

银的再生回收与利用研究进展

罗 媛, 左 川, 侯文明, 陈洪来, 郭 恺, 李晨煜, 赵 飞^{*}
(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: 从银再生资源中回收银具有显著的经济效益和社会意义。总结了关于银再生回收的文献资料, 综述了银再生资源来源、银的综合回收和利用研究现状, 提出了银再生利用过程中需充分考虑工艺技术的可行性、科学性、经济性及环境保护等因素。

关键词: 再生资源; 综合回收; 利用; 银; 提纯

中图分类号: TF832 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2016)S1-0097-05

Development of Recovery and Utilization Researches of Silver Resources

LUO Yuan, ZUO Chuan, HOU Wenming, CHEN Honglai, GUO Kai, LI Chenyu, ZHAO Fei^{*}
(State Key Laboratory of Advanced Technologies for Comprehensive Utilization of Platinum Metals,
Sino-Platinum Metals Co. Ltd., Kunming 650106, China)

Abstract: Recovery of silver from its secondary resources has significant economic benefits and social meanings. The numerous literatures about recovery of silver was summarized. The source of silver secondary resources, technologies of comprehensive recovery and utilization of silver were reviewed. The factors required to be considered in the process of recovery and utilization of silver, including feasibility of technologies, scientific nature, economic and environmental protection etc, were proposed.

Key words: resource regeneration; comprehensive recovery; utilize; silver; purification

银具有独特的强度、柔韧和延展性, 良好的电学、光学和磁学性质, 在工业上的用量越来越大^[1-2]。银再生资源主要来源于石油、电子、影像行业及饰品、装饰行业。由于银的使用范围广, 银废料分散, 因而银的再生回收工艺具有复杂多样性^[1-4]。

1 银的再生资源

1.1 石油行业

银作为化工催化剂主要用于乙烯氧化制环氧乙烷, 甲醇氧化制甲醛及生产乙二醇^[5]。石油化工由乙烯氧化制环氧乙烷使用的银催化剂, 以 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 为载体, 含银 15%~40%。其对氧化反应显示出良好活性, 环氧乙烷/乙二醇(EO/EG)是乙烯衍生物中仅

次于聚乙烯的大宗石油化工产品, 工业上主要采用银催化的乙烯直接氧化法生产^[6-7]。银催化剂失去活性后, 必须进行更换, 我国每年更换的废银催化剂约 1000 t, 是非常重要的银再生资源^[8]。

1.2 电子行业

电气及电子工业所用银制品为银及银合金、银复合材料、超细银粉、光亮银粉以及各类银浆。家用电器冰箱、洗衣机、空调、手机等生产所用的含银焊料。电镀行业所使用的含银物质为高纯银、硝酸银、氰化银钾、氰化银以及电池行业中的纽扣式氧化银电池等。全球 70%~80% 的电子产品生产企业主要集中在我国长江三角地区、珠江三角地区、台湾地区以及新加坡和马来西亚^[9]。电子产品生产企业的合格零部件、废弃产品、边角料、生产废液

收稿日期: 2016-06-20

第一作者: 罗 媛, 女, 助理工程师, 研究方向: 从事贵金属化合物合成工作。E-mail: 416756721@qq.com

^{*}通讯作者: 赵 飞, 男, 高级工程师, 研究方向: 从事贵金属冶金及贵金属化合物合成的生产与研究。E-mail: 1185777316@qq.com

以及电子电器产品报废产生各种含银废料已成为可观的白银再生资源。

1.3 影像行业

影像行业的感光主体是卤化银, 将它们的微晶分散于明胶介质中形成感光乳剂, 并将其涂布在支持体(胶片或纸基)上而形成。除数码产品逐步替代民用、电影胶片而使用量缩减外, 医用 X 光感光片、印刷制版、工业用 X 光胶片、缩微感光胶片、军事航空及特殊感光材料的荧光信息纪录片、天文水中摄影等的大量使用成为银的主要再生资源^[10]。

1.4 饰品、装饰行业

银具有美丽的色泽、较高的化学稳定性和收藏观赏价值, 广泛应用于首饰、装饰品、餐具、奖章、表壳、纪念币、艺术品等。废料主要来源于因款式变化、老旧而淘汰的装饰品, 饰品加工边角料、抛光粉、研磨粉、打磨灰、报废的镀液、积累沉淀的淤泥等, 每年产生的废料含银约数十吨, 回收价值可观^[10]。

