

GUIJINSHU SHENJIAGONG GONGCHENG

贵金属 深加工工程

周全法 熊洁羽 傅江 等编著



化学工业出版社

贵金属 深加工工程

周全法 熊洁羽 傅 江 等编著



化学工业出版社

· 北京 ·

元 00.00 份 宝

图书在版编目 (CIP) 数据

贵金属深加工工程/周全法, 熊洁羽, 傅江等编著.
北京: 化学工业出版社, 2010.3
ISBN 978-7-122-07595-6

I. 贵… II. ①周…②熊…③傅… III. 贵金属-金属
加工 IV. TG146.3

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2010) 第 005409 号

责任编辑: 朱 彤
责任校对: 王素芹

文字编辑: 王 琪
装帧设计: 刘丽华

出版发行: 化学工业出版社 (北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印 刷: 北京永鑫印刷有限责任公司

装 订: 三河市万龙印装有限公司

787mm×1092mm 1/16 印张 20¼ 字数 555 千字 2010 年 4 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询: 010-64518888 (传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

定 价: 59.00 元

版权所有 违者必究

前言

包括金、银、铂、钯、钌、铑、钨、钽在内共 8 种贵金属元素，是重要的战略资源，也是电子、化工、精密机械、航空航天等工业领域必不可少的基础材料。1999 年和 2002 年，国家先后放开了对白银和黄金的国家管制，为贵金属产业发展提供了良好的政策环境，也为深入开展贵金属深加工方面的研究提供了必要条件。早在 2002 年，化学工业出版社就曾出版过《贵金属深加工及其应用》一书，成为当时国内为数不多的贵金属深加工方面著作。而中国有色金属工业协会也依据该书于 2003 年成立了全国贵金属深加工及其应用专业委员会，并计划出版一系列著作。本书就是出版计划之一。

近年来我国贵金属深加工行业发展迅速，企业数量不断增加，各种新工艺和新设备不断出现，贵金属深加工新产品不断涌现。为了及时反映我国贵金属深加工领域的最新科技成果，笔者组织编写了这本侧重于贵金属深加工工程方面的著作，以满足当前国内众多贵金属企业的实际需要。本书共分三篇，分别从贵金属深加工生产工艺（包括银、金和铂族金属精细化学品的具体生产工艺）、贵金属深加工设备（包括蒸发与结晶设备、过滤分离设备、干燥设备、反应器等设备的设计、制造和选型）、贵金属深加工车间设计（包括车间工艺流程设计、工艺计算、车间布置设计）等方面，详细介绍了贵金属深加工方面的知识和操作细节，注重实用性和工程应用价值，可以在更大程度上满足本行业从业人员的实际需要。本书既可供广大贵金属深加工企业人员和贵金属材料、有色金属领域科研人员、技术人员阅读和参考，也可作为相关专业在校师生的教学参考书。

本书由周全法、熊洁羽、傅江、王琪等编著。在本书编写过程中得到了国家科技支撑计划重大项目（2008BAC46B04）和江苏技术师范学院的大力支持，同时中国资源综合利用协会和中国有色金属工业协会再生金属分会也对本书出版提供了宝贵帮助，在此表示衷心感谢！

由于作者水平有限，书中疏漏在所难免，敬请广大读者批评指正！

编著者
2010 年 1 月

目 录

第一篇 贵金属深加工生产工艺

第 1 章 银深加工生产工艺	2	1.9 再生银的回收	24
1.1 硝酸银	2	1.9.1 概述	24
1.1.1 概述	2	1.9.2 含银废液中回收银	25
1.1.2 生产工艺	3	1.9.3 感光胶片和相纸中回收银	29
1.2 氧化银、超细氧化银和纳米氧化银	6	1.9.4 镀银件及银镜片回收银	31
1.2.1 概述	6	1.9.5 含银废合金回收银	31
1.2.2 生产工艺	7	1.10 银的精炼	32
1.3 硫酸银	8	1.10.1 电解法	32
1.3.1 概述	8	1.10.2 化学还原法	33
1.3.2 生产工艺	9	1.10.3 溶剂萃取法	34
1.4 氰化银	10	第 2 章 金深加工生产工艺	35
1.4.1 概述	10	2.1 氯金酸	35
1.4.2 生产工艺	11	2.1.1 概述	35
1.5 氰化银钾	12	2.1.2 生产工艺	36
1.5.1 概述	12	2.2 氯金酸钾	37
1.5.2 生产工艺	12	2.2.1 概述	37
1.6 超细银粉、片状银粉和纳米银粉	14	2.2.2 生产工艺	37
1.6.1 概述	14	2.3 氰化亚金钾	37
1.6.2 超细银粉生产工艺	15	2.3.1 概述	37
1.6.3 片状银粉生产工艺	16	2.3.2 生产工艺	38
1.6.4 纳米银粉生产工艺	17	2.4 亚硫酸金钾(钠、铵)	41
1.7 银浆系列产品	18	2.4.1 主要用途	41
1.7.1 概述	18	2.4.2 生产工艺	41
1.7.2 生产工艺	19	2.5 超细金粉和纳米金粉	42
1.8 银盐感光材料和卤化银	20	2.5.1 概述	42
1.8.1 银盐感光材料简介	20	2.5.2 生产工艺	43
1.8.2 溴化银	21	2.6 金水	44
1.8.3 碘化银	22	2.6.1 主要用途	44
1.8.4 氯化银	23	2.6.2 传统金水生产工艺	45
		2.6.3 耐高温烧结金水生产工艺	46

