

用硝酸从失效含银废催化剂中浸出银及其动力学研究

贾露薇, 朱小平, 常佳仟, 沈 畅, 吴广明

(沈阳工业大学 化工装备学院, 辽宁 辽阳 110870)

摘要:研究了采用 $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$ 浸出体系从含银废催化剂中浸出银, 利用液-固相反应的收缩核模型分析了浸出动力学, 考察了浸出温度和硝酸浓度对银浸出率的影响。结果表明: 在硝酸浓度 1.1 mol/L、浸出温度 50 °C、搅拌速度 300 r/min、 $n(\text{H}_2\text{O}_2) : n(\text{Ag}) = 1.5 : 1$ 、浸出时间 50 min、液固体积质量比 4 mL/1 g 最佳条件下, 银浸出率达 94.18%; 浸出受内扩散模型控制, 反应表观活化能为 15.45 kJ/mol, 氢离子反应级数为 1.131。该法可为含银废催化剂高效资源化研究提供借鉴。

关键词:含银废催化剂; 硝酸; 浸出; 银; 动力学; 活化能; 反应级数

中图分类号: TF803.21; TF832 **文献标识码:** A **文章编号:** 1009-2617(2025)04-0489-08

DOI: 10.13355/j.cnki.sfyj.2025.04.008

银作为一种贵金属, 因具有十分优异的导电导热性、化学稳定性、催化活性及延展性, 在工业催化、航空航天、电子制造、医疗健康等战略性新兴产业领域得到了广泛应用^[1-3]。金属银属于不可再生资源, 当前仅靠矿物开采已难以满足需求, 供需矛盾日益突出, 因此从含银二次资源中回收银逐渐受到重视^[4]。含银废催化剂作为一种重要的二次资源, 其中银含量较高, 成分也相对简单^[5], 如能从中高效回收银将对有效缓解供需矛盾具有极其重要的战略意义。

工业上从含银废催化剂中回收银的主要工艺分为火法和湿法^[6-8]。火法回收含银废催化剂的主要流程为熔炼—吹灰—精炼, 该法具有流程简单、处理能力大等优点, 适用于大型冶金企业; 但在回收贵金属时通常需以金属铅作为捕集剂, 环境污染风险较大, 产品纯度也难以达到 99.99%, 仍需进一步电解精炼^[9], 增加成本。湿法一般是采用强酸溶液将单质态银转化为银离子, 再在溶液中将银离子沉淀还原, 从而实现回收。目前, 含银较高的废催化剂通常采

用硝酸溶解法^[10-11], 该法浸出率较高, 但浸出过程中易产生氮氧化物, 可能造成环境污染。针对此问题, 有研究人员提出通过加入过氧化氢溶液抑制氮氧化物的产生, 提高银浸出率^[12], 但有关该浸出过程的动力学特性研究报道较少。

试验研究了以 $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$ 为浸出体系从含银废催化剂中浸出银, 确定了最优酸浸工艺条件, 对该浸出过程的动力学进行了分析, 并从浸出温度、 HNO_3 浓度 2 个方面探究了浸出过程中反应速率的控制步骤, 以期含银废催化剂绿色高效回收银提供技术参考。

1 试验部分

1.1 试验原料

含银废催化剂: 取自徐州某贵金属回收企业, 灰色空心圆柱状, 研磨过 40 目网筛, 其主要化学成分见表 1, XRD 图谱如图 1 所示。原料的主要成分为氧化铝和银, 氧化铝类型为 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, 其化学性质稳定, 难溶于酸。

收稿日期: 2025-01-06

基金项目: 辽宁省科技计划联合计划(2023-MSLH-256); 中国博士后科学基金第 75 批面上项目(2024M754220); 重庆市自然科学基金面上项目(2024NSCQ-MSX0309)。

第一作者简介: 贾露薇(2001—), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为湿法冶金。

通信作者简介: 朱小平(1986—), 男, 博士, 副教授, 主要研究方向为冶金资源综合利用。E-mail: xiaopingzhu@sut.edu.cn。

表 1 含银废催化剂的主要化学成分
Table 1 Main chemical components of silver-containing spent catalyst

| spent catalyst | | | | | % |
|--------------------------------|--------|-------------------------------|------------------|------------------|------|
| Al ₂ O ₃ | Ag | P ₂ O ₅ | ZrO ₂ | SiO ₂ | 其他 |
| 82.197 | 16.058 | 0.72 | 0.701 | 0.234 | 0.09 |

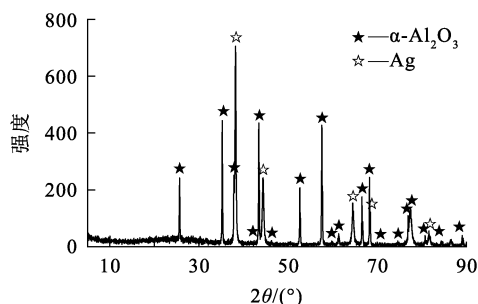


图 1 含银废催化剂的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD pattern of silver-containing spent catalyst

