

火法熔炼从废银催化剂中回收银

廖微¹, 贺小塘², 赵雨^{2*}, 王欢², 吴喜龙², 李勇², 李子璇², 张选东², 雷霆³

(1. 昆明贵金属研究所, 昆明 650106; 2. 贵研资源(易门)有限公司, 昆明 650106; 3. 昆明冶金高等专科学校, 昆明 650033)

摘要: 研究了火法熔炼从废催化剂中回收银的工艺。通过添加造渣剂 CaO 形成 CaO-Al₂O₃ 二元渣系, 当 CaO 加入量为 7 kg, 熔炼温度 1500℃, 时间 6 h, 银的回收率大于 99%; 银比重大, 沉在坩埚底部, 渣相和金属相分离, 得到纯度大于 99.8%的银。

关键词: 冶金技术; 贵金属; 银; 废催化剂; 回收

中图分类号: TF832, TF114 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2015)S1-0178-04

Recovering Silver Technology from Waste Silver Catalyst by Fire Smelting

LIAO Wei¹, HE Xiaotang², ZHAO Yu^{2*}, WANG Huan², WU Xilong²,
LI Yong², LI Zixuan², ZHANG Xuandong², LEI Ting³

(1. Kunming Institute of Precious Metals, Kunming 650106, China; 2. Sino-Platinum Metals Resources (Yimen) Co. Ltd., Kunming 650106, China; 3. Kunming Metallurgy College, Kunming 650033, China)

Abstract: The process of recovering silver technology from waste silver catalyst by fire smelting was studied. CaO-Al₂O₃ binary slag system was formed by adding the slagging elements of calcium oxide, when the amount of calcium oxide is 7 kg, melting temperature of 1500℃, time is 6 h, the recovery rate of silver more than 98%; the specific gravity of silver is bigger, sink the bottom of crucible, slag phase and the metal phase separation, obtain high purity of silver more than 99.98%.

Key words: metallurgical technology; precious metals; silver; waste catalyst; recovery

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。石油化工行业中乙烯氧化制备环氧乙烷所使用的银催化剂, 载体为 α -Al₂O₃, 含银一般约为 15%~40%。当银催化剂使用 2~3 年后失去活性, 必须更换。目前我国每年需要更换的废银催化剂约有 800~1000 t, 是非常重要的银二次资源^[1-6]。

目前, 从废银催化剂中回收银的技术基本是采用硝酸溶解法, 并已在工业上得到了广泛的应用。硝酸能溶解银, 形成硝酸银溶液, 而载体 α -Al₂O₃ 不溶解, 从而达到银与载体 α -Al₂O₃ 分离的目的,

但采用湿法回收银有如下缺点: ① 硝酸溶解银时产生大量的 NO_x 废气和废水, 环境污染大; ② 在银的提取过程中, 水质、试剂、废催化剂中卤素等对银回收率影响较大, 不溶渣中银含量高, 降低了银的回收率。本文通过添加造渣剂 CaO, 采用火法熔炼法回收废催化剂中的银^[7-11]。

1 实验

1.1 原料、辅料及设备

原料为某石油炼化企业乙烯氧化制备环氧乙烷/乙二醇的废银催化剂, 有价金属为银, 载体为氧化铝, 贵金属银含量为 15.36%, 取样 5 kg, 含银 768

收稿日期: 2015-08-24

基金项目: 云南省省院省校科技合作项目(2013IB020)。

第一作者: 廖微, 女, 工程师, 研究方向: 贵金属信息情报、编辑。E-mail: lw@ipm.com.cn

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

g; 氧化铝含量 82.47%, 含氧化铝 4123.5 g。所用辅料 CaO 纯度>96%, 颗粒尺寸<10mm。

主要设备有球磨机、高温电炉和石墨坩埚。

1.2 实验工艺流程

根据物料情况, 先将废银催化剂研磨, 然后添加 CaO 在高温电炉中熔炼形成 CaO-Al₂O₃ 二元渣系, 其工艺流程详见图 1。

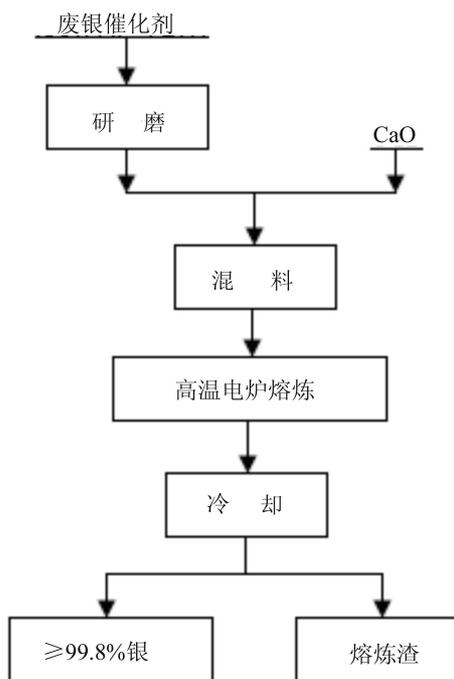


图 1 火法熔炼处理废银催化剂的工艺流程图

Fig.1 Technological process for treatment waste silver catalyst by fire smelting

2 结果与讨论

2.1 物料预处理

实验使用的废银催化剂为灰色中空圆柱体, 单个颗粒高约 8 mm, 外径约 8 mm, 中空直径约 3 mm。在配料熔炼之前, 应将废催化剂破碎磨细后与辅料混合均匀, 一般应研磨至 40~100 目, 以利于提高熔炼速度及银的回收率。

