

# 贵金属精炼高浓度含氯废水处理工艺研究

李晓恒<sup>1,2</sup> 陈俊华<sup>1,2</sup> 田静<sup>1,2</sup> 冀圆圆<sup>1,2</sup> 高强文<sup>1,2</sup> 彭国敏<sup>1,2</sup> 郭引刚<sup>1,2</sup>

(1. 河南省黄金资源综合利用重点实验室, 河南 三门峡 472000;

2. 河南中原黄金冶炼厂有限责任公司, 河南 三门峡 472000)

**[摘要]** 在金精炼过程中,采用溶液氯化法会产生高浓度含氯废水,通常氯离子浓度可达100 g/L左右,需要进行除氯处理。本文采用铜盐沉淀法降低废水中氯含量,考察了铜盐法处理含氯废水的最佳工艺条件。实验表明,废水除氯生产最优控制参数为:初始硫酸酸度42 g/L,反应温度20 °C,反应时间1 h,铜粉用量为理论值的1.5倍,铜盐用量为理论值的1.2倍。在此条件下,氯离子沉淀率在90%以上。进行多次除氯循环试验中,除氯率保持在90%以上,说明采用铜渣进行多次循环废水除氯,稳定性较强、效率高。该技术可为高浓度含氯废水的工业化处理提供借鉴。

**[关键词]** 金精炼; 氯化亚铜; 高浓度含氯废水; 铜盐沉淀法

**[中图分类号]** TF831; X703

**[文献标志码]** A

**[文章编号]** 2097-2423(2024)06-0048-05

**DOI:**10.19610/j.cnki.cn10-1873/tf.2024.06.007

## 0 前言

贵金属的精炼常采用溶液氯化法,尤其是在金的精炼提纯过程中,溶液氯化法以快速高效的提纯效果应用十分广泛<sup>[1-3]</sup>。但是在采用溶液氯化法精炼过程中,会产生高浓度的含氯废水,通常氯离子浓度可达100 g/L左右,需要进行特殊处理。

目前,含氯废水的处置方法主要有亚铜盐法、扩散渗析法、吸附分离法、浓缩蒸发法等<sup>[4-7]</sup>。因含氯废水的来源、成分、产生量的不同,各种含氯废水的处理方法也不同<sup>[8-12]</sup>。对于金铜冶炼企业来说,铜盐来源及除氯后溶液残余铜的回收具有优势,因此在流程中合适的工序采用铜盐法进行除氯具有一定的研究意义。

目前,在有色冶炼行业,铜盐除氯的工业化应用

主要集中在锌的湿法冶炼<sup>[13-15]</sup>,该方法不仅除氯效率高、稳定性强、工艺简单,还可实现铜粉再生用于循环除氯,降低生产成本,实现资源综合利用,但锌湿法冶炼废水含氯量一般较低,较易处置<sup>[16-18]</sup>,而对于氯离子质量浓度高于90 g/L的废水,其处理工艺的控制参数,行业中鲜有涉及。本文采用铜盐法对金铜冶炼贵金属精炼过程中产生的高浓度含氯废水进行除氯研究。通过改变沉淀过程中的温度、时间、药剂用量、酸度等参数确定最佳工艺条件,达到降低废水中氯离子含量的目的,为工业生产中高含氯废水中氯离子的去除提供借鉴。

## 1 试验部分

### 1.1 试验原料

该高浓度含氯废水取自某冶炼厂金精炼工序,其主要化学组成分析见表1。

表1 高浓度含氯废水的主要化学成分分析 g/L

成分	Cu <sup>2+</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Cl <sup>-</sup>	硫酸酸度
含量	0.75	62.47	92.38	42.34

