

电解法回收银铟合金废料中的银

史智锋, 张伟哲*, 王涵睿, 廖磊, 邹辉, 董蔚
(西安诺博尔稀贵金属材料股份有限公司, 西安 710201)

摘要: 银铟合金废料的综合回收具有重要的意义, 采用电解法在实现分离的同时可得到高纯度的银。考察了电流密度、电解液初始银浓度、pH 值对电解效率的影响, 溶液和银粉中含铟量随电解时间的变化, 以及电解废液中银的回收。获得的最佳电解工艺条件为初始电解液初始 Ag^+ 浓度 100 g/L, 电解液 pH 为 1, 初始温度 25 °C, 电流密度 350 A/m², 电解周期控制在 6 天内, 银回收率大于 99%, 得到的银粉符合 IC-Ag 99.99 的要求。工艺操作简单, 回收率高, 适用于银铟合金废料中银的回收。
关键词: 银铟合金; 废料; 电解法; 电解银

中图分类号: TF114 文献标识码: A 文章编号: 1004-0676(2024)02-0064-05

Recovery of silver from silver-indium alloy scrap by electrolysis

SHI Zhifeng, ZHANG Weizhe*, WANG Hanrui, LIAO Lei, ZOU Hui, DONG Wei
(Xi'an Noble Rare and Precious Metal Materials Co. Ltd., Xi'an 710201, China)

Abstract: The comprehensive recovery of silver-indium alloy scrap is of great significance. In the present study, electrolysis was used to recover silver from the silver-indium alloy scrap. Effects of the current density, initial silver concentration in the electrolyte and pH value on electrolysis efficiency were investigated, and the changes of indium content in the solution and in the yielded silver powder with the electrolysis time were also explored. In addition, the recovery of residual silver in the electrolytic waste liquid was studied. The optimal conditions for the electrolysis process were established including an initial Ag^+ concentration of 100 g/L, an electrolyte pH of 1, an initial temperature of 25 °C, a current density of 350 A/m², an electrolysis cycle of 6 days. Under these conditions, a silver recovery rate of greater than 99% was achieved and the product of silver powder meets the requirements of IC-Ag 99.99.

Key words: Ag-In alloy; scrap; electrolytic process; electrolytic silver

随着工业发展, 银消耗量逐渐增长, 合金废料种类和数量也在逐步扩大, 因此, 银合金综合回收与利用显得十分重要^[1]。二元银铟合金涂层具有更强的硬度、抗变色能力、优异的抗摩擦性能, 在空气中长时间暴露可以不发乌或变黑, 并且二元银铟合金系统可作为替代含铅焊料合金的材料之一。因此, 银铟合金受到当今行业的密切关注, 目前银铟合金主要应用于焊料^[2]、牙科口腔铸造^[3]、自润滑抗磨材料等。

近年来, 在银铟合金大量应用的情况下, 银铟

废料的处理却鲜见报道, 回收利用银铟合金废料有重要的意义。一般来说, 银回收提纯方法有氰化物溶解法、火法熔炼、硝酸电解法、置换法等。氰化物溶解后用锌粉置换出银, 由于氰化物有毒, 废水要进行处理, 否则易造成环境污染。重熔法则要求有熔铸设备, 提银较为麻烦^[4-7]。而对于分散的银铟合金, 采用硝酸电解法是比较灵活简便易被人们所掌握的一种方法^[8]。

