6.9.2 置换温度宜为 50℃-60℃。

6.9.3 置换应为二次置换。

6.9.4 置换后液镉、铜浓度均应不大于 0.001g/L。

6.9.5 海绵镉含量应不小于 70%,海绵镉经精炼得到精镉,精镉应符合 YS/T 72 的要求。

6.10 电积法(锌)

6.10.1 电积应分为一、二次电积。

6.10.2 电积密度一般为 450 A/m-520 A/m²。

6.10.3 电积槽温度为 38℃-42℃。

6.10.4 电积后液锌浓度应不大于 30 g/l。

6.10.5 电锌应符合 YS/T 1093 的要求。

6.11 浓缩法(锌)

6.11.1 制备一水硫酸锌时离心温度宜为 60℃。

6.11.2 七水硫酸锌符合 GB/T 666 的规定。

6.11.3 一水硫酸锌符合 HG/T 2326 的规定。

6.12 电解法(铅)

6.12.1 铅铋合金中铅+铋含量应不小于 97%。

6.12.2 电解液一般为硅氟酸铅(PbSiF₆)和游离硅氟酸(H₂SiF₆)组成。

6.12.3 电流密度为 70 A/m²-80 A/m²,槽电压为 0.35 V-0.45 V,电解液温度 35℃-40℃。

6.12.4 铅电解后产出的铅锭应符合 GB/T 469 的要求。

6.13 铋冶炼

6.13.1 铅阳极泥一般经还原熔炼得到粗铋。

6.13.2 粗铋铋含量应不小于 75%。

6.13.3 粗铋经过铋精炼得到精铋，铋含量应不小于 99.99%。

6.13.4 精铋铸锭后应符合 GB/T 39148 的要求。

6.14 浸出-置换（金）

6.14.1 浸出原料细度为-200 目占 85%-95%，金银比例不能超过 1:5。

6.14.2 浸出剂宜采用氰化钠，氰化钠使用应满足 YS/T 3017 要求，氰化钠浓度不低于 0.015%。

6.14.3 浸出时保护碱宜用氢氧化钙、氢氧化钾、氢氧化钠，pH 值应为 10-11。

6.14.4 吸附剂宜采用活性炭。

6.14.5 锌粉置换时，置换温度宜为℃。

6.14.6 置换时，溶液 pH 不大于 3。

6.14.7 金锭应符合 GB/T4134 的要求。

6.15 电解法（银）

6.15.1 宜采用硝酸调节电解液 pH，pH 值应为 2-4。

6.15.2 电解银浓度控制在 60-80g/L。

6.15.3 电流密度应为 700A/m²，槽电压为 2-6V，电解温度应控制在 20-45℃。

6.15.4 电解液中铜离子浓度不超过 45g/L。

6.15.5 银锭应符合 GB/T4135 的要求。

6.16 置换法（铂、钯）

6.16.1 铂、钯合金还原剂宜采用铜粉，用量为 Pt、Pd 含量的 2 倍。

6.16.2 铂、钯合金置换反应温度不低于 60℃，反应时间不小于 4h。

6.16.3 铂、钯分离试剂宜采用氯化铵。

6.16.4 铂钯精矿集中返回冶炼回收，海绵铂符合 GB/T 1419 要求，最终海绵钯符合 GB/T 1420 要求。