

## COD试验废液中硫酸银回用的研究

徐迪民

(同济大学环境工程系)

### 摘 要

在COD试验废液中,加入适量的普通食盐,使废液中的银离子以氯化银形式沉淀,AgCl的回收率可达95%以上。用锌(以硫酸为介质)和铁(以盐酸为介质)均能使AgCl定量地还原成金属银,回收率亦可达95%以上。用锌或铁做还原剂,还原所得的金属银纯度可达99%以上,所得银粉可配制成供COD试验用的(Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+浓H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)液,从而可降低COD试验的成本。

废水的化学耗氧量(COD)是目前国内外水处理中使用最广泛的鉴别水质污染程度的综合性指标。在进行COD试验时,必须添加一定量的硫酸银作催化剂,以使废水中的直链化合物被完全氧化。若将COD试验废液任意排放,不仅污染环境,而且使大量银随之流失。因此,无论从环保或经济角度考虑,都必须设法解决COD试验废液中银的回收问题。本研究采用廉价的原料,通过简便的操作,从COD试验废液中提取、纯化银,使之得以回用。

### 试 验 方 法

#### 1. 以氯化银沉淀形式进行富集

收集一定量的COD试验废液,直接加入适量的普通食盐,使废液中的银离子以氯化银形式沉淀。食盐的添加量约为每升COD试验废液10g左右,搅拌数分钟,静置,使氯化银沉淀,倾去上清液、过滤,得白色氯化银沉淀。用热的4N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>洗涤氯化银沉淀数次,然后用自来水洗涤沉淀到中性,再用蒸馏水洗涤氯化银沉淀,直到洗涤水中不含SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>为止(可用氯化钡溶液进行检验),以除去附着在氯化银沉淀表面的微量汞以及其它可溶性杂质。过滤,得白色氯化银粗品。

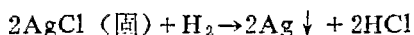
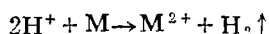
以氯化银沉淀形式从COD废液中回收银离子的回收率可达95%以上。表1为废液中银离子定量回收的实验数据。

表 1 COD试验废液中的Ag<sup>+</sup>的定量回收

COD 废液量	编号	Ag <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 投加量 (g)	AgCl回收量 (g)	Ag <sup>+</sup> 回收率 (%)
定量收集10次COD废液	1	4.0	3.6	98.0
	2	4.0	3.5	95.6

## 2. 银的提取及纯化

采用两种不同的金属——锌和铁作为还原剂回收银。在稀酸介质中，固体氯化银能被锌（或铁）迅速还原成金属银；与此同时，反应过程中所释放出来的初生态氢，能进一步加速银的还原。



式中，M为Zn或Fe。

### (1) 在稀硫酸体系中用锌做还原剂回收银

取上述氯化银固体50g，与25g颗粒状纯锌混合，置于500ml烧杯中，同时加入250ml 4N的稀H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>，在常温下放置过夜，使银完全被还原。反应结束后，将可溶性硫酸锌倾泄掉，然后向残留固体（银粉）中添加少量4N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>，加热反应约半小时，以使残留的锌全部溶解在硫酸中，滤去废液，即得灰色银粉。银粉用自来水洗涤至中性，再用蒸馏水洗涤到SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>除尽为止（用氯化钡检验SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>），过滤、烘干，即得金属银粉。

在清洁试管内（必须不含Cl<sup>-</sup>），放入少量还原所得的银，然后加入数滴稀硝酸，摇荡并小火加热，待银全部溶解后，若溶液不发生混浊，说明氯化银中的银已被全部还原（氯化银沉淀不溶于硝酸）。如果溶液混浊，则重复上述操作，一般经2—3次反复试验后，即可得纯银。