本文研究银铟废料电解过程中最优电流密度、初始电解液浓度、电解过程中铟离子浓度变化等因

收稿日期: 2023-05-31

第一作者: 史智锋, 男, 工程师; 研究方向: 化学工程; E-mail: 33968447@qq.com

*通信作者: 张伟哲, 男, 硕士, 助理工程师; 研究方向: 有色金属冶金; E-mail: 496547150@qq.com

素对电解银的效率和品质的影响。制定直接获取 IC-Ag99.99 电解银的工艺条件, 为银铜合金废料综合回收提供实用的工艺。

1 实验

1.1 材料及设备

实验原料为某企业常年堆积的银铜合金(Ag-20In)废料, 银、铜含量分别为 80%、20%。

银粉(纯度满足 GB/T 4135-2016 IC-Ag99.99 标准)、硝酸(分析纯)。

PPH 材质电解/电积槽(包括 5 个钛阳极框, 6 个阴极板)、4 kW 整流电源。

采用电感耦合等离子体原子发射光谱仪(钢研纳克, Plasma 3000 ICP-AES)测定溶液和银粉中的元素含量。

1.2 实验方法

1) 电解母液制备。将银粉放入容器中, 用硝酸将其溶解, 测定银含量及酸度, 用作电解液母液。

2) 银铜废料电解。将银铜合金废料切成大小合适的块状, 放入电解槽阳极框内, 加入一定浓度 c_1 (g/L) 的电解液, 并在一定温度、电流密度条件下电解 24 h, 电解过程中开启搅拌系统, 避免阴极板上析出的电解银粉与阳极袋接触导致短路, 电解完毕后分析电解液中银离子浓度 c_2 。

3) 银粉洗涤。用特制工具将电解银粉从阴极板上刮下, 并由电解槽下方出料口放出, 收集进入银粉洗车内, 以大量去离子水洗至洗液呈中性, 放入烘箱内烘干, 称量电解银产量 m (kg)。

4) 电解效果分析。记电解槽内可容纳电解液体积为 V (L)、电解过程消耗银铜废料中的银质量为 M (kg), 则:

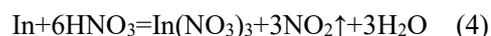
$$M=m - (c_1 - c_2) V \times 10^{-3} \quad (1)$$

通过 M 和废料牌号即可换算出银铜废料的消耗量(kg)与溶液中铜浓度(g/L)。

2 结果与讨论

2.1 银铜合金废料电解提纯银原理

利用银(+0.8 V)和铜(-0.34 V)的标准电极电势差异, 采取电化学法提纯分离银铜合金废料。通电情况下, 阳极框内银铜合金不断溶解, 铜电位为-0.34 V 以离子形式溶解进入溶液中, 而 Ag^+ 在阴极还原沉积为电解银。阳极反应(氧化反应):



其中, 式(2)为主要反应, 式(3)、(4)为副反应。阳极主要反应是银失去电子生成银阳离子, 此外, 银还会和电解液反应生成硝酸银和 NO_2 气体, 当电解液酸度较高时, 其他金属杂质也被溶解进入溶液。

阴极反应(还原反应):



其中, 式(5)为主要反应, 阴极主要反应是金属银的生成; 也可能发生副反应(6), H^+ 放电消耗电能并使溶液酸度降低, 因此需适时补加硝酸。同时由于溶液中铜离子含量不断升高, 也有极少量铜在阴极析出, 影响电解银质量, 因此电解过程中要控制铜离子浓度, 达到从银铜合金废料中提纯银的目的。

2.2 阴极电流密度对电解银产量的影响

在电解金属银过程中, 阴极电流密度(j , A/m^2)对提高电流效率、电解银产品纯度、单位能耗等主要技术指标具有十分重要的现实意义。电流密度会直接影响银铜合金提纯的效果。电流密度小, 电解银的纯度会相对较好, 但电解效率会受到较大影响。因此, 选择合适的电流密度非常重要。林伟清等^[9]证实了在工业化熔盐电解生产过程中, 当电解液浓度、pH 以及电解温度基本保持不变的情况下, 适当提高阴极电流密度, 可使阴极电位更负, 更有利于阴极完全放电。阴极电流密度与金属的析出速度和溶解速度的有关, 金属在阴极上析出多而快, 利于提高金属的回收率。

参考相关文献^[10], 将电流密度范围控制在 250~500 A/m^2 之间, 设置不同梯度的电流密度, 寻找银铜合金电解过程中的最佳电流密度, 首先控制电解液初始 Ag^+ 浓度 100 g/L, pH 为 1, 初始温度 25 $^\circ\text{C}$, 电流密度分别为 250、300、350、400、450、500 A/m^2 , 进行 24 h 电解实验。不同电流密度对应电解银产量如图 1 所示。由图 1 可知, 电流密度升高, 电解银产量呈现先增加后趋于稳定的趋势, 在 350 A/m^2 时银产量达到最高, 之后随着电流密度升高, 银产量上下浮动。银电解过程中电流密度直接影响到电解银的质量, 适当提高电流密度可以减少银的积压, 但电流密度过高也会使析出的银粉紧密的粘附于阴极板, 影响电解银的物理化学性能。因此, 综合能耗因素, 确定银铜合金废料电解电流密度为 350 A/m^2 , 此时槽电压为 2.3~2.5 V。

