

综 合 利 用

酸性氯化铜蚀刻废液一步沉淀法制备碱式碳酸铜

汤政涛¹, 刘后传², 李丽敏¹, 吕照辉², 成琳², 于少明¹

(1. 合肥工业大学 化学与化工学院, 安徽 合肥 230009; 2. 泰兴冶炼厂有限公司, 江苏 泰兴 225400)

[摘要] 以酸性氯化铜蚀刻废液为原料, 在 Na_2CO_3 和助剂A存在下, 采用一步沉淀法制备碱式碳酸铜。考察了反应pH、 $n(\text{Na}_2\text{CO}_3)/n(\text{助剂A})$ 、反应时间和反应温度对碱式碳酸铜制备效果的影响, 并采用XRD、TG及SEM对产品进行了表征。实验结果表明: 在反应pH 7.0、沉淀剂配比 $n(\text{Na}_2\text{CO}_3)/n(\text{助剂A})=1/2$ 、反应时间1.0 h、反应温度70 °C的条件下, 产品的 $w(\text{Cu}^{2+})$ 达55.62%, $w(\text{Cl}^-)$ 为0.013%, 符合HG/T 4825—2015《工业碱式碳酸铜》的要求; 蚀刻废液中 Cu^{2+} 的回收率接近100%。表征结果表明, 制得的产品为单一组分 $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$, 小颗粒为直径1.8~5.4 μm 的不规则球形, 团聚后的大颗粒呈姜块状形貌, 粒径为48~75 μm 。

[关键词] 酸性氯化铜; 蚀刻废液; 碱式碳酸铜; 一步沉淀法; 氯含量; 综合利用

[中图分类号] X781.3

[文献标志码] A

[文章编号] 1006-1878(2021)01-0071-06

[DOI] 10.3969/j.issn.1006-1878.2021.01.012

Preparation of basic copper carbonate from spent etching solution containing
acidic CuCl_2 by one-step precipitation process

TANG Zhengtao¹, LIU Houchuan², LI Limin¹, LÜ Zhaohui², CHENG Lin², YU Shaoming¹

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China;

2. Taixing Smelting Plant Co. Ltd., Taixing 225400, China)

Abstract: The basic copper carbonate was prepared by using one-step precipitation process with spent etching solution containing acidic copper chloride as the main raw materials in the presence of Na_2CO_3 and adjuvant A. The effects of reaction pH, $n(\text{Na}_2\text{CO}_3)/n(\text{adjuvant A})$, reaction time and reaction temperature on preparation of the basic copper carbonate were investigated. The product was characterized by XRD, TG and SEM. The experimental results show that: Under the conditions of reaction pH 7.0, precipitant ratio $n(\text{Na}_2\text{CO}_3)/n(\text{adjuvant A})$ is 1/2, reaction time 1.0 h and reaction temperature 70 °C, the $w(\text{Cu}^{2+})$ of the product reaches 55.62%, and the $w(\text{Cl}^-)$ is 0.013%, which meet the standard requirements of industrial basic copper carbonate (HG/T 4825-2015); The recovery of Cu^{2+} is close to 100%. The characterization results show that the product is a single component $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$, small particles of irregular spherical with a diameter of 1.8-5.4 μm , larger particles after agglomeration have a ginger block morphology, with a particle size of 48-75 μm .

Key words: acidic copper chloride; spent etching solution; basic copper carbonate; one-step precipitation process; chlorine content; comprehensive utilization

印刷电路板(PCB)产量日益剧增^[1-2]。在其蚀刻过程中会产生大量蚀刻废液, 若不经处理直接排放不仅造成严重的环境污染, 也会造成资源的巨大浪费^[3]。酸性氯化铜蚀刻废液成分为盐酸、氯化铜等^[4]。目前, 对其处理方法主要包括两大类: 一类是对蚀刻废液进行再生处理; 另

一类是以蚀刻废液为原料合成铜的化合物, 如

[收稿日期] 2020-06-05; [修订日期] 2020-08-17。

[作者简介] 汤政涛(1993—), 男, 安徽省蚌埠市人, 硕士生, 电话 15256931020, 电邮 ZhengtaoT@mail.hfut.edu.cn。通讯作者: 于少明, 电话 13856089423, 电邮 shmyu@hfut.edu.cn。

