

贵重废金属简易回收法

赵家栋 编著

江西人民出版社

贵重废金属简易回收法

赵家栋 编著

江西人民出版社

一九八五年·南昌

贵重金属简易回收法

赵家栋 编著

江西人民出版社出版

(南昌市四交通路铁道东路)

江西省新华书店发行 江西新华印刷厂印刷

开本 787×1092 1/32 印张 1.875 插页 2 字数 3.5万

1985年1月第1版 1985年1月第1次印刷

印数 1—1,500

统一书号: 15110·64

定价: 0.30 元

内 容 提 要

书中主要介绍从金属废品中提炼银、钴、铜、铬、铅等有色金属的工艺流程和方法。这些方法不仅简便易行，回收率高，回收产品品种多、质量好，而且所使用的设备简单，药品也普通、易得，耗资很少。

读者对象：具有高中文化水平的工人、技术员和知识青年。

前 言

在工业生产、科学研究、医药卫生、照相服务等部门，每天都会产生大量含有银、钴、铜、铬、铅等的废液和废渣。这些废品是有毒物质，任意排放，会严重污染环境和水源，给人类和生物造成危害。同时，这些废品中所含的贵重有色金属及其化合物，在国家经济建设中有广泛的用途，如果随便废弃，也是个大损失。因此，从这些废品中回收银、钴、铜、铬、铅等有色金属及其化合物，不仅可以消除公害，保护环境，而且可以使资源再生，支援国家建设。

过去，本人曾结合工作在这方面做过一些试验，取得了点滴成绩。几年来，不少同志来信、来访问有关工艺方法。为了使这一化害为利、变废为宝的工作能够得到广泛的开展，根据自己的实践经验，写了这本小册子。

书中所提供的工艺方法，不仅简便易行，回收率高，回收产品品种多、质量好，而且使用的设备简单，药品普遍、易得，耗资很少。更重要的一点是，在回收过程中对环境无污染或污染极小。

本书在文字叙述方面，力求通俗易懂。书中所涉及到的化学原理和操作技能，以具有高中文化水平者能懂会用为准。

在进行有关实验和编写本书过程中，曾得到江西宜春师专有关领导及同志们的支持与帮助，谨在此表示感谢。

由于水平所限，书中缺点错误在所难免，恳请读者批评指正。

编著者

一九八三年十二月

目 录

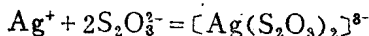
一、从含银废料中回收银.....	(1)
(一)含银废料及其成分.....	(1)
(二)需用的设备和药品.....	(2)
(三)工艺流程.....	(3)
(四)提取方法.....	(3)
二、从含钴、铜、锌、铅、锰、铁混合废液中回收钴、 铜、锌、铅、锰.....	(15)
(一)含钴、铜、锌、铅、锰、铁废液及其成分.....	(15)
(二)需用的设备和药品.....	(16)
(三)工艺流程.....	(17)
(四)提取方法.....	(17)
三、从含铜废料中回收铜.....	(28)
(一)含铜废料及其成分.....	(28)
(二)需用的设备和药品.....	(29)
(三)工艺流程.....	(29)
(四)提取方法.....	(29)
四、从含铬废液中回收铬酐.....	(40)
(一)含铬废液及其成分.....	(40)
(二)需用的设备和药品.....	(41)
(三)工艺流程.....	(41)
(四)提取方法.....	(41)
五、从含铅废料中回收铅.....	(47)
(一)含铅废料及其成分.....	(47)
(二)需用的设备和药品.....	(47)
(三)工艺流程.....	(47)
(四)提取方法.....	(48)
附录一 酸碱溶液的配制方法.....	(52)
附录二 定性分析试剂的配制方法.....	(53)

一、从含银废料中回收银

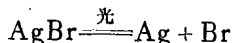
含有银的废液、废渣、废品，经过预处理、分离、净化、熔炼、结晶等工序，均可以从中提取白银和制取硝酸银产品。

(一) 含银废料及其成分

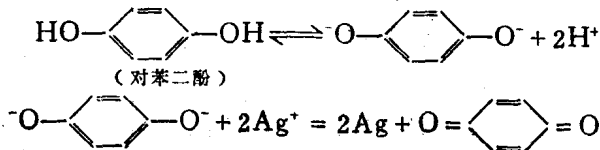
1. 废定影液：医院、照相馆、电影制片厂、影片洗印厂、印刷制版厂、军工厂、科研所、高等院校等单位使用过的定影液中都含有银。这种废液中的银是以 $[Ag(S_2O_3)_2]^{2-}$ 络离子的形式而存在的。这是底片上未感光的溴化银 ($AgBr$) 与定影液 ($Na_2S_2O_3$ 溶液) 作用的结果，即



