

银电解废液旋流电积试验

章尚发, 王鹏程, 段建锋, 张继润

(云南铜业股份有限公司, 云南 昆明 650102)

[摘要] 本文采用旋流电积试验设备对银电解废液进行电积试验,研究了废液 A(银离子浓度为 15.42 g/L)和废液 B(银离子浓度为 47.42 g/L)2 种典型的银离子浓度废液的电积情况,结果表明:废液 A 以 500 A/m² 电积 40 min, 250 A/m² 电积 20 min, 可产出符合 IC-Ag99.99 标准化学品质的银粉,合格银粉的直收率达到 79.2%;废液 B 以 750 A/m² 电积 90 min, 500 A/m² 电积 40 min, 250 A/m² 电积 40 min, 可产出符合 IC-Ag99.99 标准化学品质的银粉,合格银粉的直收率达到 72.7%,银电解废液电积过程中杂质铜、钯主要随着银的逐渐贫化后开始大量析出;随着电积过程铜、钯等杂质不断析出,实现了电解液脱杂的目的,电积后液可返回银电解系统继续使用,同步实现了银电解过程的废水零外排,克服了在银电解废液中硝酸根处理难度大的问题。

[关键词] 旋流电积; 银粉; 铜; 钯; 废水零外排; 电解; 电解废液

[中图分类号] TF832 [文献标志码] A [文章编号] 1672-6103(2023)03-0015-05

DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2023.03.003

为保证银电解液中杂质保持在稳定浓度,产出符合国标 IC-Ag99.99 的银产品,电解过程中会产生 2 种银电解废液:①在银电解过程中需定期补充新电解液并置换并排出的部分银电解液;②冲洗阳极泥套袋时形成的冲洗废液和银粉洗涤废液。这 2 种废液的银离子含量不同。目前,处理银电解废液的主要工艺为铜置换产出银粉,置换银粉返分银炉熔炼、氧化,产出银阳极板,该工艺存在能耗高、流程占用的缺陷,同时置换后液需要进行废水处理或者浓缩结晶,硝酸根在废水处理过程中与还原性物质极易产生氮氧化物气体,存在着较大的环保风险,其他银电解净化工艺如氯化盐法、中和法等均存在相同的情况^[1-4]。

有学者曾试验银电解废液采用电积方式生产 IC-Ag99.99 银粉,主要工艺路线为除杂后进行低电流密度电积,由于引入了其他杂质离子,电积后

液往往无法返回使用,且工艺路线相对复杂,而目前旋流电积技术中的大循环量可有效降低溶液浓差极化,使银电解废液在杂质种类多、含量高情况下通过电积的方式产出国标 IC-Ag99.99 银粉^[5]。本文就银电解过程产出的 2 种典型废液进行旋流电积优化试验研究,探索产出合格银粉的试验条件并提升直收率,同时对电积后液成分进行分析,杂质离子在最终电积过程中形成电积产物从溶液中脱除,溶液可继续返银电解使用,形成闭路循环,克服了银电解废液中硝酸根难以处理的问题,大幅降低了环保风险。

1 试验设备、原料及方法

1.1 试验设备及参数

旋流电积设备采用高频整流器为输出电源,阳极采用钛涂层阳极,镀铱或铑,阴极为薄钛始极片,溶液进液方式为下进上出,液体在管道内的运动为切线运动,其主要目的为降低阴极表面因电积过程银离子浓度减小产生的浓差极化。设备示意如图 1 所示,设备参数见表 1。

1.2 试验原料

试验原料为某阳极泥处理厂银电解废液,其中废液 A 为银粉洗涤废液,废液 B 为电解液稀释液,

[收稿日期] 2022-12-15 [修订日期] 2023-01-18

[录用日期] 2023-01-20 [出版日期] 2023-06-28

[第一作者] 章尚发(1989—),男,安徽铜陵人,硕士研究生,冶炼工程师,主要从事铜阳极泥中金银和硒碲铂钯等稀贵金属回收的生产管理和工艺研究。

[引用格式] 章尚发,王鹏程,段建锋,等.银电解废液旋流电积试验[J].中国有色冶金,2023,52(3):15-19.