[基金项目] 合肥工业大学科研项目(W2015JSFW0038)。

氧化亚铜^[3]、氧化铜^[5-6]、碱式氯化铜^[7]、氢氧化铜等^[8]。其中,碱式碳酸铜是一种复盐,有 $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ 和 $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ 两种晶型^[9],分解温度为220^[10]。碱式碳酸铜在催化剂、防腐剂、烟火材料、抗菌材料、饲料添加剂等诸多领域得到广泛的应用^[11]。目前,碱式碳酸铜常用的生产方法有氨法、硝酸铜法和硫酸铜法,国内外研究较多的是硫酸铜法^[11],生产成本较高。以含铜废液制备碱式碳酸铜既可节约成本,又减少了蚀刻废液直接排放对环境造成的污染。东莞市广华化工有限公司^[12]将20%的酸性氯化铜蚀刻废液加入碳酸钠溶液中,在较低温下反应1.5 h制备内晶,再将剩余的80%废液加入至内晶中,在75[°]反应4~5 h,制备碱式碳酸铜。该法步骤繁琐、耗时太长,不利于工业化生产。郑帅飞^[13]首先以含铜蚀刻废液制备氧化铜,再经碳氨溶液溶铜、蒸氨、沉铜等工序制备碱式碳酸铜。该法虽原料价格低廉,但蒸氨沉铜工序耗能较大,整个合成工艺需分3步进行,较为繁琐。

本工作以酸性氯化铜蚀刻废液为主要原料,采用 Na_2CO_3 一步沉淀法制备碱式碳酸铜。在助剂A存在下,反应体系pH只发生缓慢变化,解决了生成的沉淀分解变黑的问题。通过控制反应pH、反应时间、反应温度及助剂A的加入量,不仅有助于碱式碳酸铜沉淀的稳定形成,而且有效降低了杂质

氯离子在碱式碳酸铜产品中的残留。

1 实验部分

1.1 试剂、材料和仪器

Na_2CO_3 : 化学纯; 助剂A: 分析纯, 水溶液呈碱性。

酸性氯化铜蚀刻废液: 由江苏泰兴冶炼厂有限公司提供, 密度为1.29 g/mL, Cu^{2+} 质量浓度为128.1 g/L, H^+ 浓度为1.74 mol/L, Cl^- 质量浓度为238.14 g/L。

D/MAX2500V型X射线衍射(XRD)仪: 日本理学电机公司; TG209 F3型热重分析(TG)仪: 德国耐驰仪器制造有限公司; QUANTA200FEG型扫描电子显微镜(SEM): 美国FEI公司; DDS-307A型电导率仪: 南京途威商贸有限公司。

1.2 实验方法

采用一步沉淀法制备碱式碳酸铜。移取25 mL酸性氯化铜蚀刻废液, 加入100 mL蒸馏水进行稀释。再称取4.2 g固体 Na_2CO_3 与适量助剂A混合, 加水配成阴离子浓度为1.2 mol/L的混合沉淀剂。以每秒2滴的滴加速率将稀释后的蚀刻废液加入到混合沉淀剂中。调节pH, 在70[°]下搅拌反应一段时间, 趁热过滤。滤饼用蒸馏水洗涤至洗涤液电导率小于10 $\mu\text{S}/\text{cm}$, 在105[°]下干燥2.5 h。工艺流程见图1。

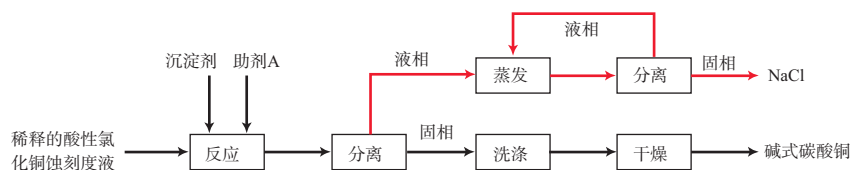


图1 工艺流程

1.3 分析方法

参照HG/T 4825—2015《工业碱式碳酸铜》^[14], 采用间接碘量法测定产品铜含量, 采用目视比浊法分析产品氯含量; 采用XRD分析物相组成; 采用TG分析产品热稳定性; 采用SEM分析产品的形貌; 采用电导率仪检测滤饼洗涤液的电导率。

