doi:10.3969/j.issn.2095-1744.2020.10.018

铜冶炼污酸废水中 Cu^{2+} 和 Cl^- 的同步去除研究

郭盼盼[1,2,3],孔令昊[1,2],胡星云[1,2],彭先佳[1,2,3]
(1. 中国科学院生态环境研究中心 环境水质学国家重点实验室,北京 100085;
2. 中国科学院生态环境研究中心 高浓度难降解有机废水处理技术国家工程实验室,北京 100085;
3. 中国科学院大学 资源与环境学院,北京 100049)

摘　要:铜冶炼过程中会产生大量难处理的含有高浓度 Cu^{2+} 和 Cl^- 的污酸废水,将这类废水作为稀硫酸进行回用之前需要对其中的污染物进行高效去除。研究提出在硫脲和抗坏血酸作用下,通过沉淀反应对污酸废水中的 Cu^{2+} 和 Cl^- 进行同步去除。结果表明,当投加的硫脲和抗坏血酸与废水中 Cu^{2+} 的摩尔比为 1∶1∶1 时,室温下反应 20 min 后,Cu^{2+} 和 Cl^- 的去除效率可分别达到 88.5%和 82.2%,进一步研究显示,该方法在最佳反应温度 50 ℃下,对硫酸浓度在 50～160 g/L 范围内的铜冶炼污酸废水中的 Cu^{2+} 和 Cl^- 均具有良好去除效果。经初步鉴定表征,认为反应中生成的沉淀物为$[Cu_xTU_y]Cl_z \cdot nH_2O$ 和$[Cu_xTU_y]SO_{4z/2} \cdot nH_2O$。

关键词:铜冶炼污酸废水;Cu^{2+};Cl^-;同步去除
中图分类号:X75　　**文献标志码**:A　　**文章编号**:2095-1744(2020)10-0120-07

Study on Simultaneous Removal of Cu^{2+} and Cl^- from Copper Smelting Waste Acidic Water

GUO Panpan[1,2,3], KONG Linghao[1,2], HU Xingyun[1,2], PENG Xianjia[1,2,3]
(1. State Key Laboratory of Environment Aquatic Chemistry, Research Center for Eco-environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China;
2. National Engineering Laboratory of Industrial Wastewater Treatment, Research Center for Eco-environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China;
3. College of Resources and Environment, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: Large quantities of refractory acidic wastewater containing high concentrations of Cu^{2+} and Cl^- is produced during the copper smelting process. It is necessary to efficiently remove the contaminants before this type of wastewater being recycled. This study proposes the simultaneous removal of Cu^{2+} and Cl^- from wastewater by precipitation reactions under the action of thiourea and ascorbic acid. The results show that 88.5% of Cu^{2+} and 83.6% of Cl^- can be removed after 20 min of reaction at room temperature with a TU∶AC∶Cu^{2+} mole ratio of 1∶1∶1. At the optimum reaction temperature of 50 ℃, this method can efficiently remove Cu^{2+} and Cl^- from copper smelting acidic wastewater with H_2SO_4 concentration of 50—160 g/L. With preliminary identification and characterization, the precipitates produced in the reaction are identified to be composed of $[Cu_xTU_y]Cl_z \cdot nH_2O$ and $[Cu_xTU_y]SO_{4z/2} \cdot nH_2O$.

Key words: copper smelting waste acidic water; Cu^{2+}; Cl^-; simultaneous removal

---

收稿日期:2020-01-15
基金项目:国家自然科学基金资助项目(21976195);国家重点研发计划项目(2019YFC1907603)
Found: Supported by the National Natural Science Foundation of China (21976195); National Key Research and Development Project (2019YFC1907603)
作者简介:郭盼盼(1995—),女,硕士研究生,主要从事强酸性废水中 Cl^-、铜等重金属离子的去除研究。
通信作者:彭先佳(1977—),男,研究员,博士生导师,主要从事重金属污染控制与资源回收研究。
引用格式:郭盼盼,孔令昊,胡星云,等. 铜冶炼污酸废水中 Cu^{2+} 和 Cl^- 的同步去除研究[J]. 有色金属工程,2020,10(10):120-126.
GUO Panpan, KONG Linghao, HU Xingyun, et al. Study on Simultaneous Removal of Cu^{2+} and Cl^- from Copper Smelting Waste Acidic Water[J]. Nonferrous Metals Engineering, 2020, 10(10): 120-126.