2. 废胶片：传真底片、透视底片、电影胶卷、照相底片等的废胶片上的银，是基于底片上的溴化银受感光作用而分解

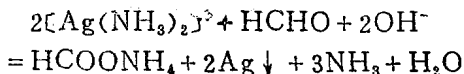


生成含有极小颗粒“银核”（银原子）的溴化银粒子。后经显影作用，也就是将感光后的底片置于暗室中，用氢醌之类的有机还原剂如对苯二酚、米吐尔（硫酸对甲胺基苯酚）等处理，将含有银核的 $AgBr$ 粒子进一步还原为银，并变成黑色，如：



废胶片上的银为金属银，它由于明胶的作用而附着在底片上。

3. 废玻璃镜、废热水瓶胆：玻璃镜和热水瓶胆上的银呈金属态。它是利用银氨络离子与甲醛或葡萄糖的反应（银镜反应），即



将银镀在玻璃上的。

4. 制镜厂垫玻璃用的棉毡：它所含银的成分主要是金属银，湿的棉毡也有 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 。

5. 制镜厂和制热水瓶胆厂的废液：其中所含银的成分一般为 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 。

6. 含氰镀银废液：其主要成分为 $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ 。

7. 无氰镀银废液：如硫代硫酸盐镀银废液、碘基水杨酸盐镀银废液、亚硫酸盐镀银废液、亚铁氰化物—硫氰酸盐镀银废液等。

8. 镀银件出光液（ $\text{CrO}_3 + \text{NaCl}$ ）：其中有氯化银沉淀生成。因它含有铬酸根离子，而使沉淀略显淡黄色。

9. 电子仪器的点焊废渣：其含银成分主要是 Ag_2O 。

10. 大中学校化学实验室中的硝酸银废液、氯化银废渣等。

（二）需用的设备和药品

1. 主要设备：有硬塑料盆，硬塑料桶，耐酸陶瓷缸，涤纶布袋，5升抽滤瓶和电动抽气机，土制焙烧炉，石墨坩埚，300瓦鼓风机或手拉风箱，铁模，砂浴锅，大烧杯，电烘干烤箱，永久磁铁，橡皮管等。

2. 主要药品：有硫化钠（工业纯），硝酸（工业纯、化

学纯)，盐酸（工业纯、化学纯），食盐，氢氧化钠（工业纯），硼砂（工业纯），蒸馏水，pH 试纸，滤纸，铸铁刨花丝及 $K_3[Fe(CN)_6]$ 、 $AgNO_3$ 试剂等定性检验药品。

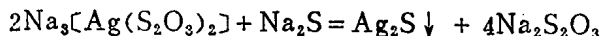
（三）工艺流程

从含银废料中提取白银和制取硝酸银的工艺流程是：含银废液—硫化银沉淀—氯化银沉淀—银粉—制取白银和硝酸银产品（见图 1）。这样做的优点是，流程短，回收率高。

（四）提取方法

1. 预处理：

（1）废定影液：废定影液中的银是以 $[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$ 络离子的形式存在于溶液中的，故需用硫化钠予以沉淀，使它生成在所有银盐中溶度积最小的黑色的硫化银 Ag_2S ，即



操作时，先将废定影液倒入陶瓷缸内，至占缸的容积三分之二为止。再将工业硫化钠（俗称“臭碱”）用 $60^\circ C$ 左右的热 水溶解，并制成饱和溶液（实践表明，每升废定影液，以加入固体硫化钠 3 ~ 4 克为宜），慢慢加入缸内废液中。同时用棍棒不断搅动，直至沉淀完全。沉淀完全的标志是：①用 pH 试纸检验至 $pH = 9.5 \sim 10.0$ ；②取上层清液少许，加入硫化钠溶液，不再产生黑色沉淀。然后令其自行沉降 24 小时，待黑色沉淀物沉于缸底，上层呈现清液时，用软管将上层清液轻轻吸出，至不使黑色沉淀物吸出为止。再向缸中加满自来水，并搅拌五分钟，进行洗涤，使反应生成的 $Na_2S_2O_3$ 及过量的 Na_2S 溶于水中，静置 24 小时后用软管吸出清液。最后用滤纸或涤纶布袋将沉淀物滤出，晒干，即得黑色硫化银淤泥。