2 结果与讨论

2.1 反应pH对产品制备效果的影响

反应pH对产品氯含量及铜含量的影响见图2。由图2可见: 产品 $w(\text{Cl}^-)$ 随pH的升高呈现先降低再升高的趋势; 反应pH=7.0时, 产品中 $w(\text{Cu}^{2+})$

较高(55.68%), $w(\text{Cl}^-)$ 只有0.012%, 低于HG/T 4825—2015《工业碱式碳酸铜》^[14]的要求; 反应pH<7.0时, $w(\text{Cl}^-)$ 逐渐升高, 反应pH=4.0时, $w(\text{Cl}^-)$ 达到13.82%, $w(\text{Cu}^{2+})$ 也达到最高(58.65%)。根据KIM等^[5]的报道, 碱式氯化铜($\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$)可以在pH<7条件下形成, 据此推测反应pH<7.0条件下制备的产品为碱式氯化铜。因此, 制备碱式碳酸铜的最佳反应pH为7.0。

样品A(pH=7.0)和样品B(pH=4.0)的XRD谱图见图3。由图3可见: 样品A的衍射峰位置与碱式碳酸铜($\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$)的JCPDS-41-1390标准卡片完全对应, 无其他杂质峰, 这表明在pH=7.0条

件下制备的产品为碱式碳酸铜；相反地，样品B的衍射峰位置与碱式氯化铜 ($\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$) 的 JCPDS-25-0269 标准卡片完全一致，无其他杂质峰，这表明 pH=4.0 条件下制备的产品确实为碱式氯化铜。

反应 pH 对反应后滤液颜色的影响见图 4。由图 4 可见，反应 pH=7.0 时滤液呈无色，但随着 pH 减小或增大，反应后的滤液蓝色均逐渐加深。这是

因为在 pH<7.0 时，溶液碱性较弱， Cu^{2+} 未被全部沉淀，部分以游离态形式存在于溶液中；在 pH>7.0 时，少部分碱式碳酸铜在过量的碳酸盐溶液中会溶解，生成铜的络合物^[10]，导致 Cu^{2+} 回收率降低。化学分析结果表明，反应 pH=7.0 时 Cu^{2+} 的回收率接近 100%。pH<7.0 或者 pH>7.0 都会导致 Cu^{2+} 不能完全回收，该滤液若直接排放将会给环境带来危害。