2.7 金的综合回收	47	3.2.5 四氯合钼(Ⅱ)酸钾	68
2.7.1 概述	47	3.2.6 氧化钼(Ⅱ)	69
2.7.2 含金废液中回收金	48	3.2.7 钼炭催化剂	70
2.7.3 含金固体废物中回收金	50	3.3 钼的精细化工产品	70
2.7.4 镀金废料中回收金	53	3.3.1 三氯化钼	70
2.8 金的精炼	55	3.3.2 磷酸钼和硫酸钼	72
2.8.1 火法熔炼法	55	3.3.3 一氯三苯基膦合钼(Ⅰ)	73
2.8.2 化学精炼法	55	3.3.4 三氧化钼	73
2.8.3 溶剂萃取法	56	3.4 钨的精细化工产品	74
2.8.4 电解精炼法	56	3.4.1 四氧化钨和水合二氧化钨	74
2.9 金、银及其合金的熔铸	57	3.4.2 三氯化钨	75
3 铂族金属深加工生产工艺	59	3.4.3 钨钼酸铵	76
3.1 铂的精细化工产品	59	3.5 钨和铼的精细化工产品	77
3.1.1 氯铂酸	59	3.5.1 四氧化钨	77
3.1.2 氯铂酸钾和氯铂酸铵	60	3.5.2 氯铼酸和氯铼酸铵	78
3.1.3 P盐〔二亚硝基二氨 合铂(Ⅱ)〕	61	3.5.3 水合二氧化铼	80
3.1.4 二氯化铂和亚氯铂 酸(盐)	62	3.6 铂族金属的回收	80
3.1.5 二氧化铂	63	3.6.1 铂族金属废料的来源	80
3.2 钯的精细化工产品	65	3.6.2 铂的回收	80
3.2.1 二氯化钯	65	3.6.3 钯的回收	85
3.2.2 二氯化四氨合钯(Ⅱ)和 二氯化二氨合钯(Ⅱ)	66	3.6.4 铼的回收	87
3.2.3 硝酸钯(Ⅱ)	67	3.6.5 铑的回收	92
3.2.4 二硝基四氨合钯(Ⅱ)	68	3.7 铂族金属的精炼	93
		3.7.1 铂族金属与贱金属的分离	93
		3.7.2 铂族金属的相互分离	98
		3.7.3 单个铂族金属的精炼	104
		3.8 铂族金属及其合金的熔铸	111

第二篇 贵金属深加工设备

第4章 蒸发与结晶设备	114	5.1.1 过滤操作原理	142
4.1 蒸发	114	5.1.2 粒状床层的特性	142
4.1.1 概述	114	5.1.3 过滤介质	142
4.1.2 蒸发设备的结构及选型	116	5.1.4 助滤剂	143
4.1.3 蒸发的辅助设备	122	5.2 过滤理论及过滤计算	143
4.1.4 蒸发装置的设计	125	5.2.1 过滤速度及过滤速率	143
4.1.5 真空系统的设计	134	5.2.2 过滤方程式	143
4.2 结晶	137	5.2.3 滤液通过可压缩性滤饼的 压强降	146
4.2.1 结晶操作及有关问题	137	5.2.4 滤液通过过滤介质的压 强降	146
4.2.2 结晶设备	138	5.2.5 滤液通过圆筒形过滤介质的 压强降	147
第5章 过滤分离设备	142		
5.1 过滤的基本概念	142		

5.3 过滤分离设备	147	7.3.3 流动模型	207
5.3.1 过滤设备的分类	147	7.4 均相反应器	209
5.3.2 真空过滤器的性能	148	7.4.1 间歇釜式反应器	209
5.3.3 压滤机的性能	155	7.4.2 平推流反应器	209
5.3.4 离心过滤机的性能	159	7.4.3 全混釜式反应器	210
5.3.5 滤布及助滤剂的性能与 选择	163	7.4.4 非等温情况的能量衡算	211
第6章 干燥设备	167	7.5 固定床反应器	212
6.1 干燥过程基础	167	7.5.1 粒子几何特性和床层空 隙率	212
6.1.1 湿气体的性质	167	7.5.2 床层压降	213
6.1.2 湿物料的性质	171	7.5.3 床层中的传质	214
6.1.3 干燥特性曲线	175	7.5.4 床层中的传热	215
6.1.4 干燥速度的计算	176	7.5.5 等温床的计算	216
6.1.5 临界湿含量 M_c	180	7.5.6 绝热床的计算	217
6.1.6 平衡湿含量 M_p	180	7.6 气液反应器	217
6.1.7 $t-x$ 图	181	7.6.1 气液反应器的选择原则	217
6.2 干燥器的选择	183	7.6.2 气液反应器中的传递过程	217
6.2.1 选择的基础	183	7.6.3 气液鼓泡反应器设计计算	222
6.2.2 干燥器的选型	192	第8章 吸收法净化技术与设备	224
6.3 厢式干燥器	194	8.1 吸收净化基础	224
6.3.1 厢式干燥器	194	8.1.1 气液相平衡	224
6.3.2 真空厢式干燥器	195	8.1.2 吸收传质机理	225
第7章 反应器	198	8.1.3 吸收塔的物料平衡	226
7.1 概述	198	8.1.4 吸收液的解吸	227
7.1.1 反应器设计和化学反应 工程	198	8.2 吸收净化设备的类型	228
7.1.2 化学反应器的基本类型	198	8.2.1 填料塔	228
7.1.3 反应器设计的基本方法	199	8.2.2 板式塔	229
7.1.4 反应器设计的数学模型	199	8.2.3 特种接触塔型	230
7.2 化学反应动力学	200	8.3 填料塔的设计	232
7.2.1 本征反应动力学	200	8.3.1 收集资料	232
7.2.2 宏观动力学	202	8.3.2 确定流程	232
7.3 停留时间分布和流体流动 模型	206	8.3.3 计算吸收剂用量	232
7.3.1 停留时间分布的表示	206	8.3.4 选择填料	233
7.3.2 返混	207	8.3.5 填料塔直径的计算	234
		8.3.6 填料塔的高度	235
		8.3.7 填料塔附件的设计与选用	236

