

化学精炼提 Ag 在大冶有色公司的实践^{*}

李伟¹, 秦庆伟²

(1. 大冶有色金属公司稀贵金属厂, 湖北 黄石, 435005; 2. 武汉科技大学钢铁冶金及资源利用教育部重点实验室, 湖北 武汉, 430081)

摘要: 大冶公司稀贵金属厂采用半湿法工艺处理铜电解阳极泥, 对四种从氯化银中提取银的方法进行了比较研究, 从直收率、质量等方面考虑, 选择了水合肼还原法, 银转化率 > 99%, 银回收率 > 98.6%。

关键词: 阳极泥; 氯化银; 水合肼; 还原; 精炼

中图分类号: TF832 **文献标识码:** B **文章编号:** 1001-0076(2008)03-0033-03

Recovery of Silver by Chemical Refining in Daye Nonferrous Metals Company

LI Wei, QIN Qing-wei

(Daye Nonferrous Metals Company, Huangshi, Hubei 435005, China)

Abstract: Daye Nonferrous Metals Company adopted semi-wet treatment process for recovering silver from copper anode sludge. Four different chemical reduction methods of extracting silver from silver chloride had been investigated in the paper. The production practice indicated that hydrazine hydrate reduction method had advantages of high reduction ratio (> 99%) and high recovery (> 98.6%).

Key words: copper anode sludge; silver chloride; hydrazine hydrate; reduction; refining

银的化学精炼方法目前有很多, 一般主要采用以下步骤: (1) 酸溶银为可溶性的盐, 一般为硝酸银; (2) 沉淀为氯化银; (3) 净化除去氯化银中的其它杂质元素; (4) 用还原剂还原为纯银。溶解用酸多为硝酸, 也可以用王水溶解直接得到氯化银, 得到的氯化银用热水洗涤, 也可用氨水反复配合, 以除去杂质元素。可采用的还原剂有活性金属、甲醛、亚硫酸钠、抗坏血酸、葡萄糖、水合肼等, 目前多采用活性金属、蚁酸、水合肼等选择性较强而成本较低的还原剂。在这些方法中, 氯化银的还原精炼技术是银精炼过程中的关键一环^[1-5]。大冶公司稀贵金属厂结合生产实际, 对四种从氯化银中提取银的精炼方法进行了比较研究, 以实现银的高效综合回收。

1 试验结果与分析

大冶稀贵金属厂采用半湿法流程处理铜电解阳极泥, 其中回收银的主要工艺流程如图 1 所示。

2006 年开始试验从分铜后液中以氯化银的形式回收银, 以减轻分银工序的压力。即在分铜工序中, 用硫酸浸出焙砂, 部分银以硫酸银的形式进入分铜液, 将分铜液过滤后再加氯化钠沉银, 直接回收氯化银。每天可产出氯化银 300 kg 左右, 加上银电解报废电解液处理后的氯化银, 每月约有 9 500 kg 氯化银需处理。

氯化银经洗涤过滤后, 还夹带一定的分铜液和分铜渣, 因此含铜、铅比较高。主要成分如表 1 所示。

* 收稿日期: 2008-01-21

作者简介: 李伟(1975-), 男, 湖北罗田人, 大冶有色金属公司稀贵金属厂工程师。

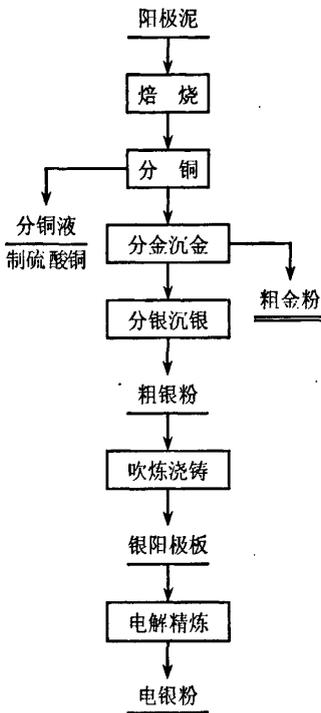


图1 回收银工艺流程

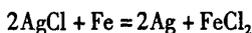
表1 氯化银化学成分 (%)