从表1中可以看出,该含氯废水的氯离子浓度达到92.38 g/L,同时还含有一定的硫酸根离子,且废水呈强酸性。

试验试剂:铜粉(工业级);五水硫酸铜(分析纯);氢氧化钠(工业级)。

**[收稿日期]** 2024-07-16

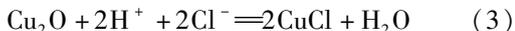
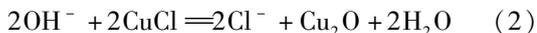
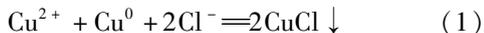
**[作者简介]** 李晓恒(1988—),男,河南汝州人,高级工程师。

**[引用格式]** 李晓恒,陈俊华,田静,等. 贵金属精炼高浓度含氯废水处理工艺研究[J]. 绿色矿冶,2024,40(6):48-52.

LI Xiaoheng, CHEN Junhua, TIAN Jing, et al. Research on the treatment process of high concentration chlorine wastewater from precious metal refining[J]. Sustainable Mining and Metallurgy, 2024, 40(6): 48-52.

## 1.2 试验原理

铜粉和铜盐可反应生成亚铜离子,与废水中氯离子反应形成氯化亚铜( $\text{CuCl}$ )不溶物( $K_{\text{sp}} = 1.72 \times 10^{-7}$ ,  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ),通过过滤分离等手段,可以达到废水除氯的目的。除氯渣主要成分为 $\text{CuCl}$ ,经过再生反应得到氧化亚铜( $\text{Cu}_2\text{O}$ ),可用于废水除氯,实现铜粉循环利用。



## 1.3 试验流程

1) 取含氯废液,分别加入铜粉和五水硫酸铜,在一定温度下进行反应,反应结束后,进行过滤分离,得到除氯渣(氯化亚铜)和除氯废水。

2) 产出的除氯渣再生为氧化亚铜,并用于废水除氯,进行循环反应。

试验主要考察了温度、时间、药剂用量、酸度等参数对氯离子的沉淀效果,由此来确定最佳工艺条件。高浓度含氯废水除氯工艺流程如图1所示。

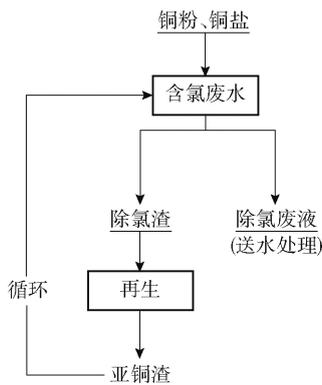


图1 含氯废水除氯工艺流程图

## 1.4 分析方法

硝酸银滴定法:用移液管移取含氯废水,用蒸馏水于锥形瓶中稀释至50 mL,另一锥形瓶加入50 mL蒸馏水做空白试验。调节稀释后待测溶液pH值为6.5~10.5,加入5滴50 g/L的铬酸钾指示剂,用1 mol/L(高浓度氯离子)或0.01 mol/L(低浓度氯离子)的硝酸银标准溶液对水样和空白进行滴定,滴定至出现砖红色沉淀即为终点,重复3次,并记录每次消耗硝酸银标准溶液的体积,按照式(4)计算氯离子浓度。

$$\rho = \frac{c \times V_2 \times 35.45}{V} \quad (4)$$

式中: $\rho$ 为待测水样氯离子浓度, g/L;  $c$ 为硝酸银浓

度;  $V_2$ 为滴定用硝酸银的体积, mL; 35.45为氯的摩尔质量, g/mol;  $V$ 为待测含氯水样体积, mL。

## 2 结果与讨论

### 2.1 工艺条件对氯沉淀率的影响

#### 2.1.1 反应温度的影响

取含氯废水1 L于烧杯中,按照 $n(\text{氯离子}):n(\text{铜粉}):n(\text{铜离子})$ 为2:1:1分别加入铜粉和五水硫酸铜,控制温度分别为 $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,反应时间1 h,反应结束后进行过滤,测定除氯液中氯离子含量,计算氯沉淀率,考察不同反应温度对废水中氯沉淀效率的影响,试验结果如图2所示。

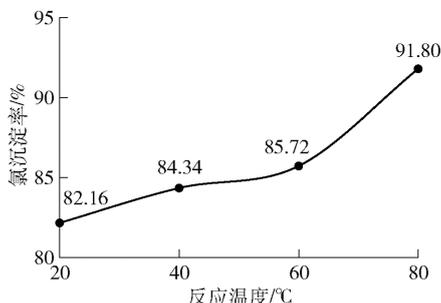


图2 反应温度对除氯效率的影响

由图2可以发现,随着反应温度的升高,氯沉淀效率逐渐增加;当反应温度在 $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,氯沉淀效率为82.16%;随着温度升高至 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,氯沉淀效率提升至91.80%。这是由于随着反应温度的提高,铜粉与铜盐的反应速率提高,有利于废水中氯离子的沉淀。但温度的升高会导致生产能耗的提高,并且 $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 条件下氯沉淀效率即可达到82.16%,满足生产需要,因此,选择温度为 $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

#### 2.1.2 反应时间的影响

取含氯废水1 L于烧杯中,按照 $n(\text{氯离子}):n(\text{铜粉}):n(\text{铜离子})$ 为2:1:1分别加入铜粉和五水硫酸铜,控制温度为 $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,分别在反应时间为0.5 h、1.0 h、1.5 h、2 h时取样,反应结束后进行过滤,测定除氯液中氯离子含量,计算氯沉淀率,考察不同反应时间对废水中氯沉淀效率的影响,试验结果如图3所示。

由图3可以发现,随着反应时间的增长,氯沉淀率呈现先增加后减小的趋势。在反应时间为0.5 h时,氯沉淀率为78.99%;随着反应时间延长至1 h,氯沉淀率缓慢增长至82.16%,这是由于随着反应时间的延长,铜粉和铜盐与氯离子反应更加充分;随

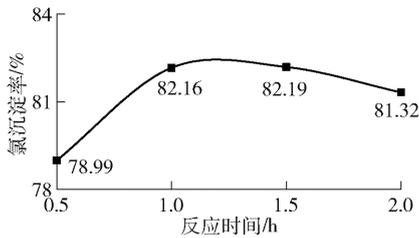


图3 反应时间对除氯效率的影响

着时间继续延长至 1.5 h, 氯沉淀率趋于平稳为 82.19%; 而随着反应时间延长至 2 h, 氯沉淀率略微下降至 81.32%。这是由于随着反应时间的延长, 生成的氯化亚铜在与溶液中氯离子发生络合反应, 形成可溶性的  $\text{CuCl}_2^{-[19]}$ 。综合考虑, 反应时间选择为 1 h。

### 2.1.3 反应酸度的影响

取酸度为 40 g/L 的含氯废水 1 L 于烧杯中, 根据文献中废水除氯的条件<sup>[10]</sup>, 加入氢氧化钠调节废水的酸度分别为 30 g/L、20 g/L、10 g/L, 按照  $n(\text{氯离子}):n(\text{铜粉}):n(\text{铜离子})$  为 2:1:1 分别加入铜粉和五水硫酸铜, 控制温度为 20 ℃, 反应时间为 1 h, 反应结束后进行过滤, 测定除氯液中氯离子含量, 计算氯沉淀率, 考察不同酸度对废水中氯沉淀效率的影响, 试验结果如图 4 所示。

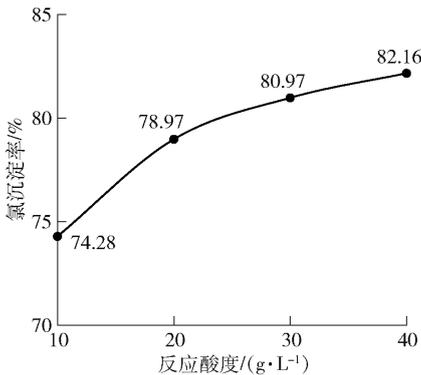


图4 反应酸度对除氯效率的影响

由图 4 可以发现, 随着废水酸度由 10 g/L 增加至 40 g/L, 氯沉淀率由 74.28% 提高至 82.16%, 整体趋势表现为缓慢增加至趋于平稳。在酸度较低时, 废水中生成的氯化亚铜粉易发生水解反应, 随后发生歧化反应, 生成二价铜离子和铜单质, 不利于废水中氯离子的去除<sup>[20]</sup>。由此可以说明酸度降低不利于废水中氯离子的去除, 试验中可不调节酸度, 直接进行废水除氯。

### 2.1.4 铜粉加入量的影响

1) 取含氯废水 1 L 于烧杯中, 按照理论  $n(\text{氯离})$

子): $n(\text{铜粉}):n(\text{铜离子})$  为 2:1:1 分别加入理论量 1.2 倍、1.5 倍、1.8 倍、2.0 倍的铜粉和理论量 1.0 倍的五水硫酸铜, 控制反应温度为 20 ℃, 反应时间为 1 h, 反应结束后进行过滤, 测定除氯液中氯离子含量, 计算氯沉淀率, 用以考察添加理论量 1.0 倍铜离子时, 单质铜粉加入量对废水中氯沉淀效率的影响, 试验结果如图 5 所示。

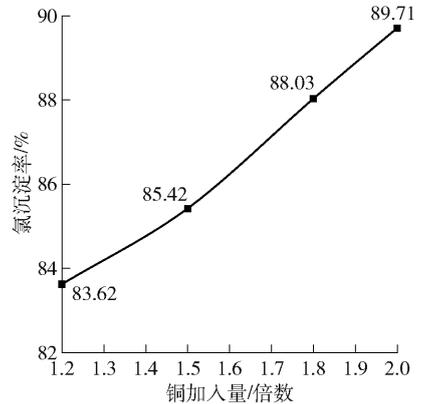


图5 铜加入量对除氯效率的影响

由图 5 可以发现, 随着单质铜粉加入量的提高, 废水溶液中氯沉淀率逐渐上升。当铜离子加入量为理论量的 1.0 倍时, 随着单质铜粉加入量由理论量的 1.2 倍增加至 2.0 倍, 氯沉淀率由 83.62% 增加至 89.71%, 除氯效率缓慢增加。这说明铜离子加入量为理论量的 1.0 倍时, 反应溶液存在铜离子不足的情况, 对废水中氯离子的去除具有一定限制作用; 而整体氯沉淀率增加, 主要由于随着铜粉加入量的增加, 部分溶解于废水中, 提高了废水中铜离子的浓度。

2) 取含氯废水 1 L 于烧杯中, 按照理论  $n(\text{氯离子}):n(\text{铜粉}):n(\text{铜离子})$  为 2:1:1 分别加入理论量 1.2 倍、1.5 倍、1.8 倍、2.0 倍的铜粉和 1.2 倍的五水硫酸铜, 控制反应温度为 20 ℃, 反应时间为 1 h, 反应结束后进行过滤, 测定除氯液中氯离子含量, 计算氯沉淀率, 用以考察添加理论量 1.2 倍铜离子时, 铜粉加入量对废水中氯沉淀效率的影响, 试验结果如图 6 所示。

由图 6 可以发现, 随着铜粉加入量的提高, 废水溶液中氯沉淀率逐渐上升。铜离子加入量为理论量 1.2 倍时, 随着铜粉加入量由理论量 1.2 倍增加至 2.0 倍, 氯沉淀率由 85.56% 显著增加至 99.82%; 说明铜粉加入量对氯沉淀效率影响较大, 是除氯控制参数中的关键因素。综合考虑药剂添加量和除氯效率, 选择铜粉用量为理论量的 1.5 倍, 铜盐

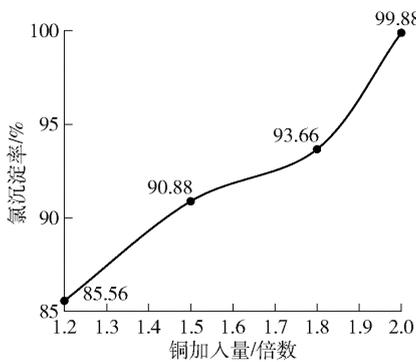


图6 铜加入量对除氯效率的影响

用量为理论量的1.2倍,并采用这一条件进行后续试验。

## 2.2 除氯渣循环试验

根据上述工艺条件探究,按照理论 $n(\text{氯离子}):n(\text{铜粉}):n(\text{铜离子})$ 为2:1:1分别加入1.5倍的铜粉和1.2倍的五水硫酸铜,控制反应温度为20℃,反应时间为1h。反应结束后进行过滤,对除氯液测定氯离子含量,计算氯沉淀率;除氯渣CuCl经过再生反应得到氧化亚铜,可再次用于废水除氯,从而达到循环除氯的目的,循环试验结果如图7所示。

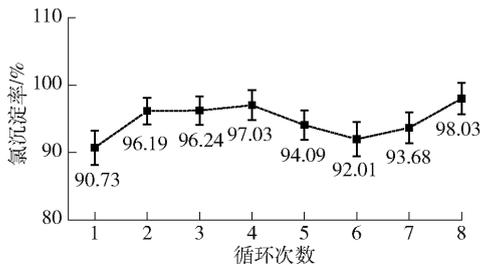


图7 循环试验结果

由图7可以发现,在8次循环试验中,废水中氯沉淀率保持在90%以上;第一次由于直接加入铜粉和铜盐进行除氯,除氯效率相对较低为90.73%;在后续循环试验中,利用再生亚铜粉进行循环除氯,除氯效率逐渐升高,这是由于再生反应生成的氧化亚铜除氯效率较高。试验结果表明利用铜渣进行多次循环废水除氯,具有稳定性较强、效率高、损失小等优点,可实现除氯渣的循环利用。

## 3 结论

1) 本文对金铜冶炼贵金属精炼的高浓度含氯废水采用铜盐法进行沉氯,取得较好的处理效果。

2) 利用铜粉对废水进行除氯,最优控制参数为:初始酸度42g/L,反应温度20℃,反应时间1h,铜粉用理论量的1.5倍,铜盐用理论量的1.2倍。

在此条件下,氯离子沉淀率在90%以上。

3) 除氯渣再生后的氧化亚铜在多次废水除氯循环试验中,除氯率均保持在90%以上,循环稳定性较强。

通过高浓度废水除氯技术研究试验,确定了除氯的最佳控制参数,证明了铜盐法对高浓度含氯废水处理同样具有较好的处理效果,具有较好的工业化应用价值。

## [参考文献]

- [1] 姬利红,衡振平,张孔,等. 试论控电氯化法在氰化金泥提纯黄金中的应用[J]. 世界有色金属,2022(21): 199-201.
- [2] 秦钊,王丹,朱祖涛,等. 水溶液氯化法高效溶解铂钨合金[J]. 有色金属(冶炼部分),2021(9):60-67.
- [3] 宋晓玲,刘龙敏,杨忠,等. 氯元素对全废渣水泥性能的影响[J]. 环境工程学报,2022,16(9):2971-2981.
- [4] 李启坤,杨长江,李灿,等. 湿法炼锌中除氯工艺研究进展[J/OL]. 湿法冶金:1-8[2024-07-05]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.3012.TF.20240604.1428.002.html>.
- [5] 张鹏宇,李文洋,肖麟童,等. 水中氯离子去除技术与机理研究进展[J]. 净水技术,2023,42(12):17-26.
- [6] 宋国光. 工业废水中氯离子去除技术研究进展[J]. 能源化工,2023,44(5):22-26.
- [7] 周虹. 硫酸锌溶液萃取去除氯离子的研究[J]. 四川有色金属,2021(1):58-61.
- [8] 顾云,储鹏,葛冬冬,等. 弗氏盐法废水除氯产物资源化及二次利用进展[J]. 过程工程学报,2024,24(2):151-161.
- [9] 何嘉尧,李静,王帅. 超声电化学法从硫酸锌溶液中除氯试验研究[J]. 昆明理工大学学报(自然科学版),2023,48(1):10-18.
- [10] 朱应旭,世仙果,张亮,等. 用铜粉从湿法炼锌污酸两段中和后液中脱除氯[J]. 湿法冶金,2024,43(3):322-326.
- [11] 杨静,丁苏扬,曾珠,等. 浅谈珠光颜料企业含氯废水处理技术[J]. 轻工科技,2022,38(6):64-66.
- [12] 张阳,史丙丁,马保中,等. 酸性溶液除氯技术研究现状及进展[J]. 有色金属科学与工程,2021,12(5):10-17.
- [13] 马菲菲. 熔铸收尘氧化锌湿法脱氯及综合回收试验[J]. 中国有色冶金,2022,51(2):113-118.
- [14] 徐东霞,潘威,张世强,等. 湿法炼锌系统中氯的脱除实验[J]. 矿产综合利用,2023(6):184-186,201.
- [15] 张晓英,李素芹,雷海萍,等. 钢铁工业循环水中氯离

- 子脱除工艺技术探讨[J]. 钢铁, 2022, 57(3): 153 - 159.
- [16] 宋键, 姚耀, 过瑶瑶, 等. 电镀废水中氯离子去除技术研究进展[J]. 电镀与涂饰, 2022, 41(15): 1111 - 1115.
- [17] 杨晓冬, 徐俊忠, 马先春, 等. 从湿法炼锌硫酸锌溶液中去除氯试验研究[J]. 湿法冶金, 2021, 40(1): 68 - 71.
- [18] 张志刚, 杜虎忠, 弥晓红, 等. 湿法炼锌硫酸锌液体除氯实验研究[J]. 绿色矿冶, 2023, 39(5): 38 - 41, 47.
- [19] 徐家振, 李岚, 贺家齐, 等. 氯化亚铜脱氯影响因素的研究[J]. 有色金属(冶炼部分), 1998(6): 9 - 11, 14.
- [20] 和佳乐, 王菊琳. 初始 pH 值和 Cl<sup>-</sup> 浓度对 CuCl 水解的影响[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2018, 38(4): 397 - 402.

## Research on the Treatment Process of High Concentration Chlorine Wastewater from Precious Metal Refining

LI Xiaoheng<sup>1,2</sup>, CHEN Junhua<sup>1,2</sup>, TIAN Jing<sup>1,2</sup>, JI Yuanyuan<sup>1,2</sup>, GAO Qiangwen<sup>1,2</sup>,  
PENG Guomin<sup>1,2</sup>, GUO Yingang<sup>1,2</sup>

(1. Henan Province Key Laboratory of Gold Resource Utilization, Sanmenxia 472000, China;

2. Henan Zhongyuan Gold Smelter Co., Ltd, Sanmenxia 472000, China)

**Abstract:** In the process of gold refining, high concentration of chlorine-containing wastewater will be produced by solution chlorination. Usually, the concentration of chloride ion can reach about 100 g/L, which needs to be dechlorinated. In this paper, the copper salt precipitation method was used to reduce the chlorine content in wastewater, and the optimum process conditions for the treatment of chlorine-containing wastewater by copper salt method were investigated. The experimental results show that the optimal control parameters of wastewater dechlorination production are as follows: initial sulfuric acid acidity 42 g/L, reaction temperature 20 °C, reaction time 1 h, copper powder dosage 1.5 times of the theoretical value, and copper salt dosage 1.2 times of the theoretical value. Under these conditions, the chloride ion precipitation rate is more than 90%. In the multiple dechlorination cycle test, the dechlorination rate remained above 90%, indicating that the copper slag was used to remove chlorine from multiple circulating wastewater, which had strong stability and high efficiency. This technology can provide reference for the industrial treatment of high concentration chlorine-containing wastewater.

**Key words:** gold refining; cuprous chloride; high concentration chlorine wastewater; copper salt precipitation method