

电积法从银电解废液中回收银的研究

谭明亮^{1,2}, 杨泉^{1,2}, 管有祥^{1,2}, 熊庆丰^{1,2}, 王时璋¹, 彭春生¹, 马方策¹, 刘莉¹

(1. 永兴贵研资源有限公司, 湖南 郴州 423399;

2. 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: 研究了电沉积法从银电解废液中提取高纯银的工艺。考察了电解槽槽电压、银电解废液 pH、酸度调节试剂对电沉积银的影响。结果表明, 用 20% 氨水将银电解废液 pH 调到 3, 电解槽槽电压为 1.8 V, 电流密度为 60 A/m², 温度 35℃, 电沉积 25 h 后, 银回收率大于 99%, 银粉达到国标(GB/T 4135-2002) IC-Ag99.99% 的纯度要求。

关键词: 电沉积; 电解废液; 电解槽; 银; 回收

中图分类号: TF832 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2017)03-0017-03

A Study on Recovery of Silver from Spent Solution by Electrodeposition

TAN Mingliang^{1,2}, YANG Quan^{1,2}, GUAN Youxiang^{1,2}, XIONG Qingfeng^{1,2},
WANG Shizhang¹, PENG Chunsheng¹, MA Fangce¹, LIU Li¹

(1. Yongxing Sino-Platinum Metals Resources Co. Ltd., Chenzhou 423399, Hunan, China; 2. State Key Laboratory of Advanced Technologies for Comprehensive Utilization of Platinum Metals, Sino-Platinum Metals Co. Ltd., Kunming 650106, China)

Abstract: The process of extracting silver from spent silver electrolyte by electrodeposition has been proposed. The influencing parameters, such as the electrolytic cell voltage and the pH of spent silver electrolyte and the reagent for adjusting pH, were investigated in order to obtain the optimum process conditions. Silver produced from the process could conform to the state quality standard (GB/T 4135-2002) for 99.99% silver, when pH value of the electrolyte was adjusted to 3 with 20% ammonia and the electrodeposition was carried out at 35℃ for 25 h under 1.8 V electrolytic cell voltage and 60 A/m² electric current density. The recovery rate of silver reached 99%.

Key words: electro-deposition; spent solution of electrolyte; electrolytic cell; silver; recovery

银电解液在电解生产高纯银过程中会积累铜、铋、铅、硒、碲等杂质, 铜、铋等杂质金属离子易水解, 可通过水解沉淀的方法去除, 而铅、硒、碲等元素无法去除。当电解液中铅、硒、碲等元素超标时只能更换新的银电解液^[1-3]。更换下来的银电解废液中银的浓度较高, 需回收。

从含银溶液中提取银的传统工艺主要是用 NaCl 溶液或盐酸沉银, 水合肼还原或铁粉还原氯化银的方法^[4-6]。这些方法操作环境差、处理成本高、回收的银粉纯度较低。本文采用电沉积法提取废银

电解废液中的银, 研究了电压、pH 值、试剂等因素对回收率、产品纯度的影响, 以期建立一种操作简便的低成本处理工艺。

1 实验

1.1 实验原料

实验原料为银电解生产过程中产生的电解废液, 对其进行元素分析, 主要元素含量如表 1 所列。

表 1 银电解废液中主要元素含量

Tab.1 Main elemental contents in the spent silver electrolyte

元素	Ag	Cu	Bi	Pb	Se	Te
含量/(g/L)	107	30	23	22	19	17

从表 1 可见, 累积一段时间后, 废电解液成分中的杂质元素含量仅比银含量低一个数量级, 不宜继续使用, 但其中的银含量仍然较高, 需有效回收。

1.2 试剂和设备

实验使用的氨水、NaOH 溶液均为分析纯。

电解使用的设备包括电解槽(2 L), 石英舟, 烘箱, 真空抽滤装置等。

分析检测设备包括 pH 计, 电子天平, X 射线荧光分析仪, 电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-AES)等。

1.3 实验方法

1.3.1 银电解废液预处理

取 2 L 银电解废液, 用碱性溶液调节溶液 pH 至目标值后过滤, 滤液取样分析银含量。

1.3.2 电沉积银电解废液

银电解废液经过预处理后, 加入电解槽中, 用钛板做极板, 调节电解槽槽电压电沉积银粉。电沉积过程中添加适量碱性溶液, 保持电解废液 pH 值不变, 电沉积一段时间后电解废液取样分析其中银含量。