第三篇 贵金属深加工车间设计

第9章 车间工艺流程设计	242	9.1.1 设计基础资料的收集	242
9.1 生产方法的选择	242	9.1.2 生产方法的比较与确定	243

9.1.3 选择生产方法时应注意的 事项	243	10.3 典型设备工艺设计与选型	284
9.2 工艺流程设计	243	10.3.1 设备设计与选型的基本 要求	285
9.2.1 工艺流程设计的内容	243	10.3.2 设备设计的基本内容	285
9.2.2 工艺流程设计的方法	244	10.3.3 设备材料的选择	288
9.3 工艺流程图的绘制	246	10.3.4 编制设备及装配图 一览表	288
9.3.1 生产工艺流程草图	246		
9.3.2 物料流程图	246		
9.3.3 管道仪表流程图	246		
9.4 典型设备的控制方案	268	第 11 章 车间布置设计	290
9.4.1 泵的流量控制方案	268	11.1 车间平面布置	290
9.4.2 换热器的温度控制方案	268	11.1.1 车间平面布置的内容与 原则	290
9.4.3 精馏塔的控制方案	269	11.1.2 车间平面布置的方法	290
9.4.4 反应器的控制方案	270	11.2 车间设备布置	292
9.4.5 蒸发器的控制方案	272	11.2.1 设备布置的内容与原则	292
9.4.6 干燥器的控制方案	274	11.2.2 车间设备布置的方法及 步骤	294
		11.2.3 典型设备的布置	295
第 10 章 工艺计算	276	11.3 设备布置图	303
10.1 物料衡算	276	11.3.1 设备布置图的内容	303
10.1.1 物料衡算的方法和步骤	276	11.3.2 绘制设备布置图应遵循的 规定	303
10.1.2 连续过程的物料衡算	278	11.3.3 设备布置图的视图	305
10.1.3 间歇过程的物料衡算	279	11.3.4 设备布置图的尺寸及必要 标注	308
10.1.4 循环过程的物料衡算	279	11.3.5 典型设备的画法及标注	309
10.2 热量衡算	281	11.3.6 其他	309
10.2.1 热量衡算的目的和任务	281		
10.2.2 单元设备的热量衡算	281		
10.2.3 系统热量平衡计算	284		
附录	311		
参考文献	315		

贵金属深加工生产工艺

第1章

银深加工生产工艺

银的传统用途是作为货币材料和饰品材料，现代用途主要是作为工业原料。银的精细化工产品，如硝酸银、氧化银、超细银粉和片状银粉、氰化银钾、各类银浆和各种银盐感光材料等，是实现其工业用途的主要载体。它们在电子、感光、电镀和化工等行业中有着广泛用途。本章主要论述以电解银粉或银板作为原料，生产各类在工业上获得广泛应用的含银精细化工产品的工艺，以及深加工过程中应该注意的事项。

1.1 硝酸银

1.1.1 概述

1.1.1.1 主要性质

硝酸银 (silver nitrate)，分子式 AgNO_3 ，分子量 169.87。

硝酸银是无色透明斜方片状晶体，味苦，有毒。易溶于水和氨，微溶于乙醇，难溶于丙酮与苯，几乎不溶于浓硝酸中。硝酸银水溶液呈弱酸性， $\text{pH}=5\sim 6$ 。

纯硝酸银晶体对光稳定，在有机物存在下，易被还原为黑色金属银。潮湿硝酸银及硝酸银溶液见光较易分解。硝酸银于 $207\sim 209^\circ\text{C}$ 熔化，变为明亮的淡黄色液体；在 440°C 分解，产生氮氧化物棕色气体。

硝酸银为氧化剂，可使蛋白质凝固，对人体有腐蚀作用，成人致死量在 10g 左右。

1.1.1.2 主要用途

硝酸银是白银深加工的第一个产品，是许多其他含银深加工产品的原料，也是最早形成国家标准的含银产品之一，其主要用途如下。

(1) 制作照相底片 全世界 50% 以上的白银用于制造照相底片等感光材料，其基础原料为硝酸银，通过沉淀法制成卤化银后用于各类银盐感光材料。

(2) 制镜 白银涂布在玻璃上有极好的反光性，因此目前高质量的反光镜仍然用白银作为反光层。硝酸银通过还原反应将银沉积到玻璃表面，得到反光层。

(3) 电镀 镀银制品（包括民用物品和工业用品）具有许多优异的性能，因此每年用于电镀上的白银约为白银消耗总量的 20%。其基本原料为硝酸银，通过硝酸银直接配制电镀液或加工成氰化银钾后用于镀银工艺。