铜作为一种有价金属，已经被广泛应用于电力、交通运输、建筑、电子等领域[1]。我国铜产量高居世界第二位，火法炼铜是生产铜的主要方法，但该过程会产生大量污酸废水[2]。据报道，一个年产 10 万 t 粗铜的火法冶炼系统，年产污酸废水量为 $10^5 \sim 2\times10^5$ m^3[3]。这类废水中通常含有高浓度 H_2SO_4、Cl^-、As 以及 Cu^{2+} 等重金属离子，处理起来十分困难[4-6]。目前，处理这类废水常用的中和法存在消耗化学药剂量多、产生大量固体废物、处理之后 Cl^- 依然存在其中，最终成为高浓度含盐废水等缺陷[7-8]。针对此问题，有学者提出回用这类污酸废水作为稀硫酸以避免中和处理过程中产生大量固体沉渣而造成二次污染，但是 Cl^-、As、Cu^{2+} 以及其他重金属离子的存在会极大地影响回用硫酸的品质，因此，在回用之前亟需对这些污染物进行高效去除[9-10]。

硫化法对污酸废水中的 As 和 Cu^{2+} 等具有很好的去除效果[8,11]。但是，污酸废水中 Cl^- 的有效去除目前仍很困难。有研究采用 Cu^0/Cu^{2+} 法以 CuCl 沉淀的形式对污酸废水中的 Cl^- 进行去除[12]。鉴于铜冶炼污酸废水中同时含有高浓度的 Cu^{2+} 和 Cl^-，本文提出通过添加还原剂，将废水中本身含有的 Cu^{2+} 还原为 Cu^+，再通过 Cu^+ 与 Cl^- 反应生成 CuCl 沉淀，进而实现污酸废水中 Cu^{2+} 和 Cl^- 的同步去除。有学者研究发现，硫脲和抗坏血酸作为强还原剂，均可以与 Cu^{2+} 发生如下氧化还原反应，产生 Cu^+[13-14]。

$$2(NH_2)_2CS(\text{硫脲}) + 2\,Cu^{2+} = 2Cu^+ + H_2N(NH)CSSC(NH)NH_2(\text{二硫甲脒}) \quad (1)$$

$$C_6H_8O_6(\text{抗坏血酸}) + 2\,Cu^{2+} = 2H^+ + C_6H_6O_6(\text{脱氢抗坏血酸}) + 2\,Cu^+ \quad (2)$$

基于以上研究，本文采用硫脲（TU）和抗坏血酸（AC）作为还原剂，在其作用下通过沉淀反应对铜冶炼污酸废水中 Cu^{2+} 与 Cl^- 进行同步去除。首先，通过测定不同还原剂投加量下 Cu^{2+} 和 Cl^- 的同步去除效率，确定最佳药剂投加比，然后，探究反应温度和硫酸浓度对 Cu^{2+} 和 Cl^- 同步去除效率的影响，最后，通过沉淀物的形貌以及 XPS 和 EDS 等表征结果，对反应机理进行初步探究。

1　实验

1.1　实验原料

分析纯 $CuSO_4 \cdot 5H_2O$、$(NH_2)_2CS$、$C_6H_8O_6$、NaCl、NaOH、$C_6H_5Na_3O_7 \cdot 2H_2O$，优级纯 HNO_3、H_2SO_4。本研究以铜冶炼污酸废水中 Cl^- 和 Cu^{2+} 为研究对象，通过在 50 g/L 的硫酸溶液中溶解一定量的 NaCl 和 $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 来配制 Cl^- 浓度为 2 000 mg/L、Cu^{2+} 浓度为3 500 mg/L的模拟铜冶炼污酸废水。

1.2　实验仪器

数显恒温水浴搅拌器（常州朗越 EMS-30），氯离子电极（上海雷磁 PCl-1-01），参比电极（上海雷磁 C(K_2SO_4)-1），光学显微镜（济南纳克 UB-2013），电感耦合等离子体光谱仪（美国珀金埃尔默 OPTIMA 8300），真空干燥箱（上海博讯 DZF-6050），扫描电子显微镜（日本日立 SU-8020），X 射线光电子能谱仪（赛默飞世尔 ESCALAB250Xi）。

1.3　Cl^- 和 Cu^{2+} 的同步去除实验

模拟铜冶炼污酸废水中 Cl^- 和 Cu^{2+} 的同步去除实验按照实验体系中还原剂的不同分为 3 组。

1）将 TU 按照与废水中 Cu^{2+} 的摩尔比分别为 1∶1、2∶1、3∶1、4∶1 投加到 200 mL 模拟铜冶炼污酸废水中；

2）将 AC 按照与废水中 Cu^{2+} 的摩尔比分别为 0.5∶1、1∶1、1.5∶1、2∶1 投加到 200 mL 模拟铜冶炼污酸废水中；

3）将 TU 和 AC 按照与废水中 Cu^{2+} 的摩尔比分别为 1∶0.5∶1、2∶0.5∶1、1∶1∶1、1∶1.5∶1 投加到 200 mL 模拟铜冶炼污酸废水中。

