

银氧化锡合金废料电解综合回收工艺研究

彭春生¹, 李 锐^{1,2*}, 管有祥^{1,2}, 韩守财¹, 周廷熙^{1,2}, 刘 莉¹, 袁 源¹

(1. 永兴贵研资源有限公司, 湖南 郴州 423399; 2. 贵研铂业股份有限公司, 昆明 650106)

摘要: 采用直流电解法和化学法回收银氧化锡(AgSnO₂)合金废料中的银和锡。优化得到的电解银工艺参数为: 槽电压 1.5~3.0 V, 电解周期为 24 h, 电解液中 Ag⁺浓度为 150~260 g/L, HNO₃浓度为 15~20 g/L, 同极距 120~140 mm, 极板排布为六阴极五阳极间隔交替排列。一个周期银氧化锡废料电解银直收率接近 95%, 主体纯银粉在阴极析出。富含氧化锡的阳极泥和残极用硝酸浸出少量残余银, 不溶渣还原熔炼回收锡, 硝酸浸出的含银溶液中加入氢氧化钠调节 pH 值到 10, 沉淀得氧化银, 500°C焙烧得到单质银。废料中的银和锡均得到有效回收。全流程银的回收率不低于 99%。

关键词: 有色金属冶金; 电解; 银合金废料; 氧化银; 综合回收

中图分类号: TF832 文献标识码: A 文章编号: 1004-0676(2023)01-0021-05

Study on the recovery process of silver and tin from silver tin oxide alloy scrap

PENG Chunsheng¹, LI Kun^{1,2*}, GUAN Youxiang^{1,2}, HAN Shoucai¹, ZHOU Tingxi^{1,2}, LIU Li¹, YUAN Yuan¹

(1. Yongxing Guiyan Resources Co. Ltd., Chenzhou 423399, Hunan China;

2. Sino-Platinum Metals Co. Ltd., Kunming 650106, China)

Abstract: Recovery of silver and tin from AgSnO₂ alloy waste by DC electrolysis and chemical method was studied. The optimized process parameters for electrolyzing silver are as follows: the cell voltage is 1.5~3.0 V, the electrolytic cycle is 24 h, the concentration of Ag⁺ in the electrolyte is 150~260 g/L and HNO₃ is 15~20 g/L, the same pole distance is 120~140 mm, and the polar plate is arranged in an alternating arrangement with six cathodes and five anodes. The direct yield of silver in one cycle is up to 95%, and the main pure silver powder is precipitated at the cathode. A small amount of residual silver is further recovered from the anode slime and residue rich in tin oxide by leaching with nitric acid. From the leaching solution silver oxide is precipitated by adding sodium hydroxide to adjust the pH value to 10, and then roasting silver oxide at 500°C will produce pure silver. Tin is recovered from the insoluble slag by a reduction-smelting process. In this way, silver and tin in the waste can be effectively recovered and the overall recovery rate of silver is not less than 99%.

Key words: nonferrous metal metallurgy; electrolysis; silver alloy scrap; silver oxide; comprehensive recycling

电接触复合材料要求具备优良的导电性, 同时耐电弧磨损、耐高温。银具有良好的延展性、导电性、导热性, 大量用于电接触材料生产, 银氧化锡(AgSnO₂)是一种重要的触头材料^[1]。在其制造过程中, 约产生 40%的边角废料。废料中含银 80%~95%,

其中的银和锡二次资源有重要的经济价值, 其回收是产品生产的重要保证。银常见的回收方法可分为火法精炼法、化学溶解法和直流电解法。

火法精炼法是一种火法熔炼工艺。将多种添加剂与含银物料均匀混合后, 在高温下进行熔炼, 可

收稿日期: 2020-11-02; 修回日期: 2022-11-14

第一作者: 彭春生, 男, 助理工程师; 研究方向: 贵金属冶金; E-mail: 287878806@qq.com

*通信作者: 李 锐, 男, 高级工程师; 研究方向: 贵金属冶金; E-mail: spm-lk@163.com

直接得到纯度 95% 以上的单质银。火法精炼法回收物料中的银虽然可直接得到单质银,但设备要求高、体系复杂、操作环境高温辐射大、成本投入大^[2]。

化学溶解法主要采用硝酸溶解废料。废料中的单质银和硝酸反应成为银离子(Ag^+)进入溶液,氧化锡(SnO_2)不与硝酸反应,成为渣相。化学溶解法回收废料中的银,步骤繁琐,需要经过多次固液分离,耗时长,同时硝酸使用量大,产生大量废水和氮氧化物^[3]。

电解法回收废料中的银,主要是含银废料作为阳极,预处理之后装篮,外套隔膜袋,防止阳极泥进入槽底污染银粉;以钛板或不锈钢板作为阴极板,硝酸银溶液作为电解液进行电解。电解提纯工艺具有操作简单、生产成本低、处理规模大,产品品质好等优点^[4]。

本文采用电解法和化学法处理银氧化锡废料,考察电解条件对银电解电能效率的影响,并回收阳极泥和残极中的氧化锡。

1 实验

1.1 实验原料、试剂及仪器

实验原料:银氧化锡废料,来源于某新材料公司牌号为 $\text{AgSnO}_2(4)-7$ 的丝状边角废料(约 100 kg)。银氧化锡物料组成较为简单,主要是银、氧化锡和添加剂铜;化学分析得到的主要元素含量列于表 1。

表 1 银氧化锡废料主要组成

Tab.1 Main elemental contents in the AgSnO_2 corner scrap

成分	Ag	SnO_2	Cu
含量/%	89.5	10	0.4

实验试剂:分析纯级硝酸(浓度 68%),工业级氢氧化钠,还原煤粉、玻璃渣、碳酸钠、硼砂等。

实验仪器:不锈钢反应釜(500 L),电解槽设备(2500 mm×1200 mm×900 mm),中频炉,烘箱,高温炉,真空抽滤装置等。

1.2 原理及工艺流程

电解法是银回收和精炼中的重要方法。即通过电解技术精炼银,采用硝酸银和硝酸的水溶液作电解液,以不锈钢板或钛板做阴极,以银合金(或粗银)为阳极,在电流的作用下进行电解。银电解精炼基于粗银板原料中杂质电极电位及化学性质的不同,标准电极电位较负的银优先于阴极上析出,电位比银正的金、铂一般不溶解进入阳极泥,而达到提纯

银的目的。当电解液中铜浓度低于 30 g/L 时,阴极析出的银粉含铜量低于 0.003%。

本文采用银氧化锡废料作为阳极原料,铜的电位比银负,电解时进入电解液中,电解液循环使用,当电解液中铜含量大于 30 g/L 时须净化除铜后再循环使用。氧化锡由于不溶解而进入阳极布袋中。

电能效率(ω)是指在电解过程中生产单位产量的金属理论上所需的电能 W' 与实际所消耗的电能 W 的比值^[5],用于考察银电解体系的效率:

$$\omega = W'/W \times 100\% = \eta_i \times V_{ef}/V_T \times 100\% \quad (1)$$

式(1)中, V_{ef} 为电解过程中理论分解电压, V_T 为电解过程中实际槽电压, η_i 为电解电流效率。银氧化锡废料组成简单,主体工艺可采用电解法回收银。本文采用电解法和化学法相结合,回收银氧化锡废料中银的工艺流程如图 1 所示。

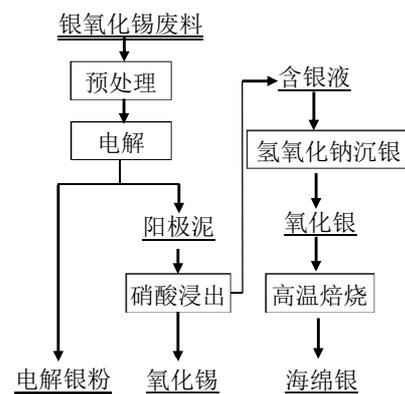


图 1 银氧化锡废料回收工艺流程

Fig.1 Recycling process from AgSnO_2 waste

1.3 实验过程

1.3.1 物料的挤压

原料不适合直接电解,需要将丝状银氧化锡合金废料通过挤压机挤压成特定形状,成型尺寸大小为 52 mm×446 mm×330 mm,用于电解作为阳极。

1.3.2 银电解

将挤压后的银氧化锡合金废料装入特制钛篮中,钛篮套两层布袋。采用钛合金材料作为阴极板,调节阴、阳极板间距到合适的距离。装入银电解液,检查电解装置中各部分安装正确后,打开电源,调节电压,控制槽电压在合理范围,开始电解。

电解过程中,开启搅拌系统,避免阴极析出的银粉和阳极短路,搅拌速度控制在 20 次/min,观察钛篮中物料电解情况。槽电压上升到一定数值后,停止电解。将电解槽底部的银粉取出,与阴极板铲

刮下来的银粉合并，洗涤、烘干后称重，用中频炉熔炼，在模具中浇铸成银锭，经检测纯度为99.995%。

1.3.3 阳极泥的处理

将收集的阳极泥用去离子水洗涤2~3次，过滤；取样分析银、锡、含量，如表2所列。

表2 阳极泥主要组成

Tab.2 Main elemental contents of the anode mud

成分	Ag	SnO ₂	Cu
含量/%	6.06	93.6	0.01%

未电解完全的银氧化锡残极和阳极泥中银需继续回收。氧化锡不与硝酸发生反应，可用硝酸溶解残留的银，利用此方法实现阳极泥中银和氧化锡的分离。得到的硝酸银溶液先加入氢氧化钠溶液调节溶液pH≈4.5沉淀除铜，将沉淀过滤。后继续向滤液中加入氢氧化钠，得到氧化银沉淀，将沉淀于500℃烘干得到单质银。

1.3.4 氧化锡的回收

氧化锡不溶于硝酸，理论上全部氧化锡留在硝酸不溶渣中。取样测定氧化锡含量，结果表明氧化锡含量为99.9%。将烘干后的氧化锡加入一定量的还原煤粉、玻璃渣、碳酸钠、硼砂，配料后加入中频炉还原熔炼，得到锡锭和熔炼渣。全流程锡的回收率为98%。

2 结果与讨论

2.1 电解周期的确定

在电解精炼中，阳极(单块重量约12 kg)溶解到一定程度后，需将残阳极取出。从装入阳极到取出残阳极所需要的时间为一个电解周期^[6]。

本文采用稳流电解，阴极电流密度为250 A/m²，电解液含银200 g/L，极距为120 mm，电解液温度为40℃，槽电压随电解时间的变化而变化，如图2所示。电解银氧化锡废料产生的阳极泥脱离银表面，沉入篮筐外的布袋中，随着阳极泥的增多，槽电压会逐渐上升。电解24 h后，槽电压上升至3 V时，钛篮筐内的银氧化锡废料基本电解完，可从槽中取出篮筐，装入新料重新电解，这样便完成了一个电解周期。

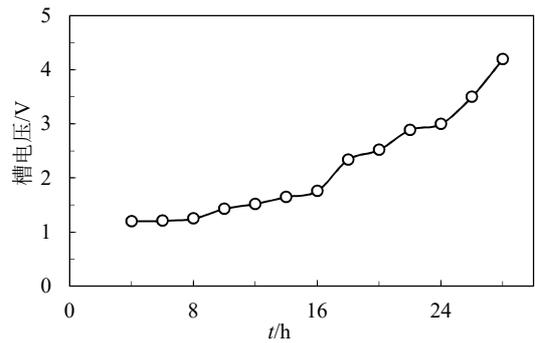


图2 电解时间对槽电压的影响

Fig.2 Influence of the electrolytic time on the cell voltage

2.2 电解液温度对银电解电能效率的影响

电解液温度的高低主要影响电解液的导电性能。电解液温度升高，离子水化程度小，离子扩散速度大，减少浓差极化，降低电解液的电阻，电解的电能效率提高。电解液温度太高，会导致电解液中硝酸挥发增加，劳动条件变差^[7]。在一个电解周期内，考察了电解液温度对银电解电能效率的影响，结果如图3所示。

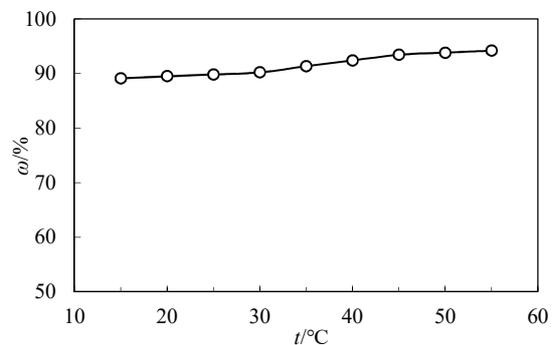


图3 电解液温度对银电解电能效率影响

Fig.3 The influence of the electrolyte temperature on the electric energy efficiency during the electrolysis of silver

电解液温度越高，Ag⁺扩散速度大，使两极周围Ag⁺浓度相差不大，减少了浓差极化。还可以改善阴极银粉析出质量。温度高，Ag⁺扩散快，阴极周围Ag⁺不致贫化，因此银粉析出均匀，杂质不易在阴极析出。但电解液温度太高，会加速阴极析出银粉的化学溶解，电解液挥发损失增大，恶化车间劳动条件。实验优化确定电解液温度最佳为45℃。

2.3 电解液组成对银电解电能效率的影响

电解液是 AgNO_3 的 HNO_3 溶液, Ag^+ 和 H^+ 的浓度变化都将对电解效率产生影响。当电流为 500 A, 槽压为 2.5 V 时, 在一个电解周期内, 考察了 Ag^+ 浓度对银电解电能效率的影响, 结果如图 4 所示。随着 Ag^+ 浓度增加, 电解液电阻下降, 银电解电能效率逐渐增加, Ag^+ 浓度达到 200 g/L 以上时, 可保持较高的电解电能效率^[8]。电解液中银离子浓度的增加, 导致电解液中积压的银增加, 增加了财务成本。因此确定电解液中 Ag^+ 浓度为 260 g/L。

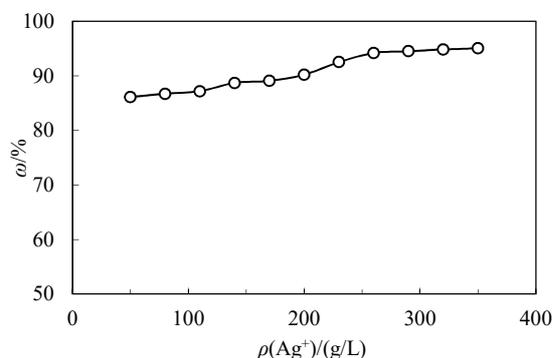


图 4 电解液银浓度对银电解电能效率的影响

Fig.4 Influence of the silver concentration in the electrolyte on the energy efficiency of electrolyzing silver

进一步考察了 H^+ 浓度对银电解效率的影响, 结果如图 5 所示。电解液中加入 HNO_3 , 能增强电解液的导电性, 但 HNO_3 浓度过高会导致阴极析出的银重新溶解, 导致电解的电能效率下降。根据图 5 结果, 控制硝酸浓度为 15~20 g/L。

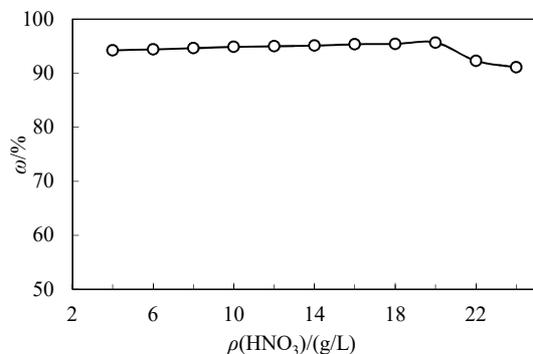


图 5 电解液 H^+ 浓度对银电解电能效率的影响

Fig.5 Influence of H^+ concentration in the electrolyte on the efficiency of electrolyzing silver

2.4 同极距对银电能效率的影响

电解槽阳极板和阴极板相互间隔, 通常阴极板比阳极板多一块, 夹着阳极板分布, 电极之间的排列间隔称为极间距离。同极距指同名电极之间的距离。阴极板和阳极板之间的距离是电解过程中发生电化学反应的区域, 在此距离阴阳离子发生定向移动^[9]。在电解液 Ag^+ 浓度 260 g/L, 硝酸浓度 20 g/L 的条件下。考察同极距对银电能效率的影响, 结果如图 6 所示。

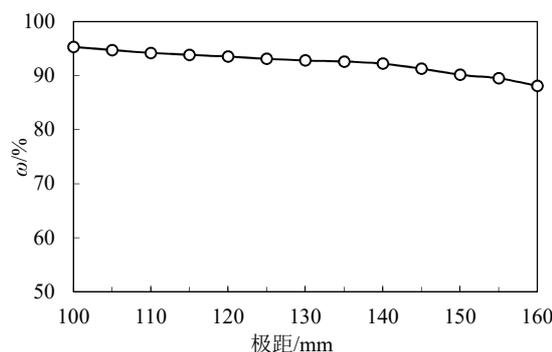


图 6 同极距对银电能效率的影响

Fig.6 Effect of the electrode distance on the efficiency of electrolyzing silver

同极距缩短可降低槽电压, 减少电能消耗; 但同极距过小, 阴极板上析出的针状银易与阳极板接触, 导致极板间的短路现象增多, 使电流效率下降, 也容易造成安全事故^[10]。根据图 6 的结果, 综合考虑, 确定同极距为 120~140 mm。

2.5 阳极泥中银的化学法回收

银与硝酸的反应为:

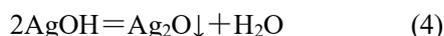


在实际反应中, 前期与浓硝酸反应, 随着硝酸的不断消耗, 后期与稀硝酸反应。根据阳极泥中银的含量, 按照银和浓硝酸反应计算, 使硝酸过量, 可保证银的充分溶解。反应的液固比控制在 1:2~1:3, 加热至 80°C 加快反应速率, 约 1 h 后停止加热。冷却后过滤, 滤渣用去离子水洗涤至中性。

将浸出液过滤, 得到硝酸银溶液和浸出渣。向硝酸银溶液中加入浓度为 20% 的氢氧化钠溶液, 并不断搅拌, 调节溶液 $\text{pH} \approx 4.5$, 将产生的蓝色氢氧化铜沉淀过滤, 滤渣用蒸馏水洗涤干净。继续向硝酸银溶液中加入氢氧化钠溶液, 开始时生产白色沉

淀, 然后转变为灰色, 溶液的 pH 到 10 时停止加氢氧化钠, 过滤得氧化银, 滤液含银小于 0.0001 g/L。

氢氧化钠与硝酸银反应生成的氢氧化银极不稳定, 最终生成氧化银沉淀:



将氧化银过滤, 然后放入高温炉在 500°C 条件下焙烧 2 h, 灰色的氧化银在高温下生成白色的单质银, 经检测含银大于 99.9%。全流程银的回收率大于 99%。

3 结论

1) 确定了电解法回收银氧化锡的工艺条件, 槽电压 1.5~3.0 V, 一个电解周期为 24 h, 电解液中 Ag^+ 浓度为 150~260 g/L, HNO_3 15~20 g/L, 同极距 120~140 mm, 银电解的电效率高, 成本最低。

2) 用氢氧化钠调节 pH=4.5 时沉淀去除铜; 继续添加氢氧化钠至 pH=10 沉淀硝酸银。银沉淀率大于 99.9%, 纯度 99.9%, 沉淀后液银浓度低于 0.0001 g/L。沉淀的氧化银经焙烧即可获得单质银, 节约了生产成本。

3) 全流程银回收率 99%, 银锭纯度 99.99%, 单质银粉的纯度为 99.9%。氧化锡回收率 98%, 纯度 99.9%。

参考文献:

- [1] 王塞北, 彭明军, 孙勇, 等. 金属触头电接触性能研究进展[J]. 材料导报, 2020, 34(9): 9117-9123.
WANG S B, PENG M J, SUN Y, et al. Research progress on electrical contact performance of metal contacts[J]. Materials Review, 2020, 34(9): 9117-9123.
- [2] 王金龙, 付翀, 宁静, 等. Ag-SnO₂ 电接触材料的研究进展及发展趋势[J]. 贵金属, 2021, 42(3): 85-92.

WANG J L, FU C, NING J, et al. Research progress and development trend of Ag-SnO₂ electrical contact materials [J]. Precious Metals, 2021, 42(3): 85-92.

- [3] LIU X L, CAI Z B, XIAO Q, et al. Fretting wear behavior of brass/copper-graphite composites as a contactor material under electrical contact[J]. International Journal of Mechanical Sciences, 2020, 184: 105703.
- [4] KUMAR S P, PARAMESHWARAN R, KUMAR S A, et al. Electrical and mechanical studies on pure-silver coated aluminium based electrical contact materials[J]. Materials Today: Proceedings, 2020, 33(7): 3621-3625.
- [5] 陈利生, 余宇楠. 湿法冶金-电解技术[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2011.
- [6] 郑团. 银电解精炼工艺研究[J]. 广东有色金属学报, 1994, 4(1): 39-42.
ZHENG T. A study on electrolytic refining process of silver[J]. Guangdong Journal of Nonferrous Metals, 1994, 4(1): 39-44.
- [7] 黎鼎鑫, 王永录. 贵金属提取与精炼[M]. 长沙: 中南工业大学出版社, 1991.
- [8] 余建民. 贵金属分离与精炼工艺学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2016: 224-229.
- [9] 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 T, et al. Comprehensive recovery of secondary resources of silver[J]. Precious Metals, 2013, 34(S1): 42-46.
- [10] 谭明亮, 杨泉, 管有祥, 等. 电积法从银电解废液中回收银的研究[J]. 贵金属, 2017, 38(3): 17-19.
TAN M L, YANG Q, GUAN Y X, et al. A study on recovery of silver from spent solution by electro-deposition[J]. Precious Metals, 2017, 38(3): 17-19.