(4) 印刷 将硝酸银制成各类银浆料后用于需要银色表面的物品印刷，包括电子元器件表面的印刷（经烧结后还原为白银，用于导电）。

(5) 医药 作为消炎、腐蚀药品，如烫伤药膏、医用消毒纱布等。其中硝酸银是直接配成溶液加入到这些药品或浸渍到有关材料上。

(6) 电子工业 用于微电子工业的各种元器件（包括滤波片、蜂鸣片、热敏电阻、光敏电阻等）和电接触材料（如各类纯银或银合金触头和触点）。

(7) 常用分析试剂和制备其他含银物质的基础原料 用于制造氧化银、氰化银钾、硫酸银、碳酸银、氯化银、超细银粉、片状银粉、各种银浆等。

1.1.1.3 质量标准

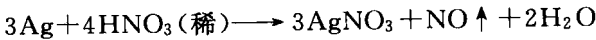
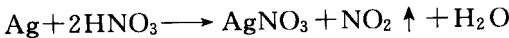
硝酸银产品是最早形成国家标准的含银产品，标准号为 GB 670—1977，标准要求见表 1-1。

表 1-1 硝酸银产品质量标准 (GB 670—1977)

指 标 名 称		优级纯	分析纯	化学纯
硝酸银(AgNO ₃)/%	≥	99.8	99.8	99.5
水溶性反应		合格	合格	合格
外观		合格	合格	合格
澄清度试验		合格	合格	合格
水不溶物/%	≤	0.003	0.005	0.005
盐酸不沉淀物/%	≤	0.01	0.02	0.03
铅(Pb)/%	≤	0.0005	0.001	0.002
硫酸盐(SO ₄ ²⁻)/%	≤	0.002	0.004	0.006
铁(Fe)/%	≤	0.0002	0.0004	0.0007
铜(Cu)/%	≤	0.0005	0.001	0.002
铋(Bi)/%	≤	0.0005	0.001	0.002

1.1.2 生产工艺

硝酸银的生产主要采用酸解法，即由金属银与硝酸直接反应而得。其主要反应式如下：



根据所用银原料的纯度不同，酸解法生产硝酸银通常有纯银法和杂银法两种生产工艺。

1.1.2.1 纯银法生产工艺

(1) 工艺流程 纯银法硝酸银生产工艺流程如图 1-1 所示。

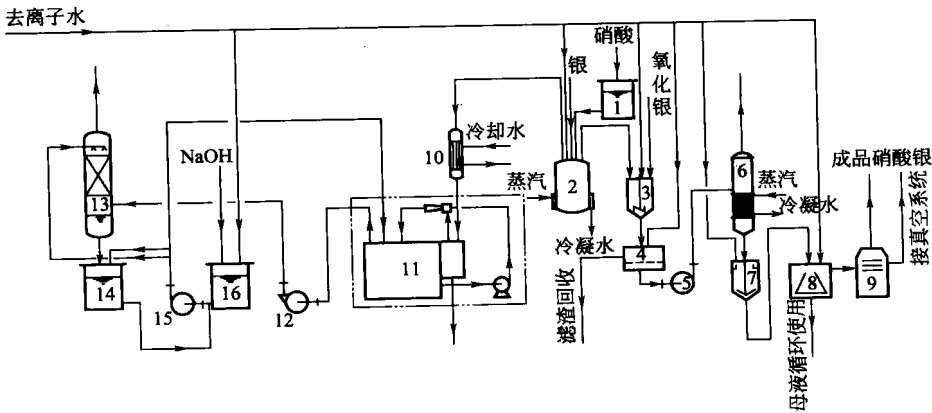


图 1-1 纯银法硝酸银生产工艺流程

- 1—硝酸高位槽；2—反应器；3—处理反应器；4—过滤器；5—硝酸银泵；6—蒸发器；
7—结晶器；8—离心机；9—真空干燥器；10—冷凝器；11—水喷射真空泵吸收机组；
12—风机；13—吸收塔；14—吸收液贮槽；15—碱液循环泵；16—碱液贮槽

将银块用去离子水冲洗,除去表面污物,置于反应器中。先加去离子水,再加浓硝酸,使硝酸浓度为60%~65%。此时要控制加酸速度,使反应不会过于剧烈。为了降低硝酸消耗,在反应过程中应保持金属银过量。当硝酸加完后,在夹套中通蒸汽加热以促使反应完全,同时促使氮的氧化物气体逸出。当反应液的pH值达到3~4时,将反应液抽入处理反应器,用去离子水稀释至密度为1.6~1.7g/cm³,搅拌加入氧化银至pH值在1~1.5之间,以除去Ca²⁺、Mg²⁺等碱金属杂质,冷却静止10~16h,过滤。

将过滤后的清液送入蒸发器,蒸发溶液至液面出现结晶膜后,放入结晶器,静置、冷却结晶16~20h。结晶析出的晶体经离心分离后,用少量冷水洗涤,然后在90℃干燥4~5h,即得硝酸银成品。

合成反应放出的氮氧化物气体经冷凝器冷却后,用稀碱液通过水喷射真空泵吸收机组和吸收塔二级吸收,达标尾气放空。碱液吸收后的中和液可通过蒸发结晶的方法生产NaNO₃和NaNO₂。

