文章编号:1674-2869(2025)03-0305-05

高氯体系铜镍混合废液制备碱式氯化铜的研究

葛 静[1],梁艳萍[2],罗 鹏[1],董宜妮[2],高 亮[2],黄 菊[1],张 勇[*1]
1. 武汉工程大学材料科学与工程学院,湖北 武汉 430205;
2. 金川集团铜贵有限公司,甘肃 金昌 737100

摘 要:工业生产所得的铜镍混合废液中含有大量的铜资源,具有合成碱式氯化铜的潜在价值,但同时存在处理工艺复杂、生产成本高及原料成本波动等问题,针对上述问题,开展了铜镍混合废液回收制备碱式氯化铜的研究。首先向铜镍混合废液中加入H_2O_2进行氧化,补加$FeCl_3$调节体系中n(Fe):n(As)的值实现脱砷除铁等预处理工艺,再通过改变反应体系的pH、反应时间和反应温度制备碱式氯化铜。研究结果表明:预处理的最佳条件为H_2O_2加入量5 mL/L,氧化时间5 min,加入$FeCl_3$调节体系n(Fe):n(As)=27,反应时间50 min,体系pH值4.0时,铁去除率达到98.9%,砷去除率达到99.9%;制备碱式氯化铜的最佳条件为逐滴加入2 mol/L的氢氧化钠溶液调节pH为5.0,反应温度80 ℃,反应时间40 min,所得碱式氯化铜的产率达到97.1%,制备工艺未引入其他杂质离子,流程简便。

关键词:碱式氯化铜;铜镍混合废液;废液回收
中图分类号:TQ131.2 **文献标识码**:A **DOI**:10.19843/j.cnki.CN42-1779/TQ.202410006

Preparation of basic copper chloride from high-chloride copper-nickel mixed waste liquor

GE Jing[1], *LIANG Yanping*[2], *LUO Peng*[1], *DONG Yini*[2], *GAO Liang*[2], *HUANG Ju*[1], *ZHANG Yong*[*1]
1. School of Materials Science and Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430205, China;
2. Jinchuan Group Copper and Precious Metals Co., Ltd, Jinchang 737100, China

Abstract: Copper-nickel mixed waste liquor generated in the industrial processes abounds in copper resources and has the potential for synthesizing basic copper chloride. To address the problems of intricate treatment procedures, high production costs and fluctuating raw material prices, we conducted research on recycling of the copper-nickel mixed waste liquor and preparing basic copper chloride from it. First, after adding H_2O_2 to the waste liquor for oxidation, we pretreated it by adding $FeCl_3$ to adjust the ratio of n(Fe):n(As) in the system for arsenic and iron removal. Then, we prepared basic copper chloride by changing the pH, reaction time and temperature of the reaction system. The results showed that when the H_2O_2 addition amount is 5 mL/L, the oxidation time is 5 min, the ratio of n(Fe) : n(As) is 27, the reaction time is 50 min and the pH is 4.0, the iron and arsenic removal rates can reach 98.9% and 99.9% respectively, which are the optimal pretreatment conditions; When 2 mol/L sodium hydroxide solution is added dropwise to adjust the pH to 5.0, the reaction temperature is 80 ℃ and the reaction time is 40 min, the yield of basic copper chloride can reach 97.1%, which are the best preparation conditions. The preparation process is simple and without any other impurity ions.

Keywords: basic copper chloride; copper-nickel mixed waste liquor; waste liquor recycling

收稿日期:2024-10-14
基金项目:武汉工程大学研究生教育创新基金(CX2024341)
作者简介:葛 静,硕士研究生。Email:1541929821@qq.com
***通信作者**:张 勇,博士,教授。Email:38323490@qq.com
引文格式:葛静,梁艳萍,罗鹏,等. 高氯体系铜镍混合废液制备碱式氯化铜的研究[J]. 武汉工程大学学报,2025,47(3):305-309.