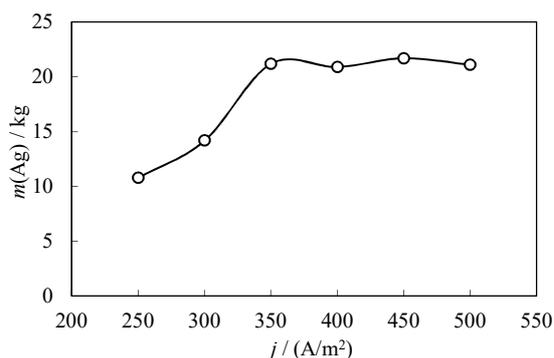


图 1 电解银产量随电流密度的变化

Fig.1 Variation of the production of electrolytic silver with current density

2.3 电解液初始 Ag^+ 浓度对电解银产量的影响

硝酸电解法中电解液为 $AgNO_3$ 溶液, 电解液初始 Ag^+ 浓度是银钨合金电解提纯过程中关键因素之一, 它直接影响到银电解提纯过程的能耗。魏军才等^[11]证明电解液中含有大量的正、负离子, 它们之间存在相互作用力, 离子浓度越大相互作用力越强, 结果使离子的运动速度降低, 析出的金属离子不能及时运动到阴极板上, 而是在附近的其他物质表面得到电子被还原成金属单质。电解过程中, 银钨合金废料中的银通过化学、电化学反应以银离子形式进入电解液中, 当电解进行一段时间, 电解液中银离子浓度保持平衡。实验控制初始电解液 pH 为 1, 初始温度 $25\text{ }^\circ\text{C}$, 电流密度 350 A/m^2 , 电解液初始银浓度分别为 40、60、80、100、120、140 g/L, 得到电解液初始银离子浓度对电解银产量的影响, 结果如图 2 所示。

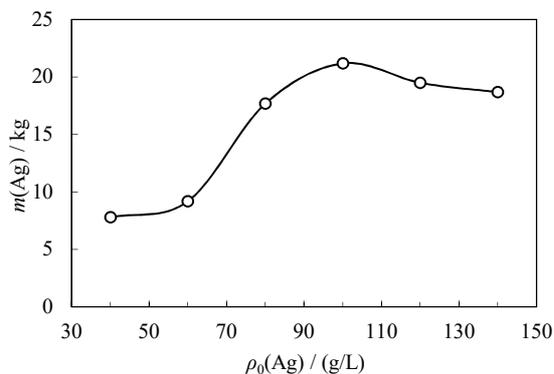


图 2 电解银产量随电解液初始银浓度的变化

Fig.2 Variation of the production of electrolytic silver with the initial silver concentration in the electrolyte

由图 2 可知, 电解液中初始银离子浓度对电解银产量影响较大, 随银离子浓度由 40 g/L 增加至 100

g/L, 电银产量由 11.5 kg 提升至 21.3 kg, 涨幅近一倍, 浓度继续增加至 120、140 g/L, 产量则有降低趋势。综合分析, 电解过程中, 电解液中各离子处于动态平衡, 若电解液初始银离子浓度过低, 电解开始时, 大量消耗电解液中银离子, 而阳极框废料中的银来不及进入电解液, 就会导致电解液 pH 升高, 造成反溶和产量过低; 当电解液中银离子浓度过高, 则会影响扩散过程发生, 造成电解液成分不均匀, 进而产生浓差极化, 一方面影响银粉析出和质量, 一方面会造成析出银粉的反溶^[7], 因此确定最佳电解液银离子浓度为 100 g/L。