银的熔点较低, 为 960℃, 很容易熔化; 氧化铝的熔点很高, 为 2050℃, 很难被熔化, 通过添加助熔剂 CaO、SiO₂、Fe₂O₃ 等一种或几种, 形成二元或三元渣型, 可以降低氧化铝的熔点。由于废银催化剂中载体为 Al₂O₃, 不含其它造渣氧化物, 采

用 CaO-Al₂O₃ 二元渣系, 来降低造渣剂氧化物数量和熔点^[12-13]。

每次实验使用的原料为 5 kg, 含银 768 g。当只添加 CaO 为助熔剂时, CaO 加入量对废银催化剂的熔炼速率及银回收率都起着至关重要的作用。CaO 加入量对银回收率的影响实验如图 2 所示。

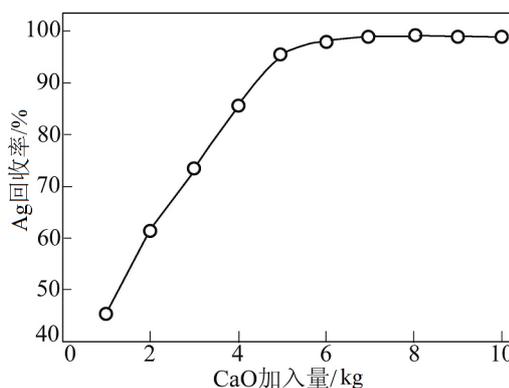


图 2 CaO 加入量对银回收率的影响

Fig.2 The influence of calcium oxide addition amount for recovery rate of silver

由图 2 可以看出, 随着 CaO 加入量逐渐增多, 银回收率逐步增加, 当 CaO 加入量为 7 kg 时, 银的回收率趋于平缓, 根据实际情况, CaO 加入量为 7 kg 为宜。

2.2 熔炼

含银废催化剂的主要活性成分为银, 载体为 α -Al₂O₃, 不含其它造渣氧化物, 通过添加 CaO 来降低熔点和造渣剂氧化物数量, 形成 CaO-Al₂O₃ 二元渣系; 银的比重为 10.5 g/cm³, 废银催化剂中载体 Al₂O₃、助熔剂及其它杂质经过高温熔炼形成比重较小的渣相, 熔融的银形成金属相沉在石墨坩埚底部, 渣相浮在银相上面, 银和熔炼渣分离, 实现从废银催化剂中回收银的目的; 同时, 银自身也是一种优良的捕集剂, 不再需要添加其它捕集剂, 火法熔炼过程中不会引入其它杂质, 从而得到较高纯度的银^[13-16]。

当只添加 CaO 为助熔剂时, 熔炼温度越高, 熔炼时间越长, 银的回收率会越高, 当银和熔炼渣完全分离后, 反应停止, 在 CaO 加入量 7 kg 时, 熔炼温度和时间对对银回收率的影响见图 3。

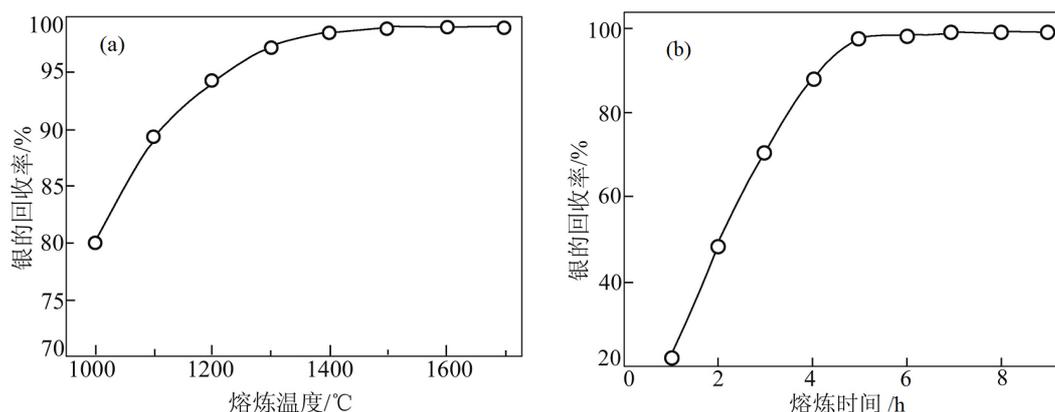


图3 熔炼温度(a)和时间(b)对银回收率的影响

Fig.3 The influence of melting temperature (a) and time (b) for recovery rate of silver