2 银的再生回收研究进展

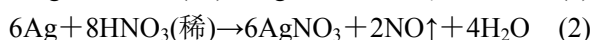
目前, 银再生回收工艺主要有化学法、火法、火-湿法、电解法、吸附法、离子交换法及萃取法等。但生产中使用比较成熟的主要是前 4 种^[11]。

2.1 化学法

银的化学提纯^[12-17]一般采用酸溶解银为可溶性盐, 沉淀为氯化银, 净化除去氯化银中的杂质, 用还原剂还原为纯银。由于不受设备限制且生产周期短、直收率高, 适用于中小型生产企业, 特别是非连续生产的小规模企业选用。

2.1.1 银的溶解

银易溶于热的硝酸及热的硫酸中, 主要发生以下反应:



生产铂类抗癌药物要用碘化银, 会产生含铂碘化银渣。贺小塘等^[18]将含铂碘化银渣预处理后铸锭, 用浓硫酸溶解银, 分离银、铂, 流程简单、回收率高、分离效果好, 铂回收率达到 99.5%, 银回收率大于 99%。

贺小塘等^[19-20]提出一种回收含银废催化剂的工艺。采用热稀硝酸浸出废银催化剂, 将银转化为氧化银沉淀, 煅烧分解后熔炼铸锭, 经电解得到纯度

99.9%以上的银, 银回收率约 98.5%, 产出银纯度达到 99.9%以上。

本文笔者用化学法从银废料直接生产试剂级硝酸银^[21]。以硝酸溶解银废料后, 用盐酸或氯化钠沉淀银, 用水、稀盐酸洗涤氯化银沉淀后, 在碱性条件下用甲醛还原得到银粉; 将银粉氧化熔炼, 去除杂质, 得到银含量大于 99.95%的银锭。将此银锭溶解、浓缩结晶, 可制得含量在 99.8%以上的硝酸银, 达到 GB/T670-2007 分析纯试剂的要求。硝酸银产率 $\approx 90\%$, 银回收率达到 98.8%。

2.1.2 银溶液的净化方法

银溶液的净化主要分为食盐沉淀法、结晶净化法、水解法和硫酸净化法 4 种。

食盐沉淀法: 向溶液中加入氯化钠或盐酸, 银生成沉淀, 而其他贱金属离子不生成沉淀, 氯化银沉淀会吸附大量的 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Pb^{2+} 等贱金属, 先用水洗 2~3 次, 再用稀盐酸煮洗不易洗脱的 Pb^{2+} 、 Sb^{2+} 、 Sn^{2+} 。

结晶净化法: 根据硝酸盐的溶解度不同, 通过控制结晶终点, 使硝酸银先结晶出来, 而贱金属硝酸盐留在母液中, 经离心脱水达到净化分离的效果。母液由于贱金属离子浓度高, 采用氯化钠或盐酸沉银单独净化氯化银。对于银含量大于 90%的原料, 通常可采用此法直接生产试剂硝酸银^[21]。

水解法: 根据硝酸盐溶液的热分解温度不同, 控制结晶后的母液在 300~400℃时, 硝酸银不分解, 而大部分金属杂质分解, 加水溶解后 pH 升高, Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Sb^{2+} 、 Sn^{2+} 等水解, 过滤除去达到净化硝酸银的目的^[16]。

硫酸净化法: 对含大量 Ba^{2+} 、 Pb^{2+} 等的银溶液, 加入硫酸生成 BaSO_4 、 PbSO_4 等沉淀分离净化硝酸银溶液。

2.1.3 氯化银的还原精炼

氯化银的还原精炼方法很多^[17], 可概括为 2 大类: 液相化学还原法和高温熔炼还原法。液相还原法采用还原剂, 例如水合肼、甲醛、甲酸、葡萄糖、抗坏血酸、双氧水、硼氢化钠等还原银, 或者用铁粉、锌粉、铝粉等金属置换银。高温熔炼还原法多采用碳酸钠、硼砂、碳、氢气等方法。

2.2 火法

银的火法提纯工艺由于具有操作简单、生产能力大等优点得到广泛应用, 适合于较大型企业及有色冶炼企业, 但传统火法工艺能耗大、污染大、回收率偏低^[16]。按照设备不同, 银的火法精炼主要分