### (2) 在稀盐酸体系中，以铁作还原剂回收银

在烧杯中，如图1所示按层放置数块除去铁锈的光洁铁片（铁片块数由氯化银的投加量决定）。将粗制的氯化银固体均匀地分散在各层铁片的表面，此时即发生氧化还原反应，然后沿烧杯壁缓慢地加入1N HCl，使加入的盐酸液面略超过最上层的铁片。放置过夜（一般常温下自然反应7—8小时即可），取出铁片，弃去上清液，即得灰色银粉。

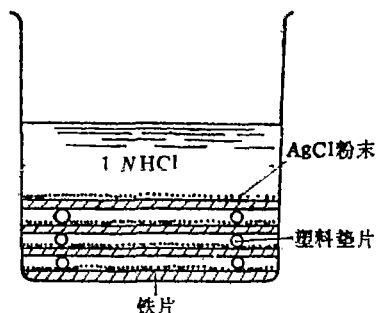


图 1 用铁片还原银的操作示意图

向所得的银粉中加入适量的1N HCl，在小火下加热反应半小时（或常温下放置2—3小时），以除去残留的铁，弃去上清液，用自来水洗涤银粉到中性，再用蒸馏水洗涤到无Cl<sup>-</sup>为止（用AgNO<sub>3</sub>溶液检别），过滤、烘干，即得银粉。用由（1）中所述的同样方法来鉴别氯化银的转化程度。

表2为两种不同的还原剂回收银的试验结果。

表2 用铁和锌还原银的试验结果

体系	编号	COD废液 体积 (l)	AgCl回收量 (g)	还原 次数	Ag粉回收量 (g)	Ag的回收率 (%)	Ag粉纯度 (%)
Zn + H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1	约40	52.0	3	38.0	97.0	99.41
	2	约50	52.6	3	38.8	98.0	99.91
Fe + HCl	3*	约50	/	2	39.0	/	99.92
	4	约30	27.8	1	20.5	98.0	99.72

\* 编号3是将经洗涤后的湿品AgCl, 不经烘干, 直接放于铁片上还原所得的试验结果。

表3为用原子吸收仪对上述回收所得银粉中的杂质元素铜、铁、镉、铬含量的测定结果。

表3 用原子吸收仪测定回收银粉中的杂质元素

编号*	杂质元素 (%)	镉	铁	铜	铬
1		0.000026	0.0125	0.00023	0.00011
2		0.000026	0.0275	0.000175	0.00007
3		0.000075	0.045	0.0090	0.00029
4		0.000080	0.0025	0.00025	0.00011

\* 表3编号中所指的样品同表2一致。

从表中可知, 还原所得的银粉纯度可达99%以上。

试验结果表明, 在盐酸体系中用铁作还原剂, 无论从经济或是操作程序上都比使用锌更为完臻。

## 试验结果

在通风柜内, 将制得的银粉18g置于盛有15ml左右浓H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>的150ml烧杯内, 加热至沸。此时, 银粉即与浓H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>作用生成硫酸银, 并释放出二氧化硫气体。



在不断搅拌情况下, 将制得的Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>溶解在2.5 l浓H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>中, 配置成含有Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>的浓H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>液, 待Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>全部溶解后即可供COD试验用。

用邻苯二甲酸钾(分析纯)配制成各种不同标准COD值的人工水样。然后, 分别用分析纯Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>配制成的(Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 浓H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)液(以下简称“A液”), 以及由上述回

收银粉配制成的 ( $\text{Ag}_2\text{SO}_4 + \text{浓 H}_2\text{SO}_4$ ) 液 (以下简称“B液”), 对人工配制的标准 COD 值水样同时进行 COD 值的平行对比测定, 测定结果列于表 4。