(2) 生产操作注意事项

① 一次投料白银的量。根据反应釜的容积而定。对100L的不锈钢反应釜而言,一次投料的白银量以100~120kg较为合适。

② 实际生产中,通常使最后反应体系中保留少量的未溶解白银,这样可使后续加工步骤更为简单一些(过滤后赶硝可以容易得多)。

③ 反应的温度。一般控制在溶液保持微沸状态为宜。通过控制夹套反应釜的加热蒸汽压力或通过调压器控制加热炉的电压较为精确地控制反应体系的温度。

④ 过滤是得到合格硝酸银的必要步骤。白银造液后,所得溶液必须过滤一次,以使白银中的不溶性杂质以及硫酸银、硝酸铋等得以从溶液中分离。这些不溶性杂质一般含有含量较高的贵金属(如Au、Pt、Pd等),因此这些杂质以及过滤所用的滤纸、滤布等不应作为无用之物随手弃去,应该集中起来统一回收这些比白银更贵重的金属。滤液在蒸发之前应该用氧化银调节溶液pH值至1.0~1.5,否则,如果酸度过低,会造成结晶发暗、发黏,出现水不溶物等现象。

⑤ 洗涤晶体。用去离子水洗涤晶体数次,使洗涤后的水pH值保持在5~6。分离后的母液与洗涤水送回蒸发器,循环使用。母液中含有金属杂质(铁、铋、铜、铅等),当循环使用数次后,母液会变浑浊,颜色呈墨绿色,此时表示母液中杂质过多,可用熔融法处理。即将母液蒸干后,在300~400℃下加热熔融,以除去全部游离的HNO₃并使其他杂质的硝酸盐分解为氧化物以便除去。冷却后加去离子水溶解熔体,调节溶液pH值至4~5,使上述金属杂质以碱式盐形式沉淀,经澄清、过滤,得硝酸银溶液,倒入反应液中一起蒸发。含银废液也可用工业盐酸处理,沉淀出氯化银,再用铁粉还原,然后熔炼成银块,作原料使用。

⑥ 硝酸银与乙炔反应生成乙炔银,在干燥条件下,受轻微摩擦就发生爆炸,故设备维修时严禁电石糊或乙炔气带入车间。此外硝酸银有氧化作用,用过的滤纸,遇火极易燃烧,需妥善保管。皮肤接触硝酸银见光后变黑,故操作时要戴好防护用具。

(3) 原料规格及消耗 纯银法生产硝酸银的原料规格及消耗见表1-2。

表 1-2 纯银法生产硝酸银的原料规格及消耗

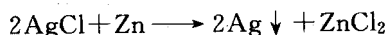
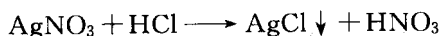
单位: t/t 产品

原料名称	规格	消耗(酸解法)
银	折算成100%	0.636
硝酸	98%	0.66

1.1.2.2 杂银法生产工艺

杂银法生产硝酸银的核心是生产过程兼有提纯原料银的作用,常用的方法是使杂银中的银

通过氯化银中间状态而与其他杂质分离,再将氯化银还原成纯银后生产硝酸银。有关反应式为:



(1) 工艺流程 杂银法提纯原料银生产工艺流程如图 1-2 所示。

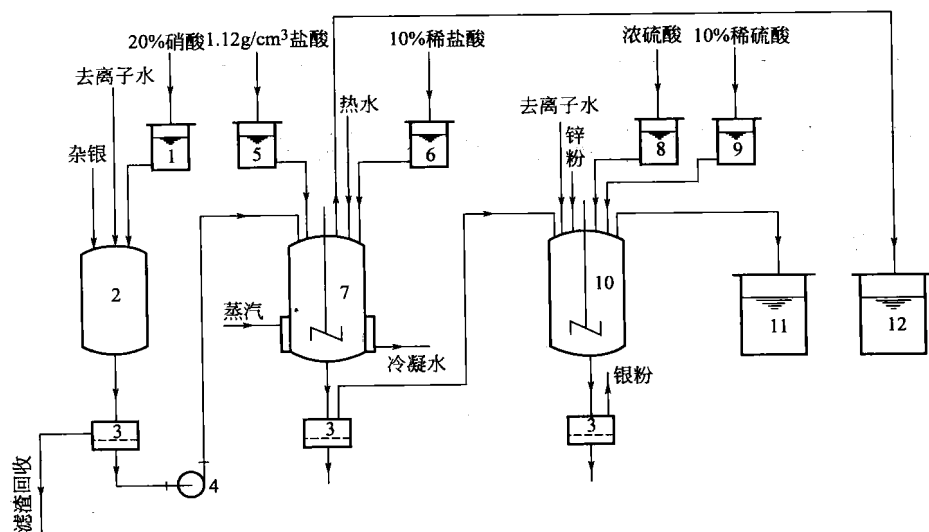


图 1-2 杂银法提纯原料银生产工艺流程

1—稀硝酸高位槽; 2—溶银反应器; 3—过滤器; 4—氯化银溶液泵; 5—浓盐酸高位槽; 6—稀盐酸高位槽; 7—反应器; 8—浓硫酸高位槽; 9—稀硫酸高位槽; 10—还原器; 11, 12—回收液贮槽

将杂银置于溶银反应器中,用浓度约为 20% 的稀硝酸使其溶解,加去离子水稀释至密度为 $1.6 \sim 1.7 \text{ g/cm}^3$ 后,静置沉降。过滤硝酸银生成液至反应器中,在不断搅拌下加入密度约为 1.12 g/cm^3 的盐酸并稍微过量,使氯化银沉淀完全。抽出母液,在氯化银沉淀中加入浓度约为 10% 的稀盐酸共沸,最后用热水以倾析法洗涤沉淀至接近中性,并用亚铁氰化钾检验至无 Cu^{2+} 为止。将洗涤好的氯化银过滤备用。