1.3.3 银粉洗涤烘干

银电解废液中银含量不再降低时, 将电沉积出的银粉取出, 用去离子水洗涤数次, 放入烘箱中烘干, 取样分析银粉的纯度。

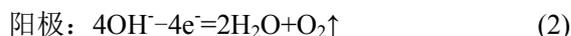
1.3.4 银回收率的计算方法

银粉称重并取样分析纯度, 计算银的金属量。电积尾液量取体积并取样分析银含量, 计算电积尾液中银的金属量, 得到银粉的回收率。

2 结果与讨论

2.1 电积原理

电沉积过程中电极发生的电化学反应和溶液中发生的化学反应分别为^[7]:



银电解废液酸度太高, 会将电沉积出来的银粉返溶, 降低银的回收率。降低银电解废液酸度, 不

仅可以提高银的回收率, 还可以水解沉淀除去一些贱金属离子, 提高电沉积银粉的纯度。然而电解废液酸度过低, 溶液中的银也会水解沉淀, 影响银的回收率。另外电沉积过程中 OH^- 不断被消耗, 溶液酸度不断升高, 必须加适量的碱性溶液保持银电解废液 pH 值恒定。

根据反应原理, 电沉积银电解废液过程中, 影响银回收率以及银纯度的主要因素有电解槽槽电压、溶液 pH、调节 pH 值所用试剂等。

2.2 电解槽槽电压对电沉积银的影响

用 20% NaOH 调节银电解废液 pH 至 1, 过滤, 滤液加入电解槽中, 调节电解槽槽电压, 电沉积电解废液中的银, 电解过程中适量的补充 NaOH 溶液, 保持电解废液 pH 为 1, 电积反应平衡后取样分析溶液银含量。电解槽槽电压对电沉积尾液银含量影响如图 1 所示。

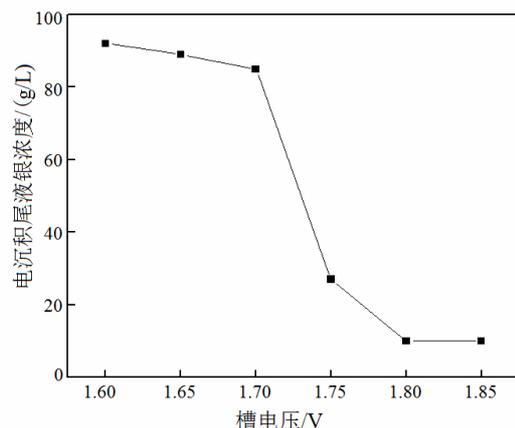


图 1 槽电压对电沉积尾液银含量的影响

Fig.1 Effect of the electrolytic cell voltage on Ag concentration in tail liquid of electrodeposition

从图 1 可知, 槽电压低于 1.75 V 时, 电积反应平衡后, 电积尾液中的银含量较高, 电沉积出来的银粉很少, 当槽电压达到 1.8 V 时, 电积尾液中银含量降低到较低值, 继续升高槽电压也不会降低电积尾液中的银含量, 所以电沉积银电解废液的最佳槽电压为 1.8 V, 此时电解电流密度 60 A/m^2 , 电解槽温度 35°C , 电积时间 25 h。

2.3 pH 值对电沉积银的影响

用 20% NaOH 溶液调节电解废液 pH, pH 调节到目标值后过滤, 滤液加入电解槽中, 电解槽槽电压调节到 1.8 V, 电沉积过程中适量的补充碱液, 保持银电解废液 pH 值为目标值, 银电解废液 pH 值对电沉积过程中溶液银含量影响如图 2 所示。

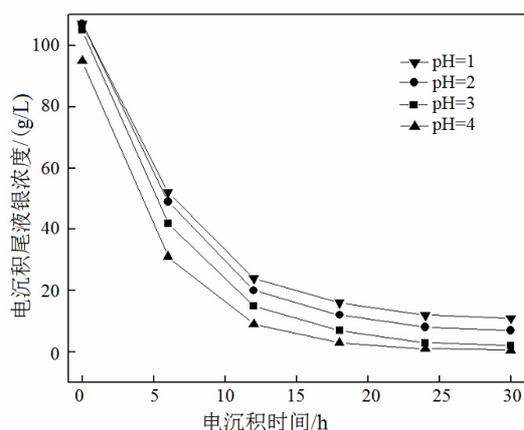


图2 电解废液 pH 和时间对电沉积银的影响

Fig.2 Effect of pH values of the spent silver electrolyte and durations on electrodepositing Ag