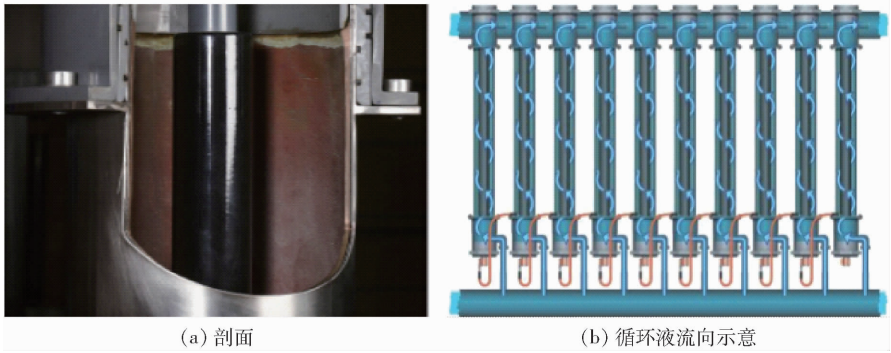


图 1 旋流电积设备示意
Fig.1 Schematic diagram of cyclone electrowinning equipment

表 1 试验设备参数
Table 1 Test equipment parameters

设备参数	电积槽数	阳极板面积/m ²	阴极板面积/m ²	电流强度/A	电流密度/(A·m ⁻²)	循环速度/(m ³ ·h ⁻¹)
数值	1	0.02	0.04	10~20	250~750	1

两者成分含量见表 2。

表 2 银电解废液成分含量
Table 2 Main metal content in waste liquor of silver electrolysis g·L⁻¹

废液种类	Ag	HNO ₃	Cu	Bi	Pd	Pb
废液 A	15.42	1.16	1.24	0.001 2	0.006	0.027
废液 B	47.42	3.05	4.33	0.002 7	0.043	0.096

1.3 试验方法

分别取 5 L 废液 A、废液 B 装入旋流电积设备的电积循环槽中,开启循环泵,控制循环速度为 1 m³/h,通过控制不同时间段电流密度进行电积,观察电积过程析出银粉的表面质量。随着电积过程的进行,银离子浓度不断降低,过高的电流密度容易导致铜等杂质离子极化,在阴极析出,故根据电积过程中银粉表面质量及时降低电流密度,对不同电流密

度电积情况下产出的银粉取样并进行产品分析,每次取样将阴极表面电积的银粉清理干净,避免污染下一步电积产物的质量。

若电积产物出现明显发黑或者发红,继续电积至废液含银趋于最低值,并取最后的电积产物进行银品位分析。

1.4 电积产物分析

按照 GB/T4135—2016 银锭标准分析银粉产品,采用扣减法分析银的含量。

2 试验结果与讨论

2.1 废液 A 电积试验结果与讨论

2.1.1 废液 A 第一次电积

废液 A 含银 15.42 g/L,采用 500 A/m² 和 250 A/m² 的电流密度各电积 30 min 进行一段电积试验,电积产出的一段银粉产品分析结果见表 3。

表 3 一段银粉成分
Table 3 Silver powder composition of the first segment %

成分	Cu	Bi	Fe	Pb	Sb	Pd	Se	Te
含量	0.000 1	0.000 1	0.000 1	0.000 1	0.000 1	0.000 3	0.000 1	0.000 1

结果显示,废液 A 电积产出的一段银粉的杂质含量和杂质总和均达到 IC-Ag99.99 要求的化学品质,铜在原液含量为 1.24 g/L,但由于铜与银的电位差较大,未出现明显的析出,结果为 1 ppm^①,

而钋由于与银的电极电位值接近,析出量相对较多,达到 3 ppm(溶液含钋只有 0.006 g/L),其余杂

① 1 ppm=0.000 1%。

质均为1 ppm。

废液 A 一段电积后液含银 4.80 g/L,采用 250 A/m³ 的电流密度对后液继续电积试验,电积过程中阴极板上银粉开始变红,且随着电积时间的延长,红色由浅变深,预测铜已开始析出。废液 A 二段电积银粉产品分析结果见表 4。