成分	Ag	Cu	Te	Bi	Pb
含量	69.14	0.71	0.0046	0.053	0.37

从氯化银中回收银,大冶公司先后试验了四种方法:铁粉还原法、甲醛还原法、碳酸钠转化法、水合肼还原法。

1.1 铁粉还原法

金属还原法可用锌粉或铁粉等活泼金属。选用铁粉主要考虑到铁粉价格便宜,操作简单。用盐酸调氯化银浆料至 pH < 1,加入铁粉直接还原氯化银,反应方程式为:



反应温度为常温,适当加热可以加快反应速度。液固比 3 : 1,由于是固液相间反应,反应时间较长,搅拌时间约 4 ~ 6 h。铁粉耗量约为氯化银干量的 1/4,保持溶液的弱酸性,可以提高铁粉的活性。反应停止后,静置澄清过滤,所得粗银粉化学成分如表 2 所示。

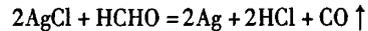
表2 铁粉还原粗银粉化学成分 (%)

成分	Ag	Cu	Te	Bi	Pb	Fe
含量	89.75	0.83	0.0052	0.061	0.41	6.2

从表 2 可以看出,铁粉还原氯化银的过程中,铜、碲也被还原,粗银粉含铜、碲及过量的铁粉比较高。另外由于铁粉易氧化,所购铁粉活性不一,氯化银转化率不稳定,所得银粉常见明显未反应氯化银。

1.2 甲醛还原法

鉴于铁粉还原法转化率不稳定、且带入杂质铁的缺点,我们对甲醛还原氯化银进行了探索,该方法是在 20 g/L 的 NaOH 溶液中,加入氯化银搅拌浆化后,再加入甲醛还原氯化银,反应方程式为:



可以看出,碱性越强,甲醛的还原性越强,反应中随碱不断消耗,应补加一定的氢氧化钠。在常温下搅拌时间 1 h,反应液固比 5 : 1,甲醛的消耗量约为氯化银干量的 1/4。反应停止后,静置澄清过滤,所得粗银粉化学成分如表 3 所示。

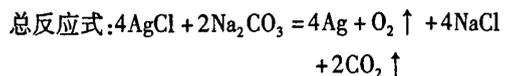
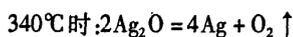
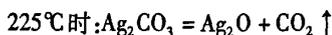
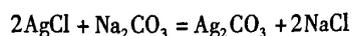
表3 甲醛还原粗银粉化学成分 (%)

成分	Ag	Cu	Te	Bi	Pb
含量	90.29	0.82	0.005	0.062	0.4

从表 3 可以看出,甲醛还原氯化银所得的粗银粉质量较铁粉还原的质量好,无铁粉残留,主元素品位高,但银转化不完全,在强碱性条件下有部分银以氧化银形态存在,在吹炼过程中需先进行还原作业,减少氧化银进入炉渣或挥发。

1.3 碳酸钠转化法

氯化银在熔融状态下可与碳酸钠发生反应,氯化银转化为碳酸银,碳酸银在高温下随即分解,最后生成单质银,纯碱还原熔炼氯化银的反应为:



实际操作时,先将氯化银烘干,按 AgCl :

$\text{Na}_2\text{CO}_3 = 4 : 1$ 的比例混入碳酸钠,加入银精炼炉内熔化。氯化银的熔点为 455°C , 沸点为 1550°C , 在高温时有强烈的挥发性,且反应中生成 CO_2 和 O_2 气体,为防止喷炉,应适当延长熔化时间,在反应初期控制温度在 600°C 以下。氯化银在熔化过程中反应生成的单质银不断沉降,待表层盐熔体不再有气泡产生,可升温至 1100°C 熔化银粉,再加入适量硼砂改善渣性,降低渣含银,排完渣后即可浇铸银阳极板,所得银阳极板化学成分见表4。