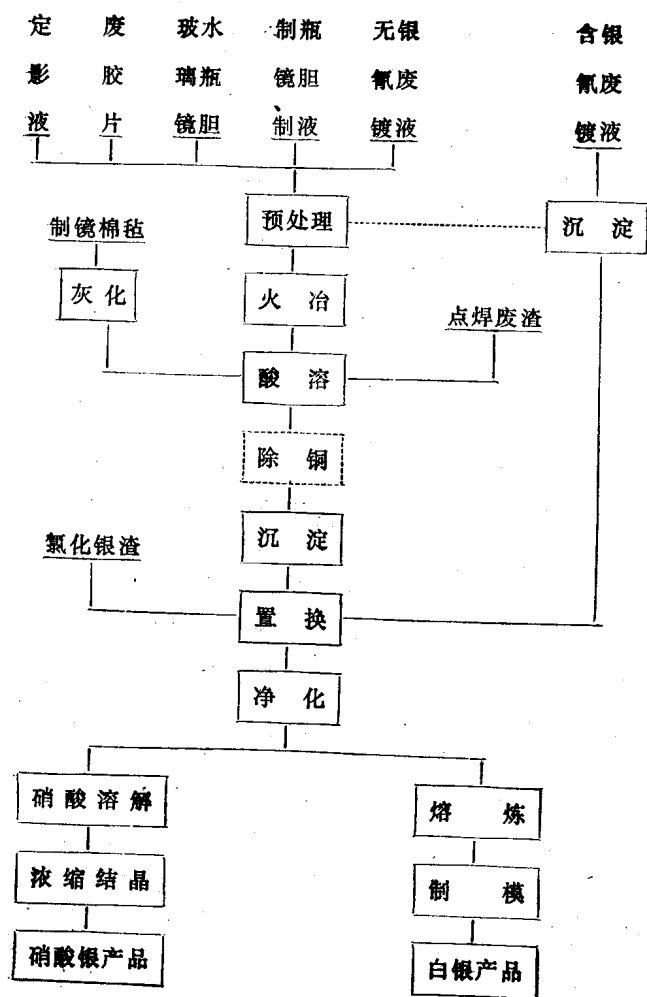


图 1

(2) 废胶片:金属银是借明胶的作用附着在胶片上的。如不需要保存软胶片,可用火将胶片点燃,再用 $6N$ 工业硝酸将灰烬溶解,过滤,即得硝酸银溶液。如果需要保存软胶片,则可采用碱液浸脱法。也就是用工业烧碱配成 $2N$ $NaOH$ 溶液,置于陶瓷缸或塑料盆中,再将清洁的废胶片一张一张地浸没于碱液中。这样溶浸 8 小时,待其表面黑色物脱落后,再将胶片取出并投入 $40^{\circ}C$ 左右的热水缸中洗涤。洗涤时可用软刷或抹布轻轻擦洗胶片表面,直至胶片上不再有明胶附着,而呈无色透明的软片时,再取出。最后用流水洗涤软片,至不显碱性为止,即可得无色透明的软片。溶浸过废胶片的碱液,让它自行沉降 24 小时,待全部黑色物沉于缸底,上层呈现清液时,即用软管将上层清液吸出,并留作下次溶浸废胶片时配制碱液再用。然后用呈弱碱性的热水溶液洗涤缸内的黑色沉淀物,同样经过静置、沉降、虹吸等步骤,最后用涤纶布袋或滤纸将黑色沉淀物滤出,晒干,即得含有金属银的胶泥。

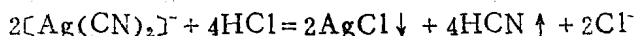
(3) 废玻璃镜和热水瓶胆:将废玻璃镜和热水瓶胆捣碎后,可以采用处理废胶片的方法,将玻璃上的含银物浸脱;也可以将它们置于铁锅内加热焙炒,使金属受热后自行从玻璃上脱落下来,掉于锅底,然后将碎玻璃清理出来,即得粗银渣。清理出来的碎玻璃,可再投入 $6N$ HNO_3 (工业纯) 溶液中,溶浸 8 小时后,经过滤,还可以得到一些硝酸银溶液。