在还原器中,氯化银用去离子水搅拌浆化,并用硫酸酸化混合物,按 $\text{AgCl} : \text{锌粉} = 1000 : 235$ 的比例加入锌粉,搅拌反应混合物,此时,氯化银被置换成银粉析出,大部分锌粉则溶解为氯化锌进入溶液。取少量固体粉末作为试样,用水洗涤后用硝酸检验还原反应是否完全。如试样能够完全溶解于硝酸中,表明还原反应已经完全,否则应补加锌粉并加热继续反应至还原过程彻底。反应结束后,用倾析法洗涤沉淀,最后用 10% 的稀硫酸处理沉淀以溶解未反应的锌粉。静置沉降后,倾析法倒掉上层清液,加水充分洗涤沉淀至洗液中不含硫酸根为止(用 BaCl_2 溶液检验)。过滤,所得固体粉末即为纯度较高的银粉。

将所得银粉按纯银法制备硝酸银,其生产过程见纯银法生产工艺。

(2) 生产操作注意事项

① 杂银以硝酸溶解,过滤后的滤渣中含有比纯银中更多的不溶于硝酸的其他贵金属,有关滤纸和滤渣应集中放置,以后统一处理。

② 得到氯化银沉淀后,也可以如下方式将氯化银分解为纯度较高的银:在坩埚中预先放置一层 K_2CO_3 固体,将烘干的氯化银固体置于坩埚中,再在上面覆盖一层固体 K_2CO_3 。将坩埚置于中频炉或地炉中,加热至坩埚内的固体混合物全部熔融后保温 10min。将坩埚内的熔融液体趁热倒入钢模中,制得银板。冷却后敲掉银板表面的熔渣,用自来水刷洗银板表面,再用

去离子水洗涤银板。所得银板的银含量可达 99.9% 左右，可以用于纯银法生产硝酸银。

(3) 原料规格及消耗 杂银法生产硝酸银的原料规格及消耗见表 1-3。

表 1-3 杂银法生产硝酸银的原料规格及消耗

单位：t/t 产品

原料名称	规格	消耗(酸解法)
银	折算成 100%	0.641
硝酸	98%	0.87

1.2 氧化银、超细氧化银和纳米氧化银

1.2.1 概述

1.2.1.1 主要性质

氧化银 (silver oxide)、超细氧化银 (superfine silver oxide)、纳米氧化银 (nano-scale silver oxide)，分子式 Ag_2O ，分子量 231.74。

氧化银是棕褐色立方结晶或棕黑色重质粉末。密度为 $7.143\text{g}/\text{cm}^3$ 。在空气中能吸收二氧化碳，潮湿状态时更严重。氧化银在干燥或潮湿状态保存在暗处均稳定，但见光则逐渐分解为银和氧。易溶于稀酸、氨水和氰化钾（或钠）溶液，难溶于水和乙醇。在空气中加热到 200°C 开始分解，加热到 300°C 全部分解为银和氧气。碱性条件下甲醛水溶液能使其直接还原为金属银。与可燃性有机物或易氧化物摩擦能引起燃烧。熔点为 300°C （分解）。属于危险品。

1.2.1.2 主要用途

(1) 电子元器件中的表面银涂层的主要原料 将氧化银与有机成膜物质（如聚乙烯醇等）和适当的添加剂（如玻璃料等）混合，置于球磨机中球磨，得到具有特定涂布性能和电性能的浆料（氧化银浆）。将氧化银浆料通过丝网印刷或手工刷涂的方法涂布于蜂鸣器、滤波器等器件的陶瓷基底材料表面，再通过烧结的方法使氧化银还原成金属银而均匀分布于陶瓷基底材料表面。

(2) 扣式氧化银电池的主要原料 将氧化银粉末与锌或锰等金属的化合物混合均匀，置于电池外壳内，通过有关工艺而得到符合要求的扣式氧化银电池。该种电池体积小、容量大、放电时间长，广泛应用于手表、笔记本电脑和其他需要小体积电池的场所。因此，工业用银中用于氧化银电池生产的白银用量逐年上升。

(3) 有机合成中的常用氧化剂和催化剂 在许多有机合成反应中，常用氧化银作为氧化剂或催化剂。

除此之外，氧化银还经常作为其他含银化合物的原料、分析试剂、防腐剂、玻璃着色剂、玻璃研磨剂和饮用水净化剂等。

1.2.1.3 质量标准

普通氧化银产品质量执行国家标准 HG 3-943—1976，标准要求见表 1-4。

表 1-4 氧化银产品质量标准（HG 3-943—1976）

指标名称	分析纯	化学纯	指标名称	分析纯	化学纯
氧化银(Ag_2O)/%	≥ 99.7	99.0	硝酸盐(NO_3^-)/%	≤ 0.005	0.01
澄清度试验	合格	合格	盐酸不沉淀物/%	≤ 0.05	0.10
硝酸不溶物/%	≤ 0.02	0.03	干燥失重/%	≤ 0.25	0.25
游离碱(以 NaOH 计)/%	≤ 0.012	0.02			

国家质量标准中对氧化银的颗粒度未作具体规定，但在实际工业应用中，不同行业对氧化银产品的颗粒度都有明确的要求。普通氧化银的颗粒度一般在 300 目左右，超细氧化银的颗粒度一般在几微米左右，纳米级氧化银的颗粒度要求在几十纳米左右。