以上反应溶液均置于 25 ℃的恒温水浴搅拌器中以相同速度进行搅拌，在预先设定的时间间隔内取液体样品 3 mL，经 0.45 μm 的微孔滤膜过滤后，测定样品中 Cl^- 和 Cu^{2+} 的浓度，反应 90 min 后停止搅拌，将生成的沉淀物进行过滤、洗涤、干燥、研磨后进行 EDS 和 XPS 等表征。最终，确定最佳的还原剂投加比例及反应时间。

2　结果与讨论

2.1　TU 和 AC 分别用作还原剂时 Cu^{2+} 和 Cl^- 的同步去除效率

首先，向预先配置的模拟污酸废水中投加一定量的还原剂 TU 将废水中的 Cu^{2+} 还原为 Cu^+，进而通过 Cu^+ 与 Cl^- 之间的沉淀反应实现废水中 Cu^{2+} 和 Cl^- 的同步去除。在不同 TU 投加量下，废水中 Cu^{2+} 和 Cl^- 的去除效率随反应时间的变化如图 1 所示。图 1(a)表明，在投加的 TU 与废水中 Cu^{2+} 的摩

尔比 1∶1 时，反应 40 min 后有 7.4%的 Cl^- 被去除，之后随着反应的进行，Cl^- 的去除效率基本保持稳定；Cu^{2+} 的去除效率随反应的进行不断增加，反应 90 min 后有 44.2%的 Cu^{2+} 被去除。为了进一步提高 Cu^{2+} 和 Cl^- 的去除效率，我们将 TU 的投加量增加，结果表明，Cu^{2+} 的去除效率得到显著提高，在投加的 TU 与废水中 Cu^{2+} 的摩尔比为 4∶1 时，反应 20 min 后 Cu^{2+} 的去除效率高达到 94.9%（图 1d）。然而，Cl^- 的去除效率却没有随着 TU 投加量的增加而显著提高，而是基本保持在 10%左右。

