

硝酸银生产工艺及实践

刘 瑜 (中科铜都粉体新材料股份有限公司, 安徽 铜陵 244000)

摘 要: 介绍了硝酸银生产工艺过程、技术要求、原料及产品质量情况, 该工艺简洁可靠, 生产过程易于控制, 对原料适用性性强。

关键词: 硝酸银; 氧化; 水解

1 前言

硝酸银是一种无色透明斜方晶系片状晶体, 易溶于水和氨水, 溶于乙醚和甘油, 微溶于无水乙醇, 几乎不溶于浓硝酸。其水溶液呈弱酸性。硝酸银溶液由于含有大量银离子, 故氧化性较强, 并有一定腐蚀性, 医学上用于腐蚀增生的肉芽组织, 稀溶液用于眼部感染的杀菌剂。熔化后为浅黄色液体, 固化后仍为白色。

硝酸银遇有机物变灰黑色, 分解出银。纯硝酸银对光稳定, 但由于一般的产品纯度不够, 其水溶液和固体常被保存在棕色试剂瓶中。硝酸银加热至 440℃ 时分解成银、氮气、氧气和二氧化氮。水溶液和乙醇溶液对石蕊呈中性反应, pH 约为 6。沸点 444℃ (分解)。有氧化性。在有机物存在下, 见光变灰色或灰黑色。硝酸银能与一系列试剂发生沉淀反应或配位反应 (见配位化合物)。例如, 与硫化氢反应, 形成黑色的硫化银 Ag_2S 沉淀; 与铬酸钾反应, 形成红棕色的铬酸银 Ag_2CrO_4 沉淀; 与磷酸氢二钠反应, 形成黄色磷酸银 Ag_3PO_4 沉淀; 与卤素离子反应, 形成卤化银 AgX 沉淀。还能与碱作用, 形成棕黑色氧化银 Ag_2O 沉淀; 与草酸根离子作用形成白色草酸银 $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 沉淀等。硝酸银能与 NH_3 、 CN^- 、 SCN^- 等反应, 形成各种配位分子。

分析化学用于沉淀氯离子, 工作基准的硝酸银用于标定氯化钠溶液。无机工业用于制造其他银盐。电子工业用于制造导电粘合剂、新型气体净化剂、A8x 分子筛、镀银均压服和带电作业的手套等。感光工业用于制造电影胶片、x 光照相底片和照相胶片等的感光材料。电镀工业用于电子元件和其他工艺品的镀银, 也大量用作镜子和保温瓶胆的镀银材料。电池工业用于生产银锌电池。医药上用作杀菌剂、腐蚀剂。日化工业用于染毛发等。分析化学中用于测定氯、溴、碘氧化物和硫氰酸盐。由于银优异的导电、导热与反射性能, 在工业应用越来越广泛, 硝酸银作为一种重要的银的化合物, 即可直接用于电镀原料与化学试剂, 又是合成其他银盐及电子工业用银粉的重要中间体。

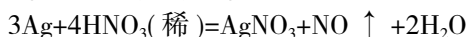
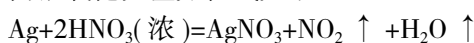
2 工艺流程

2.1 工艺原理

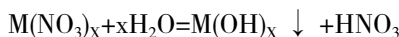
将白银用纯水冲洗干净, 放于反应釜中, 加入适量的去离子水, 升至规定温度, 逐步加入硝酸。在反应釜中白银与硝酸反应生成硝酸银, 白银中其他金属杂质生成硝酸盐。当硝酸与银反应结束, 升温赶除多余硝酸,

加入氧化银调节 pH 值, 并加入适量去离子水调节硝酸银溶液比重, 溶液中的其他金属离子与水发生水解反应生成不溶于水的氢氧化物沉淀, 经过滤, 过滤后的硝酸银溶液进入蒸发设备浓缩蒸发、结晶、干燥成硝酸银成品。

白银氧化反应方程式如下:



水解反应方程式如下:



2.2 工艺流程图

硝酸银工艺流程图见图 1。

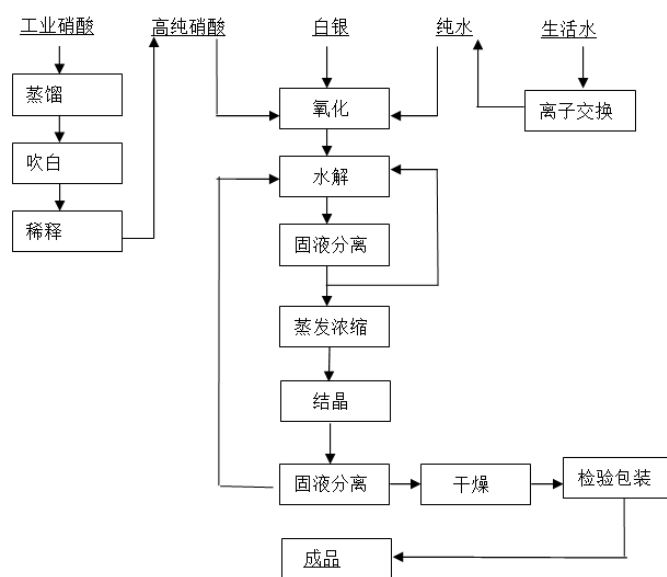


图 1 工艺流程图

3 生产技术操作条件

①处理量 700kg; ②氧化温度 80-95℃; ③赶硝终点 pH 值 2; ④水解 pH 值 ≥ 3.5 ; ⑤水解氧化银加入量 2-5kg; ⑥水解硝酸银比重 1.5-2.0g/cm³; ⑦蒸发调酸 pH 值 1-2; ⑧蒸发终点比重 2.8-3.0g/cm³; ⑨干燥温度 90-100℃; ⑩产品质量标准见表 1。

4 生产经济技术指标

见表 2。

5 硝酸银生产情况简介

硝酸银生产主要包括三个过程: ①氧化; ②水解; ③蒸发结晶; ④干燥。所用的白银为国标 1# 银, 硝酸为 98% 硝酸, 产品指标见表 3。

5.1 氧化

将洗净的白银放入反应釜中，配入适量的水，将釜内温度调节至 80℃，逐步加入提纯的硝酸，温度保持在 80℃-95℃，对硝酸加入量进行总量控制（将提纯后的硝酸折算为 100% 硝酸按白银加入量的 0.78 核算总加入量），加酸时间 8h，然后在 95℃ 进行赶硝作业，除去多余的硝酸。氧化过程中硝酸与白银反应生成硝酸银，白银中 Cu、Fe、Pb 等金属杂质与硝酸反应生成硝酸盐溶于水。氧化过程中要求硝酸均匀逐步加入，以保证氧化过程中白银保持过量，加入的硝酸边加入边消耗，硝酸浓度保持低浓度动态平衡，使反应主要以生成 NO 的方式进行，以减少硝酸的消耗；均匀加酸可以控制反应的进程，使烟气流总体均匀便于烟气的处理。

5.2 水解

氧化赶硝工序结束后，将溶液放入水解釜中，加水将溶液密度调整至 1.5-2.0g/cm³，边搅拌边加入氧化银等除杂剂，氧化银与游离硝酸反应生成硝酸银，提高了 pH 值，溶液中的 Cu、Fe、Pb 等金属离子生成氢氧化物析出被多余的氧化银吸附，再经袋式过滤、膜过滤等过滤方式进行液固分离，得到纯净的硝酸银溶液。当硝酸银溶液中杂质不达标可以进行二次、三次水解，每一次水解都可以将硝酸银纯度进一步提高。除杂剂氧化银一般自备，以硝酸银与氢氧化钠为原料，保持氢氧化钠过量，反应产生的氧化银经多次水洗除去 Na⁺ 即可。