1.2.2 生产工艺

氧化银的生产是由硝酸银溶液与氢氧化钠溶液反应而得的。其主要反应式如下：



普通氧化银的生产与超细氧化银及纳米级氧化银的生产工艺过程基本相同，区别在颗粒度的控制方法上，下面分别介绍普通氧化银与超细氧化银及纳米级氧化银的生产工艺。

1.2.2.1 普通氧化银生产工艺

(1) 工艺流程 普通氧化银生产工艺流程如图 1-3 所示。

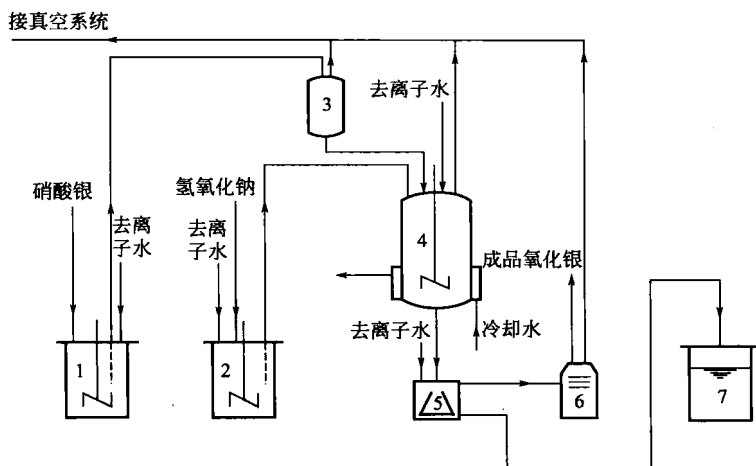


图 1-3 普通氧化银生产工艺流程

1—硝酸银溶液贮槽；2—氢氧化钠溶液贮槽；3—硝酸银高位槽；4—反应器；
5—离心机；6—真空干燥箱；7—回收液贮槽

将硝酸银用去离子水配成约为 1.0mol/L 的溶液，用真空吸入的方法将溶液抽入高位槽（真空吸入管口用 500 目滤布覆盖住，兼有过滤作用，下同）。按硝酸银：氢氧化钠=3：1 的比例称取氢氧化钠，溶于去离子水中，配成饱和溶液。冷却后用真空吸入（兼过滤）的方法抽入不锈钢反应器中。在搅拌、冷却的条件下，将硝酸银溶液按 1L/min 的速度滴加到氢氧化钠溶液中。滴加完毕后，继续搅拌 4h 以使反应完全。

将反应混合物在搅拌下通过放料阀放入不锈钢离心机中，用去离子水冲洗反应釜，洗液也放入离心机。离心分离，并用去离子水淋洗晶体表面，直至淋洗液的 pH 值接近中性。离心所得母液通过蒸发结晶的方法可回收硝酸钠。

所得氧化银棕黑色固体置于真空干燥箱中于 80℃干燥 6h。产品氧化银经化验合格后包装入库。

(2) 生产操作注意事项

① 滴定的顺序。由于氧化银产品的颗粒度一般为越小越好（电子元器件），因此在反应釜中预先加入 AgNO_3 ，用 NaOH 溶液滴加到 AgNO_3 溶液中去，可以得到较细的氧化银颗粒；如果要求得到颗粒度较大的氧化银，可以反过来滴定，并且降低反应物的浓度、延长反应时间使之达到要求。

② 是否加热。 AgNO_3 与 NaOH 的反应过程中会放出热量，在生产试剂级氧化银（普通

氧化银，化学纯、分析纯等）时一般不需要加热，而且为了保证反应过程中反应条件的均一性，必须在夹套中通入室温下的自来水带走反应放出的热量；在生产电池专用级氧化银时，必须加热，通过在夹套中通入加热蒸汽的方法加以解决，以生产出符合电池专用的特种氧化银。

③ 整个过程所用的水及溶液应除去二氧化碳。

④ 反应结束后应及时将料液从反应釜中放出，因为氧化银为沉淀，时间过长，容易使放料阀堵塞，同时容易使氧化银颗粒过大（团聚现象）。

⑤ 干燥过程。注意温度不要超过 80℃，用真空干燥较为合适。

（3）原料规格及消耗 氧化银生产原料规格及消耗见表 1-5。

表 1-5 氧化银生产原料规格及消耗

单位：t/t 产品

原料名称	规格	消耗(酸解法)
银	折算成 100%	0.95
硝酸银	99.8%	1.55
氢氧化钠	96%	0.50

1.2.2.2 超细和纳米级氧化银生产工艺

由于氧化银的颗粒很硬，一旦颗粒形成后，很难再将其细碎。若要得到颗粒度更小的氧化银产品，如超细氧化银（颗粒度在几微米）或纳米级氧化银（颗粒度在几十纳米），则必须采用新的生产方法。

作者提出的超细和纳米级氧化银生产方案和工艺如下。

（1）原理 普通氧化银生产中，硝酸银溶液直接与氢氧化钠溶液反应时，溶液中的 Ag^+ 浓度过大，生成的氧化银微粒在反应体系中的生长速度过快，同时颗粒之间很容易团聚，导致得到的氧化银产品颗粒过大。若能降低反应时 Ag^+ 的浓度，使氧化银的生成速度加快而生长速度减慢，同时在氧化银颗粒生成后即被立即保护起来，阻止团聚现象的发生，则可得到颗粒度极小的氧化银颗粒产品。