(4) 制镜用的废棉毡:先将棉毡晒干,然后点火燃烧,待烧掉纤维素后,即得含灰分的银渣。

(5) 制玻璃镜和制热水瓶胆的废液:可用硫化钠 Na_2S 溶液予以沉淀,制取黑色的硫化银泥。方法同对废定影液的处理。

(6) 含氰镀银废液:可在抽风的条件下,往溶液中缓慢

加入过量的盐酸，使银氰络离子全部生成氯化银的固体而沉淀出来，即



然后经过静置、澄清，倾出液体，再用清水洗净氯化银固体，即可得到较纯净的氯化银固体。

此法的缺点是，会产生剧毒的氰化氢（HCN）气体，在没有通风橱的地方不能使用，即使具备抽风的条件，也会使大气污染。因此，对含氰镀银废液最好采用 Na_2S 沉淀法处理，使之生成黑色的 Ag_2S 沉淀。方法同对废定影液的处理。

（7）无氰镀银废液：用 20% NaOH 溶液调节废液的 $\text{pH} = 8 \sim 9$ 之后，加入 Na_2S 溶液，即生成固体的硫化银沉淀。然后反复用清水洗涤硫化银固体，充分洗掉可溶性钠盐，再经抽滤、晒干，即得黑色的硫化银淤泥。

（8）镀银件出光废液：在镀银件出光废液中，银已生成 AgCl 沉淀。由于内含铬酸根，而使沉淀略带黄色。可用自来水将 AgCl 沉淀反复进行清洗，直至成为白色的氯化银沉淀为止。

（9）电子仪器的点焊废渣：由于其主要成分为氧化银，可直接用 6N HNO_3 （工业纯）溶解，制取硝酸银溶液。若其中含杂质较多，也可先经火法冶炼，制取粗银粒。

（10）大中学校化学实验室的硝酸银废液：可加食盐溶液生成 AgCl 而沉淀，也可加 Na_2S 溶液，生成 Ag_2S 泥而沉淀。方法同对废定影液的处理。

2. 火法冶炼——制取粗银粒：对于硫化银淤泥、含银胶泥、粗银渣，若直接用硝酸溶解，例如



则不仅耗酸量较大，成本较高，很不经济，而且需用浓硝酸，产生大量有毒的 NO_2 气体，不便操作，再者由于过程中

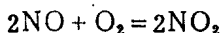
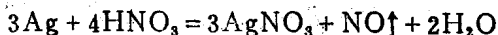
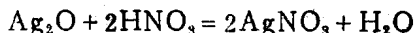
产生的硫磺和明胶溶于酸后所产生的胶体,会带走 Ag^+ 离子,降低回收率。

由金属硫化物提取金属,在有色冶金中常用的方法,是氧化焙烧脱硫。也就是使金属硫化物中的硫氧化成二氧化硫气体而除去,再加热到该金属的熔点,使它变成液态,而得到粗金属。银的熔点为 960.8°C , 温度不算很高。鉴于银不溶于水,液态银遇冷水可成银粒。

简单的办法是,将含银废料经过预处理而得到的黑色硫化银淤泥、含银胶泥、粗银渣等,置于石墨坩埚内。将坩埚放在土制焙烧炉内,用无烟块煤、鼓风加热到 $961\sim 1000^\circ\text{C}$, 约一小时,待坩埚内的含银物熔化成液体后,趁热将它徐徐倒入冷水中,其中的银即形成粗银粒,杂质遇水则被炸裂,与银分离。

土制焙烧炉没有严格的要求,外用红砖砌成,内衬白泥即可。炉膛体积可根据放置的石墨坩埚数量和大小而定。炉膛顶部呈圆形并且应砌有较高的烟囱,以利 SO_2 排空。炉门敞开。炉栅间距以不掉下块煤为宜。炉栅以下空间体积的大小应根据所用鼓风设备而定,如果用的是电动鼓风设备,则空间宜稍大,如果用的是手拉风箱,则空间宜小。鼓风设备可用小功率的电动鼓风机,如300瓦的电动鼓风机,也可用农村打铁用的手拉风箱。

3. 酸溶——制取粗硝酸银溶液:用 $6N \text{HNO}_3$ (工业纯) 溶解点焊废渣 (Ag_2O)、含灰分的银渣(灰化制镜棉毡后而得)及粗银粒,即生成硝酸银溶液。其反应式分别为:



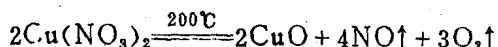
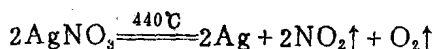
操作时,宜在通风橱或通风的地方进行,以免 NO_2 中毒。