随着工业化的快速发展，工业废水产出量呈现显著增长态势[1]。工业废水中的Ni、Cu等重金属对栖息地的生物和人类健康都构成了风险[2]，这些金属离子的排放不仅对环境造成严重污染，同时也造成资源浪费。从工业废水中回收有价值的金属已成为一项环保且经济效益显著的技术途径[3]。其中，碱式氯化铜($Cu_2(OH)_3Cl$)因其含铜量高，不仅广泛应用于饲料添加剂、催化剂和化工原料等领域，还具备很高的回收价值[4]。

目前处理废水中金属离子的方法主要有电化学法[5-7]、生物法[8-9]和化学法等[10]。吴阳东等[11]采用液相法利用氯化铵作为引发剂从线路板污泥和硫酸体系含铜废液中制备了$Cu_2(OH)_3Cl$，铜的回收率达93%以上。王皓等[12]以海绵铜为原料，采用液碱循环去除有机杂质并合成得到$Cu_2(OH)_3Cl$，符合饲料级$Cu_2(OH)_3Cl$的标准。钟万等[13]以氯化铜和氢氧化钠为原料，采用室温固相法制备了纯度极高的$Cu_2(OH)_3Cl$，产率为94.1%。

近年来，针对含铜镍等重金属废液的资源化处理研究主要集中于工业废水的处理，对于高氯体系中含铜镍混合废液的研究鲜有报道。因此，本文开展了高氯体系中铜镍混合废液预处理及$Cu_2(OH)_3Cl$制备的工艺研究，解决高氯体系中铜镍分离的难点，并最终得到高效制备$Cu_2(OH)_3Cl$且后续废水处理简便、无三废排放的工艺。

1 实验部分

1.1 原料和试剂

铜镍混合废液，其含有的H、Cu、Ni、Fe、Cl、As元素的质量浓度分别为2.13、120.00、40.00、4.58、211.40、0.28 g/L。过氧化氢(H_2O_2，质量分数30%，分析纯，西陇科学股份有限公司)；氢氧化钠(NaOH，纯度98%，分析纯，西陇科学股份有限公司)；三氯化铁($FeCl_3$，纯度≥99%，分析纯，天津市双船化学试剂厂)。

1.2 实验方法

取100 mL铜镍混合废液，控制H_2O_2的加入量和氧化时间，使混合废液充分氧化；向氧化后的溶液中加入NaOH溶液调节pH=3，补加$FeCl_3$充分搅拌调节体系中n(Fe)∶n(As)的值，再向溶液中加入NaOH溶液调节反应体系的pH值，过滤除去反应液中的铁(Fe)和砷(As)杂质。

取除杂后的铜镍混合废液，向溶液中滴加2 mol/L的NaOH溶液调节反应体系pH值，控制制备过程中的反应温度和反应时间，反应完全后过滤、干燥得到$Cu_2(OH)_3Cl$。高氯体系铜镍混合废液制备$Cu_2(OH)_3Cl$流程图如图1所示。

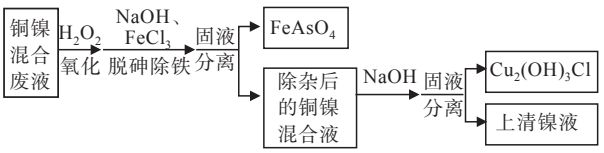

图1 高氯体系铜镍混合废液制备$Cu_2(OH)_3Cl$流程图

Fig. 1 Flowchart of preparation of $Cu_2(OH)_3Cl$ from copper-nickel mixed waste liquid in high chlorine system

1.3 表征方法

采用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES)分析溶液中元素的质量浓度，采用扫描电子显微镜(scanning electron microscope，SEM)(SU3500)表征样品形貌，采用LS-POP(9)型激光粒度仪测试样品粒度分布，采用X射线衍射仪(X-ray diffraction，XRD)(X' Pert Pro MPD)表征样品结构。

2 结果与讨论

2.1 反应条件对Fe去除率的影响

铜镍混合废液中有一部分铁以Fe^{2+}的形式存在，在脱砷除铁时，Fe^{2+}不会从体系中脱除，因此用H_2O_2将其氧化为Fe^{3+}，进而在脱砷除铁工艺中将其脱除。

控制H_2O_2的加入量和氧化时间，探究其对铜镍混合废液中Fe去除率的影响，结果如图2所示。

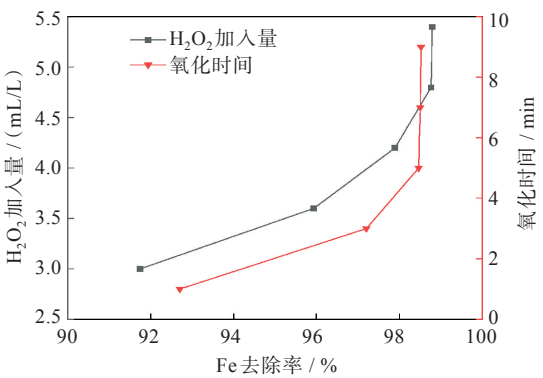

图2 反应条件对Fe去除率的影响

Fig. 2 Effect of reaction conditions on iron removal

由图2可知，随着H_2O_2加入量的增加，Fe去除率呈上升趋势，但当H_2O_2的加入量大于5.0 mL/L时，去除率无明显变化。这是因为体系中H_2O_2量增加至5.0 mL/L以上时，溶液中Fe^{2+}被完全氧化为Fe^{3+}，继续增加H_2O_2量，Fe去除率趋于平缓。综合考虑H_2O_2的加入量和Fe去除率，H_2O_2加入量应控制在5.0 mL/L。

同时由图2还可观察到，当氧化时间大于5 min时，Fe去除率不再变化。说明在5 min后Fe^{2+}已完全被氧化，延长氧化时间对Fe去除率的影响不大，故控制氧化时间为5 min。

2.2　反应条件对As去除率的影响

为了得到高纯度的$Cu_2(OH)_3Cl$，需要去除铜镍混合废液中杂质As的干扰。结合预氧化-铁盐法、Fenton预氧化-中和脱砷法等[14-15]可知体系中反应温度对As的去除率影响不大。因此在实验中只考虑了体系中n(Fe)∶n(As)、反应时间和体系pH值对As去除率的影响。

为了探究n(Fe)∶n(As)的值以及反应时间对As去除率的影响，向体系中加入$FeCl_3$调节n(Fe)∶n(As)的值以及改变反应时间进行实验，结果如图3(a)所示。由图3(a)可知，增加$FeCl_3$的加入量，体系中n(Fe)∶n(As)逐渐增加，As去除率随之增加，当体系中n(Fe)∶n(As)大于27时，As去除率基本不变。因为当体系中$FeCl_3$到达一定含量后，砷酸铁、氢氧化铁等铁盐的吸附、包裹、闭合等增益作用趋于饱和。

图3(a)中，延长反应时间，As去除率在前期快速增大，当反应时间为50 min时，As去除率达到99.9%，随着反应时间的延长，$Fe(OH)_3$胶体对部分As的吸附发生轻微反溶现象，导致溶液中As含量略升高。故反应时间以50 min为最佳。

控制体系pH值进行实验，探究体系pH值对As去除率的影响，结果如图3(b)所示。图3(b)中，控制pH值在3.0~4.0范围时，As去除率随pH值的增加而增加，当溶液pH值大于4.0时，溶液中铁离子几乎全部沉降，铁盐作用减弱，As去除率不再变化。但当pH值大于4.5，铜镍混合废液中的铜离子也开始沉淀，造成大量铜损。综合考虑，除As的pH值应控制为4.0。

2.3　$Cu_2(OH)_3Cl$制备过程中反应条件的优化分析

在$Cu_2(OH)_3Cl$制备过程中，控制反应时间，探究反应时间对$Cu_2(OH)_3Cl$中Cl的质量分数的影响，如图4所示。图4中，随着反应时间增加，溶液中存在的大量氯离子与氢氧化铜沉淀继续反应，生成$Cu_2(OH)_3Cl$。$Cu_2(OH)_3Cl$中Cl的质量分数为16.6%，结合图4中氯的质量分数变化，当反应时间大于40 min时，已完全转化为$Cu_2(OH)_3Cl$。综合分析，反应时间应控制在40 min左右。

$$Cu^{2+}+2OH^-\rightarrow Cu(OH)_2$$

$$Cu^{2+}+Cl^-+OH^-\rightarrow [Cu(OH)Cl]\rightarrow Cu_2(OH)_3Cl$$

$$2Cu^{2+}+3OH^-+Cl^-\rightarrow Cu_2(OH)_3Cl$$

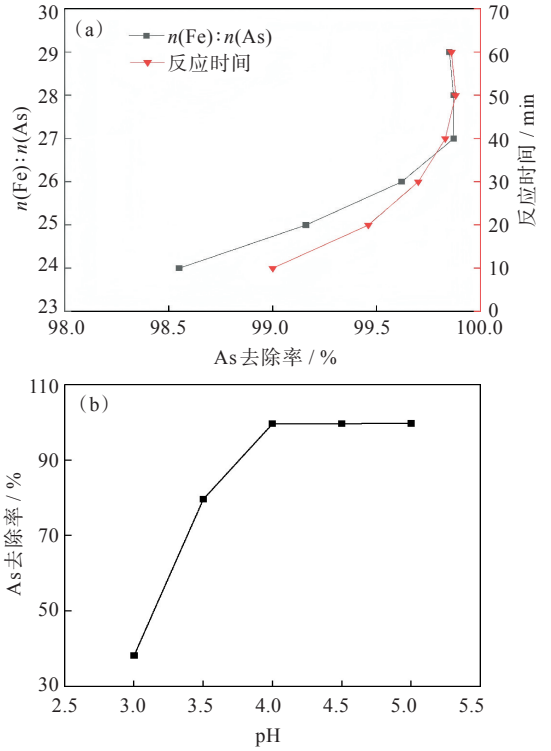

图3　反应条件对As去除率的影响：(a) n(Fe)∶n(As)和反应时间，(b)pH值

Fig. 3　Effect of reaction conditions on arsenic removal: (a) n(Fe)∶n(As) and reaction time, (b) pH value

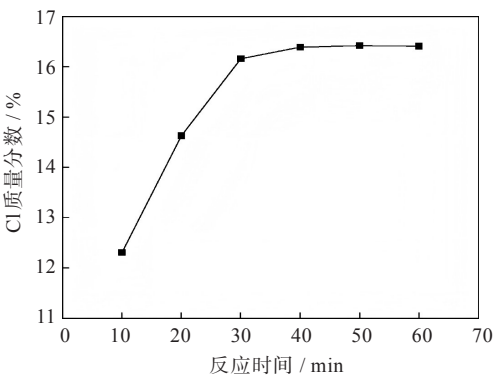

图4　反应时间对$Cu_2(OH)_3Cl$中Cl质量分数的影响

Fig. 4　Effect of reaction time on the mass fraction of Cl in $Cu_2(OH)_3Cl$

通过控制$Cu_2(OH)_3Cl$制备过程中体系的pH值，探究体系pH值对$Cu_2(OH)_3Cl$制备过程中上清液中Cu和Ni质量浓度的影响，结果如图5所示。图5中，随着体系pH值增大，上清液中铜离子质量浓度逐渐降低，当体系pH值大于5.0时，上清液中铜离子质量浓度由0.31 g/L变为0.20 g/L，这是由于向体系中引入了大量的NaOH溶液，造成上清液体积膨胀，在稀释作用下，铜离子质量浓度相对降低。因此，当pH值大于5.0时，可以认为铜几乎已完全沉淀。继续增加pH值至大于5.3，上清液中的镍离子质量浓度显著降低，说明此时溶液中的镍离

子已经开始沉淀，使得 $Cu_2(OH)_3Cl$ 产品中夹杂了镍。因此，综合分析，控制 $Cu_2(OH)_3Cl$ 制备过程中反应终点时体系的pH值为5.0。

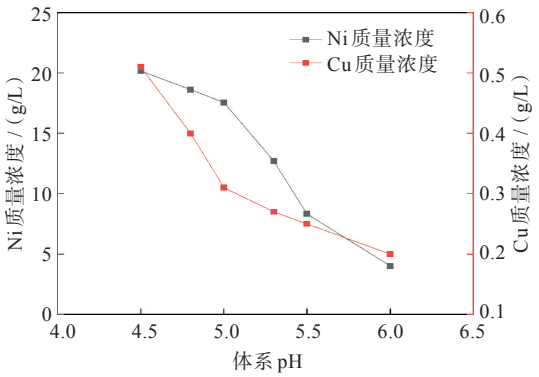

图5 体系pH值对上清液成分的影响

Fig. 5 Effect of the system pH value on supernatant composition

在 $Cu_2(OH)_3Cl$ 制备过程中，设置不同的反应温度进行实验，探究反应温度对 $Cu_2(OH)_3Cl$ 的中值粒径（D_{50}）的影响，结果如图6所示。图6中，随着反应温度从15 ℃提高到80 ℃，$Cu_2(OH)_3Cl$ 的 D_{50} 逐渐增大；在80 ℃时，D_{50} 最大，约为8 μm；反应温度从80 ℃提高至95 ℃时，D_{50} 基本无变化。粒径越小越难沉降，粒径越大越难过滤[16]。因此，为保证其沉降和过滤性能应控制反应温度为80 ℃。

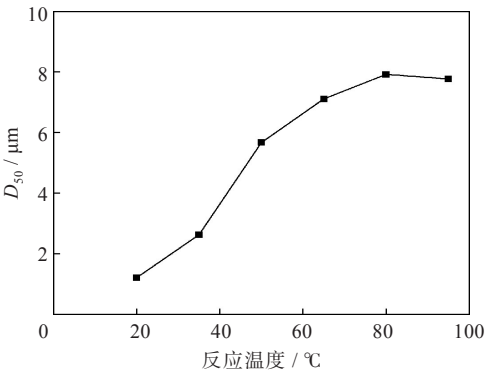

图6 反应温度对 $Cu_2(OH)_3Cl$ 的 D_{50} 的影响

Fig. 6 Effect of reaction temperature on D_{50} of $Cu_2(OH)_3Cl$

2.4 最佳条件下制备的 $Cu_2(OH)_3Cl$ 的表征

由上述实验讨论确定最佳反应条件为 H_2O_2 加入5 mL/L，氧化时间为5 min；除杂时pH为4.0，体系中 $n(Fe):n(As)=27$；制备 $Cu_2(OH)_3Cl$ 时缓慢加入2 mol/L的NaOH溶液调节pH为5.0，反应温度为80 ℃，反应时间40 min，$Cu_2(OH)_3Cl$ 产率为97.1%。最佳条件下制备的 $Cu_2(OH)_3Cl$ 样品的XRD图和SEM图如图7和图8所示。

由图7可知 $Cu_2(OH)_3Cl$ 样品的XRD图与标准卡片PDF # 50-1559特征峰吻合，由此可以确定制备的样品为 $Cu_2(OH)_3Cl$。图8为 $Cu_2(OH)_3Cl$ 样品的SEM图，由图8可知 $Cu_2(OH)_3Cl$ 样品为类球状，且粒度分布较为均匀。

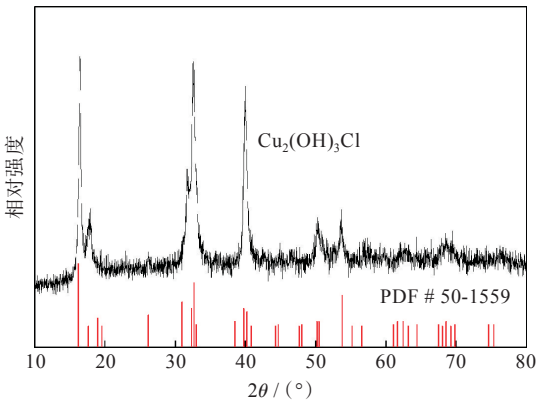

图7 最佳条件下制备的 $Cu_2(OH)_3Cl$ 样品的XRD图

Fig. 7 XRD image of $Cu_2(OH)_3Cl$ sample prepared under optimal conditions

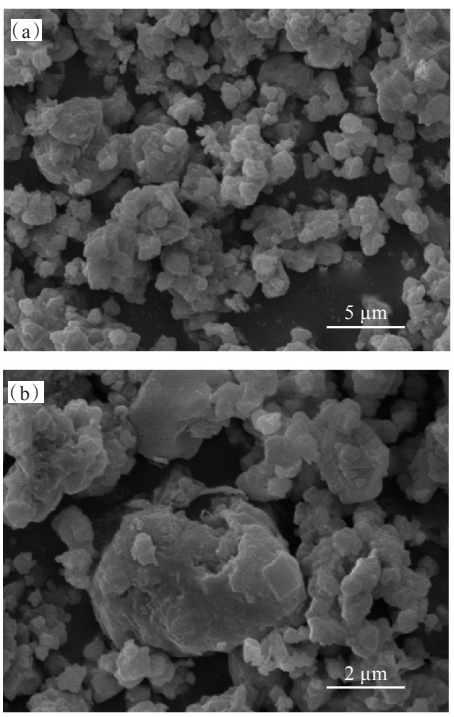

图8 最佳条件下制备的 $Cu_2(OH)_3Cl$ 样品的SEM图

Fig. 8 SEM images of $Cu_2(OH)_3Cl$ sample prepared under optimal conditions

3 结 论

（1）高氯体系下铜镍混合废液预处理工艺研究表明，净化除杂的最佳工艺条件为：H_2O_2 加入量5 mL/L、氧化时间5 min、体系中 $n(Fe):n(As)=27:1$，体系pH为4.0时，Fe去除率达到98.9%，As去除率达到99.9%。

（2）预处理后的铜镍混合废液制备 $Cu_2(OH)_3Cl$ 的最佳工艺条件为：逐滴加入2 mol/L的NaOH溶

液调节pH为5.0，控制反应温度80 ℃、反应时间40 min，得到的$Cu_2(OH)_3Cl$产率达到97.1%。

（3）为进一步实现资源的高效利用并降低环境负荷，后续研究将重点开发镍元素的高效回收技术。通过优化化学沉淀法工艺参数，有望实现滤液中镍离子的富集与定向转化，进而制备高附加值的镍系产品。实现资源的循环再生与可持续利用，对推动绿色化学与循环经济的发展具有重要意义。

参考文献

[1] 曾小龙. 新政策下工业废水产生、治理及回收利用分析[J]. 皮革制作与环保科技，2023，4(20)：8-10.

[2] 纪钢，沈喜洲，沈陟，等. 改性生物炭在含重金属废水处理中的应用[J]. 武汉工程大学学报，2023，45(1)：1-8，75.

[3] 郑阳. 工业废水处理现状[J]. 广州化工，2024，52(13)：14-16.

[4] 程龙军，李钧，温炎燊，等. 饲料级碱式氯化铜性质特征分析研究[J]. 无机盐工业，2019，51(9)：88-90.

[5] GUO Y Y，FENG H P，ZHANG L Y，et al. Insights into the mechanism of selective removal of heavy metal ions by the pulsed/direct current electrochemical method [J]. Environmental Science & Technology，2024，58(12)：5589-5597.

[6] WU L，GARG S，WAITE D T. Progress and challenges in the use of electrochemical oxidation and reduction processes for heavy metals removal and recovery from wastewaters [J]. Journal of Hazardous Materials，2024，479：135581.

[7] 蒋涛. 电解法处理含镍废水及回收镍的实验研究[D]. 重庆：重庆工商大学，2022.

[8] 董博文，夏国进，谢洪珍，等. 生物法回收利用高铁含铜酸性废水的研究[J]. 有色金属(选矿部分)，2013(6)：48-51.

[9] 韩永群，田国立，张耀军，等. 生物法处理金矿含氰废水同步收金技术研究与应用[J]. 有色金属(冶炼部分)，2024(3)：140-147.

[10] AL-MUTAIR M，KUMAR R，AL-MUR B A，et al. An overview of metals extraction and recovery from industrial wastewater sludge [J]. The Canadian Journal of Chemical Engineering，2024，102 (8)：2892-2908.

[11] 吴阳东，黄智源，胡德焯. 从线路板污泥和硫酸体系含铜废液中回收碱式氯化铜的新工艺[J]. 广东化工，2018，45(1)：35-36，66.

[12] 王皓，王伍，黄智源，等. 海绵铜合成碱式氯化铜方法研究[J]. 广东化工，2018，45(9)：53-54.

[13] 钟万，钟国清，何江洪. 室温固相法制备碱式氯化铜纳米粉体[J]. 人工晶体学报，2010，39(6)：1581-1583.

[14] 崔剑. 预氧化-铁盐法处理含砷废水试验研究[J]. 绿色科技，2020(18)：107-109.

[15] 张烁，杨洪英，陈亚静，等. 含砷含铁冶金废水Fenton氧化脱砷处理[J]. 有色金属(冶炼部分)，2023(5)：138-144.

[16] 王茜，朱勇辉，柴朝晖，等. 河湖淤泥絮凝沉降特性试验研究[J]. 长江科学院院报，2020，37(1)：13-17，29.

本文编辑：苗　变