（2）生产方法 将硝酸银配成溶液，加入浓氨水得到银氨溶液，逐渐加入到预先加有保护剂（如 PVP 等）的氢氧化钠溶液中，超细氧化银沉淀即生成。经过洗涤、分离和干燥得到超细氧化银成品。

① 将硝酸银 50kg 溶于 300L 水中，在搅拌下逐渐加入浓氨水 100L，配成银氨溶液。另将固体氢氧化钠 40kg 和 0.2kg 保护剂（聚乙烯吡咯烷酮，简称 PVP，分子量为 30000）加水 500L，搅拌溶解，配成碱溶液。

② 将银氨溶液在搅拌下滴加到碱溶液中，同时在反应釜夹套中通入自来水循环。银氨溶液滴加完毕后，再充分搅拌 4h，离心过滤出氧化银，用水洗涤 3 次，再用乙醇洗涤 3 次，在温度为 80℃ 时真空干燥，即得纳米级氧化银。

③ 按该方法所生产的纳米级氧化银平均粒径约为 88nm，最大粒径与最小粒径之差 $\leq 5\text{nm}$ 。改变反应物的浓度和反应条件，可以得到指定粒径的微米级或纳米级氧化银。

1.3 硫酸银

1.3.1 概述

1.3.1.1 主要性质

硫酸银（silver sulfate），分子式 Ag_2SO_4 ，分子量 311.79。

硫酸银是斜方晶系白色晶体或结晶性粉末，熔点为 660℃，分解温度为 1085℃。微溶于

水，在硝酸或热硫酸中的溶解度比在水中大。

1.3.1.2 主要用途

硫酸银主要用于压电陶瓷浆料、部分电镀产品和热敏电阻等产品的生产。

1.3.1.3 质量标准

硫酸银产品质量执行国家标准 HG 3-945—1976，标准要求见表 1-6。

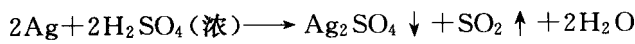
表 1-6 硫酸银产品质量标准 (HG 3-945—1976)

指标名称		分析纯	化学纯	指标名称		分析纯	化学纯
硫酸银(Ag ₂ SO ₄)/%	≥	99.7	99.0	硝酸盐(NO ₃ ⁻)/%	≤	0.001	0.002
澄清度试验		合格	合格	盐酸不沉淀物/%	≤	0.03	0.06
硝酸不溶物/%	≤	0.02	0.04	铜、铋、铅		合格	合格
铁(Fe)/%	≤	0.001	0.002				

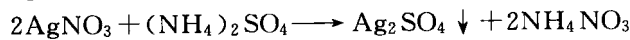
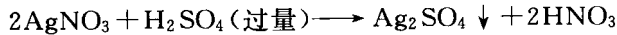
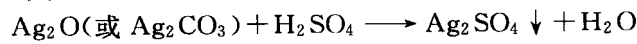
1.3.2 生产工艺

硫酸银的生产可分为直接法和间接法两种。

直接法是将电解银粉或银板与浓硫酸直接在加热条件下反应而得到硫酸银，其主要反应式为：



间接法指将银先制成适当的中间产物，如硝酸银、氧化银或碳酸银，使之再与硫酸或硫酸盐作用而得到硫酸银。其主要反应式为：



1.3.2.1 直接法硫酸银生产工艺

直接法硫酸银的生产工艺流程如图 1-4 所示。

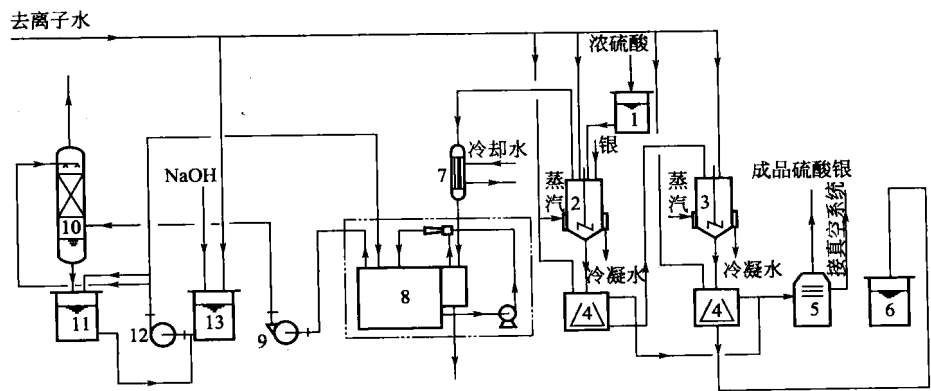


图 1-4 直接法硫酸银生产工艺流程

- 1—浓硫酸高位槽；2—反应器；3—浓缩釜；4—离心机；5—真空干燥器；6—回收液贮槽；
7—冷凝器；8—水喷射真空泵吸收机组；9—风机；10—吸收塔；11—吸收液贮槽；
12—碱液循环泵；13—碱液贮槽

将比理论量过量约 10% 的电解银板用去离子水冲洗干净，除去表面污物，置于反应器中。先加少量去离子水润湿，再逐渐加入浓硫酸。加热，使溶液保持微沸状态。停止加酸后，继续反应 2h，冷却至室温，静置沉降过夜。将未反应的银板取出，用去离子水清洗干净，洗液并