为以下 5 种:

硝石氧化精炼法: 将银废料与硝石(主要成分为硝酸钾)混合共同熔炼, 硝石在高温下分解放出氧, 使一些不易被空气氧化的杂质发生氧化。在造渣剂(萤石、 SiO_2 等)作用下少量的铜等重金属被氧化造渣, 而银得到提纯。

分银炉精炼法: 分银炉也称金银熔炼转炉, 其形状与铜熔炼转炉相似, 只是无固定风管, 两端或其一端设有加热用重油喷口。熔炼过程包括加料、熔化、造渣、沉淀、放渣等, 作业过程中使用硼砂、碳酸钠、石灰、硝酸钾等添加剂, 在熔炼后期加入一定量的硝酸钾氧化, 可得到纯度 98% 以上的银。

TROF 转炉精炼法: TROF 是由奥托昆普 1985 年研制的顶吹转炉技术, 冶炼前向炉内加入含银废料, 并加入熔剂苏打和硼砂, 点燃燃料, 使熔炼温度升至 $1250\sim 1300^\circ\text{C}$, 此时转炉内形成渣和合金熔体, 渣清除后, 向合金熔体中吹氧提纯。

真空蒸馏精炼法和卡尔多炉精炼法: 2 种方法均为先进技术, 对设备、温度控制和操作水平要求较高, 多为连续生产的大型冶炼企业采用, 本文不做过多介绍。

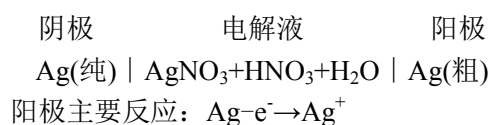
等离子炉熔炼法: 利用等离子弧作为热源熔炼, 是一种高效的火法冶金技术, 具有金属回收率高、批次处理量大、连续进出料、环境污染少等优点^[22]。乙烯氧化制环氧乙烷过程中使用的银催化剂, 适合用等离子体强化熔炼工艺, 其工艺流程短、处理量大、回收率高、污染物少, 应用前景广阔。

2.3 火-湿法

国外近年已形成产业化的电子废线路板资源综合利用以火法或火-湿法联合工艺为主, 日本是利用较好的国家, 一般与再生铜企业联合。国内以焚烧、湿法流程为主。科技部“电子废弃物-废线路板的全组分高值化清洁利用关键技术和工程示范”项目, 已进入产业化阶段, 主要技术路线为: 拆解、分类-焚烧-熔炼-铸阳极-电解, 从阳极泥中湿法提纯回收银及其他贵金属^[9]。

2.4 电解法

电解法由于操作简单、生产成本低、生产能力大、产品品质好等优点在白银精炼中得到了广泛的应用^[16], 适合于较大型连续生产企业。其过程原理可表示为:



阴极主要反应: $\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}$

用于银电解的原料有处理铜、铅阳极泥所得到的金银合金(含银 90% 以上)、氰化金泥经火法熔炼得到的合质金、配入适量银粉铸成的金银合金(含银 70% 以上)、其他含银废料经处理后得到的粗银等。

银电解主要技术经济指标为阳极粗银(合金)熔铸、电解液配制、电流密度、电压设置以及电解设备和操作技能几个方面。以银合金(粗银)做阳极, 外套隔膜袋, 以银片、不锈钢或钛板做阴极, 以硝酸银溶液为电解液, 在电解槽中通直流电进行电解。为增加电解液的导电性, 电解液中需有少量游离硝酸, 电解液中还可以加入适量 KNO_3 或 NaNO_3 , 以增加导电性, 又可防止 HNO_3 浓度过高而引起阴极析出的银被溶解。银电解温度为 $30\sim 50^\circ\text{C}$, 电流密度控制在 $250\sim 300 \text{ A/m}^2$, 电解出的纯银粉铸锭得到标准银锭。

2.5 吸附法

吸附法是近年来国外开发的一种新的高选择性分离贵金属的方法, 将吸附剂加入到含银废液中通过吸附剂的表面活性吸附富集银, 分离后解吸即可得到单质银^[23]。电化学氧化活性炭纤维以及含自由胺基的聚二胺聚合物是近年来涌现的优异性能的银离子吸附剂。例如由电化学制备的聚 1,8-萘二胺对质量浓度低至 10^{-5} mg/L 的 Ag^+ 能在几分钟之内产生吸附并富集, 黄美荣等^[24]用吸附法处理含银废液, 取得了理想效果。吸附法的广泛应用主要取决于降低吸附剂成本, 提高吸附剂的吸附能力和解吸能力, 吸附法因具有操作简单、能耗低、吸附容量大等优势, 在银的提取与再生回收方面展现了广阔的应用前景。

2.6 离子交换法

离子交换法具有能回收废液中微量银的优点, 被应用于电镀业和环保行业。郭瑞光等^[25]报道了经稀硫酸再生处理的 IRA-68 离子交换树脂, 极大地提高了其对中低浓度含银、钯废水的交换性能。黄美荣等^[24]也用该法处理含银质量浓度为 1.5 mg/L 的电镀废液, 银完全被回收。在操作过程中树脂易受污染或氧化失效。离子交换法虽可应用于含银废水的银回收, 但未被广泛推广使用。

2.7 萃取法

银的萃取提纯工艺研究较少, 银主要以 AgNO_3 形式存在, 而硝酸属强氧化剂, 对银萃取剂的抗氧化性提出了较高要求^[26]。

3 银的综合利用

银的应用广泛,产品较多,主要有高纯银粉、标准银锭、硝酸银、硫酸银等。硝酸银作为银再生回收的中间产品,提纯为硝酸银产品后又是制备卤化银、氧化银、氰化银钾等精细化工产品^[27]的原料。

3.1 高纯银粉、标准银锭

用化学法还原出高纯银粉,作为生产电子浆料和功能材料的基础原料。在电解提纯和化学精炼后的银粉中配入适量的氧化剂、造渣剂(如 Na_2CO_3 、 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 等),用中频炉熔炼铸锭可得到 $\geq 99.95\%$ 的标准银锭。

3.2 硝酸银、硫酸银

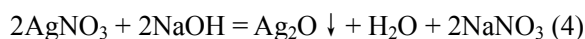
用浓硫酸或浓稀硝酸溶解标准银锭,溶解液浓缩结晶即可得到硝酸银、硫酸银产品。也可用含银 $>90\%$ 的银废料直接制备硝酸银产品。

3.3 氰化银钾

硝酸银溶液中加入 KCN 生成 AgCN 沉淀,过滤洗涤后溶于 KCN 溶液中即生成可溶性氰化银钾($\text{KAg}(\text{CN})_2$),浓缩结晶、低温干燥后得到固态产品。

3.4 氧化银

硝酸银溶液用 NaOH 溶液中和后沉淀出 Ag_2O ,反应式为:



3.5 卤化银

卤化银是制备感光胶卷或胶片中用量最大的材料,碘化银是铂类抗癌药物生产中的重要材料。均可用纯硝酸银与 NaBr 或 NaI 溶液反应制备。

4 结语

银在工业催化剂、电子产品、光学材料及银饰品等行业中得到广泛使用,需求量不断增加,银再生资源种类繁多,形态、含量差异大,再生回收工艺复杂。本文系统阐述了银再生资源来源、再生回收及综合利用研究进展,其中广泛应用于产业化生产的几种传统方法均存在耗能大、有二次污染,对痕量银回收作用不大等缺点,吸附法回收含银废液引起人们的关注。开展资源综合利用与再生回收能够满足我国对银的迫切需求,促进工业发展,符合国家产业政策,建议加强银再生资源回收新工艺、新设备的研究和开发,重点提高回收率、减少污染和降低成本;任何一种工艺都有其自身的环境和经济特性,多技术联合,最大限度、低成本及无污染

地回收银等有价金属。因此对银再生资源综合回收利用的同时,还应注意环境保护,降低工艺过程中的“三废”排放,充分考虑工艺技术的可行性、科学性、经济性及环境保护等因素。

参考文献:

- [1] 周全法. 贵金属深加工及其应用[M].北京:化学工业出版社,2002.
- [2] 吴景荣,王建平,徐昱,等. 中国白银资源开发利用现状、问题及对策[J]. 资源与产业,2013,15(3): 45-49.
WU J R,WANG J P, XU Y, et al. Situation issues and approaches to China's silver resource development and utilization[J]. Resources & industries,2013, 15(3): 45-49.
- [3] 王永录. 贵金属研究所冶金五十年[J]. 贵金属,2012,33(3): 48-64.
WANG Y L. Metallurgical research of Kuming Institute of Precious Metals in 50 years[J]. Precious metals, 2012, 33(3): 48-64.
- [4] 王永录. 我国贵金属冶金工程技术的进展[J]. 贵金属,2011,32(4): 59-71.
WANG Y L. Progress of the metallurgical engineering technology of precious metals in China[J]. Precious metals, 2011, 32(4): 59-71.
- [5] 室井高城. 工业贵金属催化剂[M].北京:化学工业出版社,2012
- [6] 张广林,孙殿. 炼油催化剂[M]. 2 版. 北京:中国石化出版社,2012.
- [7] 侯美生. 中国炼油技术[M]. 3 版. 北京:中国石化出版社,2011.
- [8] 孙锦宜,刘惠青. 废催化剂回收利用[M].北京:化学工业出版社,2001.5.
- [9] 周全法. 电子废弃物中稀贵金属的全组分高值化清洁利用关键技术和工程示范[C]//中国贵金属再生国际论坛论文集. 长沙:中国贵金属再生国际论坛,2009: 1-6.
- [10] 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 X, LI W Y. Sources of silver-containing waste and methods for recovering silver[J]. Resource recycling, 2007(12): 32-34.
- [11] 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. Secondary resources comprehensive recovery of silver[J]. Precious metals, 2013, 34(s1): 42-46.

- [12] 刘时杰. 铂族金属冶金学[M]. 长沙: 中南大学出版社, 2013.
- [13] 孙戡. 金银冶金 [M]. 2 版. 北京: 冶金工业出版社, 1998.
- [14] 黄礼煌. 金银提取技术[M]. 2 版. 北京: 冶金工业出版社, 2003.
- [15] 黎鼎鑫, 王永录. 贵金属提取与精炼[M]. 修订版. 长沙: 中南大学出版社, 2003.
- [16] 余建民. 贵金属分离与精炼工艺学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006.
- [17] 贺小塘. 氯化银还原精炼技术[J]. 黄金, 1998, 19(2): 36-39.
HE X T. Technique of reducing refining of silver chloride [J]. gold, 1998, 19(2): 36-39.
- [18] 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 T, WU X L, GUO B H, et al. New recovery process of platinum & silver from silver iodide residue[J]. Precious metals, 2010, 31(4): 29-31.
- [19] 贺小塘, 韩守礼, 王欢, 等. 一种从废催化剂中回收贵金属的方法: CN201310214870.4[P]. 2013-06-03.
- [20] 贺小塘, 李勇, 王欢, 等. 一种从氧化铝基废催化剂中富集铂族金属的方法: CN201310104285.9[P]. 2013-03-28.
- [21] 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 L, HE X T, et al. A process for production of reagent-level silver nitrate from silver-containing scrap[J]. Precious metals, 2010, 31(4): 20-23.
- [22] 贺小塘, 李勇, 吴喜龙, 等. 等离子熔炼技术富集铂族金属工艺初探[J]. 贵金属, 2016, 37(1): 1-5.
HE X T, LI Y, WU X L, et al. Study on the process of enrichment platinum group metals by plasma melting technology[J]. Precious Metals, 2016, 37(1): 1-5.
- [23] 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): 90-96.
ZHANG M H, JIANG S Y, SHI J G, et al. Development of recovery technology of silver from waste silver catalysts[J]. Sino-global energy, 2010, 15(1): 90-96.
- [24] 黄美荣, 李振宇, 李新贵. 含银废液来源及其回收方法[J]. 工业用水与废水, 2005-02, 36(1): 9-12.
HUANG M R, LI Z Y, LI X G. Sources of silver-containing liquid waste and methods for recovery of the silver[J]. Industrial water & wastewater, 2005, 36(1): 9-12.
- [25] 郭瑞光, 邱启文. 离子交换法含银废水深度处理的资源化技术[C]. 中国化学会第八届水处理化学大会暨学术研讨会论文集, 2006.
- [26] 余建民. 贵金属萃取化学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005.
- [27] 余建民. 贵金属化合物及配合物合成手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 2009.