

## 白银铸锭与质量控制技术

李勇, 姚禹, 赵雨\*, 顾华祥, 王欢, 吴喜龙, 贺小塘

(贵研资源(易门)有限公司, 贵研铂业股份有限公司 稀贵金属综合利用新技术国家重点实验室, 昆明 650106)

**摘要:** 介绍了贵研资源(易门)有限公司湿法还原银粉的熔炼铸锭工艺。采用中频炉进行熔炼, 通过预处理及添加辅料来减少熔炼过程中氯化银的挥发, 并对浇铸温度、模具温度、浇铸点和浇铸速度4个工艺条件进行了探讨。

**关键词:** 银粉; 还原; 铸锭; 废料

**中图分类号:** TF832 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2014)S1-0015-04

### The Technology of Casting and Quality control of Silver Ingot

LI Yong, YAO Yu, ZHAO Yu\*, GU Huaxiang, WANG Huan, WU Xilong, HE Xiaotang

(Sino-Platinum Metals Resources (Yimen) Co. Ltd., State Key Laboratory of Advanced Technologies for Comprehensive Utilization of Platinum Metals, Sino-Platinum Metals Co. Ltd., Kunming, 650106, China)

**Abstract:** The smelting ingot technology of silver powder by wet reduction with Sino-Platinum Metals Resources (Yimen) Co. Ltd was introduced. Using medium frequency furnace smelting, through pretreatment and adding auxiliary materials to reduce the volatilization of silver chloride in the process of smelting, and the pouring temperature, mold temperature, casting point and casting speed four process conditions were discussed.

**Key words:** silver powder; reduction; ingot casting; waste

银催化剂主要用于乙烯氧化制环氧乙烷、甲醇氧化制甲醛和乙二醇等生产过程, 银催化剂的高选择性、高活性和良好稳定性是提高产品产量、降低能耗和提高经济效益的决定性因素。生产环氧乙烷用到的银催化剂的载体主要是由 $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ (还含有少量的 $\text{SiO}_2$ 和其它微量元素)制成的带有大量微孔的小圆柱体或小球, 银分布于载体表面及微孔的内表面上。无论载体和助剂如何变化, 银始终是工业生产上乙烯氧化生产环氧乙烷催化剂的活性组分, 环氧乙烷银催化剂的载银量一般为15%~40%<sup>[1]</sup>。银催化剂在使用2~3年后失去活性, 必须更换, 我国每年更换的废银催化剂约有800~1000 t, 故从废银催化剂中回收银具有很高的经济价值和社会价值<sup>[2-5]</sup>。

废银催化剂经过湿法处理得到的氯化银, 可采用湿法还原和火法熔炼<sup>[6-7]</sup>两种方法得到粗银。但是氯化银在熔炼过程中容易造成挥发损失, 因此常采用氯化银湿法还原-电解或还原-烘干-熔炼的工艺制备1号标准银锭。

贵研资源(易门)有限公司对乙烯氧化制环氧乙烷所用废银催化剂进行了综合回收, 经过酸溶、过滤分离、氯化沉银、还原、过滤、烘干等工序, 可以得到纯度为99.95%以上的银粉, 此银粉经火法熔炼、铸锭等工序可得到纯度为99.99%的1号标准银锭。本文重点介绍从湿法还原银粉到1号标准银锭的生产过程, 并对中频炉熔炼银粉、银液的铸锭以及生产过程中的一些关键质量控制点进行阐述。

收稿日期: 2014-07-07

基金项目: 国家高技术研究发展(863)计划项目(2012AA063207、2012AA063203、2012AA063204)、国家科技支撑计划(2012BAE06B08)。

第一作者: 李勇, 男, 博士, 助理研究员, 研究方向: 贵金属二次资源回收技术研究。E-mail: ostrichyong@yahoo.cn

\*通讯作者: 赵雨, 男, 工程师, 研究方向: 贵金属二次资源回收利用研究。E-mail: 306736970@qq.com

## 1 实验部分

### 1.1 物料、试剂及设备

铸锭过程中主要涉及的设备及辅料见表 1。

表 1 设备及辅料明细表

Tab.1 Equipment and auxiliary materials list

序号	名称	型号/规格	数量
1	中频炉	KGPS 160-1	2
2	15 kg 银锭模具	370×135×30 mm	1
3	碳酸钠	/	/
4	硼砂	/	/
5	谷壳	/	/
6	木炭粒	Φ5~10 mm	/
7	石墨坩埚	30#	10
8	酸洗、水洗台		2