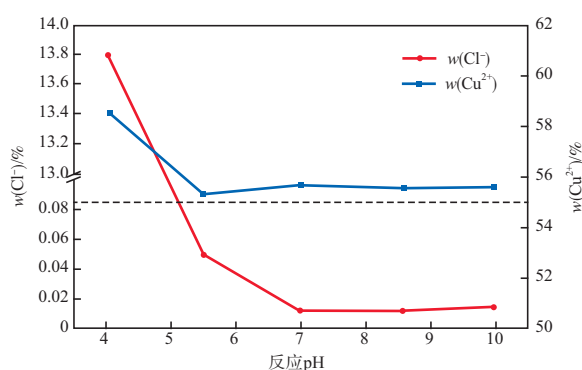


图2 反应 pH 对产品氯含量及铜含量的影响

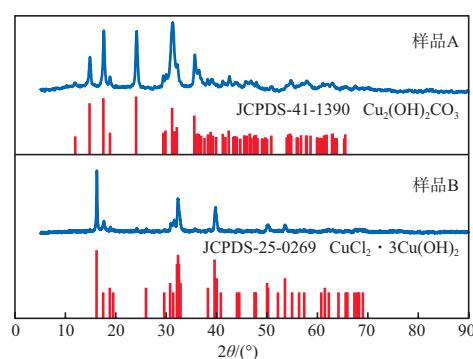


图3 样品 A (pH=7.0) 和样品 B (pH=4.0) 的 XRD 谱图

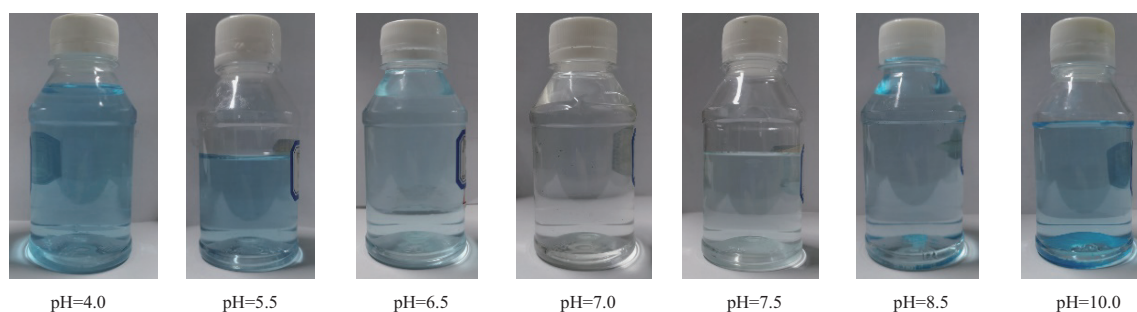


图4 反应 pH 对反应后滤液颜色的影响

2.2 混合沉淀剂 $n(\text{Na}_2\text{CO}_3) : n(\text{助剂A})$ 对产品制备效果的影响

混合沉淀剂 $n(\text{Na}_2\text{CO}_3) : n(\text{助剂A})$ 对产品制备效果的影响见表 1。

由表 1 可见：混合沉淀剂 $n(\text{Na}_2\text{CO}_3) : n(\text{助剂A})$ 对产品的颜色及沉淀出现的时间影响不大，但对产品中杂质氯离子的含量有一定影响，随着助剂 A 加入量增加，产品中杂质氯离子含量略有降低；当 $n(\text{Na}_2\text{CO}_3) : n(\text{助剂A}) = 1 : 2$ 时，反应后的最终 pH 恢复至中性，产品中 $w(\text{Cl}^-)$ 降到最低 (0.013%)。这可能是因为随着沉淀剂中助剂 A 比例的增加，反应后溶液的 pH 随之降低，pH=7.0 时，溶液黏度降至最低，产品中的杂质离子容易洗涤；反之，pH>7 时， OH^- 浓度增大，溶液黏度较高，

杂质氯离子难以洗涤。当单独以助剂 A 溶液作为沉淀剂时，初始 pH 在 8 左右，反应最终 pH 降低至 4.5，所得产品的 $w(\text{Cu}^{2+})$ 超过 58.0%， $w(\text{Cl}^-)$ 超过 13.0%。根据 2.1 节分析可以推断，单独以助剂 A 为沉淀剂时所得产品为碱式氯化铜。

酸性氯化铜蚀刻废液 H^+ 浓度达 1.74 mol/L，与碱溶液反应时，溶液的 pH 降低较快，不利于碱式碳酸铜的制备。从表 1 中数据可以发现，当沉淀剂单独为 Na_2CO_3 时，反应体系在 1 min 内变成黑色。这是因为 Na_2CO_3 溶液碱性很强（初始 pH 达到 13 以上），反应结束后 OH^- 剩余过多， Cu^{2+} 与 OH^- 反应生成的 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 在 70℃ 的碱性环境中很快分解为黑色 CuO 。在 Na_2CO_3 溶液中添加适量沉淀助剂 A 可解决上述问题，其作用机理为：助剂 A 具有弱碱

性,与 Na_2CO_3 混合后可降低沉淀剂的初始pH。此外,加入A可使反应过程中的pH变化缓慢,保持反应过程中pH在饱和碱式碳酸铜溶液的pH范围内^[15],有利于碱式碳酸铜沉淀的形成。随着 $n(\text{Na}_2\text{CO}_3)$ 、 $n(\text{助剂A})$ 值的减小,反应最终pH也

随之降低。这是因为助剂A用量的增加会使混合沉淀剂碱性降低,从而导致反应结束时 OH^- 剩余量随之减少,因此反应最终pH逐渐降低。因此,制备碱式碳酸铜的最佳沉淀剂配比 $n(\text{NaOH})$ 、 $n(\text{助剂A})$ 为1:2。

