

文章编号: 1001-3849(2005)02-0032-03

# 高纯度氰化银钾生产专用设备

张东山

(东北大学 分析化验中心, 辽宁 沈阳 110003)

**摘要:** 介绍用银电极作传感器控制生产过程的两种专用设备。氰化银沉淀时可准确控制反应过程与反应终点, 提高生产效率, 降低白银损耗并改善工作条件。用于氰化银钾合成可提高产品质量。所得产品质量稳定, 纯度达到 99.9% 且可直接高温烘干, 显著提高了生产效率。

**关键词:** 氰化银钾; 生产设备; 银电极

**中图分类号:** TQ150.5      **文献标识码:** B

## Special Purpose Equipment in High Purity Potassium Argentocyanide Production

ZHANG Dong-shan

### 引言

氰化银钾是电镀银的主盐, 氰化银钾的质量对镀层和镀液寿命影响很大, 现代电镀技术要求使用高纯度的氰化银钾。

氰化银钾的纯度通常用银的质量分数表示。氰化银钾中理论上银的质量分数为 54.205%, 英国标准 BS1561 规定<sup>[1]</sup>, 电镀级氰化银钾中银的质量分数不低于 54.0%, 其对应纯度在 99.6% 以上。国内氰化银钾质量较低, 不同厂家的产品纯度指标从 98%、99% 到 99.6% 不等, 显著低于国际水平, 难以适应市场需要。

为了提高生产技术水平, 满足用户要求, 研制了生产高纯度氰化银钾的专用设备, 可批量生产高质量的氰化银钾。一次结晶, 产品银的质量分数可达 54.15% 以上, 对应纯度 99.9%, 并可显著提高生产效率, 降低生产成本。

### 1 生产工艺与专用设备简述

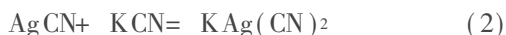
氰化银钾的生产方法主要有氰化银法、隔膜电

解法、直接合成法等。高纯度的氰化银钾大都采用氰化银法生产, 其工艺过程为: 硝酸溶银 → 沉淀氰化银 → 氰化银洗涤 → 合成氰化银钾 → 母液过滤 → 浓缩 → 结晶 → 洗涤 → 干燥, 其中以沉淀氰化银和合成氰化银钾两步最为关键。

氰化银沉淀和合成氰化银钾的生产设备通常为普通搅拌器。操作人员凭经验控制生产过程与反应终点, 盲目性大, 实际生产中存在银损耗大, 产品质量不稳定, 有剧毒 HCN 气体放出等问题。本文介绍的专用设备, 应用离子选择电极技术, 使上述问题获得解决。

离子选择电极是一种电化学传感器<sup>[2]</sup>。可将特定离子的热力学活度转变为电位信号。由于直接输出电位, 结构简单, 显示方便, 已成为在线检测的重要手段。例如, 使用工业 pH 电极连续监测工艺过程的 pH, 黄金选厂用氰根电极自动监测废水处理过程的游离氰浓度均属此类。

氰化银沉淀和合成氰化银钾的化学反应为:



收稿日期: 2004-05-17

作者简介: 张东山 (1946-), 男, 江苏杨中人, 东北大学分析化验中心高级工程师。

理论分析可知,  $\text{Ag}^+$  的活度是反应过程最重要的工艺指标: 活度值偏高, 显示氰化物加入不足; 活度值偏低, 氰化物过多。活度值单向变化, 显示反应未达平衡。尤其是临近反应的终点, 活度值有很大的突跃, 变化巨大, 根据  $\text{Ag}^+$  的活度值可以准确控制反应终点。

银离子选择电极的电位与  $\text{Ag}^+$  的活度有对应关系。生产设备装上电极, 好比有了眼睛, 可随时显示生产过程中  $\text{Ag}^+$  的活度与变化。根据电极显示值操作, 可以很方便地优化反应过程, 准确控制反应终点。为此, 特制了一对银电极, 用于高纯度氰化银钾的生产设备。

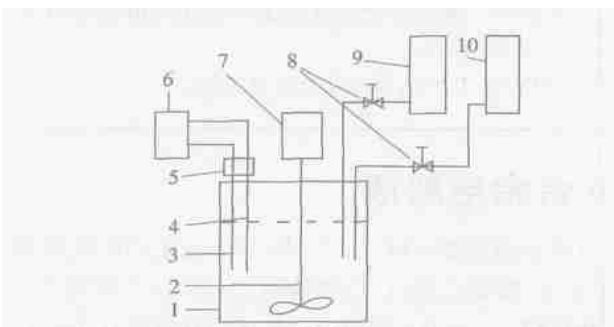
## 2 氰化银沉淀专用设备

氰化银沉淀的反应终点必须准确,  $\text{NaCN}$  不足, 银沉淀不完全, 溶液中有剩余的  $\text{Ag}^+$ ;  $\text{NaCN}$  过量, 又会使  $\text{AgCN}$  溶解:



剩余  $\text{Ag}^+$  或溶解生成的  $\text{NaAg}(\text{CN})_2$  均在洗涤步骤进入滤液, 造成白银损耗。氰化银法生产氰化银钾时银的损耗主要由该步骤产生。为了降低损耗, 临近反应终点操作人员需要反复汲取上清液, 通过小试, 确定  $\text{NaCN}$  是不足还是过量, 既不方便, 也不准确。银电极的应用使终点控制大为简化。

氰化银沉淀专用设备的结构见图 1



1—反应器; 2—搅拌器; 3—参比电极;  
4—银电极; 5—电极夹; 6—电位计;  
7—减速机; 8—调节阀; 9—硝酸银高位槽;  
10—氰化钠高位槽。

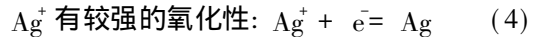
图 1 氰化银沉淀专用设备

图 1 中, 银电极与参比电极构成测量电极对, 其电位差  $E$  由电位计显示。预先测得反应终点的电位差  $E_1$ 。若电位计示值  $E > E_1$ , 表示溶液中  $\text{Ag}^+$  过剩, 需补加  $\text{NaCN}$ ; 反之, 表示已生成可溶的  $\text{NaAg}(\text{CN})_2$ , 需补加  $\text{AgNO}_3$ 。少量补加使  $E = E_1$ ,

即可获得准确的反应终点, 从而提高生产效率, 降低了白银损耗。

实际生产中使用的  $\text{AgNO}_3$  及  $\text{NaCN}$  浓度较大。当高浓度的  $\text{AgNO}_3$  与高浓度的  $\text{NaCN}$  直接接触时, 所得  $\text{AgCN}$  颜色发灰。分析表明, 其中夹杂有  $\text{Ag}_2\text{O}$  及单质银。  $\text{Ag}_2\text{O}$  可以通过搅拌或酸化除去, 单质银则不能。由于单质银的存在, 氰化银产品呈浅灰色, 溶于氰化钾溶液后浑浊, 需过滤后方能使用。

$\text{AgNO}_3$  与  $\text{NaCN}$  反应时伴生单质银未见资料, 但理论分析表明, 单质银的产生可能是:



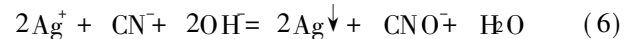
$$E^0 = 0.799 \text{ V}$$

碱性条件下,  $\text{CN}^-$  有较强的还原性:



$$E^0 = -1.21 \text{ V}$$

显然, 在碱性条件下,  $\text{Ag}^+$  有可能被  $\text{CN}^-$  还原为单质银:



碱性越强,  $\text{Ag}^+$  浓度越大,  $\text{CN}^-$  浓度越大, 伴生的单质银越多, 已被实际生产验证。

因此实际生产中, 往往使沉淀  $\text{AgCN}$  在酸性条件下进行, 由此又产生安全隐患:



$\text{HCN}$  易挥发、剧毒。

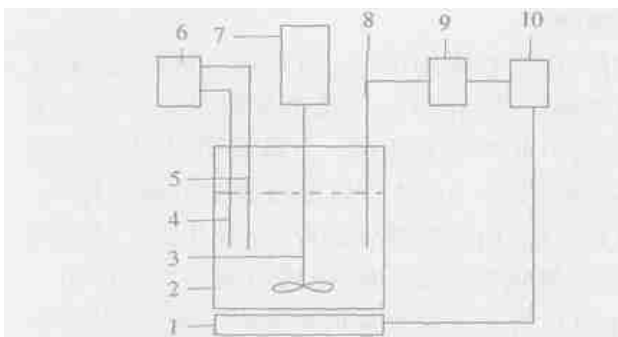
图 1 所示设备中, 电极显示值  $E$  对应反应器中  $\text{Ag}^+$  的浓度。  $E$  越正,  $\text{Ag}^+$  浓度越大,  $E$  越负, 游离  $\text{CN}^-$  浓度越大。实际生产中分别设定显示值的上限  $E_{\text{上}}$  及下限  $E_{\text{下}}$ ,  $E_{\text{上}}$  对应  $\text{Ag}^+$  浓度上限,  $E_{\text{下}}$  对应  $\text{CN}^-$  浓度上限, 调节加液速度, 使整个反应过程中  $E_{\text{上}} > E > E_{\text{下}}$ , 从而保证反应器中  $\text{Ag}^+$  及  $\text{CN}^-$  浓度均不超上限, 避免了高浓  $\text{Ag}^+$  与高浓  $\text{CN}^-$  的直接接触, 防止单质银出现, 从而有可能在碱性条件下进行  $\text{AgCN}$  的沉淀反应, 从根本上避免了  $\text{HCN}$  的生成, 保证安全生产。