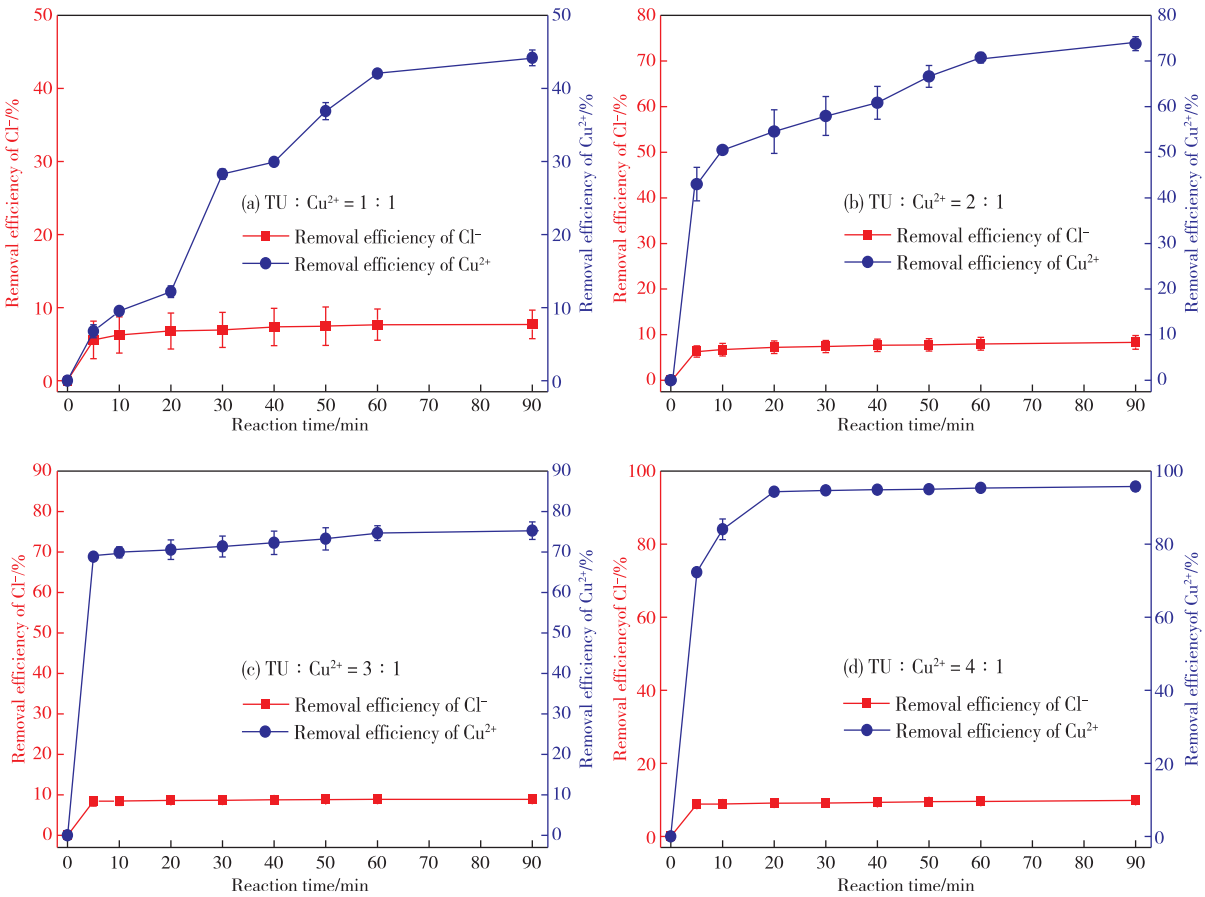

图 1 不同 TU 投加比下 Cu^{2+} 和 Cl^- 的去除效率随反应时间的变化

Fig. 1 Removal efficiencies of Cu^{2+} and Cl^- as a function of reaction time under different dosing ratios of TU

将 AC 用作还原剂对污酸废水中的 Cu^{2+} 和 Cl^- 进行同步去除。实验发现，反应 90 min 后体系中并没有沉淀产生，Cu^{2+} 和 Cl^- 的浓度也没有变化。该结果表明，用 AC 作为还原剂来同步去除污酸废水中的 Cu^{2+} 和 Cl^- 是不可行的。

综上所述，利用 TU 和 AC 分别作为还原剂对铜冶炼污酸废水中 Cu^{2+} 和 Cl^- 的同步去除效果都不理想。当 TU 用作还原剂时，尽管在 TU∶Cu^{2+} =4∶1，反应 20 min 后 Cu^{2+} 的去除效率可以达到 94.9%，但是，Cl^- 的去除效率却基本稳定在 10%左右。当 AC 用作还原剂时，Cu^{2+} 和 Cl^- 均没有得到去除。

2.2 TU 和 AC 同时用作还原剂时 Cu^{2+} 和 Cl^- 的同步去除效率

有文献报道，TU 和 AC 同时作为还原剂时，AC 可以起到增强体系还原能力和稳定性的作用[15]。因此，为了进一步提高 Cl^- 的去除效率，我们尝试将 TU 和 AC 按照一定比例配合起来作为还原剂对污酸废水中的 Cu^{2+} 和 Cl^- 进行同步去除，实验结果如图 2 所示。从图 2(a)可以看出，当 TU 和 AC 按照与废水中 Cu^{2+} 的摩尔比为 1∶0.5∶1 投加时，在 60 min 后 Cu^{2+} 和 Cl^- 的去除反应均达到平衡，此时 Cu^{2+} 和 Cl^- 的去除效率分别为 74.4%和 84.2%，这一结果相比于单独投加 TU 与废水中 Cu^{2+} 的摩尔比为 1∶1 时有了大幅度的提高。当继续增加 TU 的投加比到 TU∶AC∶Cu^{2+} = 2∶0.5∶1 时，Cu^{2+} 的去除效率得到进一步提高，但 Cl^- 的去除效率却降低了（图 2b），该结果说明，TU 投加比的增加有利于 Cu^{2+} 的去除，但却不利于 Cl^- 的去除。因

此，我们尝试增加 AC 的投加比到 TU∶AC∶Cu^{2+} = 1∶1∶1,结果发现 Cu^{2+} 和 Cl^- 的去除反应均在 20 min 后达到平衡(图 2c),此时,Cu^{2+} 和 Cl^- 的去除效率分别为 88.5%和 82.2%。当继续增加 AC 的投加比到 TU∶AC∶Cu^{2+} = 1∶1.5∶1 时,Cu^{2+} 和 Cl^- 的去除效率均得到进一步提高,反应 20 min后,分别有 92.5%和 83.6%的 Cu^{2+} 和 Cl^- 被去除,但考虑到该结果相比于 TU∶AC∶Cu^{2+} = 1∶1∶1时,Cu^{2+} 和 Cl^- 去除效率的提高程度都不大,我们最终确定将 TU 和 AC 按照与废水中 Cu^{2+} 的摩尔比为 1∶1∶1 进行投加,用来同步去除铜冶炼污酸废水中的 Cu^{2+} 和 Cl^-,并将反应时间定为 20 min。