2.4 电解过程中钨的浓度变化

由于钨的标准电极电位为 -0.34 V , 在电解过程中会以钨离子形式进入电解液中, 但随电解过程长时间进行, 溶液中钨含量激增, 会导致: 1) 溶液浓稠, 影响传热传质, 对于电解过程及后续电解银洗涤不利, 进而影响电解银纯度及性质; 2) 少量钨离子在阴极板放电析出, 影响产品纯度。因此需要分时段对电解液成分进行监测。实验条件: 控制电解液初始 Ag^+ 浓度为 120 g/L, pH 为 1, 初始温度 $25\text{ }^\circ\text{C}$, 电流密度 350 A/m^2 , 每隔 24 h 测定溶液及电解银 (洗涤后) 中钨含量, 实验结果如图 3 所示。

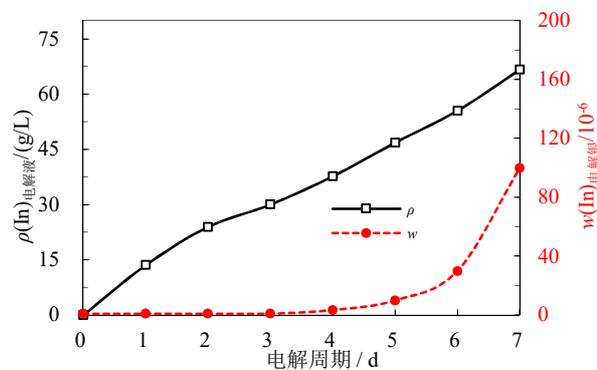


图 3 电解液钨浓度与电解银中钨含量随电解周期变化

Fig.3 Variation of the indium concentration in the electrolyte and of the indium content in electrolytic silver with electrolysis cycle

由图 3 可知, 随电解进行, 银钨废料不断发生电化学反应, 电解液中钨离子浓度持续升高, 电解进行至第 7 天升至最高 66.7 g/L。电解银中钨含量在前 3 天几乎保持稳定, 从第 4 天起由 3.5×10^{-6} 开始持续上升, 第 7 天高达 100×10^{-6} 。根据 GB/T 4135-2016 IC-Ag99.99 ($w(Cu) \leq 0.0025$ 、 $w(Pb) \leq 0.001$ 、 $w(Fe) \leq 0.001$ 、 $w(Sb) \leq 0.001$ 、 $w(Se) \leq 0.0005$ 、 $w(Te) \leq 0.0008$ 、 $w(Bi) \leq 0.0008$ 、 $w(Pd) \leq 0.001$ 、 $w(\text{杂质总和}) \leq 0.01$), 电解第 7 天产出的电解银粉纯度已不能

满足 99.99 标准, 第 6 天电解银粉杂质成分化学分析结果为 $w(\text{Fe}) 1 \times 10^{-6}$, $w(\text{In}) 2 \times 10^{-6}$, Cu、Pb、Sb、Se、Te、Bi、Pd 均未检出, 杂质总和未超过 0.01%, 满足 IC-Ag99.99 要求。综上所述, 电解周期不超过 6 天(即 $6 \times 24 \text{ h}$), 电解银粉均满足国标要求, 且前 3 天产出的银粉纯度最佳, 但考虑到后续还存在硝酸铟制备环节, 需要电解液中铟含量富集至一定程度才便于硝酸铟结晶, 因而工业生产中可以认为电解 6 天为最适宜的电解周期。

2.5 电积法回收电解废液中银

如 2.4 所述, 随电解过程进行, 电解液中的铟离子浓度持续上升, 进而影响电解银质量。对于此类铟离子浓度较高的电解液, 采用电积的方法回收溶液中残存的银离子, 具体方法如下:

1) 溶液中离子浓度的测定。对某一批电解 6 天的电解液进行化学分析, $\rho(\text{Ag})=93.1 \text{ g/L}$ 、 $\rho(\text{In})=51.8 \text{ g/L}$, 溶液总体积 300 L。

2) 电积。将 150 L 溶液注入电积槽内, 加水稀释至 300 L, 此时 $\rho(\text{Ag})=46.55 \text{ g/L}$, 设定电流密度 350 A/m^2 , 开启电积电源、开启搅拌, 电积过程持续 24 h。

3) 电积过程中溶液酸度监测。与电解不同, 电积是以惰性材料为阳极, 阳极过程主要为析氧反应, OH^- 不断消耗, 溶液酸度不断上升, 会导致阴极板析出的电积银返溶, 降低阴极电流效率。因而需要每隔 4~6 h 测定溶液 pH, 若 $\text{pH} < 1$, 则需补充适量 NaOH 进行调整, 以 pH 不高于 1.5 为宜。