从图2可看出,升高银电解废液 pH 值可以降低电沉积尾液中银含量,提高银的回收率,当 pH 升高到 4 时,银开始水解沉淀,影响银的回收率。经测定,银电解废液 pH=1、2、3 和 4 时,经电沉积 25 h,尾液中的银含量分别为 11、7、2、0.5 g/L,计算得到银的回收率分别为 97.2%、98.1%、99.3%、99.9%。银电解废液 pH 值为 3 时,银的回收率已达 99.3%,综合考虑,选择电积 pH 为 3。

由图2还可以看出,尾液中银浓度随电沉积时间的延长而降低。电沉积 25 h 以后,银浓度降低不明显,故选择电沉积时间为 25 h。

2.4 酸度调节用试剂对电沉积银纯度的影响

分别用 20%氨水和 20%NaOH 溶液调节银电解废液 pH 值至 3,过滤,滤液加入电解槽中,电解槽槽电压调节到 1.8 V,电沉积过程中补充适量的碱液,使电解废液 pH 值保持在 2~3 之间,电沉积 25 h 后将银粉取出,用去离子水洗涤数次,烘箱烘干后取样分析银粉的纯度及主要杂质含量。结果表明使用 2 种溶液所得电沉积银的回收率基本相同,所得电解银粉主要元素含量如表 2 所列。

从表 2 可知,用 20%氨水调银电解废液 pH 值,电沉积出来的银粉银含量和杂质含量都能达到国标

表 2 调 pH 试剂对电沉积银粉纯度的影响 /%

Tab.2 Effect of the reagent for adjusting pH on the silver purity

pH 试剂	Ag	Cu	Bi	Pb	Se	Te
20%氨水	99.99	0.0005	0.0005	0.0005	0.0005	0.0005
20%NaOH	99.9	0.002	0.002	0.02	0.006	0.004

IC-Ag 99.99%标准^[8]。用 20% NaOH 溶液调银电解废液 pH 值,电沉积出来的银粉纯度和杂质含量都只能达到国标 IC-Ag 99.90%银标准。银电解废液电沉积回收银的最佳工艺条件为:用 20%氨水溶液将银电解废液 pH 值调到 3,过滤后电沉积。电沉积条件为:槽电压 1.8 V,电流密度 60 A/m²,电积温度 35℃,电积时间 25 h。

3 结论

本文研究了电沉积法回收银电解废液的工艺,该工艺具有操作简单、回收率高、银粉产品纯度高、回收成本低等优点。实验研究确定的最佳工艺条件为:用 20%氨水将银电解废液 pH 调到 3,过滤,滤液加入电解槽中,调节槽电压至 1.8 V,电沉积溶液中的银,电沉积过程中补充适量的氨水,保持溶液 pH 为 3,电流密度 60 A/m²,电积温度 35℃,电积时间 25 h。在最佳工艺条件下,银电解废液中银回收率大于 99%,所得银粉纯度可达到国家标准 IC-Ag 99.99%的要求。

参考文献:

- [1] 王光忠,刘超,陈海军.银电解净化系统的安全改造[J].湖南有色金属,2010,26(6):47-51.
WANG G Z, LIU C, CHEN H J. The security reform of the silver electrolyte purification system[J]. Hunan nonferrous metals, 2010, 26(6): 47-51.
- [2] 唐战英,易克俊.银电解废液的清洁处理方法:CN 200810143885.5[P]. 2008-12-10.
TANG Z Y, YI K J. Purifying treatment method for waste silver electrolyte: CN200810143885.5[P]. 2008-12-10.
- [3] 黄绍勇.银电解液中杂质的行为及净化方法[J].湿法冶金,2004,23(1):53-55.
HUAN S Y. Behavior and removal of impurities in silver electrolyte[J]. Hydrometallurgy of China, 2004, 23(1): 53-55.
- [4] 王欢,贺小塘,郭俊梅,等.从环氧乙烷失效催化剂中回收银[J].贵金属,2016,37(2):41-45.
WANG H, He X T, GUO J M, et al. Recovering silver from spent catalyst used in production of ethylene oxide[J]. Precious metals, 2016, 37(2): 41-45.

【下转第 27 页】