5.3 蒸发结晶

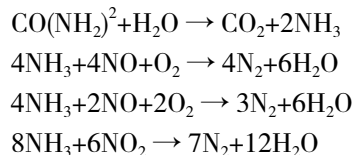
将水解除杂后的硝酸银液体加入蒸发釜中，加入提纯后的硝酸，调节 pH 值至 1-2，升温至 95℃ 左右使水份蒸发，至溶液比重达到 2.8-3.0g/cm³ 时，溶液表面出现结晶膜，则可以放入结晶器进行结晶。结晶温度越低，产出率越高，母液转至水解釜进行重新水解。蒸发工序加入硝酸调节 pH 值主要是防止硝酸银在高温高 pH 值条件下生成氧化银影响产品品质。

5.4 烟气处理

硝酸银生产产生废气主要污染物为硝酸雾和氮氧化物，

经过水喷射系统加碱将硝酸雾及二氧化氮吸收后产生废气，主要污染物为氮氧化物（主要为一氧化氮），需进行脱硝处理，脱硝处理工艺采用低温 SCR 法。

低温 SCR 脱硝以氨作为还原剂，氨为尿素热解产生，氨与氮氧化物在低温 SCR 催化剂的作用下，反应生成无毒无二次污染的 N₂ 和 H₂O，低温 SCR 法脱硝的主要化学反应方程式如下：



除酸雾废气进入脱硝系统，废气温度约 40℃，经过 GGH（气-气换热器）冷侧被加热至约 180-200℃，预热升温后的烟气经燃气加热器加热至 260℃。尿素配制 25wt% 的尿素溶液，制备好的尿素溶液由喷枪雾化后喷入混合器内，与混合器内的高温烟气混合后备迅速热解生成气氨。与气氨混合后的烟气进入 SCR 反应器，在催化剂的作用下，烟气中的氮氧化物被氨还原，生成 N₂。烟气温度升至 270-280℃。反应后的热烟气经过 GGH 热侧，降温至 120-130℃ 后达标排放。

6 结论

采用该工艺生产硝酸银，工艺简洁可靠，对原料质量依存度不高，原料可以选择 2# 银，除杂剂的使用及多次水解、袋式过滤与膜过滤组合方式的使用可以确保产品质量。硝酸银生产中重点做好银的回收，一是做好设备维护，减少跑冒滴漏，二是加强氧化与蒸发工序中蒸汽的预处理，可以选择高效换热器进行液固分离。硝酸银作为主要应用于电子工业的一种重要的化工原料，产品质量的管控是重中之重，应增加各工序的质量检测，严把出厂关。

作者简介：

刘瑜（1971-），男，中科铜都粉体新材料股份有限公司化工高级工程师，主要研究方向为贵金属金属盐及粉体的生产工艺研究。

表 1 硝酸银质量标准（单位：以百分含量计）

级别	盐酸不沉淀物	水不溶物	氯化物	硫酸盐	铜 (Cu)	铁 (Fe)	铅 (Pb)	铋 (Bi)
照相一级	≤ 0.005	≤ 0.003	≤ 0.005	≤ 0.002	≤ 0.00005	≤ 0.00004	≤ 0.00005	≤ 0.00002
照相 A 级	≤ 0.02	≤ 0.005	≤ 0.005	≤ 0.004	≤ 0.0003	≤ 0.0001	≤ 0.0003	≤ 0.0001

参考标准：GB670-86，QB/ZKTD01A-2002

表 2 硝酸银经济技术指标

序号	名称	规格	单位	单耗
1	白银	99.99%	kg	637
2	硝酸	98%	kg	530
3	水		t	10
4	电	220/380V	kWh	970

表 3 硝酸银产品主要指标汇总表（单位：以百分含量计）

批号	盐酸不沉淀物	水不溶物	氯化物	硫酸盐	铜 (Cu)	铁 (Fe)	铅 (Pb)	铋 (Bi)
20200115	≤ 0.005	≤ 0.003	≤ 0.005	≤ 0.002	0.0001	0.00004	0.00005	0.0001
20200120	≤ 0.005	≤ 0.003	≤ 0.005	≤ 0.002	0.0002	0.00003	0.0003	0.0001
20200201	≤ 0.005	≤ 0.003	≤ 0.005	≤ 0.002	0.0002	0.00007	0.0004	0.0001
20200206	≤ 0.005	≤ 0.003	≤ 0.005	≤ 0.002	0.0003	0.00006	0.0003	0.0001