表1 混合沉淀剂 $n(\text{Na}_2\text{CO}_3)$ 、 $n(\text{助剂A})$ 对产品制备效果的影响

$n(\text{Na}_2\text{CO}_3)$	$n(\text{助剂A})$	产品颜色	沉淀出现时间/min	最终pH	$w(\text{Cl}^-)/\%$	$w(\text{Cu}^{2+})/\%$
单独 Na_2CO_3		黑色	1	10.5	未测定	未测定
2	1	深孔雀绿	15	8.0	0.015	55.86
1.5	1	孔雀绿	15	7.5~8.0	0.015	55.72
1	1	孔雀绿	15	7.5	0.014	55.53
1	1.5	孔雀绿	15	7.0~7.5	0.014	55.50
1	2	孔雀绿	15	7.0	0.013	55.62
单独助剂A		浅绿色	10	4.5	13.000	58.37

2.3 反应时间对产品制备效果的影响

反应时间对产品氯含量及铜含量的影响见图5。由图5可见,当反应时间小于2.0 h时产品铜含量随反应时间的延长呈现增长的趋势,反应时间为2.0 h时 $w(\text{Cu}^{2+})$ 达到最高(55.62%); $w(\text{Cl}^-)$ 随反应时间延长呈现先降低再升高的趋势,当反应时间为1.0 h时产品 $w(\text{Cl}^-)$ 最低(仅为0.013%);继续延长反应时间,氯离子含量明显快速升高,而产品铜含量呈现缓慢下降的趋势。这是因为制备的碱式碳酸铜表面较粗糙,易形成凹槽或间隙,且颗粒间有团聚现象,随着反应时间的延长,吸附在凹槽或颗粒间夹缝中的杂质离子增多,导致铜离子含量在产品中所占比例下降。综上,反应时间为1.0 h对产品

制备最有利。

2.4 反应温度对产品制备效果的影响

反应温度对产品制备的影响见表2。

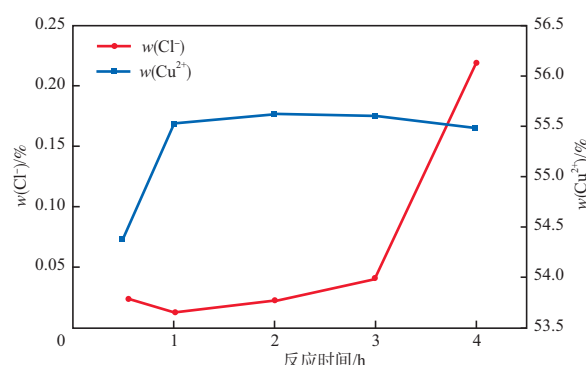


图5 反应时间对产品氯含量及铜含量的影响

表2 反应温度对产品制备效果的影响

反应温度/	产品颜色	过滤时间/s	$w(\text{Cl}^-)/\%$	$w(\text{Cu}^{2+})/\%$
40	淡蓝色	125	0.022	56.54
50	蓝绿色	78	0.016	55.52
60	浅绿色	28	0.014	55.58
70	孔雀绿色	12	0.013	55.62
80	深孔雀绿色	10	0.013	55.63
90	灰黑色	10	0.008	62.50

由表2可见:当反应温度为40℃时产品呈淡蓝色,过滤时间很长,且 $w(\text{Cu}^{2+})$ 很高,这是因为,温度较低时分子热运动较慢,制备产品中 $\text{Cu}(\text{OH})_2$

所占比例较高, $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 颗粒小呈胶状,严重影响过滤速度;当反应温度为50~80℃时,随着反应温度升高,产品绿色逐渐加深,过滤时间逐渐

缩短,对 $w(\text{Cl}^-)$ 与 $w(\text{Cu}^{2+})$ 影响不大,这是因为,随着温度升高,分子热运动速率加快,容易形成大颗粒的沉淀,有效加快过滤速度;反应温度达90

时,产品呈灰黑色,这是由于温度过高时碱式碳酸铜分解为黑色氧化铜。反应温度为70 时所得产品颜色较正、过滤时间较短, $w(\text{Cl}^-)$ 最低,因此,最佳反应温度为70 。