### 1.2 生产流程及操作过程

用湿法处理废银催化剂得到纯度大于 99.95% 的银粉，在达到相应工艺要求条件下，将银粉和辅料放入中频炉中，电流激发感应器产生强大的中频磁场，银粉逐渐加热熔化，银液温度达到要求后，脱氧挡渣，在一切铸锭条件均良好的情况下，将银液倒入预加热的中间包，浇铸、脱模、稀酸洗涤、去离子水洗涤、锭面修正、取样检验，即可得到标准银锭，图 1 为标准银锭的生产流程图。

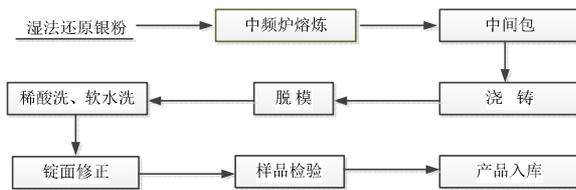


图 1 标准银锭生产工艺流程

Fig.1 The production process of standard silver ingot

## 2 结果与讨论

### 2.1 熔炼过程操作控制

在湿法还原银粉中，会夹杂少量氯化银，氯化银高温易挥发，容易造成白银损失，所以要对还原银粉进行预处理之后再行熔炼铸锭。贵研资源(易门)有限公司采用洗涤、过滤、脱水，之后在 150~200℃ 进行烘干，然后在中频炉熔炼过程中配以一定

量的碳酸钠和硼砂，最大程度地将银的挥发损失降到最低<sup>[8-9]</sup>。

(1) 硼砂( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ )是一种活泼易熔的酸性溶剂，350℃ 时开始失去结晶水，并能与许多金属形成硼酸盐，降低熔炼物料的熔点。硼砂的配入量一般控制在银粉质量分数的 0.1%~0.5% 左右。

(2) 碳酸钠的熔点为 851℃，熔炼过程中易形成密度小流动性好的钠渣，碳酸钠的配入量一般控制在银粉质量分数的 0.1%~0.3% 左右。

碳酸钠还能有效防止氯化银的高温挥发，当温度在 455℃ 时，氯化银达到熔点开始融化，和碳酸钠发生如下反应：



当坩埚内的温度升至 851℃ 时，达到了碳酸钠的熔点，此时碳酸钠已完全熔融，促使反应进一步完全。氯化钠的熔点为 801℃，银的熔点为 961.8℃，因此当温度升至 960℃ 时，反应式两侧的物料均可完全熔融<sup>[10]</sup>。待反应逐渐平息并升温至理想温度后，才具备进行下一步的操作条件。

在熔炼过程中加入碳酸钠和硼砂，能有效地解决炉温、炉渣粘度和渣的流动性等问题，快速使渣与金属分离，并与杂质粘结在银液表面，形成结块方便后期浇铸。在此需要特别说明的是，碳酸钠、硼砂对坩埚的腐蚀作用较大，会缩短坩埚使用寿命，因此不宜过长时间加热或温度过高，而且要定期对坩埚进行更换以防其超负荷工作致使坩埚破损，引起金属泄漏损失和危及操作人员的安全事故。

### 2.2 浇铸过程与脱氧控制

#### 2.2.1 温度、速度和浇铸点控制

银锭浇铸的成型质量主要取决于浇铸温度、模具温度、浇铸速度和浇铸点这 4 个工艺条件。

(1) 浇铸温度。银的熔点为 961.8℃，当熔炼温度达到银的熔点后，其溶解空气中氧的能力骤然提高，会吸收其体积约 21 倍左右的氧气，随着温度升高，其吸附氧气的能力又逐渐趋于平缓。图 2 为随温度变化银溶解氧的容积曲线图<sup>[11]</sup>。在熔炼过程中，当温度达到 960℃，即银的熔点时，熔融银会吸附大量氧气，如果不进行脱氧处理，在浇铸过程中随着浇铸温度的降低，会有大量溶解在银液中的氧气析出从而严重影响银锭质量。浇铸温度过低，则会导致银液流动性差，不能形成完整地银锭。经过多次实验探索，在 1050~1250℃ 时渣与银能很好的分离，同时此温度下溶解在银中的氧会逐渐减少，是比较理想的浇铸温度。