由图 3(a)可以看出,随着熔炼温度逐渐升高,银的回收率逐步增加,当熔炼温度达到 1500℃时,银的回收率趋于平缓,根据实际情况,熔炼温度以 1500℃为宜。由图 3(b)可以看出,在反应温度 1500℃,随着熔炼时间增长,银的回收率逐渐增加,当反应时间超过 6 h 后,银的回收率趋于平缓。根据实际情况,反应时间以 6 h 为宜。

3 结论

(1) 通过添加造渣剂 CaO 熔炼形成 CaO-Al₂O₃ 二元渣系,熔炼后的物料自然冷却,银比重大,沉在坩埚底部,渣相和金属相分离,得到纯银,银产品纯度大于 99.8%。

(2) 采用火法熔炼回收银,每次处理 5 kg 废催化剂物料,含银 768 g,当 CaO 加入量为 7 kg,熔炼温度 1500℃,时间 6 h,银的回收率较高,大于 99%。

参考文献:

- [1] 王永录,刘正华.金、银及铂族金属再生回收[M].长沙:中南大学出版社,2005.
- [2] 卢宜源,宾万达.贵金属冶金学[M].长沙:中南大学出版社,2004:74-85.
- [3] 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 Fei, Wang Huan, He Xiaotang, et al. Secondary resources comprehensive recovery of silver[J]. Precious Metals, 2013, 34(S1): 42-46.
- [4] 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 Fei, Han Shouli, He Xiaotang, et al. A process for production of reagent-level silver nitrate from silver-containing scrap[J]. Precious Metals, 2010, 31(4): 20-23.

- [5] 张钦发,龚竹青,陈白珍,等.用硫代硫酸钠从分银渣中提取银的研究[J].贵金属,2003,24(1):5-9.
Zhang Qinfa, Gong Zhuqing, Chen Baizhen, et al. Extracting Ag from residue containing silver with Na₂S₂O₃[J]. Precious Metals, 2003, 24(1): 5-9.
- [6] 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 Xiaotang, Wu Xilong, Guo Baohua, et al. New recovery process of platinum & silver from silver iodide residue[J]. Precious Metals, 2010, 31(4): 29-31.
- [7] 黄又明.废银催化剂的回收工艺[J].现代化工,2001,21(4):36-38.
Huang Youming. Technology of recycling waste silver catalysts[J]. Modern Chemical Industry, 2001, 21(4): 36-38.
- [8] 郭平,赵兴华.从含银的废催化剂中回收白银[J].黄金,1999,20(7):35-37.
Guo Ping, Zhao Xinghua. The recovery of silver from silver-bearing waste catalytic agent[J]. Gold, 1999, 20(7): 35-37.
- [9] 胡良辉,曾斌,余攀,等.从含银酸浸液中回收银的试验研究[J].湿法冶金,2014,33(2):118-120.
Hu Lianghui, Zeng Bin, Yu Pan, et al. Recovery silver from silver-containing acid leaching solution[J]. Hydrometallurgy of China, 2014, 33(2): 118-120.
- [10] 黄万抚,颜娜,肖莞华,等.从废银催化剂中回收银的研究[J].矿业研究与开发,2014,34(1):45-47.
Huang Wanfu, Yan Na, Xiao Yuanhua, et al. Research on

- recycling silver from waste silver catalyst[J]. Mining Research and Development, 2014, 34(1): 45-47.
- [11] 史轶群, 李靖轩, 董明纲. 从废银催化剂中回收银的工艺[J]. 河北北方学院学报: 自然科学版, 2014, 30(4): 6-10.
- Shi Yiqun, Li Jingxuan, Dong Minggang. Recycling silver technology from waste silver catalyst by silver acetylidit[J]. Journal of Hebei North University: Natural Science Edition, 2014, 30(4): 6-10.
- [12] 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 Wangxi, Li Wenyuan. Sources of silver-containing waste and methods for recovering silver[J]. Renewable resources, 2007(12): 32-34.
- [13] 贺小塘, 赵雨, 韩守礼, 等. 一种从废银催化剂中回收银的方法: 中国, CN201310231193.7[P]. 2013-06-11.
- [14] 肖臻, 徐本军, 黄彩娟, 等. 从含银废渣中提取银的工艺研究进展[J]. 湿法冶金, 2011, 30(3): 194-196.
- Xiao Zhen, Xu Benjun, Huang Caijuan, et al. Research advances on extraction process of silver from silver-containing slag[J]. Hydrometallurgy of China, 2011, 30(3):194-196.
- [15] 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 Minhong, Jiang Shaoyang, Shi Jianguo, et al. Advances in technology for silver recovery from the waste silver catalysts[J]. Sino-global Energy, 2010, 15(1): 90-98.
- [16] 李勇, 姚禹, 赵雨, 等. 白银铸锭与质量控制技术[J]. 贵金属, 2014, 35(s1): 15-18.
- LI Yong, Yao Yu, Zhao Yu, et al. The technology of casting and quality control of silver ingot[J]. Precious Metals, 2014, 35(s1): 15-18.