## 3 氰化银钾合成专用设备

氰化银钾的合成过程很简单。将热的  $\text{KCN}$  溶液倒入  $\text{AgCN}$  中搅拌溶解即可。其关键在于  $\text{KCN}$  的加入量要准确, 过多或不足都影响产品质量。实际生产中凭经验很难控制准确, 常因此造成产品纯度不足并致烘干时变色发灰, 影响外观。

使用氰化银钾合成专用设备可解决上述问题。

设备结构见图 2



1—电热板; 2—反应器; 3—搅拌器;  
4—参比电极; 5—银电极; 6—电位计;  
7—电机; 8—热电偶; 9—温度计; 10—控制器。

图 2 氰化银钾合成专用设备

设备包括机械搅拌, 电极测量, 温度自动控制三部分。使用很方便, KCN 的加入量可以控制得很准确。

预先测得合成终点的理想电位差  $E_2$ 。生产过程中若显示值  $E > E_2$ , 补加 KCN; 若  $E < E_2$ , 补加 AgCN 使  $E = E_2$ , 此时 KCN 的加入量恰到好处, 母液过滤后直接结晶, 所得产品纯度高达 99.9%, 显著超过国内先进水平, 国内先进水平为 99.6%。

纯度的大幅度提高使产品的干燥变得很简单。通常氰化银钾的干燥需要在低温下进行, 直接高温干燥, 产品变黄变灰。实际生产中一般使用真空干燥设备或普通烘箱阶段升温, 时间长, 耗能多, 设备投入大, 操作麻烦。

纯的氰化银钾对热稳定, 加水湿润  $140^\circ\text{C}$  直接

烘干也不变色, 可见, 变色的原因是杂质。

使用图 2 设备生产的氰化银钾, 产品  $130^\circ\text{C}$  直接烘干也不变色, 且产品不易结块, 生产效率大为提高。

## 4 结 语

1) 银电极用于氰化银钾生产设备, 操作方便, 生产效率高, 产品质量好。

2) 银电极用于氰化银沉淀设备, 终点准确, 降低银损耗, 并可能在碱性条件下沉淀 AgCN, 避免了 HCN 的产生。

3) 银电极用于氰化银钾合成设备, 终点准确, 产品质量好, 纯度可达 99.9%。

4) 专用设备生产的高纯度氰化银钾, 可以直接  $120\sim 130^\circ\text{C}$  烘干不变色。

5) 高纯度氰化银钾的含银量分析, 必须使用准确的分析方法, 要求相对标准偏差小于 0.04%, 建议使用氯化钠沉淀——余量电位滴定法<sup>[3]</sup>或者氯化钠沉淀, 原子吸收补正法<sup>[4]</sup>。通常使用的硫氰酸钾滴定法精密度太低, 不可能得到准确的结果。

## 参考文献:

- [1] BS 1561(66), 电镀级氰化银钾 [S].
- [2] 黄德培, 沈子琛, 吴国梁. 离子选择电极的原理及应用 [M]. 北京: 新时代出版社, 1982.
- [3] 张东山. 氰化银钾质量标准研究 [J]. 电镀与精饰, 2004, 27(1): 20.
- [4] GB11067.1-89, 银化学分析方法 [S].

## 无氰电镀光亮 Sn-Cu 合金电解液

发明了一种能在宽广的阴极电流密度范围内获得光亮 Sn-Cu 合金镀层的电解液, 该电解液为无氰化物的水溶液。电解液中含有亚锡盐、铜盐、有机磺酸、分散剂和光亮剂。亚锡盐为有机磺酸盐、铜盐也采用有机磺酸盐, 分散剂至少由下列两种化合物组成: 聚氧乙烯烷基酚基醚、聚氧乙烯烷基醚和烯基乙二醇烷基醚。光亮剂可由下列化合物中选择: 脂肪或芳香醛、脂肪或芳香酮、脂肪族羧酸或其混合物。

一个例子如下: 甲烷磺酸亚锡 (以  $\text{Sn}^{2+}$  计) 30

g/L, 甲烷磺酸铜 (以  $\text{Cu}^{2+}$  计) 0.1 g/L, 甲烷磺酸 200 g/L, 聚氧乙烯十二烷基醚 10 g/L, 二丙烯乙二醇甲基醚 1.5 g/L, 甲醛 0.5 g/L, 水杨醛 0.2 g/L, 丙酮 0.2 g/L, 丙烯酸 0.3 g/L, 邻苯二酚 0.7 g/L。在上述组成的镀液中进行 Hull 槽试验, 采用 2 A 的电流电镀, 可以在高及低电流密度区得到光亮或半光亮镀层。

覃奇贤 编译