容器中硝酸的体积应约占容器体积的 $1/3 \sim 1/2$ ，以免因产生 NO 气体，体积突然增大，溶液外逸，浪费 AgNO_3 溶液。应当将粗银粒逐渐加入硝酸溶液中，并在加入时不断搅动，而不要将硝酸溶液加入粗银粒中。硝酸的量不宜过多，待全部含银废料溶解后，以溶液的 $\text{pH} = 2.0 \sim 2.5$ 为宜。不要在强光照射下进行反应。

待全部含银废料溶解后，采用减压抽滤的方法，将硝酸银溶液予以过滤，除去不溶性杂质，并要水洗滤渣 $2 \sim 3$ 次，洗涤的滤液可并入硝酸银溶液中。

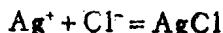
4. 除铜：若已知使用的废料中含有较多的铜（如银铜合金等），或者所制得的硝酸银溶液呈现浅蓝或深蓝的 Cu^{2+} 离子颜色时，则必须经过除铜工序，以除去其中所含的铜。若硝酸银溶液中只是含有微量或少量的铜时，则可省去除铜工序。

硝酸银与硝酸铜的热分解温度不同，而且相差较大，如：



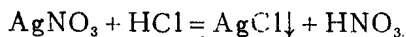
可以利用这一特点将硝酸银中所含的铜除去。方法是：将硝酸银溶液置于砂浴上，经加热蒸发、结晶、过滤之后，即得含 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 的硝酸银固体混合物。将此固体混合物置于蒸发皿内，加热到 $200 \sim 300^\circ\text{C}$ ， $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 即被分解为黑色的 CuO ，而 AgNO_3 尚未被分解。再将混合物中的 AgNO_3 加水溶解，由于黑色的 CuO 不溶于水，可经过滤将它除去，即得到不含铜的硝酸银溶液。此硝酸银溶液需用稀 HNO_3 将 pH 值调至 $2.0 \sim 2.5$ 。

5. 沉淀：在硝酸银溶液中，加入 Cl^- 离子，即可生成白色的 AgCl 沉淀：



由于 AgCl 的溶度积 $K_{sp} = 1.6 \times 10^{-10}$ ，所以沉淀较为完全。

所加入的 Cl^- 离子，既可以采用盐酸，也可以采用 NaCl 溶液，视所得 AgNO_3 溶液的成分而定。如果 AgNO_3 溶液中为多金属阳离子的混合溶液，例如氧化银渣中含有铜屑，电镀废液中由于使用铜件挂具等，那么虽经上述除铜步骤，溶液中也还会有少量的 Cu^{2+} 离子存在。再者，由于工业硫代硫酸钠、硫化钠、自来水等含杂质较多，会使 AgNO_3 溶液中带进 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Cu^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等离子，因而采用盐酸沉淀为宜。因为在生成氯化银的同时，还生成 HNO_3 ，即



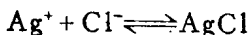
所以在 HNO_3 的酸性环境中，铜、铁、钙、镁的硝酸盐都是可溶性的。这样就可以在生成氯化银沉淀的同时，除去铜、铁、钙、镁等杂质。如果 AgNO_3 溶液中不含有其他金属阳离子，则可用 NaCl 溶液作为沉淀剂。

Ag^+ 离子的一个重要特征是容易形成络离子。这是因为 Ag^+ 离子具有 $5s$ 、 $5p$ 空轨道，能与有未共用电子对的配位体（如 NH_3 、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 、 CN^- ）形成较稳定的络离子。例如：



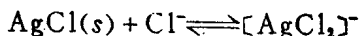
$$K_{\text{稳}} = 4.5 \times 10^5$$

而



$$K_{sp} = 1.56 \times 10^{-10}$$

故



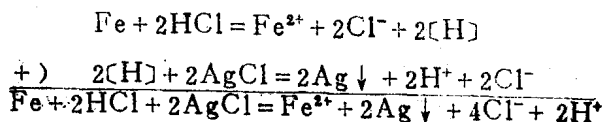
$$K = K_{sp} \times K_{\text{稳}} = 1.56 \times 10^{-10} \times 4.5 \times 10^5 = 7 \times 10^{-5}$$