1.2 试验试剂及设备

主要试剂:硝酸,分析纯,北京化工厂;双氧水,分析纯,福晨化学试剂有限公司;硫酸铁铵、硫酸铵,均为分析纯,西陇化工。所用水为去离子水。

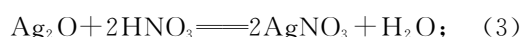
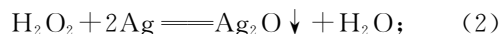
主要设备及仪器:恒温磁力搅拌器,CLT-1A型,上海力辰邦西仪器科技有限公司;电热鼓风干燥箱,LC-101-2B型,上海力辰仪器科技有限公司;高精度电子分析天平,FA124TC型,上海力辰仪器科技有限公司;高速离心机,TG16G型,常州市金坛高科仪器厂。

1.3 试验原理及方法

试验原理:HNO₃浸出时,Ag与HNO₃反应生成AgNO₃。反应方程式如下:



在HNO₃与H₂O₂共同作用下,Ag会被H₂O₂氧化为更易溶于酸的Ag₂O,Ag₂O会与HNO₃反应生成AgNO₃,实现银的浸出。H₂O₂与NO反应生成HNO₃,可减少氮氧化物产生,且生成的HNO₃能继续参与浸出反应,促进银的浸出^[12]。



试验方法:在烧杯中加入一定量硝酸溶液,然

后将烧杯置于恒温磁力搅拌器上开启搅拌;待溶液达到设定温度时,加入1g含银废催化剂,并依次加入一定量H₂O₂溶液;待达到预设浸出时间,将烧杯取出,冷却至室温;用离心机进行离心分离得到浸出液和浸出渣;浸出渣加去离子水并采用离心机离心分离3次,所得滤液与洗涤液混合并补加水至体积为100mL,采用佛尔哈德法测定浸出液中银离子浓度,根据式(5)计算银浸出率:

$$\alpha = \frac{\rho V}{mw} \times 100\% \quad (5)$$

式中: α —银浸出率,%; ρ —浸出液中银质量浓度,g/L; V —浸出液体积,L; m —废催化剂质量,g; w —废催化剂中银质量分数,%。

2 试验结果与讨论

2.1 硝酸浓度对银浸出率的影响

在 $n(\text{H}_2\text{O}_2) : n(\text{Ag}) = 1.5 : 1$ 、浸出温度50℃、液固体积质量比4mL/1g、浸出时间50min、搅拌速度300r/min条件下,考察硝酸浓度对银浸出率的影响,试验结果如图2所示。

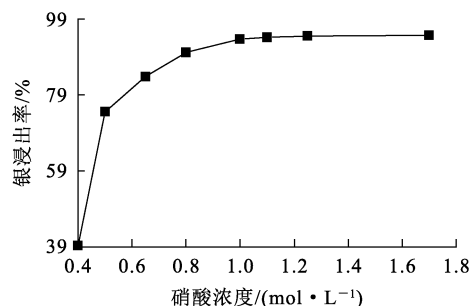


图 2 硝酸浓度对银浸出率的影响

Fig. 2 Effect of nitric acid concentration on leaching rate of silver

由图2看出,银浸出率随硝酸浓度增大先大幅提高后趋于平稳:硝酸浓度从0.4mol/L增至0.5mol/L,银浸出率从39.31%迅速提高至74.59%;硝酸浓度增至1.1mol/L时,银浸出率达94.17%,这是因为随硝酸浓度增大,活化分子与含银废催化剂中的银有效碰撞概率增大,反应更易发生;继续增大硝酸浓度,银浸出率仅有小幅升高。考虑到过高浓度的硝酸会产生明显的有害氮氧化物气体,确定硝酸浓度以1.1mol/L为宜。

2.2 H_2O_2 用量对银浸出率的影响

在硝酸浓度 1.1 mol/L 、 $n(H_2O_2) : n(Ag) = 1.5 : 1$ 、浸出温度 $50 \text{ }^\circ\text{C}$ 、液固体积质量比 $4 \text{ mL}/1 \text{ g}$ 、浸出时间 50 min 、搅拌速度 300 r/min 条件下,考察 H_2O_2 用量对银浸出率的影响,试验结果如图 3 所示。

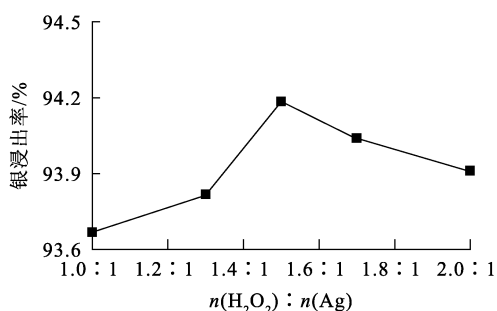


图 3 H_2O_2 用量对银浸出率的影响

Fig. 3 Effect of hydrogen peroxide dosage on leaching rate of silver

由图 3 看出,随 H_2O_2 用量增加,银浸出率先升高后降低; $n(H_2O_2) : n(Ag) = 1 : 1$ 时,银浸出率为 93.67% ; $n(H_2O_2) : n(Ag)$ 增至 $1.5 : 1$ 时,银浸出率达 94.18% ,这是由于 H_2O_2 用量增加会加快溶液中羟基自由基生成速率,从而提高浸出液氧化能力,提高银浸出率; $n(H_2O_2) : n(Ag)$ 大于 $1.5 : 1$ 后,银浸出率降低,这是因为过量的双氧水会将废催化剂中的部分铁氧化水解为氢氧化铁胶体,而氢氧化铁胶体会吸附部分银沉淀,导致银损失。综合考虑,确定 H_2O_2 用量以 $n(H_2O_2) : n(Ag) = 1.5 : 1$ 为宜。

为了探究 H_2O_2 与硝酸对银的协同浸出作用,分别用 $HNO_3 + H_2O_2$ 和单一 HNO_3 溶液浸出银。在 $n(H_2O_2) : n(Ag) = 1.5 : 1$ 、浸出温度 $50 \text{ }^\circ\text{C}$ 、浸出时间 50 min 、液固体积质量比 $4 \text{ mL}/1 \text{ g}$ 、搅拌速度 300 r/min 条件下,考察硝酸用量对银浸出率的影响,试验结果如图 4 所示。可以看出:硝酸浓度较低时,添加 H_2O_2 所得银浸出率比不添加 H_2O_2 的高;但随硝酸浓度增大,添加 H_2O_2 对银的协同浸出效果逐渐降低。这是因为在低浓度硝酸条件下, H_2O_2 可将 Ag 有效氧化成 Ag_2O ,提高 Ag 浸出率,同时还会将反应产生的 NO 氧化为硝酸,维持反应进行;但硝酸浓度足够高时,其自身氧化性增强,可直接将全部 Ag 氧化,继续添加 H_2O_2

也无法持续提高银浸出率。通过对比试验可知, $HNO_3 + H_2O_2$ 对银具有良好的协同浸出作用,能够提高浸出效率,减少硝酸用量,且浸出全程无明显黄色氮氧化物(NO 和 NO_2 混合)气体产生。

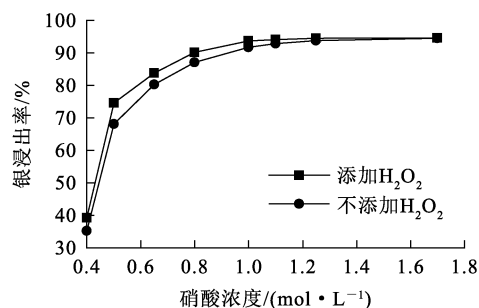


图 4 硝酸浓度对银浸出率的影响

Fig. 4 Effect of nitric acid concentration on leaching rate of silver

2.3 浸出温度对银浸出率的影响

在硝酸浓度 1.1 mol/L 、 $n(H_2O_2) : n(Ag) = 1.5 : 1$ 、液固体积质量比 $4 \text{ mL}/1 \text{ g}$ 、浸出时间 50 min 、搅拌速度 300 r/min 条件下,考察浸出温度对银浸出率的影响,试验结果如图 5 所示。

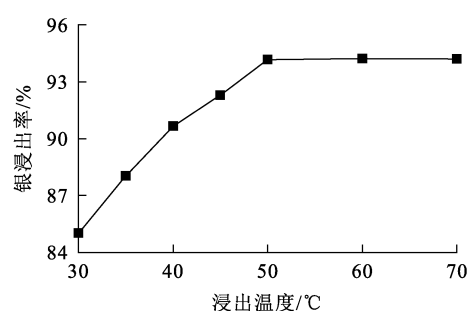


图 5 浸出温度对银浸出率的影响

Fig. 5 Effect of leaching temperature on leaching rate of silver

由图 5 看出,随反应温度升高,银浸出率先升高后趋于稳定:温度升至 $50 \text{ }^\circ\text{C}$ 时,银浸出率达 94.17% ;继续升高温度,银浸出率无明显变化,表明反应已达到平衡状态。这是因为升高温度会增大反应物的平均动能,从而加快扩散速率和化学反应速率,最终促进银的浸出反应进行。综合考虑,确定浸出温度以 $50 \text{ }^\circ\text{C}$ 为宜。

2.4 液固体积质量比对银浸出率的影响

在硝酸浓度 1.1 mol/L、 $n(\text{H}_2\text{O}_2) : n(\text{Ag}) = 1.5 : 1$ 、浸出温度 50 °C、浸出时间 50 min、搅拌速度 300 r/min 条件下,考察液固体积质量比对银浸出率的影响,试验结果如图 6 所示。

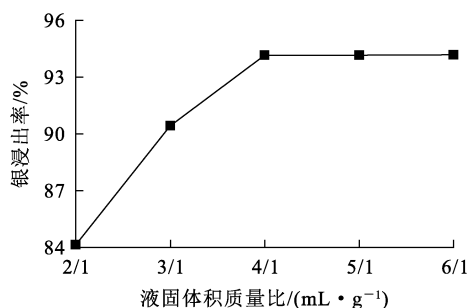


图 6 液固体积质量比对银浸出率的影响

Fig. 6 Effect of liquid volume to solid mass ratio on leaching rate of silver

由图 6 看出,随液固体积质量比增大,银浸出率也相应升高:液固体积质量比由 2 mL/1 g 增至 4 mL/1 g 时,银浸出率由 84.14% 增至 94.17%,这是由于增大液固体积质量比,浸出体系黏度减小,有利于固液两相充分接触,从而提高银浸出率,同时,随液固体积质量比增大,溶液中 H^+ 含量增加,有利于加速浸出反应速率;之后继续增大液固体积质量比,银浸出率逐渐趋于稳定。综合考虑,确定液固体积质量比以 4 mL/1 g 为宜。

2.5 浸出时间对银浸出率的影响

在硝酸浓度 1.1 mol/L、 $n(\text{H}_2\text{O}_2) : n(\text{Ag}) = 1.5 : 1$ 、浸出温度 50 °C、液固体积质量比 4 mL/1 g、搅拌速度 300 r/min 条件下,考察浸出时间对银浸出率的影响,试验结果如图 7 所示。

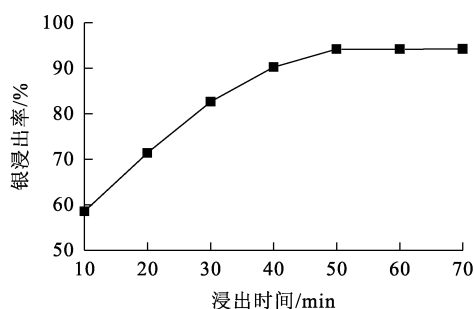


图 7 浸出时间对银浸出率的影响

Fig. 7 Effect of leaching time on leaching rate of silver

由图 7 看出,银浸出率随反应时间延长先升高后趋于稳定:反应时间从 10 min 延长至 50 min,银浸出率由 58.5% 增至 94.17%,说明延长浸出时间可有效提高银浸出率;继续延长反应时间,银浸出率升幅较小,逐渐趋于平稳。综合考虑,确定浸出时间以 50 min 为宜。

2.6 搅拌速度对银浸出率的影响

在硝酸浓度 1.1 mol/L、 $n(\text{H}_2\text{O}_2) : n(\text{Ag}) = 1.5 : 1$ 、浸出温度 50 °C、液固体积质量比 4 mL/1 g、浸出时间 50 min 条件下,考察搅拌速度对银浸出率的影响,试验结果如图 8 所示。

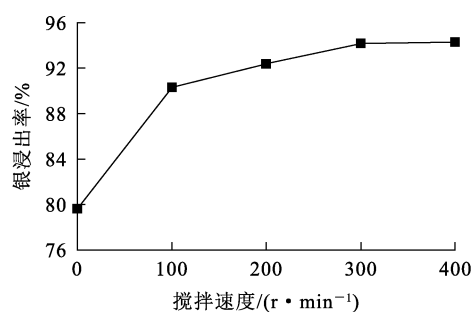


图 8 搅拌速度对银浸出率的影响

Fig. 8 Effect of stirring speed on leaching rate of silver

由图 8 看出,随搅拌速度增大,银浸出率显著提升:在未搅拌条件下,银浸出率仅为 79.63%;当开启搅拌,且搅拌速度增至 100 r/min 时,银浸出率显著提升至 90.3%;进一步增大搅拌速度至 300 r/min,银浸出率达最大值,为 94.18%;之后继续增大搅拌速度,银浸出率无明显变化,基本趋于稳定。这表明搅拌速度较低时,对浸出反应的外扩散作用明显,而搅拌速度达到一定值后,其对浸出剂的外扩散作用不大。综合考虑,确定搅拌速度以 300 r/min 为宜。

2.7 浸出反应动力学分析

含银废催化剂在 $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$ 体系中的浸出反应属于液-固相反应。反应先在颗粒表面发生,随浸出反应进行,不断向核心收缩,浸出过程可认为符合未反应收缩核模型^[13]。

根据湿法冶金动力学中未反应收缩核模型的相关理论可知,连续反应过程中的慢速阶段可视为整个反应进度的控制步骤^[14],浸出过程中可能受到的控制步骤为:1)跨越边界层的扩散(外扩散控制);2)通过固体产物层的扩散(内扩散控制);3)化学反应控制。各步骤对应的动力学方程分别为:

$$x = k_1 t; \quad (6)$$

$$1 + 2(1-x) - 3(1-x)^{2/3} = k_2 t; \quad (7)$$

$$1 - (1-x)^{1/3} = k_3 t. \quad (8)$$

式中: k_1 、 k_2 、 k_3 —外扩散控制、内扩散控制和化学反应控制的表观速率常数, min^{-1} ; x —元素浸出率, %; t —浸出时间, min 。

由图 8 看出:当搅拌速度低于 300 r/min 时,银浸出率随搅拌速度增加而升高,此时外扩散是浸出过程的控制步骤;但搅拌速度超过 300 r/min 时,进一步增大搅拌速度对银浸出率基本无影响,这表明在高速搅拌条件下,外扩散的影响可以忽略,而内扩散、化学反应可能是控制步骤^[15]。

2.7.1 浸出温度与银浸出动力学的关系及活化能的计算

在上述试验确定的最优工艺条件下,考察不同温度下银浸出率与浸出时间的关系,结果如图 9 所示。

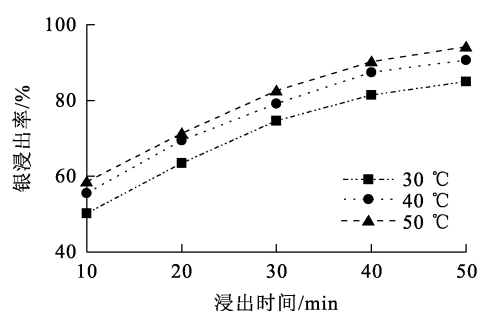


图 9 不同温度下银浸出率与浸出时间的关系
Fig. 9 Relationship between leaching rate of silver and leaching time at different temperatures

将不同温度下银浸出率数据分别代入式(7)和(8),并进行线性拟合,结果如图 10 所示,不同温度下反应速率常数及拟合相关系数见表 2。

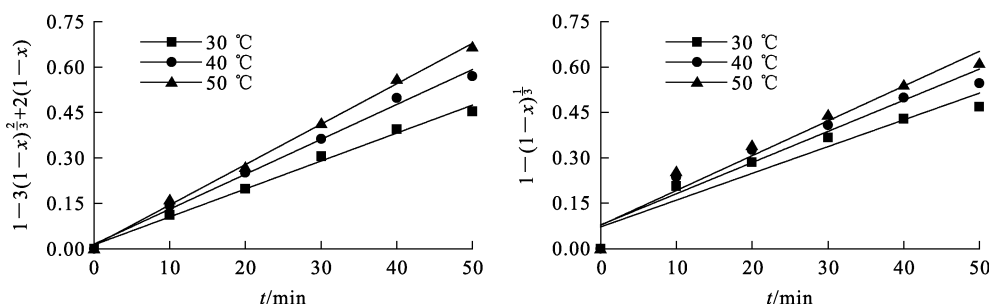


图 10 不同温度下 2 种动力学模型拟合曲线

Fig. 10 Fitting curves of two kinetic models at different temperatures

表 2 不同温度下反应速率常数与拟合相关系数
Table 2 Reaction rate constants and fitting correlation coefficients at different leaching temperatures

| 温度/°C | $1 - 3(1-x)^{2/3} + 2(1-x)$ | | $1 - (1-x)^{1/3}$ | |
|-------|--------------------------------|----------|--------------------------------|----------|
| | $k_2/10^{-3} \text{ min}^{-1}$ | R_1^2 | $k_3/10^{-3} \text{ min}^{-1}$ | R_2^2 |
| 30 | 0.009 07 | 0.992 95 | 0.009 38 | 0.921 44 |
| 40 | 0.011 39 | 0.997 12 | 0.010 93 | 0.931 25 |
| 50 | 0.013 31 | 0.997 16 | 0.012 24 | 0.947 06 |

由表 2 看出:内扩散控制动力学的拟合相关系数明显大于化学反应控制动力学的拟合相关系数;不同温度下,内扩散控制模型的线性相关系数均在 0.99 以上,说明 $1 + 2(1-x) - 3(1-x)^{2/3}$ 与时间 t 呈良好的线性相关性。故判断银的浸出过程受内扩散控制。

根据阿伦尼乌斯方程可计算银浸出反应活化能,公式如下:

$$k = A e^{\frac{-E_a}{RT}}, \quad (9)$$

两边取对数可得,

$$\ln k = -\frac{E_a}{RT} + \ln A. \quad (10)$$

式中: k —反应速率常数, min^{-1} ; A —频率因子, min^{-1} ; E_a —反应活化能, kJ/mol ; R —摩尔气体常数, $8.314 \text{ J}/(\text{K} \cdot \text{mol})$; T —热力学温度, K 。

根据式(10)对银浸出反应速率常数进行拟合,并绘制 $\ln k$ 对 $1/T$ 的线性拟合曲线,结果如图 11 所示。

根据图 11 中拟合曲线的斜率可计算得出浸出反应活化能为 15.45 kJ/mol 。由液固反应浸出理论可知,当 $E_a < 41.8 \text{ kJ}/\text{mol}$ 时,浸出反应受内扩散控制^[16]。这进一步证明该浸出过程主要受内扩散控制。

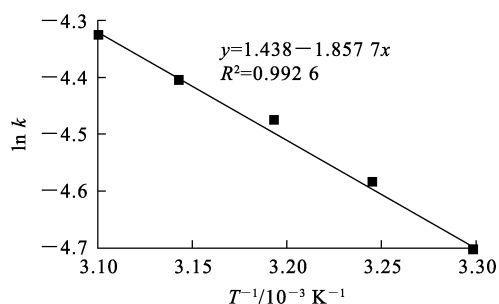


图 11 $\ln k$ 与 $1/T$ 的线性关系

Fig. 11 Linear relationship between $\ln k$ and $1/T$

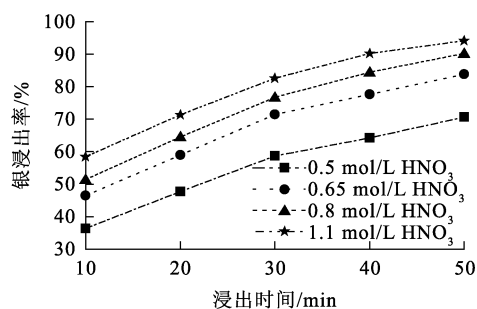


图 12 不同硝酸浓度下银浸出率与浸出时间的关系

Fig. 12 Relationship between leaching rate of silver and leaching time at different nitric acid concentrations

2.7.2 硝酸浓度与银浸出动力学的关系及反应级数的计算

保持其他条件不变,分别控制硝酸浓度为0.5、0.65、0.8、1.1 mol/L,考察不同硝酸浓度下银浸出率与浸出时间的关系,结果如图 12 所示。

将图 12 的数据分别代入式(7)和(8),分别得到 $1+2(1-x)-3(1-x)^{2/3}=k_2t$ 、 $1-(1-x)^{1/3}=k_3t$ 与时间 t 的拟合关系曲线,结果如图 13 所示,不同硝酸浓度条件下反应速率常数及拟合相关系数见表 3。

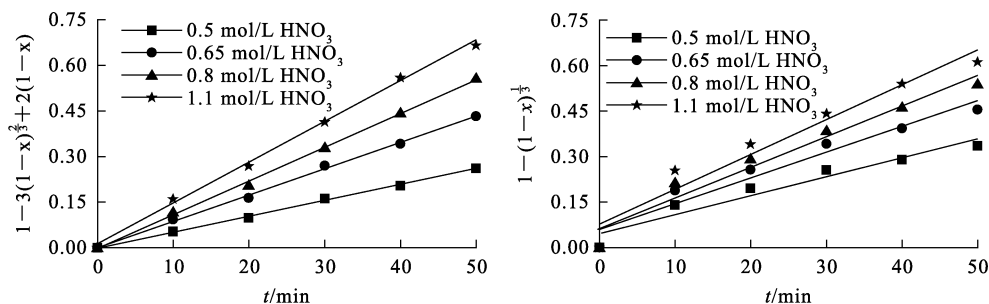


图 13 不同硝酸浓度下 2 种动力学模型拟合曲线

Fig. 13 Fitting curves of two kinetic models at different nitric acid concentrations

表 3 不同硝酸浓度下反应速率常数与相关系数

Table 3 Reaction rate constants and fitting correlation coefficients at different leaching temperatures

| 硝酸浓度/ (mol · L ⁻¹) | $1-3(1-x)^{2/3}+2(1-x)$ | | $1-(1-x)^{1/3}$ | |
|-----------------------------------|------------------------------|----------|------------------------------|----------|
| | $k_2/10^{-3}\text{min}^{-1}$ | R_3^2 | $k_3/10^{-3}\text{min}^{-1}$ | R_4^2 |
| 0.5 | 0.005 23 | 0.998 24 | 0.006 7 | 0.935 22 |
| 0.65 | 0.008 66 | 0.998 11 | 0.009 1 | 0.941 54 |
| 0.8 | 0.011 15 | 0.998 59 | 0.010 77 | 0.954 88 |
| 1.1 | 0.013 31 | 0.997 27 | 0.0122 4 | 0.947 06 |

由表 3 看出:内扩散控制动力学的拟合相关系数较高,均大于 0.99,说明 $1+2(1-x)-3(1-x)^{2/3}$ 与时间 t 在不同硝酸浓度条件下呈现良好的线性相关性,进一步说明该浸出过程是由内扩散控制。

不同硝酸浓度的反应速率常数为 k_c ,不同硝酸浓度下 $\ln k_c$ 对 $\ln c$ 的拟合曲线如图 14 所

示。可以看出: $\ln k_c$ 对 $\ln c$ 的线性拟合相关系数大于 0.99,拟合曲线斜率即为表观反应级数 n ,说明不同硝酸浓度下的表观反应级数 n 为 1.131。

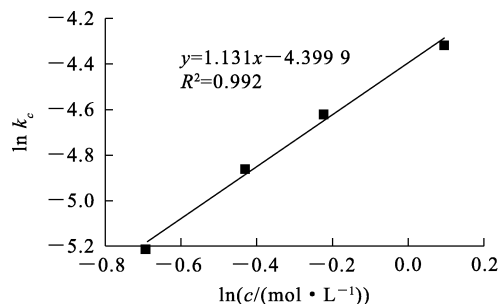


图 14 不同硝酸浓度下 $\ln k_c$ 对 $\ln c$ 的拟合曲线

Fig. 14 Fitting curves of $\ln k_c$ to $\ln c$ at different nitric acid concentrations

3 结论

用 $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$ 体系从含银废催化剂中浸出银是可行的。在浸出温度 $50\text{ }^\circ\text{C}$ 、硝酸浓度 1.1 mol/L 、搅拌速度 300 r/min 、 $n(\text{H}_2\text{O}_2) : n(\text{Ag}) = 1.5 : 1$ 、浸出时间 50 min 、液固体积质量比 4 mL/1 g 最佳浸出条件下,银浸出率达 94.18% 。浸出过程符合未反应收缩核模型,受内扩散控制,浸出反应表观活化能为 15.45 kJ/mol ,不同硝酸浓度下的表观反应级数为 1.131 。动力学研究表明,升高浸出温度和硝酸浓度,均可促进银浸出效率提升。该工艺在以单一 HNO_3 作为浸出剂基础上引入 H_2O_2 ,不仅优化了浸出条件、降低了硝酸用量,同时还减少了氮氧化物的生成,实现了银的高效环保浸出。但该工艺仍需用到硝酸,因此在今后实际工业应用中,如何减少其用量,或找到替代浸出剂,进而开发更加绿色环保的浸出工艺,仍有待进一步研究。

参考文献:

- [1] ATTA A, ABDELHAMIED M M, ESSAM D, et al. Structural and physical properties of polyaniline/silver oxide/silver nanocomposite electrode for supercapacitor applications [J]. *International Journal of Energy Research*, 2021, 46(5): 6702-6710.
- [2] MOUSAVI S Z, POURABDOLI M. Silver-coated copper particles as a new raw material for manufacturing electrical contacts [J]. *Microelectronics Reliability*, 2022, 134. DOI: 10.1016/j.micrel.2022.114554.
- [3] 王庆琨. 废旧含银催化剂 $\text{Ag}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的回收利用 [J]. *工业催化*, 2024, 32(4): 80-84.
WANG Qingkun. Recovery and utilization of waste $\text{Ag}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalyst [J]. *Industrial Catalysis*, 2024, 32(4): 80-84.
- [4] 尹喆, 田铭, 陈聪瑛, 等. 贵金属、银环境友好型回收新工艺研究进展 [J]. *中国资源综合利用*, 2024, 42(4): 120-128.
YIN Zhe, TIAN Ming, CHEN Congrong, et al. Research progress on new environmental-friendly recycling processes for precious metals of gold and silver [J]. *China Resources Comprehensive Utilization*, 2024, 42(4): 120-128.
- [5] 卞国军. 在 $\text{HCl-H}_2\text{O}_2$ 体系中全湿法短流程高效分离回收废旧银铜焊条中的铜银 [J]. *湿法冶金*, 2024, 43(6): 32-39.
BIAN Guojun. The separation and recovery of copper and silver from waste Ag-Cu filler metal in $\text{HCl-H}_2\text{O}_2$ system [J]. *Hydrometallurgy of China*, 2024, 43(6): 32-39.
- [6] GUO X, ZHANG L, TIAN Q, et al. Stepwise extraction of gold and silver from refractory gold concentrate calcine by thiourea [J]. *Hydrometallurgy*, 2020, 194. DOI: 10.1016/j.hydromet.2020.105330.
- [7] 齐亚兵. 电子废弃物中稀贵金属回收技术的发展现状及研究进展 [J]. *材料导报*, 2022, 36(增刊 1): 436-443.
QI Yabing. Development status and research progress on recovery technologies of rare and precious metals from e-wastes [J]. *Materials Reports*, 2022, 36(Sup. 1): 436-443.
- [8] 赵雨, 贺小塘, 王欢, 等. 从含银废催化剂中回收银和铼 [J]. *有色金属(冶炼部分)*, 2018(1): 52-54.
ZHAO Yu, HE Xiaotang, WANG Huan, et al. Recovery of silver and rhenium from silver-bearing waste catalyst [J]. *Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy)*, 2018(1): 52-54.
- [9] 刘昱辰, 张保明, 张帆, 等. 失效含银工业催化剂中银的回收技术进展 [J]. *中国资源综合利用*, 2021, 39(8): 104-107.
LIU Yuchen, ZHANG Baoming, ZHANG Fan, et al. Progress in silver recovery technology from spent silver-containing industrial catalysts [J]. *China Resources Comprehensive Utilization*, 2021, 39(8): 104-107.
- [10] 冉龙国, 焦丕玉. 银产品生产过程中贵金属银的综合回收工艺 [J]. *船电技术*, 2019, 39(2): 5-9.
RAN Longguo, JIAO Piyu. The comprehensive recovery process of the precious metal silver in the productive process of silver products [J]. *Marine Electric & Electronic Engineering*, 2019, 39(2): 5-9.
- [11] 李梅, 张保明, 解雪, 等. 失效乙烯氧化制环氧乙烷催化剂的银回收工艺研究 [J]. *中国资源综合利用*, 2022, 40(8): 29-31.
LI Mei, ZHANG Baoming, XIE Xue, et al. Study on silver recovery process of spent catalyst for oxidation of ethylene to ethylene oxide [J]. *China Resources Comprehensive Utilization*, 2022, 40(8): 29-31.
- [12] 杨泉, 陈明军, 韩继标, 等. 双氧水协同硝酸浸出失效银催化剂中银的研究 [J]. *贵金属*, 2023, 44(增刊 1): 78-81.
YANG Quan, CHEN Mingjun, HAN Jibiao, et al. Study on hydrogen peroxide synergistic nitric acid leaching of silver in a failed silver catalyst [J]. *Precious Metals*, 2023, 44(Sup. 1): 78-81.
- [13] 高宇, 和晓才, 韩庆, 等. 从铜阳极泥浮选尾矿中高效浸出金、银试验研究 [J]. *湿法冶金*, 2023, 42(4): 335-340.
GAO Yu, HE Xiaocai, HAN Qing, et al. High efficiency leaching of gold and silver from flotation tailings of copper anode slime [J]. *Hydrometallurgy of China*, 2023, 42(4): 335-340.
- [14] 董再蒸, 朱一民, 高鹏, 等. 微细浸染型金矿石二氧化氯预氧化-浸出动力学 [J]. *中国有色金属学报*, 2023, 33(1): 172-179.
DONG Zaizheng, ZHU Yimin, GAO Peng, et al. Kinetics of preoxidation leaching of micro-disseminated gold ores with chlorine dioxide [J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2023, 33(1): 172-179.

- [15] 唐丁玲,宋浩,刘丁丁,等. 废弃脱硝催化剂碱浸提取钒和钨的浸出动力学研究[J]. 环境工程学报, 2017, 11(2): 1093-1100.
TANG Dingling, SONG Hao, LIU Dingding, et al. Study on leaching kinetics of extracting vanadium and tungsten by sodium hydroxide from spent SCR catalyst[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2017, 11(2): 1093-1100.
- [16] 滕青,冯雅丽,马英. 菱镁矿尾矿酸浸动力学研究[J]. 金属矿山, 2017(11):189-193.
TENG Qing, FENG Yali, MA Ying. Acid leaching kinetics of magnesite tailings[J]. Metal Mine, 2017(11):189-193.

Leaching of Silver from Failed Silver-containing Spent Catalyst with Nitric Acid and Its Kinetics

JIA Luwei, ZHU Xiaoping, CHANG Jiaqian, SHEN Chang, WU Guangming

(School of Chemical Equipment, Shenyang University of Technology, Liaoyang 110870, China)

Abstract: The leaching of silver from failed silver-containing spent catalyst using $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$ system was investigated. The kinetics of the silver leaching process was analyzed using the shrinkage kinematics model of liquid-solid phase reaction. The effects of leaching temperature and nitric acid concentration on the leaching rate of silver were examined. The results show that under the optimal leaching conditions of nitric acid concentration of 1.1 mol/L, leaching temperature of 50 °C, stirring speed of 300 r/min, $n(\text{H}_2\text{O}_2) : n(\text{Ag}) = 1.5 : 1$, leaching time of 50 min, and liquid volume to solid mass ratio of 4 mL/1 g, the leaching rate of silver can reach 94.18%. The leaching is controlled by the diffusion of the solid film, and the apparent activation energy of the leaching reaction is 15.45 kJ/mol, and the reaction order of hydrogen ion is 1.13. The method can provide reference for the research of efficient resourcing utilization of silver-containing spent catalyst.

Key words: failed silver-containing spent catalyst; nitric acid; leaching; silver; kinetics; activation energy; reaction order