结果显示,在电积液经过一段电积后银离子浓度偏低,在低电流密度的试验条件下,铜、钯开始大量析出,含量分别达到 0.61% 和 0.17%,所产银粉已无法达到产品银的标准。

废液 A 一次电积结果表明,在旋流电积工艺下,银离子浓度较高情况下可产出 IC-Ag99.99 银产品化学品质的银粉,同时在随着溶液含银降低并达到 4.8 g/L 的情况下,杂质开始大量析出,即使在 250 A/m³ 低电流的电积情况下也无法产出合格银产品。

表 4 二段银粉成分(第一次电积)

Table 4 Silver powder composition of the second segment %

成分	Cu	Bi	Fe	Pb	Sb	Pd	Se	Te
含量	0.61	0.006 9	0.031	0.000 1	0.000 1	0.17	0.000 1	0.000 1

表 5 一段银粉成分(第二次电积)

Table 5 Silver powder composition of the first segment %

成分	Cu	Bi	Fe	Pb	Sb	Pd	Se	Te
含量	0.000 9	0.000 2	0.000 1	0.000 1	0.000 1	0.000 4	0.000 1	0.000 1

表 6 二段银粉成分(第二次电积)

Table 6 Silver powder composition of the second segment %

成分	Cu	Bi	Fe	Pb	Sb	Pd	Se	Te
含量	0.002 3	0.000 3	0.000 2	0.000 1	0.000 1	0.000 7	0.000 1	0.000 1

对含银 3.14 g/l 的后液继续以 250 A/m² 电积,迅速出现红色产物,电积后液已不满足产出合格银粉的条件,继续电积 1 h,最终后液含银 0.021 g/L,含铜 0.083 g/L,含钯 0.002 g/L,此时电积后液基本为稀硝酸溶液。

2.1.3 小结

洗涤废液 A 的一、二次电积分析结果显示,采用电积参数 500 A/m² 电积 40 min 和 250 A/m² 电积 20 min,可产出满足 IC-Ag99.99 的银粉,合格银粉的直收率达到 79.2%;同时银离子浓度逐步从 15.42 g/L 减少至 3.14 g/L;继续电积,开始析出大

2.1.2 废液 A 第二次电积

针对废液 A 第一次电积产出产品的化学成分分析,为提升合格银粉的直收率,调整工艺参数对 A 废液进行再次电积,具体试验参数和结果如下所述。

1)一段电积:500 A/m² 电积 40 min,产出的银粉结果见表 5。一段银粉结果显示在一段电积以延长 500 A/m² 电流密度 10 min 的情况下,银粉结果满足标准要求,电积后液含银 5.72 g/L。

2)二段电积:250 A/m² 电积 20 min,产出的银粉结果见表 6。二段电积产出的银粉,与一段电积产生的银粉相比,其杂质(如铜、铋、钯)有了较大升高,也表明银离子浓度不断贫化后杂质逐步析出,但品质仍符合 IC-Ag99.99 要求,整体来看与标准较为接近,特别是铜和钯含量与标准要求仅分别相差 2 ppm 和 3 ppm,此时电积后液含银 3.14 g/L。

量杂质,无法满足要求;在电积过程中铜、钯为最容易超标的杂质。

2.2 废液 B 电积试验结果与讨论

因废液 B 相比废液 A 银离子浓度提升了约 2 倍,故尝试以最高的 750 A/m² 进行试验。

2.2.1 废液 B 第一次电积

废液 B 电积的电流密度和电积时间参数见表 7。废液 B 在经过电积后银离子浓度不断下降,各时段电积液成分见表 8。

废液 B 在不同时段电积产出银粉的化学分析结果见表 9。

表 7 第 1 次电积试验条件

Tab.7 Test conditions for first electrowinning		
时段	电积时间/min	电流密度/(A·m ⁻²)
一	90	750
二	20	500
三	120	250

注:电积时间为各个时段电积时间。

表 8 各时段电积后液成分

Table 8 Components of each section of the first electrowinning g/L				
阶段	Ag	HNO ₃	Cu	Bi
废液	47.42	3.05	4.33	0.002 7
时段一	21.39	17.06	4.35	0.003 3
时段二	17.65	19.45	4.33	0.003 4
时段三	5.17	26.39	4.38	0.004 2