表 4 用“A液”和“B液”对人工配制水样进行测定的结果

人工配制水 样的理论 COD值(mg/l)	“A”液		“B”液	
	COD值(mg/l)		COD值(mg/l)	
	实 测 值	平 均 值	实 测 值	平 值 均
125.0	121.8	124.4	120.2	123.7
	122.9		123.2	
	125.4		124.1	
	127.4		127.6	
250.0	246.1	251.3	247.2	250.9
	251.4		251.9	
	252.8		250.9	
	254.8		253.8	
500.0	486.3	494.0	496.7	501.0
	494.8		497.6	
	497.8		500.9	
	497.2		508.7	
750.0	747.6	755.0	743.7	755.3
	752.4		755.3	
	757.2		760.1	
	762.9		762.1	

取20种不同性质的废水水样, 分别用分析纯 $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  (以下简称“A”液), 以及回收 $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  (以下简称“B”液) 配制成 ( $\text{Ag}_2\text{SO}_4 + \text{浓 H}_2\text{SO}_4$ ) 液, 对各类废水水样进行 COD 值的对比测定, 其结果列于表 5。表 5 所列数据均为同一水样二次平行测定结果的平均值, 二次测定的偏差均小于  $\pm 2\%$ 。

## 结 论

1. 在不调整 pH 条件下, 直接向 COD 试验废液投加普通食盐即能定量地使废液中的  $\text{Ag}^+$  以  $\text{AgCl}$  沉淀形式富集。食盐的添加量约为每升废液 10g 左右,  $\text{AgCl}$  的回收率可达 95% 以上。

2. 用锌 (以硫酸为介质) 和铁 (以盐酸为介质) 均能使  $\text{AgCl}$  定量地还原成金属银, 回收率可达 95% 以上。与 ( $\text{Zn} + \text{H}_2\text{SO}_4$ ) 还原体系相比, 采用 ( $\text{Fe} + \text{HCl}$ ) 体系不仅

表5 用“A液”和“B液”对各种废水的COD值测定结果

废 水 试 样	COD值 (mg/l)		误差 $\frac{b-a}{a}$ (%)
	a. “A液”	b. “B液”	
生活污水	55.2	58.0	+5.1
混合废水	52.1	56.2	-7.2
钢厂出水	59.7	62.2	+4.2
织布厂出水	87.2	83.4	-4.3
印染废水生化出水	103.2	101.5	-1.6
丝绸废水	111.0	114.9	+3.4
酒糟污水厌氧出水	114.8	112.4	-2.1
混合废水	128.6	132.2	+2.8
制革废水氧化塘出水	146.0	144.6	-0.96
味精厂废水氧化塘出水	146.0	138.2	-5.3
棉纺厂废水	146.9	153.8	+4.7
乳胶厂废水 (经稀释)	150.1	146.9	+2.1
废水氧化塘出水	209.5	215.2	+2.7
厌氧出水	228.8	225.0	-1.7
消防药剂厂进水 (经稀释)	291.2	288.5	-0.93
牛奶厂废水 (经稀释)	439.4	449.2	+2.2
被单厂进水	453.4	428.6	-5.5
制革废水气浮出水	502.4	523.9	+4.3
酒糟厂原水 (经稀释)	519.0	516.1	-0.56
混合废水	804.1	801.1	-0.37

成本低,而且转化完全(一般置换1—2次即可得纯银),操作方便。在实际操作过程中可不必将粗品AgCl烘干,可直接将洗涤完善后的湿品AgCl放于铁片上进行还原。

3. 用锌或铁作为还原剂,还原所得的金属银的纯度可达99%以上。

4. 还原所得的银粉与浓H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>加热反应所制得的Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>直接溶于浓H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>,即可配制成可供COD试验用的(Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+浓H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)液。

5. 对能够以AgCl形式富集的各种含银废液均可采用本法回收并提纯银。

#### 参 考 文 献

- [1] "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater", 14th. Ed., Amer. Public Health Assn., Washington, D.C., 1975.  
 [2] Passting, J.R., "Text-Book of Inorganic Chemistry", 6th. Ed., London, p736, 1980.  
 [3] Booth, H.S., 无机合成(第一卷) 裴毅生, 中译文译, p2, 科学出版社, 1959年。

1984年10月15日收到。