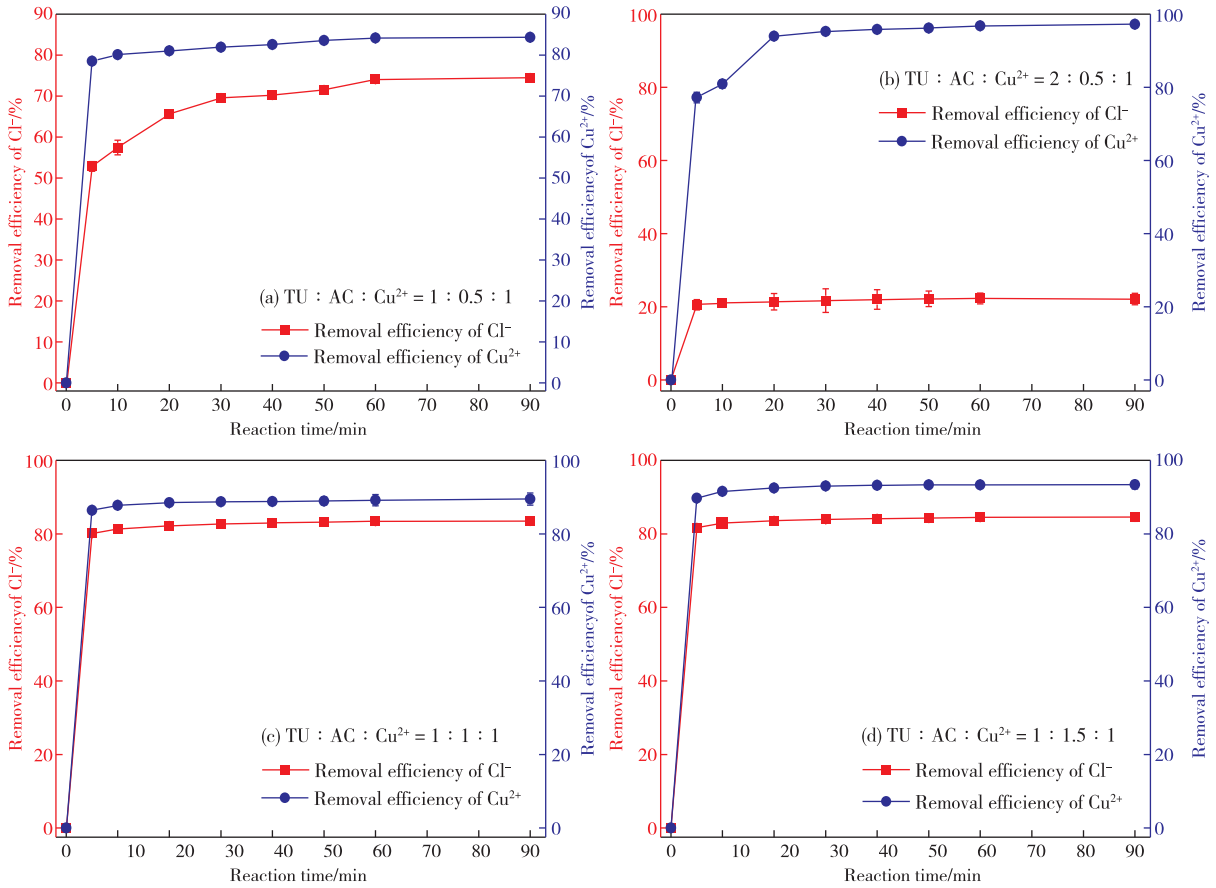

图 2　不同 TU 和 AC 投加比下 Cu^{2+} 和 Cl^- 的去除效率随反应时间的变化

Fig. 2　Removal efficiencies of Cu^{2+} and Cl^- as a function of reaction time under different dosing ratios of TU and AC

2.3　温度及硫酸浓度对 Cu^{2+} 和 Cl^- 同步去除效率的影响

为了探究反应温度对 Cu^{2+} 和 Cl^- 同步去除效率的影响,我们在 TU∶AC∶Cu^{2+} = 1∶1∶1 的还原剂投加量下,分别测定了不同温度下反应 20 min 后废水中 Cu^{2+} 和 Cl^- 的去除效率,结果如图 3(a)所示。可以看出,随着反应温度从 25 ℃升高到 55 ℃,Cl^- 的去除效率从 82.2%增加到 84.7%,之后,随着反应温度继续升高,Cl^- 的去除效率有所下降。此外,当反应温度从 25 ℃升高到 50 ℃时,Cu^{2+} 的去除效率从 88.5%上升到 95.8%,之后,随着反应温度继续升高,Cu^{2+} 的去除效率开始下降。综合考虑这两个结果,为了可以同时得到更高的 Cl^- 和 Cu^{2+} 的去除效率,我们最终将最佳反应温度定为 50 ℃。