表 9 电积银粉成分

Table 9 Compositions of electrodeposited silver powder								%
杂质元素	Cu	Bi	Fe	Pb	Sb	Pd	Se	Te
时段一	0.000 3	0.000 1	0.000 1	0.000 1	0.000 1	0.000 6	0.000 1	0.000 1
时段二	0.000 5	0.000 1	0.000 1	0.000 1	0.000 4	0.000 7	0.000 1	0.000 1
时段三	0.001 2	0.000 1	0.000 2	0.000 1	0.000 2	0.001 7	0.000 1	0.000 1

试验结果显示,在时段一以 750 A/m² 电流密度下电积 90 min,产出的银粉符合 IC-Ag99.99 标准,结合废液 A 试验的结果可知,在高电流密度的情况下 Pd 相对较易析出;时段二调整电流密度至 500 A/m²后,银离子起始浓度为 21.39 g/L,电积 20 min,产出的银粉与时段一产出的银粉结果较为接近,符合 IC-Ag99.99 标准,但钯的含量有升高趋势;时段三调整电流密度至 250 A/m²后,银离子起始浓度为 17.65 g/L,电积 120 min,产出的银粉钯含量结果为 0.001 7%,无法达到 IC-Ag99.99 标准。

废液 B 的第 1 次电积结果与废液 A 类似,但合格银粉的直收率只有 63.8%,以第 1 次电积结果为指

导开展第 2 次电积试验,对不同银离子浓度的废液通过降低电流密度探索提升银直收率的合适参数。

2.2.2 废液 B 第 2 次电积

不同电流密度和电积时间见表 10。

表 10 第 2 次电积试验条件

Table 10 Test conditions for second electrowinning		
时段	电积时间/min	电流密度/(A·m ⁻²)
一	90	750
二	40	500
三	40	250

废液 B 按不同时段电积产出银粉的化学分析结果见表 11。

表 11 电积银粉成分

Table 11 Compositions of electrodeposited silver powder								%
杂质元素	Cu	Bi	Fe	Pb	Sb	Pd	Se	Te
时段一	0.000 4	0.000 1	0.000 1	0.000 1	0.000 1	0.000 6	0.000 1	0.000 1
时段二	0.000 9	0.000 2	0.000 1	0.000 1	0.000 2	0.000 8	0.000 1	0.000 1
时段三	0.001 7	0.000 2	0.000 2	0.000 1	0.000 2	0.000 9	0.000 1	0.000 1

在基于废液 B 第 1 次电积的结果对电流密度进行调整,延长电积时段二 20 min,缩短电积时段三 80 min,结果显示时段一、二、三电积产出的银粉结果均符合 IC-Ag99.99 标准要求,但铜和钯的含量与标准相比仅分别差 8 ppm 和 1 ppm,继续电积 1 h,最终后液含银 0.032 g/L,含铜 0.071 g/L,含钯 0.001 g/L,与废液 A 类似,此时电积后液也基本为稀硝酸溶液。

2.2.3 小结

洗涤废液 B 的一、二次电积分析结果显示,采

用电积参数电流密度 750 A/m²时电积 90 min、电流密度 500 A/m²时电积 40 min 和电流密度 250 A/m²时电积 40 min,可产出满足 IC-Ag99.99 要求的银粉,合格银粉的直收率达到 72.7%。

电积产品经洗涤烘干后为白色金属粉末,有金属反光现象,采用感应电炉熔化后采用钢制模具铸锭后,与银锭形貌无异。

3 结论

1)采用旋流电积工艺处理含银 15.42 g/L 的银

粉洗涤废液,电流密度为 500 A/m^2 时电积 40 min 和电流密度为 250 A/m^2 时电积 20 min ,可产出符合IC-Ag99.99标准化学品质的银粉,合格银粉的直收率达到 79.2% 。

2)采用旋流电积工艺处理含银 47.42 g/L 的电解液稀释液,电流密度为 750 A/m^2 时电积 90 min ,电流密度为 500 A/m^2 时电积 40 min ,电流密度为 250 A/m^2 时电积 40 min ,可产出满足IC-Ag99.99标准化学品质的银粉,合格银粉的直收率达到 72.7% 。