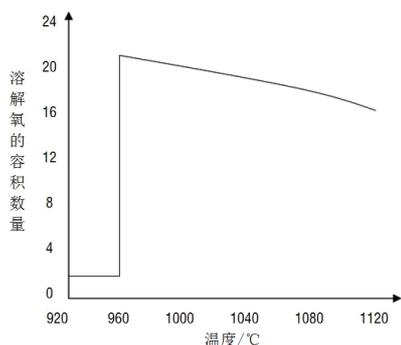


图 2 温度变化对银溶解氧的影响

Fig.2 The effect of dissolved oxygen in silver with temperature changes

(2) 模具温度。模具是铸造生产的主要工艺装备, 模具除了具有成型作用外, 还具有热交换作用, 模具温度对银锭质量、模具寿命和生产效率等都有着重要的影响。模具温度过低时, 进入型腔的银液会迅速降低流动性, 使铸件容易产生气孔和轮廓不清晰等缺陷, 而模具温度过高时, 银易吸气, 粘模, 还容易产生针孔和缩松。笔者经多次生产实践证明, 模具温度在 120~160°C 时浇铸效果较理想。

同时, 在浇铸即将完成时, 由于银液优良的导热性, 使得银液冷却速度非常快, 从而导致端面不平整, 需要后期进行端面切割处理。在生产实践中发现在浇铸即将结束时采用液化气燃烧对银锭端面进行加热, 可以使得银液缓慢散热, 从而形成表面平整的端头。

(3) 浇铸速度控制。银液的浇铸速度快慢对银锭的成型有着直接的影响, 在银锭浇铸过程中要充分赶出模具内的氧气, 同时需确保银锭与磨具接触面以及浇铸端面的光洁平整度。若浇铸速度太快, 吸附的氧气不能完全释放, 则会在银锭内形成大量气孔, 并在银锭端口产生缩陷; 若浇铸速度太慢, 银锭横截面会产生分层。经过反复生产实践, 发现每块银锭的浇铸时间在 30~45 s 时可以确保良好的银锭质量。

(4) 浇铸点的控制。刘超等人采用计算机模拟了熔融银液在磨具中的流动及喷溅情况<sup>[12]</sup>, 模拟结果如图 3 所示。在白银浇铸过程中, 浇铸点的不同会对银锭的浇铸质量产生不同的影响。图 3 中, 从 A 到 D, 浇铸点逐渐从左向右移动。经对比测试后发现, 若浇铸过程中采用图 B 所示的浇铸点, 针孔、缩松和侧面麻坑的现象大幅度减少, 锭面光洁度较好。因此得出如图 B 所示点为最佳浇铸点。

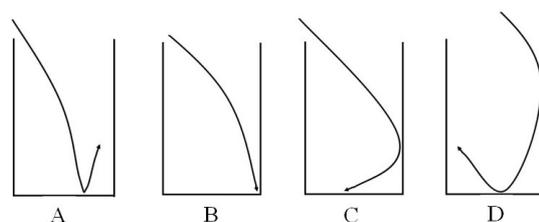


图 3 不同浇铸点的流体动向模拟

Fig.3 Fluid trend simulation of different casting point

### 2.2.2 脱氧工艺

如上文所述, 银锭在熔炼过程中必须先脱氧然后才能进行浇铸。在实际生产中, 笔者尝试过使用谷壳、面粉、木炭和稻草绳做还原剂。经对比实验后得出: 在熔炼结束准备浇铸时, 按重量加入质量分数约 0.5%<sup>[13]</sup>左右、粒径约 5~10 mm 的木炭颗粒, 覆盖在银液表面脱氧, 浇铸效果较理想。

### 2.3 脱模及酸洗

浇铸之前, 用乙炔不完全燃烧时产生的黑烟, 均匀地喷涂在模具内壁形成致密的碳黑保护层。这层碳黑不仅有助于形成光滑的锭面, 还能将模壁与银锭隔离开有利于银锭的脱模。这层碳黑的厚度以刚好盖过壁面为宜, 因此要求乙炔挂碳时一次挂碳即可, 切忌来回喷涂致使壁面凹凸不平, 进而影响银锭表面质量。