在最佳还原剂投加比例和反应温度下,继续探究硫酸浓度对 Cu^{2+} 和 Cl^- 同步去除效率的影响,结果如图 3(b)所示。可以看出,随着废水中硫酸浓度从 50 g/L 增加到 200 g/L,Cu^{2+} 的去除效率从 95.8%下降到 82.2%,Cl^- 的去除效率从 84.4%下降到 79.0%,这一结果说明,体系酸度的增加不利于 Cu^{2+} 和 Cl^- 的去除。

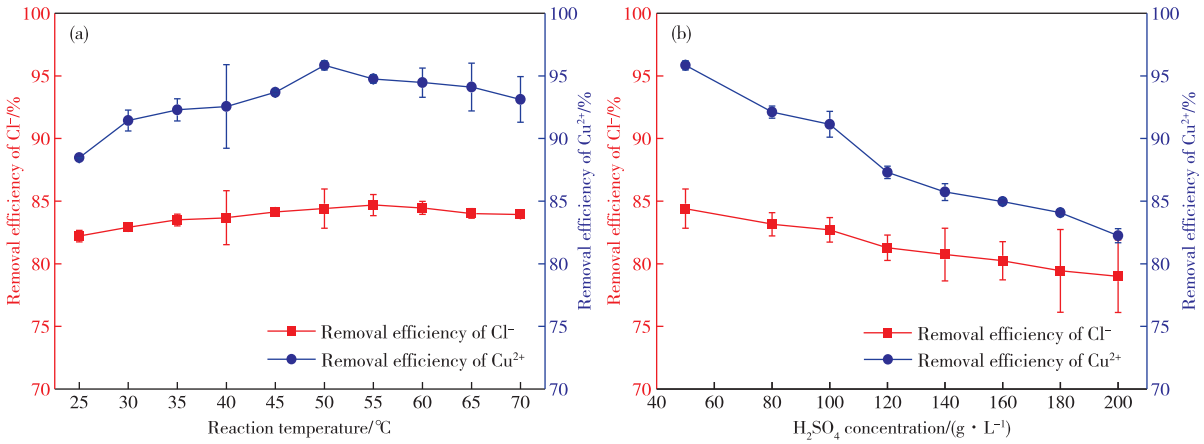

图 3 (a)不同反应温度下 Cu^{2+} 和 Cl^- 的去除效率;(b)不同硫酸浓度反应体系中 Cu^{2+} 和 Cl^- 的去除效率

Fig. 3 (a)Removal efficiencies of Cu^{2+} and Cl^- under different reaction temperatures;(b)Removal efficiencies of Cu^{2+} and Cl^- under different H_2SO_4 concentrations reaction systems

2.4 Cu^{2+} 和 Cl^- 同步去除机理探究

首先在光学显微镜下观察反应中生成的沉淀物的微观形貌,结果如图 4 所示。从图 4 中可以明显观察到,大部分沉淀物类似于针状,小部分呈现出不规则的颗粒状,该结果表明,TU 和 AC 用作还原剂来同步去除污酸废水中 Cu^{2+} 和 Cl^- 时会产生两种不同形貌的沉淀物。

沉淀物的 XPS 和 EDS 表征结果如图 5 所示。从 Cu 2p3/2 的 XPS 图谱分析结果(图 5 b)可知,沉淀物中铜的价态为 Cu^+[16-17],该结果说明,废水中的 Cu^{2+} 的确被还原了。从沉淀物的 EDS 分析结果(图 5 a)可知,该沉淀物中同时含有 Cu、O、N、C、Cl、S 等元素,这说明在反应中生成的沉淀物很可能不

