

# 水合肼还原铜氨废液制取纳米铜粉

巨 佳

(昆明理工大学冶金与能源工程学院, 云南 昆明 650093)



巨 佳

**摘 要:** 以铜氨废液为原料, 水合肼为还原剂制备纳米铜粉。在水合肼浓度为 3 mol/L、pH 值为 10.0、温度为 75 ℃ 的条件下, 铜离子沉淀率可达 98.66%。采用 X 射线衍射仪对铜粉进行了表征, 并讨论了制备条件对纳米铜粉的影响。

**关键词:** 铜氨废液; 水合肼; 纳米铜粉

中图分类号: TF811 文献标识码: A 文章编号: 1674-3962(2010)07-0053-04

## Preparation of Nano-Copper Powders from Copper-Ammonia Waste Water by Hydrazine Hydrate

JU Jia

(Faculty of Metallurgical Engineering and Energy, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

**Abstract:** In this paper, nano-copper powders were prepared by using the copper-ammonia waste water as precursor and  $N_2H_4 \cdot H_2O$  as reducing agent. The results show that under the conditions of hydrazine hydrate dosage 3 mol/L, solution pH 10.0, reaction temperature 75 ℃, the precipitation rate of copper can reach 98.66%. The composition and size of Nano-copper powders were analyzed by XRD technique and the effect of preparation condition on the stability of Nano-copper powders was discussed.

**Key words:** copper-ammonia waste water; hydrazine hydrate; nano-copper powders

## 1 前 言

铜是国民经济发展不可或缺的一个重要元素,但随着铜行业的过度发展,铜资源也濒临枯竭。因此从废物中回收铜,是铜发展史的一个必然趋势。

在技术上,游离态二价铜离子的处理已经比较成熟,处理后溶液中残留铜离子的质量浓度可以降到 1 mg/L 以下<sup>[1-5]</sup>。然而,在染料、电镀、电路板等行业含铜废水中,铜离子往往以络合形态存在<sup>[6]</sup>。络合物的存在阻碍了氢氧化铜或硫化铜沉淀的形成<sup>[7-10]</sup>,所以采用传统的沉淀法很难达到废液排放标准。本实验研究了水合肼还原铜氨废液制备纳米铜粉,处理后的废液即达到排放标准又充分利用了废液中的铜资源。

## 2 实验部分

### 2.1 主要试剂和仪器

主要试剂:水合肼,分析纯;氢氧化钠,分析纯;铜氨废液。均由湖南某电子厂提供,其组成成分见表 1。主

要仪器为:水浴恒温器;PW1710 型 X 射线衍射仪。

表 1 铜氨废液成分(g · L<sup>-1</sup>)

Table 1 Composition of copper-ammonia waste water(g · L<sup>-1</sup>)

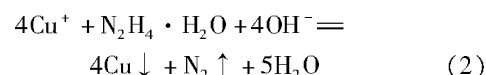
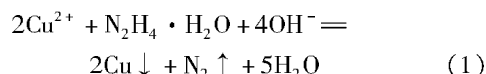
Cu <sup>2+</sup>	Cu <sup>+</sup>	Cl <sup>-</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	NH <sub>3</sub>	Additive
40 ~ 60	70 ~ 90	200 ~ 350	50 ~ 80	130 ~ 150	5 ~ 10

### 2.2 分析方法

铜离子浓度检测主要采用碘量法分析。铜粉的纯度采用 XRD 图定性得出。铜粉粒度检测采用产物的 XRD 图结合公式辅助以扫描电镜(SEM)得出。用 Scherrer 公式计算产物粒径:粒径  $L = K\lambda / (\beta \cos\theta)$ , 其中  $L$  为粒径,  $\lambda = 1.5405$  为本实验的衍射角辐射波长;  $K = 0.89$  为常量;  $\beta$  为半波高的线宽;  $\theta$  为衍射角。

### 2.3 反应机理

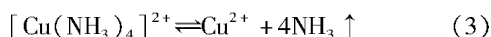
由于水合肼是强还原剂,它可将溶液中的铜离子还原为单质铜沉淀下来,其化学反应式为:



收稿日期: 2010-04-07

通信作者: 巨 佳,男,1986 年生,在读硕士

反应使溶液中铜离子浓度下降,使铜氨络合物向分解的方向进行,其化学反应式为:



### 3 结果与讨论

#### 3.1 水合肼浓度对铜离子沉淀率及反应产物形态的影响

固定水温 70 ℃, 溶液 pH 为 10.0, 反应时间 1 h, 水合肼浓度对铜离子沉淀率及反应产物形态的影响见图 1 和表 2。

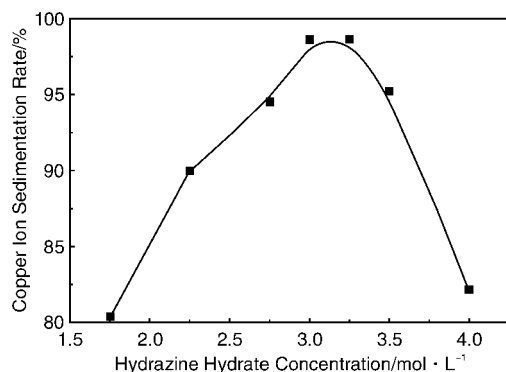


图1 水合肼浓度对铜离子沉淀率的影响

Fig. 1 Effect of hydrazine hydrate concentration on copper ion sedimentation rate

表2 水合肼浓度对反应产物形态的影响

Table 2 Effect of hydrazine hydrate concentration on morphology of reaction products

Hydrazine hydrate concentration/mol · L <sup>-1</sup>	Product colour	Particle diameter/nm
1.75	Brown	—
2.00	Brown	—
2.25	Brown	—
2.50	Purplish-red	95
2.75	Purplish-red	87
3.00	Purplish-black	113
3.25	Purplish-black	98

从图 1 可以看出,随着水合肼浓度的增大,溶液中铜离子沉淀率逐渐上升,当水合肼浓度达 3 mol/L 时,铜离子沉淀率达到最大。水合肼浓度继续增加到 3.25 mol/L 时,铜离子沉淀率反而下降,这是由于铜离子和过量的水合肼生成新的稳定络合物  $\text{Cu}(\text{N}_2\text{H}_4)_n^{2+}$ 。

由表 2 可知,当水合肼的量不足时,溶液中的铜离子并没有完全的被还原成铜粉,而是生成氧化亚铜沉淀,颜色为土褐色。当水合肼浓度增加到 2.5 mol/L 时,开始产生紫红色铜沉淀,但其纯度还不是很高。继

续增加浓度达到 3 mol/L 时生成紫黑色铜沉淀,经测试,其纯度很高,粒度也能达到纳米级别。

#### 3.2 溶液 pH 值对铜离子沉淀率及反应产物形态的影响

固定水温 70 ℃, 水合肼浓度 3 mol/L, 反应时间 1 h, 研究溶液 pH 值对铜离子沉淀率及反应产物的影响,结果见图 2 和表 3。

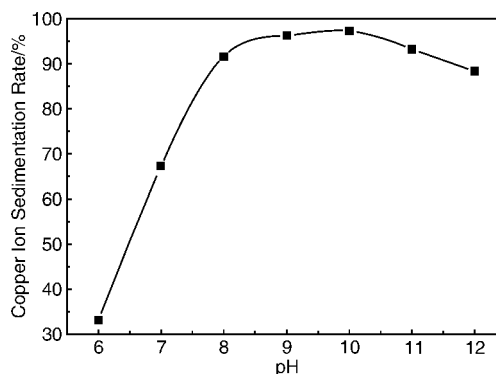


图2 pH对铜离子沉淀率的影响

Fig. 2 Effect of pH on copper ion sedimentation rate

表3 pH对反应产物形态的影响

Table 3 Effect of pH on morphology of reaction products

pH value	Product colour	Particle diameter/nm
6.0	Brown	—
7.0	Brown	—
8.0	Purplish-red	—
9.0	Purplish-red	87
10.0	Purplish-black	83
11.0	Purplish-black	96
12.0	Purplish-black	88

由图 2 可见,随着溶液的 pH 值增加,铜离子沉淀率也逐渐上升,说明水合肼在碱性环境中还原能力更强。当 pH 为 10.0 时铜离子沉淀率达到最大值。当 pH 值继续上升时,铜离子沉淀率有下降的趋势,这是由于 pH 升高,溶液中  $\text{OH}^-$  浓度增大,  $\text{NH}_4^+$  和  $\text{OH}^-$  结合生成氨气逸出,降低了溶液的化学电位,削弱了水合肼的还原能力。

由表 3 可以看出  $\text{pH} < 8.0$  时,产物为氧化亚铜沉淀。 $\text{pH}$  为 8.0 ~ 10.0 时,产物呈紫红色铜粉,其纯度不高。 $\text{pH} > 10.0$  时,产物为纯度很高的紫黑色铜粉沉淀。在  $\text{pH}$  为 8.0 ~ 12.0 的范围内产物的粒度变化不大,均达到纳米级别。

#### 3.3 温度对铜离子沉淀率及反应产物形态的影响

水合肼浓度为 3 mol/L, pH 值为 10.0, 反应时间为

1 h时,温度对铜离子沉淀率及反应产物形态的影响见图3和表4。

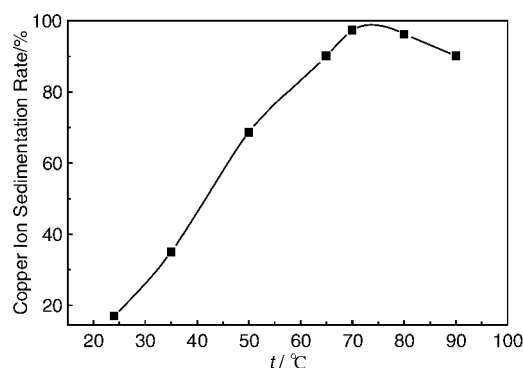


图3 温度对铜离子沉淀率的影响

Fig. 3 Effect of temperature on copper ion sedimentation rate

表4 温度对反应产物形态的影响

Table 4 Effect of temperature on morphology of reaction products

Temp. /°C	Product colour	Particle diameter/nm
25	Brown	—
35	Brown	—
50	Purplish-red	—
65	Purplish-red	93
70	Purplish-black	89
80	Purplish-black	158
90	Purplish-black	369

从图3可以看出,升高反应温度,氧化还原能力随之提高。当反应温度大于75 °C时,铜离子的沉淀效果比较明显。继续升高温度,铜离子沉淀率有所下降,这是因为温度过高反应很剧烈,产生大量氮气和水,降低了水合肼浓度。

从表4可以得到,当 $t < 50$  °C时,产物呈土褐色氧化亚铜沉淀。当 $t > 70$  °C时,产物呈紫黑色,为纯度很

高的铜粉。当温度介于两者之间时,产物是紫红色纯度不太高的铜粉。在 $t < 80$  °C时,铜粉的粒度变化不大,均保持在纳米级别。 $t > 80$  °C时,铜粉的粒度有增大的趋势。

### 3.4 水合肼浓度、pH值、温度对铜离子沉淀率及反应产物形态的影响的正交性试验

由表5正交实验结果可以看出,在第三组实验条件下铜离子的沉淀率达到最高,此条件下制备的铜粉的XRD图谱和SEM照片,如图4和图5所示。

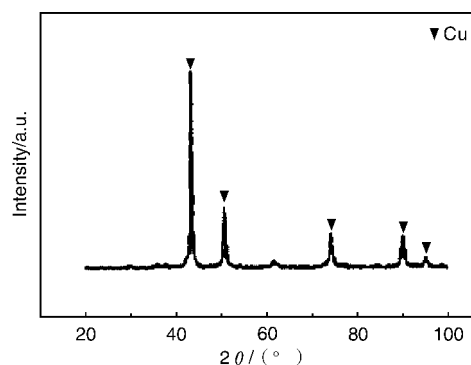


图4 铜粉的XRD图谱

Fig. 4 XRD patterns of copper powder

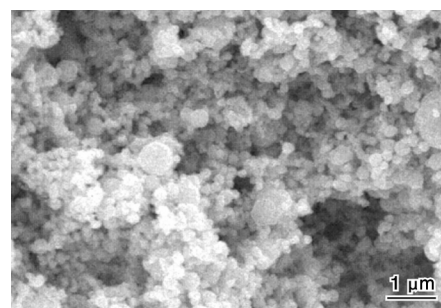


图5 铜粉的SEM照片

Fig. 5 SEM micrograph of copper powder

表5 正交实验结果

Table 5 Result of orthogonal test

No.	Hydrazine hydrate concentration/mol · L <sup>-1</sup>	pH value	Temp. /°C	Product colour	Grain size of product/nm	Copper ion sedimentation rate/%
1	2.5	8	55	Brown	—	—
2	2.75	9	65	Purplish-red	97	82.63
3	3	10	75	Purplish-black	93	98.66
4	3.25	11	85	Purplish-black	178	93.42
5	3.5	12	90	Purplish-black	496	92.17

由图4可知,所制得的铜粉只存在铜的衍射峰,不含有氧化亚铜等杂质峰,衍射峰尖锐,说明所得的粉体结晶性较好。根据衍射峰半波高的线宽度 $\beta$ 和Scherrer

公式计算出铜粉的粒度约为43 nm。由图5看出,铜粉呈球形或多面形,粒径范围在20~400 nm,其粒径增大可能是反应中晶核之间碰撞产生团聚现象造成的。

## 4 结 论

在实验的基础上,研究了反应物浓度、pH 值、温度对水合肼还原铜氨废液制取纳米铜粉的影响,并对铜粉的粒度和纯度进行了检测。试验结果表明:

(1) 水合肼还原铜氨废液制取纳米铜粉的最佳工艺条件为:水合肼浓度 3 mol/L、pH 值为 10.0、温度 75 °C;

(2) 在最佳工艺条件下铜离子沉淀率可达 98.66%,溶液中残余铜离子为 1.474 g/L,达到了国家排放标准;

(3) 水合肼浓度、pH 值对制取铜粉的粒度影响不大。当  $t < 70$  °C 时,温度对铜粉的粒度影响不大;当  $t > 80$  °C 时,铜粉的粒度随温度逐渐增大;

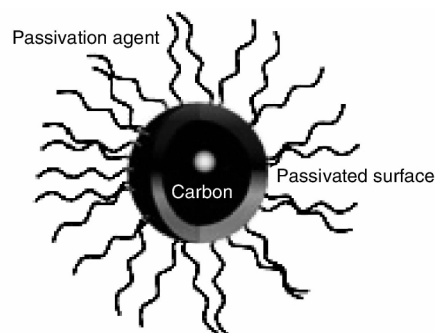
(4) 此法不仅处理了废液,而且其产物纳米铜粉极具经济价值,副产物氮气对环境也不产生二次污染,具有经济环保双重价值。

## 参考文献 References

- [1] Meng Xianghe(孟祥和), Hu Guofei(胡国飞). *Heavy Metals Liquid Waste Processing*(重金属废水处理)[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2000.
- [2] Xu Jingwen(徐景文). 化学镀铜、镍中老化废液处理与回收[J]. *Shanghai Environmental Sciences*(上海环境科学), 1995, 14(2): 16-17.
- [3] Xu Genliang(徐根良), Xiao Dasong(肖大松), Xiao Min(肖敏). 重金属废水处理技术综述[J]. *Technology of Water Treatment*(水处理技术), 1991, 17(2): 77-86.
- [4] Hung Changmao. Decomposition Kinetics of Ammonia in Gaseous Stream by a Nanoscale Copper-Cerium Bimetallic Catalyst[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 150(1): 53-61.
- [5] Fu Rongxiu, Fu Shenzhang. Recovery of Copper and Lead from Waste Printed Circuit Boards by Supercritical Water Oxidation Combined with Electrokinetic Process[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 165(1): 1002-1007.
- [6] Hu Huikang(胡惠康), Zhao Guohua(赵国华). 高浓度络合态铜离子废水的预处理研究[J]. *Industrial Water Treatment*(工业水处理), 2002, 22(4): 37-40.
- [7] Zheng Shuyu(郑淑玉), Zhu Long(朱 龙), Tang Qingquan(汤清泉). 从印制电路板蚀刻废液中回收氢氧化铜[J]. *Environmental Protection Science*(环境保护科学), 1996, 22(2): 22-23.
- [8] Mu Guangshan(慕光杉), Jiang Yimin(蒋毅民). 含铜蚀刻废液的综合利用—中和沉淀后母液的处理工艺探讨[J]. *Journal of Guangxi University: Natural Science Edition*(广西大学学报:自然科学版), 1998, 23(1): 76-77.
- [9] Grosell M, McDonald M D, Wood C M, et al. Effects of Prolonged Copper Exposure in the Marine Gulf Toadfish: Hydromineral Balance and Plasma Nitrogenous Waste Products[J]. *Aquatic Toxicology*, 2004, 68(3): 249-262.
- [10] Federica Valentini, Vanessa Biagiotti, Cecilia Lete. The Electrochemical Detection of Ammonia in Drinking Water Based on Multi-Walled Carbon Nanotube/Copper Nanoparticle Composite Paste Electrodes[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2007, 128(1): 326-333.

## Carbon Dots Seek out Cancer

In recent years, carbon nanoparticles called carbon dots (CD), have displayed the ability to photoluminescence when surface functionalized with polymer chains. This phenomenon is similar to the photoluminescence observed in carbon nanotubes and carbon nanodiamonds. While the mechanism of this phenomenon has only been theorized. Researchers have demonstrated the capacity to tailor the optical properties of the carbon dot by varying the types of polymer chains added. A new study now shows the addition of poly(ethyleneimine)-b-poly(ethylene glycol)-b-poly(ethyleneimine) (PEI-PEG-PEI) and two poly(ethylene glycols) of varying chain lengths (PEG1 500 N and 4-arm PEG) exhibits different excitation spectra with the highest absorption found in the CDs modified with (PEI-PEG-PEI). These highly tailored carbon dots can be used to selectively target cancer cells. The CDs coupled with the transferrin (Tf) glycoprotein, a ligand for the TF receptor sites on cancer cells showed passive uptake in Hela cancer cells. The level of cell uptake was highest on the positively charged CDs modified with PEI-PEG-PEI. However, the photoluminescent signal was strongest in the carbon dots modified with PEG1500N and 4-arm PEG.



(From: [http://www.mrs.org/s\\_mrs/sec.asp?CID=1920&DID=84063](http://www.mrs.org/s_mrs/sec.asp?CID=1920&DID=84063))