待银锭温度下降至合适温度后开始脱模, 锭面通常有黄色氧化膜和部分残留炭黑。脱模后立即将银锭放至质量分数为 5%~10% 的稀硫酸溶液中急冷, 之后再用水冲洗表面洗净, 即可得到表面光洁度很好的 1 号标准银锭。

## 3 结语

本文探讨了从湿法还原银粉至 1 号标准银锭的完整工艺。操作过程中认真观察对比生产现象, 严格遵守操作规程, 熟练掌握工艺关键控制点, 可得到纯度高、表面光洁平整的标准银锭; 每块银锭重可控制在 15±1kg; 锭面平整光洁无杂物, 端头缩孔的尺寸合格, 完全能达到《GB/T 4135-2002 银》中 IC-Ag99.99 的质量要求, 而且银的回收率可达 99% 以上。

### 参考文献:

- [1] 张敏宏, 蒋绍洋, 史建公, 等. 废银催化剂中银的回收技术进展[J]. 中外能源, 2010, 15(1): 90-98.

- Zhang M, Jiang S, Shi J, et al. Advances in technology for silver recovery from the waste silver catalysts[J]. Sino-global Energy, 2010, 5(1): 90-98.
- [2] 吕荣先. 环氧乙烷生产用银催化剂的研究新进展[J]. 石化技术, 1996, 3(2): 123-126.
- Lv R. Recent development on the study of ethylene oxide silver catalyst[J]. Petrochemical Industry Technology, 1996, 3(2): 123-126.
- [3] 李胜利, 曹志涛, 张晓琳. 乙烯氧化制环氧乙烷催化剂的技术进展[J]. 化学工业与工程技术, 2013, 34(3):7-10.
- Li S, Cao Z, Zhang X. Technical progress of catalyst for oxidation of ethylene to ethylene oxide[J]. Journal of Chemical Industry & Engineering, 2013, 34(3): 7-10.
- [4] 范望喜, 李文元. 含银废料来源及银的回收方法[J]. 资源再生, 2007(12): 32-34.
- Fan W, Li W. Sources of silver-containing waste and methods for recovering silver[J]. Resource Recycling, 2007(12): 32-34.
- [5] 贺小塘, 吴喜龙, 郭保华, 等. 从含铂碘化银渣中回收银铂的新工艺[J]. 贵金属, 2010, 31(4): 29-31.
- He X, Wu X, Guo B, et al. New recovery process of platinum & silver from silver iodide residue[J]. Precious Metals, 2010, 31(4): 29-31.
- [6] 范卿, 李威. 氯化银熔炼技术及应用[J]. 有色矿业, 1998(5): 32-33.
- [7] 胡国强, 司徒佳珍, 熊桂芳. 氯化银直接熔炼法制备纯银的研究[J]. 沈阳化工, 1993(3): 48-51.
- [8] 赵飞, 王欢, 贺小塘, 等. 银的二次资源综合回收[J]. 贵金属, 2013, 34(S1): 42-46.
- Zhao F, Wang H, He X, et al. Secondary resources comprehensive recovery of silver[J]. Precious Metals, 2013, 34(S1): 42-46.
- [9] 赵飞, 韩守礼, 贺小塘, 等. 用银废料生产试剂级硝酸银的工艺[J]. 贵金属, 2010, 31(4): 20-23.
- Zhao F, Han S, He X, et al. A process for Production of reagent-level silver nitrate from silver-containing scrap[J]. Precious Metals, 2010, 31(4): 20-23.
- [10] 贺小塘. 氯化银还原精炼技术[J]. 黄金, 1998, 19(2): 36-39.
- He X. Technique of reducing refining of silver chloride[J]. Gold, 1998, 19(2): 36-39.
- [11] 陈祖让. 银锭浇铸表面质量控制研究[J]. 科技信息, 2010(35): 45-46.
- [12] 刘超, 陈海军. 提高 15 kg 银锭外观质量的生产实践[J]. 中国有色冶金, 2012(5):31-33.
- Liu C, Chen H. Production practice of improving appearance quality of 15Kg silver ingot[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2012(5): 31-33.
- [13] 刘文权, 云史, 景三焕, 等. 高纯度粒状白银的生产工艺: 中国, CN1718330A[P]. 2008-06-25.