4) 电积银的收集。用专用工具将电积银从阴极板铲下, 从电积槽放料口放出, 用含有 1% 硝酸的去离子水浸泡、洗涤、烘干后称量 13.84 kg, 即电积过程中银直收率大于 99%, 对电积银成分进行化学分析, $w(\text{Fe}) < 0.001$, $w(\text{In}) < 0.003$, 其他杂质元素均未检出, 此电积银可返回电解的造液工序。

5) 电积后液的处理。电积后溶液中还残存微量银离子和大量铟离子, 将此溶液注入大桶内, 加入盐酸或氯化钠沉淀成氯化银集中回收处理。电积后液中的铟可用结晶法回收硝酸铟, 将另文研究。

3 结论

1) 电解电流密度 $250 \sim 500 \text{ A/m}^2$, 电解银产量随着电流密度的增大先升高, 后趋于平稳。综合能耗考虑, 确定银铟合金废料电解适宜电流密度为 350 A/m^2 , 此时槽电压为 2.3~2.5 V。

2) 电解液 Ag^+ 浓度 $40 \sim 140 \text{ g/L}$, 电解银产量随

着电解液 Ag^+ 浓度升高呈现先增加后缓慢下降趋势, Ag^+ 浓度 100 g/L 时电解银产量最高, 为最佳工艺条件。

3) 随电解进行, 电解液中铟离子浓度不断升高, 电解进行第 7 天时, 电解液中铟离子浓度 66.7 g/L , 电解银中含铟 0.01%, 适宜的电解周期为 6 天。

4) 确定的最佳电解回收工艺条件为, 电流密度 350 A/m^2 , 电解液初始 Ag^+ 浓度 100 g/L , 电解液 pH 为 1, 初始温度 $25 \text{ }^\circ\text{C}$, 电解周期 6 天, 在此条件下, 银铟合金废料中银回收率大于 99%, 银粉纯度达到 IC-Ag99.99 标准。电解后溶液可电积回收银, 电积后液中的银可转化为氯化银沉淀回收, 并与铟分离。工艺具有操作简单、银回收率高、电解银产品纯度高的特点。

参考文献:

- [1] 王成文. 从含银废料(液)中再生回收银[J]. 矿产保护与利用, 1999(5): 39-41.
WANG C W. Silver recovery from Ag-bearing garbage and waste liquid[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 1999(5): 39-41.
- [2] 程东明, 伏桂月, 朱飒爽, 等. 用于大功率半导体激光器的 Ag-In 焊料研究[J]. 电子与封装, 2012, 12(7): 1-3.
CHENG D M, FU G Y, ZHU S S, et al. Ag-In solder research for high-power semiconductor laser[J]. Electronics & Packaging, 2012, 12(7): 1-3.
- [3] 聂敏媛, 党平, 崔三哲, 等. 碘甘油引起口腔铸造用银铟合金表面腐蚀的初步研究[J]. 口腔医学, 2012, 32(8): 471-473.
NIE M Y, DANG P, CUI S Z, et al. Analysis of the corrosion of dental casted silver-indium alloys soaked in iodine glycerin[J]. Stomatology, 2012, 32(8): 471-473.
- [4] 郑学军, 王涵睿, 史智锋, 等. 利用铜片置换法回收含银废液中银的工艺实践[J]. 中国材料进展, 2020, 39(10): 797-789.
ZHENG X J, WANG H R, SHI Z F, et al. Process practice of recovering silver from silver containing waste liquid using copper plate replacement method [J]. China Materials Progress, 2020, 39(10): 797-789.
- [5] 王明双. 用铁粉置换回收氰化金泥精炼废水中的金和银[J]. 贵金属, 2021, 42(1): 7-10.
WANG M S. Replacing and recovering gold and silver from cyanide gold mud refining wastewater with iron powder[J]. Precious Metals, 2021, 42(1): 7-10.

- [6] 王向东, 司新强. 探究湿法炼锌综合回收银的现状与发展趋势[J]. 中国金属通报, 2021(2): 25-26.
WANG X D, SI X Q. Exploring the current situation and development trends of comprehensive silver recovery in wet zinc refining[J]. China Metal Bulletin, 2021(2): 25-26.
- [7] 常意川, 许顺磊, 程耿, 等. 含银废弃物中贵金属银综合回收工艺研究进展[J]. 船电技术, 2019, 39(4): 50-55.
CHANG Y C, XU S L, CHENG G, et al. Research progress on the comprehensive recovery process of precious metal silver from silver containing waste [J]. Shipbuilding Technology, 2019, 39(4): 50-55.
- [8] 李曼宁, 胡小武. 矿浆电解法回收废旧 CPU 插槽中的 Cu[J]. 南昌大学学报(工科版), 2022, 44(2): 125-131.
LI M N, HU X W. Recovery of Cu from wasted CPU sockets by slurry electrolysis[J]. Journal of Nanchang University (Engineering & Technology), 2022, 44(2): 125-131.
- [9] 林伟清, 肖祖高, 钟延棕. 阴极电流密度对熔盐电解技术经济指标影响的研究[J]. 赣南师范学院学报, 2002(6): 60-62.
LIN W Q, XIAO Z G, ZHONG Y Z. A study on the influence of cathode current density on the economic indicators of molten salt electrolysis technology[J]. Journal of Gannan Normal University, 2002 (6): 60-62
- [10] 彭春生, 李锷, 管有祥, 等. 银氧化锡合金废料电解综合回收工艺研究[J]. 贵金属, 2023, 44(1): 21-25.
PENG C S, LI K, GUAN Y X, et al. Study on the recovery process of silver and tin from silver tin oxide alloy scrap[J]. Precious Metals, 2023, 44(1): 21-25.
- [11] 魏军才, 毛海涛, 翟向阳, 等. 人造金刚石电解提纯工艺探讨[J]. 超硬材料工程, 2014, 26(6): 60-62.
WEI J C, MAO H T, ZHAI X Y, et al. Discussion on influential factors of electrolysis efficiency[J]. Superhard Material Engineering, 2014, 26(6): 60-62.

【上接第 63 页】

- [13] MATSUMOTO K, YAMAKAWA S, SEZAKI Y, et al. Preferential precipitation and selective separation of Rh(III) from Pd(II) and Pt(IV) using 4-alkylanilines as precipitants [J]. ACS Omega, 2019, 4(1): 1868-1873.
- [14] 张帆, 刘贵清, 廖秋玲. 从含铂的浆液中回收铂的工艺研究[J]. 中国资源综合利用, 2018, 36(9): 38-39.
ZHANG F, LIU G Q, LIAO Q L. A study on new technology of recovering platinum from pulp[J]. China Resources Comprehensive Utilization, 2018, 36(9): 38-39.
- [15] 赵家春, 吴跃东, 童伟锋, 等. 高纯铂制备技术研究进展[J]. 贵金属, 2020, 41(1): 92-97.
ZHAO J C, WU Y D, TONG W F, et al. Research progress on preparation of high purity platinum[J]. Precious Metals, 2020, 41(1): 92-97.
- [16] 李明, 马红周, 黄国生. 一种铂精炼的新工艺探索[J]. 科技资讯, 2014, 12(35): 76-77.
LI M, MA H Z, HUANG G S. The exploration of a new platinum refining process[J]. Science & Technology Information, 2014, 12(35): 76-77.
- [17] 董海刚, 赵家春, 吴跃东, 等. 从废铂合金催化网中回收铂、钯、铑[J]. 贵金属, 2022, 43(1): 39-43.
DONG H G, ZHAO J C, WU Y D, et al. Recovery of platinum, palladium and rhodium from waste platinum alloy catalytic gauze[J]. Precious Metals, 2022, 43(1): 39-43.
- [18] GE T, HE J D, XU L, et al. Recovery of platinum from spent automotive catalyst based on hydrometallurgy[J]. Rare Metals, 2022: 1-20.
- [19] 仲维卓, 刘光照, 施尔畏, 等. 在热液条件下晶体的生长基元与晶体形成机理[J]. 中国科学(化学), 1994(4): 349-355.
ZHONG W Z, LIU G Z, SHI E W, et al. The growth elements and crystal formation mechanism of crystals under hydrothermal conditions[J]. Scientia Sinica (Chimica), 1994(4): 349-355.