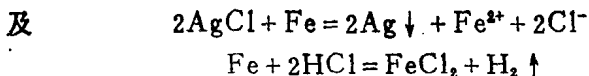
为避免上述反应的发生，在从 AgNO_3 沉淀成为 AgCl 的

操作中，应注意做到下列几点：（1）不能用浓盐酸，盐酸的浓度应以 $2N$ 为宜；（2）不要用 $HCl + NaCl$ 组成的溶液；（3）最好不用饱和食盐水溶液，以用每100克水溶解25~30克食盐的溶液为宜；（4）应将稀盐酸或 $NaCl$ 溶液缓慢加入硝酸银溶液中，并在加入时充分搅动，而不应将 $AgNO_3$ 溶液加入稀盐酸或 $NaCl$ 溶液中；（5）反应不要在强光照射下进行，因卤化银都有感光性，在光的照射下也会发生分解。

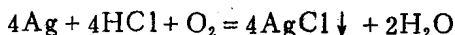
沉淀完全的标志是，取上层清液少许于试管中，加入 $2NHCl$ 溶液，不再产生白色的 $AgCl$ 沉淀。待沉淀完全后，加入原体积 $1/2$ 倍的水，搅拌5分钟，进行洗涤，让它自行沉降16小时以上，用软管吸去上层清液，再经减压抽滤，即得白色的氯化银固体。

6. 置换：从 $AgCl$ 中置换出 Ag 的方法是，将铸铁刨花丝先用热碱液洗涤除油，再用稀 HCl 洗涤除锈，最后用开水洗涤洁净。然后将它们先放入反应器（如陶瓷缸或硬塑料桶）底部，约3厘米厚，插入玻璃棒或小山竹数根，再在其上部覆盖一层固体的 $AgCl$ ，约2厘米厚。依此，一层铸铁刨花丝，一层固体 $AgCl$ 地放置，至占容器体积 $2/3$ 为止。放置完毕，取出玻璃棒或小山竹，加入 $2 \sim 3 NHCl$ （工业纯）溶液，至刚刚浸没最上层的 $AgCl$ 为止。此时，置换反应便剧烈地进行，不断有气泡产生，白色的氯化银逐渐变成灰色的银粉。令其自行反应24小时。反应中期还应补加盐酸，以保持溶液的 $pH = 2.0$ ，直至全部 $AgCl$ 变为灰色的银粉为止。其反应方程式如下：





7. 净化: 银粉中的杂质, 主要是未反应完的铁屑、 Fe^{2+} 、铸铁中某些可溶性元素的离子、 H^+ 、 Cl^- 离子等, 故净化比较简单。因为铁极易与稀盐酸作用, 而银不溶于稀盐酸。银必须在氧的参与下才与 HCl 作用, 即



故可用稀盐酸溶液漂洗银粉, 除去其中的铁杂质。

操作方法是, 待置换反应结束后, 即白色的氯化银全部变成灰色的银粉后, 先拣出大的铸铁刨花丝, 再用永久磁铁反复吸出细小的铁屑, 附着在铁屑上的银粉用水洗去。然后静置 8 小时, 待银粉全部沉于器底后, 用软管吸去上层氯化亚铁废液, 再加入 4NHCl (工业纯) 溶液, 至刚刚浸没银粉为止, 用玻璃棒充分搅拌 (切不可鼓入空气或加入任何氧化剂), 漂洗 4 小时, 抽滤至干。接着用 2NHCl (化学纯) 漂洗, 至滤液无 Fe^{2+} 离子反应 (即于滤液中加入铁氰化钾试剂, 若生成蓝色的“滕蓝”沉淀, 示有 Fe^{2+} , 即 $3\text{Fe}^{2+} + 2[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} = \text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \downarrow$; 否则示无 Fe^{2+})。一般这样漂洗二次也就可以了。漂洗后, 再用自来水洗涤二次。最后用蒸馏水洗涤, 直至无 Cl^- 离子反应 (即于滤液中加入硝酸银试剂, 若生成白色的氯化银沉淀, 示有 Cl^- 离子, 即 $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- = \text{AgCl} \downarrow$; 否则示无 Cl^- 离子) 及中性为止。经减压抽滤、烘干, 即得纯净的银灰色的银粉。银粉质量经取样化验证明达到含 $\text{Ag} 99\%$ 以上, 即为合格。否则, 须重复用 2NHCl (化学纯) 及蒸馏水进行洗涤, 直至达到要求的质量为止。

8. 制取硝酸银产品: 将净化后的银粉加入 6NHNO_3 (化学纯) 溶液中, 予以溶解, 制取硝酸银溶液: