

用废铝回收废定影液中银的新工艺及装置

邱金法 赵冬梅

(基础课部)

摘 要

作者提出了用废铝经活化,回收废定影液中银的新方法,研究了废铝用碱活化及从废定影液中回收银的工艺及实现装置。由此得白银纯度 $\geq 99.99\%$,达国标GB4135—84一级银。得率达99.9%。提余废液中含银 $< 1\text{mg/L}$,达国标GB3553—83,可直接排放之,过程中无二次污染,无能耗,高效低成本($< 3.00\text{元/kg}$ 白银,以化学试剂计),设备结构紧凑简单,操作易,可成为替代其他回收银的新方法。

概 况

银是传统的货币金属,是珍贵的工业重要材料,在国计民生中用途极广,为紧缺物资,每年须进口白银⁽¹⁾。因此对各种废物中银的回收是十分必要的。使用银最多的照相工业,真正用于形成影相的银并不多,大部分银都成为废物进入定影液。在洗印黑白片时,80%以上的银进入定影液;而在洗印彩色片时,100%的银进入定影液⁽²⁾。散布全国各地的医院放射科、照相店等的废定影液每天都在产出,因此回收银是极为重要的。

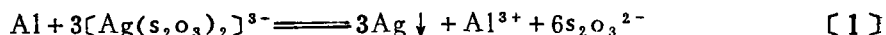
废定影液中回收银虽有各种方法,但各有严重缺陷。如电解法:电解不完全,收率低,且阴极上的银皮不易剥落;铁粉还原法:须严格控制反应条件,不易推广,收率低,纯度低;硫化钠沉淀法:污染环境严重,会有大量硫化氢臭气放出等。希望有更合适的方法代之。

本研究采用活性铝回收含银废液中的银,对于广布全国的照相店、医院等的回收银特别理想。达到了高效、低成本、推广易的目的。

实 验

一、原理:

1、活化铝与废定影液中的银络离子的反应:



化学热力学分析反应的可能性,由文献(3)得:

本文于1990年7月13日收到

$$\varphi_{\text{Al}^{3+}/\text{Al}}^{\ominus} = -1.66\text{V} \text{ (废定影液PH=4~5, 故采用酸性介质数据);}$$

$$\varphi_{[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}/\text{Ag}}^{\ominus} = +0.01\text{V}.$$

$$E^{\ominus} = \varphi_{[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}/\text{Ag}}^{\ominus} - \varphi_{\text{Al}^{3+}/\text{Al}}^{\ominus} = 1.67\text{V}.$$

若在25℃时, 反应〔1〕的平衡常数为:

$$\lg k = \frac{nE^{\ominus}}{0.05917} = \frac{3 \times 1.67}{0.05917} = 84.67$$

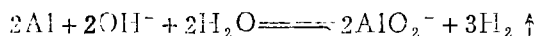
$$\therefore k = 4.7 \times 10^{84}$$

由此可见, 反应〔1〕进行的程度极其彻底。

从化学动力学看, 经本试验和文献〔4〕都说明, 活性铝在室温下有足够快的反应速度, 当银粒在活性铝片条表面上析出形成疏松多孔层时, 不但不使反应速度变慢, 而且加速反应进行, 因为, 实际上Al—Ag—溶液间形成无数个原电池反应, 加速了铝的腐蚀和银的析出过程。故, 反应〔1〕对于回收银具有现实意义。

2、分离银泥中的铝屑等杂质:

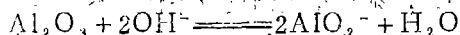
活性铝在废定影液中除产生金属银及少量氢气的反应外, 无其它有害付反应产生, 在整个提银工艺中无环境污染, 在体系内部也没有其他有害物质析出。但有小部分 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 析出及少量未反应完的铝屑与银泥混杂。利用Al对碱的反应:



采用低浓度的碱除去银泥中的铝屑和 $\text{Al}(\text{OH})_3$, 而此条件下银与碱不反应〔5〕。由此使铝屑和 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 在银泥中分离出去。

3、铝的活化:

铝和氧的亲合力很大, 在空气中, 铝表面会立即生成一层坚韧致密的氧化铝薄膜(厚度为 $10^{-6} \sim 10^{-4}\text{mm}$), 使铝失去光泽、钝化〔6〕。铝的活化, 即除去表面钝化层。利用反应:



破坏钝化层。

二、试验、流程和装置:

1、铝的活化试验:

试验条件: 废料铝片厚度为0.1mm, 铝片面积各为40m², 以不同浓度的碱液中反应半个小时, 取出用自来水冲洗掉碱液后, 投入10ml6g(Ag)/L的废定影液中(室温为10.5℃), 情况汇总于表一。

2、提银试验:

(1) 装置:

①小试装置:

四级反应槽(每级0.2升, 级间有溢流导管相通)1只。其试验数据见表二中试验批次1~3。

②中试装置:

四级反应槽(每级0.7升,级间有溢流导管相通)1只。其试验数据见表二中试验批次

③扩试及应用装置:

六级提银槽(每级1.15L,合计7L)1只(见图1),用有机玻璃或塑料板焊接制成。其试验数据见表二中试验批次5~6。

(2) 原材料规格:

①废料Al:

牙膏皮洗净,剪成宽约为1cm,长为其本身长度。或其它废铝材等。

②碱:

工业液碱,或工业固碱,或工业纯碱。

(3) 试验方法:

将处理好的废铝片条投入25~30%的工业液碱中,待其表面更新发出光泽即可捞出于自来水水下冲洗掉表面所沾之碱液后,即投入于六级提银槽中的前1~5级,活性铝片条以卷曲状(自然态)松装入至每级的溢流口高度。随着反应进行而消耗活性铝,因大部分银在第一、二级中析出,故前二级中铝的消耗比后三级快很多,须每天添加铝一次,而后三级视情况隔数天才添加。含银废定影液由高位槽连续经转子流量计计入六级提银槽的第一级,继而依次入二、三、四、五级,反应完全后,溢流入第六级沉降所夹带的细银粒,无银废定影液(尾液)从第六级的溢流口出(达排放国标)弃之。用饱和 Na_2S 溶液检查第六级溢出液无黑色沉淀(因氯化银的溶度积 $k_{sp} = 6 \times 10^{-10}$ ⁽⁷⁾很小)为准,来调节转子流量计的流量大小。银全部析出于槽底,视沉积的银泥量多少定期从提银槽各级侧口排出(所夹带废定影液入相应级继续反应)。各级侧口接优质橡皮管,用螺丝调节夹关启之,偶尔有塞时,手指挤压橡皮管即通。所获银泥用5~10%碱液浸泡至搅拌不出现气泡为止(一般为24小时即可),经固液分离,用自来水洗至中性,干燥后,加入3~5%硼砂($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$),入耐火坩埚(如刚玉)于高温炉中逐步升温至1050℃熔铸制成白银锭,熔渣轻而浮于上面与银熔液分离,不影响银的质量。熔渣积累后集中熔铸,回收白银。

3、工艺流程简图:

见《提银工艺流程简图》

4、提银主装置(六级提银槽):

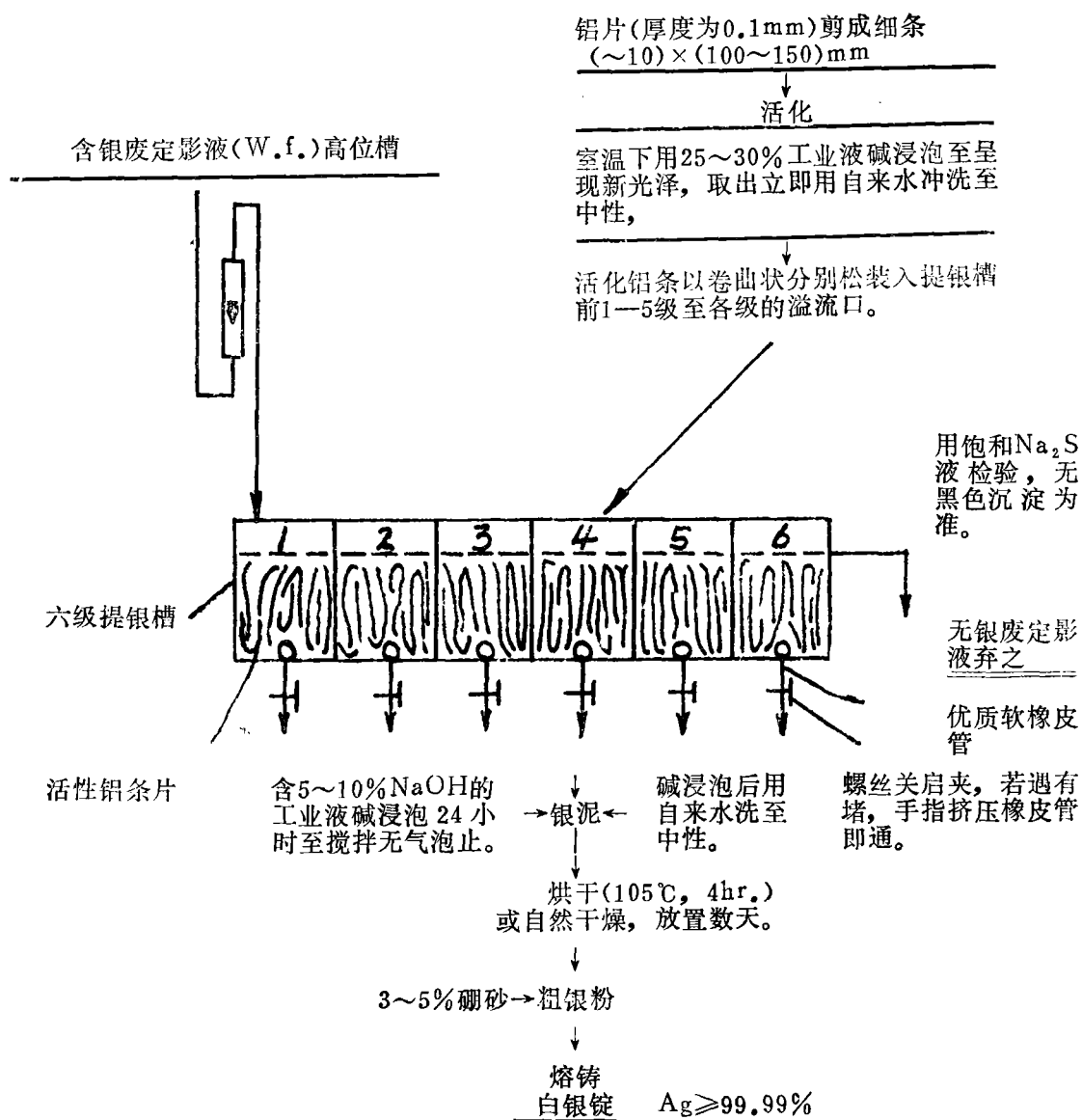
见图1,经小试、中试和扩试逐步扩大完善,又经南昌铁路医院放射科洗片室实际应用证明设计合理,结构紧凑简单,操作易而稳定。

数据与分析

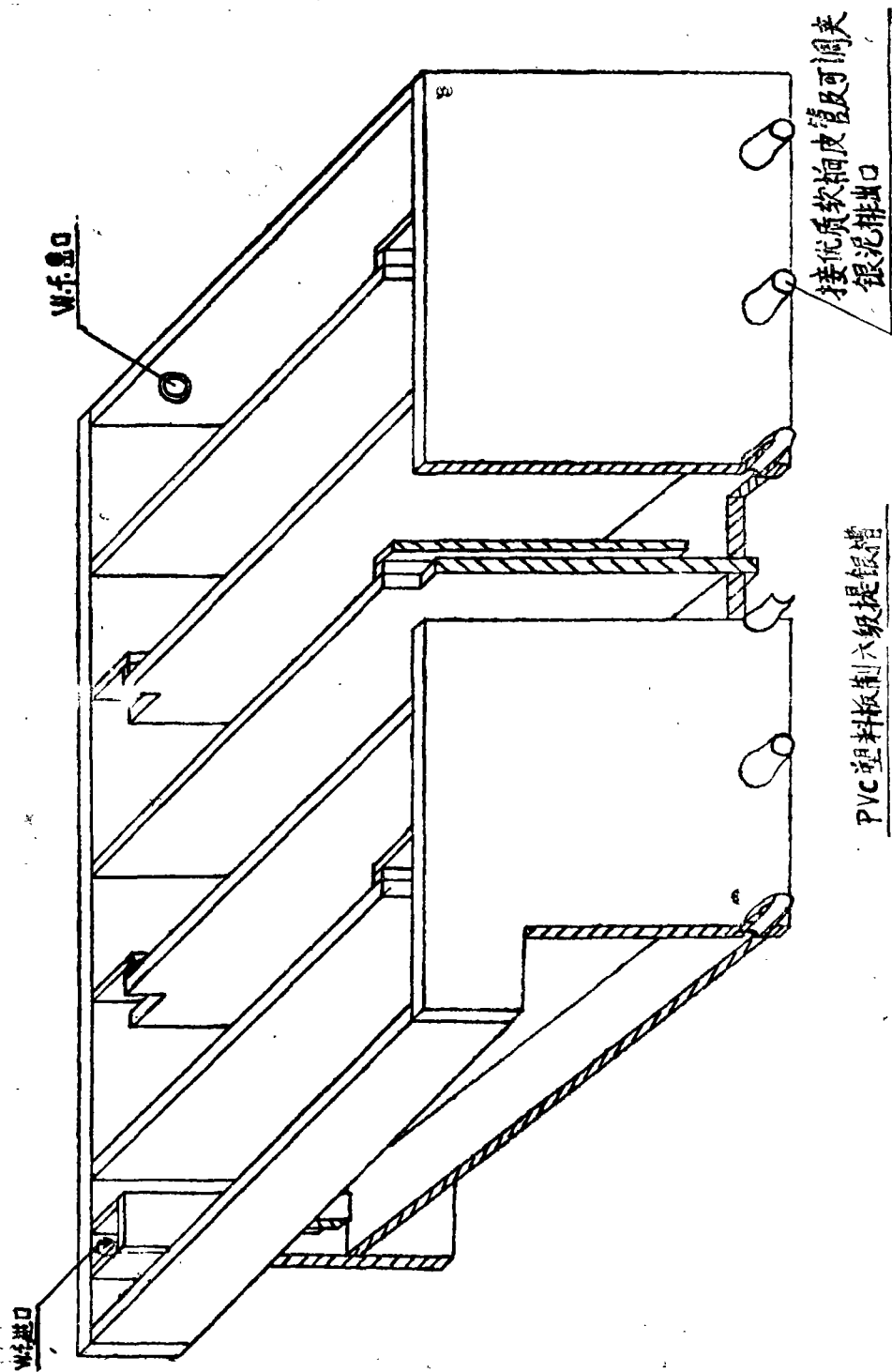
一、由表一,铝的活化对比条件试验可知,铝的适宜活化条件为:

1、碱的浓度要适中,取25~30%为宜,可用工业液碱(30%);且可连续作业,充分利用碱,降低成本。

2、作业温度为室温,视反应温度高低和碱的浓度变化,活化时间为0.5~5分钟,控制铝片表面重现新的光泽即可。



《提银工艺流程简图》



表一

铝的活化试验

试 验 号	I	II	III	IV	V	VI	VII	备注
NaOH%	15	20	25	30	35	40	45	
铝与碱的反应情况	非常温和	温和	有大量气泡	较Ⅲ更多	强烈反应	同Ⅴ, 发热大量	较Ⅶ更甚	
活化温度	室温、未控	同前	同前	同前	同前	同前	同前	
6g(Ag)/L废定影液体积ml	10	10	10	10	10	/	/	
活化铝与废定影液反应2.5小时后, 用银试剂半定量检查银浓度。 g(Ag)/L	4	3	1	≈ 0	≈ 0	/	/	Ⅵ、Ⅶ, 反应激烈, 铝损失严重, 不宜做。
废定影液PH值	5	5	5	5	5	/	/	
反应外加热情况	加热	加热	室温	室温	室温	/	/	
铝片上银的沉积情况	银在铝片上附着牢	同前	银粒易从铝片上脱落	同Ⅲ	同Ⅲ	/	/	

以此作为活化操作条件, 进行表二数据的测定。

二、由表二, 定量试验、生产扩试和南昌铁路医院应用数据可知: 数据稳定, 工艺成熟, 六级提银槽设计合理, 效率高。

主要技术经济指标

1、金属银的回收率高: >99.9%。

本法的突出优点是银的回收率高, 从表二可见, 实际银回收率为99.9%, 从试验到医院应用都较稳定。其它置换法, 国内外一般在~90%⁽²⁾, 而电解法先进成果, 则为85~96%⁽⁸⁾。

2、提银后的无银废定影液达国家排放标准 (GB3553—83): 银浓度<1ml/L。

3、产品质量优: 白银达国家标准GB4135—84一级银, >99.99%。

4、成本低: <3元/kg(Ag) (本法所耗化学原料成本费以1990年计)。

5、装置结构紧凑简单、效率高, 制造易, 投资少。且占地面积小, 可放置暗室水槽边使用, 无能耗。

结 论

据试验和医院实际使用表明, 所达到的主要技术经济指标先进: 白银纯度: >99.99% 达国标GB4135—84一级银; 银回收率高, 达99.9%; 无银废定影液达排放标准GB3553—83; 成本低。从废定影液中提银过程无能耗, 废定影液不需再调配, 直接用于提银反应, 无臭气, 无污染物引入, 操作极易掌握, 过程可连续进行, 也可间歇进行, 适应性强, 不需专

人守候。工艺稳定,指标先进。

多级(六级)提银槽结构紧凑简单,高效率,制造方便,可用PVC塑料板焊制,操作易而稳定,占空间少,宜于暗室洗片间内水池旁放置使用。

活性铝,可用牙膏皮等废铝材料经碱处理极易获得,成本非常低廉。每公斤活性铝可提取白银约六公斤。

本研究达到了推广简便、高效、低成本的回收方法及装置的目的。各医院、照相店及有废银液需回收的地方都适用。

参 考 文 献

- (1) 李玉田·贵金属再生回收工业的现状发展趋势及建议·长春:东北师范大学,1981:
5
- (2) 田广荣·贵金属,1982,3(1):43—56
- (3) 夏式均·电极电势及其应用·杭州:浙江省人民出版社,1981:317—320
- (4) U.S.Patent, NO 4008077, 1977.
- (5) 北京师范大学等校编·无机化学(下册)·北京:人民教育出版社,1981:844
- (6) 章梅芳等编·无机化学(下册)·南京:江苏科学技术出版社,1984:159
- (7) 中南矿冶学院分析化学教研室等编著·化学分析手册·北京:科学出版社,1987:
572
- (8) 密闭式电解提银机系列样机 国物科鉴字(83)54号:P.2

New Technique and Device of Silver Recovery from Waste Fixing Solution with Waste Aluminium

Qiu Jinfa

Zhao Dongmei

ABSTRACT

New method of silver recovery from waste fixing solution with waste aluminium which had been activated is suggested. Technique and its realized device had been studied to activate waste aluminium with alkali liquid and recover from waste fixing solution. The grade of the silver obtained is $\geq 99.99\%$ and get in one grade—Ag of the national standard GB4135—84 and silver recovery is 99.9%. The concentration of silver in the residual liquid is $< 1\text{mg/L}$ and get in the national standard GB3553—83, can be directly abandoned, in the process there isn't second contamination and energy charge. The new method with its high efficiency and low cost ($< \text{¥}3.00/\text{kg}$ white silver, for chemical agent calculating), struction of the device is close and simple and is operated readily, may be in place of others.

表二

定量试验、生产扩试和南昌铁路医院应用数据

试验批次	反应室温度 (°C)	含银废液流速 (ml/min)	提银槽容积 (L)	合定废液 (W.I.)			无银废液 (提余)			工艺银衡算		实际银衡算		Al单耗		液碱单耗		试剂成本元/kg(Ag)	备注
				体积 (L)	银浓度 (g/L)	含银量 (g)	体积 (L)	银浓度 (mg/L)	含银量 (g)	工艺得银 (g)	工艺回收率 (%)	实得纯银 (g)	实际回收率 (%)	kg(Al) kg(Ag)	元 kg(Ag)	kg(碱液) kg(Ag)	元 kg(Ag)		
1	26 ~ 29	4	1	13.625 (黑白片)	7.2125	98.2703	12.345	<1	0.02469	98.2456	99.97	98.19	99.92	0.125	1.48	0.741	0.94	2.42	废定影液为照相店所提供
2	24.5 ~ 28	3.3	1	5 (彩色片)	10.5949	52.9745	4.563	<1	0.0091	52.9654	99.98	52.9196	99.92	0.135	1.72	0.412	0.53	2.25	废定影液为江西电影制片厂所提供
3	26 ~ 28	3.0	1	6.42 (黑白、彩色片混合液)	10.5409	67.6726	6	<1	0.012	67.6606	99.98	67.62	99.93	0.134	1.74	0.37	0.43	2.17	同上
4	20 ~ 26	10.0	3	17.28 (黑白片)	5.3933	93.1962	17.77	<1	0.0355	93.1607	99.96	93.12	99.92	0.1672	1.77	1.071	1.18	2.95	同上
5	6 ~ 11	2.0	7	37.1 (医院放射科液)	6.2402	231.5114	35.513	<1	0.0707	231.4407	99.97	231.3491	99.93	0.1411	1.76	0.4024	0.52	2.28	废定影液为南昌铁路医院提供, 作生产性扩试。
6	20 ~ 25	7.0	7	38.8 (南昌铁路医院应用)	7.4584	289.3875	38.1	<1	0.0762	289.3113	99.97	289.156	99.92	0.157	1.85	0.51	0.62	2.47	在南昌铁路医院放射科洗片间内, 实际应用结果。

注: 1、残液中银的含量及产品白银纯度均为北京有色金属研究总院所分析。

2、废定影液中银的浓度用硫代乙酰胺电位滴定法所测定。

3、工艺银回收率指从废定影液及尾液(提余液)中分析银浓度计; 实际银回收率指从废定影液投入量及实际得银计。

二者有差异, 主要为每批完后的铝片条上还有少量银未能剥离。