2.5 产品表征及分析

2.5.1 XRD 分析

碱式碳酸铜产品的XRD谱图见图6。

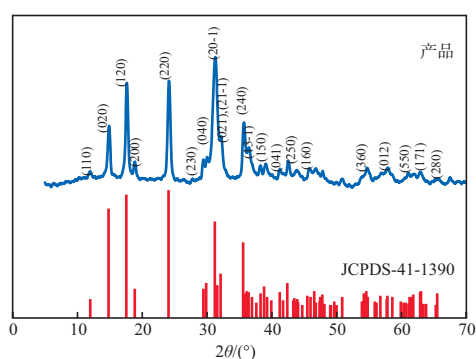
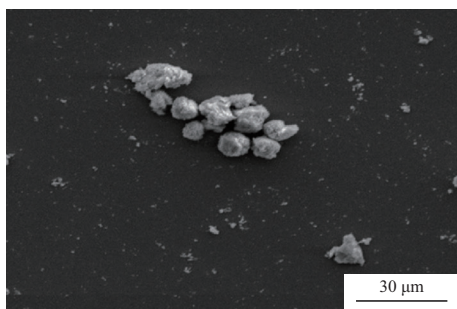


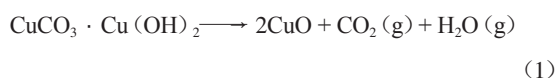
图6 碱式碳酸铜产品的XRD谱图

由图6可见,产品在 2θ 为 14.8° , 17.6° , 18.8° , 24.1° , 29.5° , 29.9° , 31.2° , 31.6° , 32.2° , 35.6° , 36.0° , 38.9° , 41.3° , 42.4° , 46.6° , 47.9° , 54.6° , 57.9° , 62.9° , 63.1° , 65.6° 等处出现了衍射峰,分别对应(110), (020), (120), (200), (220), (230), (040), (20-1), (021), (21-1), (240), (13-1), (150), (041), (250), (160), (350), (360), (012), (550), (171), (280)晶面,与碱式碳酸铜的PDF标准卡片(JCPDS—41-1390)完全吻合,除碱式碳酸铜($\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$)衍射峰外无其他杂质峰,这表明实验制得的产品为高纯度的 $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ 。



2.5.2 热重分析

碱式碳酸铜产品的热重分析曲线见图7。由图7可见:产品在200 前有微量失重,这是由于颗粒失去表面吸附水造成的;200~360 之间为主要失重带,在此温度区间曲线迅速下降,在360 后趋于平缓,在此过程中碱式碳酸铜发生分解反应,生成 CuO 、 H_2O 和 CO_2 ,360 左右基本分解完全,失重率达27.64%左右。EL-SHOBAKY等^[16]通过研究碱式碳酸铜的热分解过程及失重百分比,明确了碱式碳酸铜热分解的机理,反应方程式见式(1)。



实验失重率(27.64%)与 $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ 的理论失重率(28.04%)接近,由此判断该条件下制备的产品是由1分子 CuCO_3 与1分子 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 构成的碱式碳酸铜,其分子式为 $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ 。

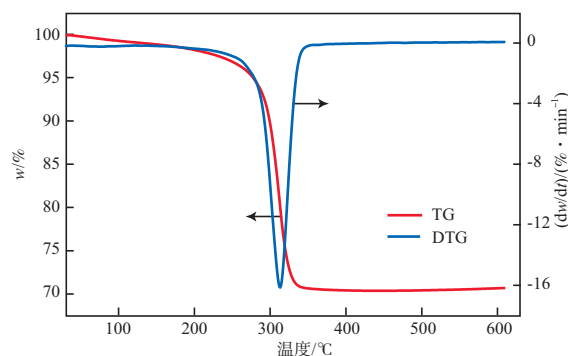


图7 碱式碳酸铜产品的热重分析曲线

2.5.3 SEM分析

碱式碳酸铜产品的SEM照片见图8。由图8可见:产品为小颗粒 $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$,形貌呈不规则球形,直径为 $1.8\sim 5.4\ \mu\text{m}$,局部分散均匀;此外,许多小颗粒紧密团聚形成大颗粒,呈不规则的姜块状,粒径为 $48\sim 75\ \mu\text{m}$ 。颗粒间团聚形成的间隙很容易夹杂氯离子,这也是产品中氯离子未能全部去除的可能原因之一。