3)银电解废液电积过程中杂质铜、钯主要随着银逐渐贫化后开始大量析出,是后期最容易超标的杂质。

4)从银电解废液电积产出合格银粉后,继续电积,随着铜、钯等杂质析出,金属离子含量基本低于 0.1 g/L 以下,主要为稀硝酸溶液,可返回银电解系统,克服了中和法和沉淀法等处理后液废水需要外排的问题,实现了废水的零外排,解决了在废液中硝酸根处理难度大的问题。

[参考文献]

- [1] 李玉东,杨家旺,叶钟林,等.银电解液净化新工艺试验研究[J].中国有色冶金,2019,48(2):66-68,78. DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/xf.2019.02.017.
- LI Yudong, YANG Jiawang, YE Zhonglin, et al. Experimental study on new purification process of silver electrolyte[J]. China

- Nonferrous Metallurgy, 2019, 48(2):66-68,78. DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/xf.2019.02.017.
- [2] 解维平,代听璐.高效银电解设备在铅阳极泥回收银中的应用[J].有色冶金节能,2022,38(1):14-17.
- XIE Weiping, DAI Xinlu. Application of high-efficiency silver electrolysis equipment in silver recovery from lead anode slime[J]. Energy Saving of Nonferrous Metallurgy, 2022, 38(1):14-17.
- [3] 衷水平,王俊娥,张焕然,等.银电解液水解净化新工艺及应用实践[J].中国有色冶金,2018,47(5):45-48. DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/xf.2018.05.013.
- ZHONG Shuiping, WANG June, ZHANG Huanran, et al. A new process of hydrolysis and purification of silver electrolyte and its application practice[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2018, 47(5):45-48. DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/xf.2018.05.013.
- [4] 姬利红,衡振平,谢锋,等.新型高效环保高电流密度银电解精炼设备[J].中国有色冶金,2020,49(6):46-48. DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/xf.2020.06.010.
- JI Lihong, HENG Zhenping, XIE Feng, et al. A new type of high-efficiency and environmental-protection of high current density silver electrolytic refining equipment[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2020, 49(6):46-48. DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/xf.2020.06.010.
- [5] 李晓静.旋流电积技术进行铜电解液净化脱铜除杂及研究[J].长沙:中南大学,2012.
- LI Xiaojing. Study on purification of copper electrolyte with de-coppering and impurities removal by cyclone electrowinning technology[J]. Changsha: Central South University, 2012.

Experimental study on cyclonic electrowinning of silver electrolysis waste liquor

ZHANG Shangfa, WANG Pengcheng, DUAN Jianfeng, ZHANG Jirun

(Yunnan Copper Co. Ltd., Kunming 650102, China)

Abstract: The electrowinning experiment of silver electrolytic waste liquor was carried out by using cyclone electrowinning equipment, the electrowinning conditions of two kinds of typical silver ion concentration waste liquid A (silver ion concentration 15.42 g/L) and B (silver ion concentration 47.42 g/L) were studied. The results showed that the silver powder of IC-Ag 99.99 standard could be produced by using 500 A/m^2 for 40 min and 250 A/m^2 for 20 min in waste liquid A, the direct yield of qualified silver powder reached 79.2% ; the silver powder of IC-Ag 99.99 standard could be produced by using 750 A/m^2 for 90 min , 500 A/m^2 for 40 min and 250 A/m^2 for 40 min in waste liquid B, the direct yield of qualified silver powder reached 72.7% , the impurity copper and palladium in the process of electrowinning of silver electrolytic waste liquor began to precipitate largely with the decrease of silver; with the electrowinning process copper, palladium and other silver electrolyte needed to be purified impurities continue to produce, the aim of impurity removal of electrolyte was realized, the electrowinning liquid could return to the silver electrolysis system to continue to use, the zero discharge of waste liquid in silver electrolysis process was realized simultaneously, the method overcame the problem that nitrate was difficult to be treated in silver electrolysis waste liquor.

Key words: cyclonic electrodeposition; silver powder; copper; palladium; zero emission; electrolysis; electrolytic waste liquor