表4 碳酸钠法银阳极化学成分(%)

成分	Ag	Cu	Te	Bi	Pb
含量	99.74	0.16	0.002	0.0095	0.011

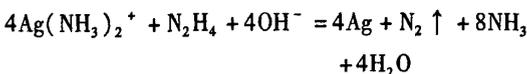
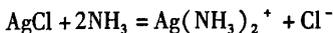
从表4可以看出,纯碱熔炼法所得银阳极板质量较好,铜、碲、铅等含量都比较低,主要原因是铜、碲、铅在炉内直接以氧化态造渣。该方法的主要优点是工艺简单,可直接得到金属银,而且品位较高,大大缩短了处理周期。但由于渣量大,银的夹带损失较多,多次试验后银的直收率均较低,只有95%左右,而且由于氯化银的挥发性强,银的挥发损失较大,坩埚消耗量也大。

1.4 水合肼还原法

水合肼是一种强还原剂,它被氧化成氮和水时能放出氢离子,因而氯化银和硝酸银都能被水合肼还原,主要方程式为:

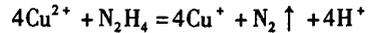


为防止氯化银结块包裹导致反应不完全,将 AgCl 沉淀用废氨水浆化,并加入 NaOH 调整 $\text{pH} > 9$,在搅拌条件下缓缓加入工业水合肼($\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \geq 80\%$)至无反应,再搅拌约30 min,水合肼用量约为理论量的2倍。氨对氯化银有络合作用,使未反应的氯化银生成银氨络离子不断溶解进入溶液,被水合肼还原后,氨得到再生。



为防止铜还原进入银粉,应控制水合肼的加入速度,使铜以一价铜的形式留在溶液中,沉银后液呈

褐色,主要反应方程式为:



所获得银粉的化学成分如表5所示,可以看出水合肼还原法所得海绵银质量较好。

表5 水合肼还原粗银粉化学成分(%)

成分	Ag	Cu	Te	Bi	Pb
含量	95.63	0.37	0.0051	0.06	0.41

2 结论

在上述四种氯化银处理方法中,铁粉还原法操作简单,成本低,缺点是反应时间长,带入较多杂质铁,粗银粉含铜、碲高,精炼处理困难。

甲醛还原法操作也比较简单,所得银粉的品位较铁粉还原高,氯化银转化率稳定,缺点是氢氧化钠消耗量较大,银粉含铜较高,部分银转化为氧化银,吹炼时需还原作业。

碳酸钠转化法处理能力大,生产周期短,银阳极含杂质低,缺点是操作要求高,银的损失较大,整体效益差。

水合肼还原法所得银粉质量较甲醛还原方法好,成本相对较低,操作比较简单,银的损失较小。

经过比较,结合成本、质量、生产衔接等因素,最后选择了水合肼还原法处理氯化银。生产中可以利用分银工序所需的水合肼和产生的废氨水,无需增加化学药剂品种,生产中每天只需一台沉银反应釜即可处理当天的氯化银,方便生产组织,产品质量好。粗银粉经转炉简单吹炼即可成为合格阳极板。

参考文献:

- [1] 宋文代,范顺科.金银精炼技术和质量监督手册[M].北京:冶金工业出版社,2003.62-64.
- [2] 黎鼎鑫,王永录.贵金属提取与精炼[M].长沙:中南大学出版社,2003.557-558.
- [3] 余建民.贵金属分离与精炼工艺学[M].北京:化学工业出版社,2006.167-176.
- [4] 杨智,孙梓明.不同介质中锌还原氯化银的研究[J].云南化工,1993,(3):11-13.
- [5] 孙梓明,艾苹,曾祥.从氯化银提取金属银的新方法[J].贵金属,1990,11(2):34-35.