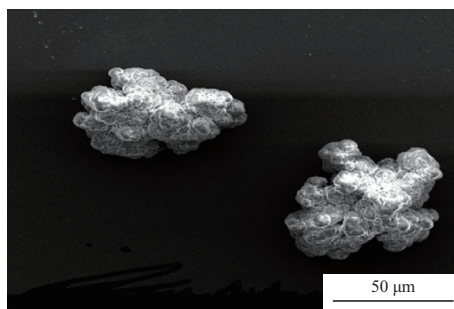


图8 碱式碳酸铜产品的SEM照片

3 结论

a) 以酸性氯化铜蚀刻废液为原料制备低氯含量的碱式碳酸铜, 确定最佳工艺条件为: 反应pH 7.0, 沉淀剂配比 $n(\text{NaOH}) : n(\text{助剂A}) = 1 : 2$, 反应温度 70°C , 反应时间1.0 h。

b) 化学分析结果表明: 产品的 $w(\text{Cu}^{2+})$ 达55.62%, $w(\text{Cl}^-)$ 为0.013%, 符合HG/T 4825—2015《工业碱式碳酸铜》的要求; 蚀刻废液中 Cu^{2+} 的回收率接近100%。助剂A的引入使反应过程的pH发生缓慢变化, 有利于碱式碳酸铜晶核的稳定、快速形成。

c) 制备的产品为单一组分 $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$, 小颗粒形貌呈不规则球形, 直径为 $1.8 \sim 5.4 \mu\text{m}$, 较多小颗粒紧密团聚成姜块状的不规则大颗粒, 粒径为 $48 \sim 75 \mu\text{m}$ 。

参 考 文 献

- [1] SHAH K, GUPTA K, SENGUPTA B. Reclamation of copper from spent ammoniacal printed circuit board (PCB) etch solutions[J]. J Environ Chem Eng, 2018, 6(2): 2874–2880.
- [2] WANG H D, ZHANG S H, LI B, et al. Recovery of waste printed circuit boards through pyrometallurgical processing: a review[J]. Resour Conserv Recycl, 2017, 126: 209–218.
- [3] 枚芳. 酸性氯化铜蚀刻废液再生处理的试验研究[D]. 广州: 暨南大学, 2013.
- [4] 许高晋. 酸性氯化铜蚀刻废液综合回收利用技术研究[D]. 合肥: 合肥工业大学, 2017.
- [5] KIM Y K, RIU D H, KIM S R, et al. Preparation of shape-controlled copper oxide powders from copper-containing solution[J]. Mater Lett, 2002, 54(2/3): 229–237.
- [6] KOBAYASHI T, KANO K, SUZUKI T, et al. A novel technology for on-site cupric oxide recovery from cupric chloride etchant waste[J]. Water Sci Technol, 2011, 64(2): 416–422.
- [7] 吴阳东, 王永成, 黄智源. 酸蚀刻废液与烧碱合成碱式氯化铜的新型工艺[J]. 广东化工, 2012, 39(14): 48–49.
- [8] 卞永辉, 王远明, 吾英比力克. 酸性蚀刻废液回收氢氧化铜[C]//高滋. 上海市化学化工学会2007年度学术年会论文摘要集. 上海: 《化学世界》编辑部, 2007: 114–124.
- [9] 张庆喜. 微蚀刻废液资源化研究[D]. 南宁: 广西大学, 2012.
- [10] 天津化工研究院. 无机盐工业手册: 上册[M]. 北京: 化学工业出版社, 1981: 419–420.
- [11] 黄可龙. 重有色金属精细化工产品生产技术[M]. 北京: 中国物资出版社, 1995: 2–5.
- [12] 东莞市广华化工有限公司. 一种从线路板酸性蚀刻废液回收碱式碳酸铜的方法: 201510815459.1[P]. 2016–02–10.
- [13] 郑帅飞. 利用氯化铜蚀刻废液合成碱式碳酸铜新工艺研究[D]. 南宁: 广西大学, 2008.
- [14] 江西核工业兴中新材料有限公司, 深圳市危险废物处理站有限公司, 中海油天津化工研究设计院等. 工业碱式碳酸铜: HG/T 4825—2015[S]. 北京: 化工出版社, 2015.
- [15] 徐春放, 靳忠欣. 混合碱缓冲溶液微型实验制备碱式碳酸铜[J]. 化学工程与装备, 2016(8): 11–13.
- [16] EL-SHOBAKY G A, AHMAD A S, AL-NOAIMI A N, et al. Thermal decomposition of basic cobalt and copper carbonates[J]. J Therm Anal Calorim, 1996, 46(6): 1801–1808.

(编辑 叶晶菁)



扫码了解更多相关信息