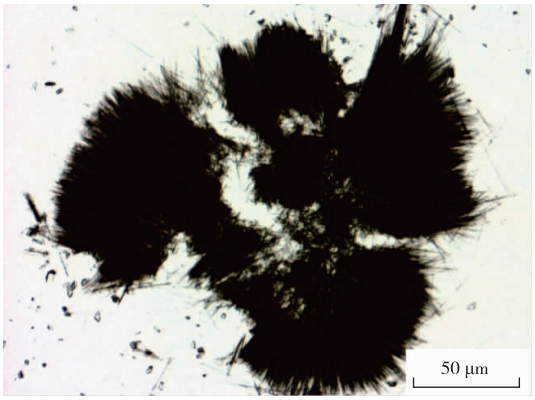

图 4 沉淀物的微观形貌

Fig. 4 Microscopic images of the precipitates

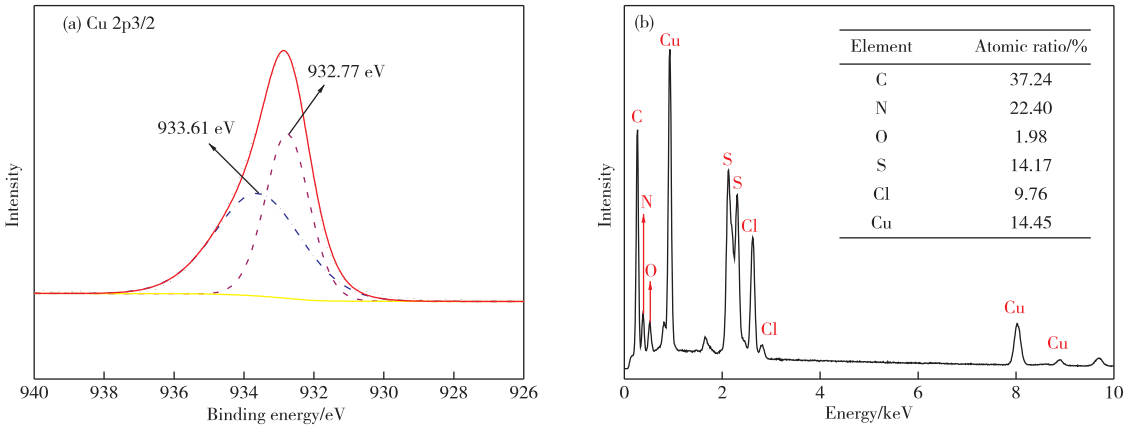

图 5 (a)Cu 2p3/2 XPS 图谱;(b)沉淀物的 EDS 图谱

Fig. 5 (a)XPS spectra of Cu 2p3/2;(b)EDS spectra of the precipitates

是之前设想的 CuCl 沉淀，而是另外两种元素组成更加复杂的含 Cu^+ 的沉淀，这意味着在该体系中很可能发生了其他沉淀反应。相关学者研究发现，TU、Cu^+ 和 Cl^- 同时存在时会反应生成 $[Cu_xTU_y]Cl_z \cdot nH_2O$ 沉淀[18]，除此之外，在含有高浓度 SO_4^{2-} 的体系中，TU、Cu^+ 还会和 SO_4^{2-} 反应生成一种 $[Cu_xTU_y]SO_{4z/2} \cdot nH_2O$ 沉淀[19]。考虑到本研究中反应体系的组成以及生成沉淀物的形貌、EDS 和 XPS 等表征结果，可以认为，在利用 TU 和 AC 作为还原剂对污酸废水中的 Cu^{2+} 和 Cl^- 进行同步去除时产生的沉淀物为 $[Cu_xTU_y]Cl_z \cdot nH_2O$ 沉淀和 $[Cu_xTU_y]SO_{4z/2} \cdot nH_2O$ 沉淀。

3　结论

1)TU 作用下，Cu^{2+} 的去除效率可以达到 90% 以上，但是，Cl^- 的去除效率却只有 10%左右；AC 作用下，Cu^{2+} 和 Cl^- 均没有得到去除。

2)同时投加 TU 和 AC 与废水中 Cu^{2+} 的摩尔比为 1∶1∶1 时，在室温下反应 20 min 后，Cu^{2+} 和 Cl^- 的去除效率可以分别达到 82.2%和 88.5%。

3)利用 TU 和 AC 作为还原剂对铜冶炼污酸废水中的 Cu^{2+} 和 Cl^- 进行同步去除时，废水中的 Cu^{2+} 会被还原成 Cu^+，然后该 Cu^+ 分别与 TU 和 Cl^- 以及 TU 和 SO_4^{2-} 反应生成 $[Cu_xTU_y]Cl_z \cdot nH_2O$ 沉淀和 $[Cu_xTU_y]SO_{4z/2} \cdot nH_2O$ 沉淀，从而实现 Cu^{2+} 和 Cl^- 的同步去除。

参考文献：

[1] 胡玉玺. 中国铜期货市场价格相关性与波动性研究[D]. 长沙：中南大学，2011.
HU Yuxi. Study on price correlation and volatility of copper futures market in China[D]. Changsha：Central South University，2011.

[2] 刘晓来. 铜冶炼污酸蒸发浓缩除氟、氯、砷实验研究[D]. 江西赣州：江西理工大学学报，2014.
LIU Xiaolai. Experimental study on removal of fluoride，chlorine and arsenic from copper smelting acid by evaporation and concentration[D]. Ganzhou：Jiangxi University of Science and Technology，2014.

[3] 李勋. 磁性 Fe_3O_4 处置铜冶炼污酸技术研究[D]. 昆明：昆明理工大学，2018.
LI Xun. Technical study on magnetic Fe_3O_4 disposal of copper smelting waste acid[D]. Kunming：Kunming University of Science and Technology，2018.

[4] 徐焰. 矿铜冶炼工厂重金属废水零排放技术路线[J]. 有色金属工程，2012，2(6)：26-28.
XU Yan. Technology of zero discharge of heavy metal wastewater from copper smelting plant[J]. Nonferrous Metals Engineering，2012，2(6)：26-28.

[5] 杨会，林敏清，刘航. 铜冶炼制酸废水处理系统的升级改造实践[J]. 有色冶金节能，2018，34(4)：67-70.
YANG Hui，LIN Minqing，LIU Hang. Upgrade and transformation practice of the wastewater treatment system in copper smelting acid production[J]. Energy Saving of Nonferrous Metallurgy，2018，34(4)：67-70.

[6] 赵凌波，夏传，李绪忠. 铜冶炼厂废水综合治理的工程实践[J]. 硫酸工业，2019(6)：23-26.
ZHAO Lingbo，XIA Chuan，LI Xuzhong. Engineering practice of wastewater comprehensive control for a copper smelter[J]. Sulphuric Acid Industry，2019(6)：23-26.

[7] 刘丰. 铜冶炼污酸处理技术现状及发展趋势[J]. 世界有色金属，2018(1)：27-29.
LIU Feng. Current situation and development trend of waste acid treatment technology in copper smelting[J]. World Nonferrous Metals，2018(1)：27-29.

[8] PENG X J，CHEN J Y，KONG L H，et al. Removal of arsenic from strongly acidic wastewater using phosphorus pentasulfide as precipitant：UV-light promoted sulfuration reaction and particle aggregation[J]. Environmental Science & Technology，2018，52(8)：4794-4801.

[9] LIU G W，BAI R C. Development of the acidic mining wastewater treatment technology [J]. Applied Mechanics and Materials，2013，295-298：1372-1375.

[10] 张涛，张玲玲. 铜冶炼过程制酸废酸原液中硫酸回收利用[J]. 铜业工程，2018(6)：44-45，62.
ZHANG Tao，ZHANG Lingling. Recovery and utilization of sulfuric acid from waste acid solution in copper smelting process [J]. Copper Engineering，2018(6)：44-45，62.

[11] KONG L H，PENG X J，HU X Y. Mechanisms of UV-Light promoted removal of As(V) by sulfide from strongly acidic wastewater[J]. Environmental Science and Technology，2017，51(21)：12583-12591.

[12] 张昱琛，段宏志. 铜渣除氯试验与研究[J]. 甘肃冶金，2010，32(3)：75-76，79.
ZHANG Yuchen，DUAN Hongzhi. Copper scale dechlorination experiment and research [J]. Gansu Metallurgy，2010，32(3)：75-76，79.

[13] SUAREZ D F，OLSON F A. Nodulation of electrodeposited copper in the presence of thiourea[J]. Journal of Applied Electrochemistry，1992，22(11)：

1002-1010.

[14] SHTAMM E V, PURMAL A P, SKURLATOV Y I. Mechanism of catalytic ascorbic acid oxidation system Cu^{2+}-ascorbic acid-O_2 [J]. International Journal of Chemical Kinetics, 1979, 11(5): 461-494.

[15] 饶黎冰,陈荣添,胡金望. 原子荧光测水中砷各试剂溶度的比较和选择[J]. 中国城乡企业卫生, 2014, 29(6): 70-71.
RAO Libing, CHEN Rongtian, HU Jinwang. Comparison and selection of the solubility of various reagents in the determination of arsenic in water by atomic fluorescence [J]. China Urban and Rural Enterprise Health, 2014, 29(6): 70-71.

[16] FOLKESSON B, SUNDBERG P, JOHANSSON L, et al. An ESCA investigation of some copper complexes[J]. Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 1983, 32(3): 245-256.

[17] DALE L, PERRY J, ASHLEY T. X-ray photoelectron and auger spectroscopic studies of Cu_2S and CuS[J]. Journal of Materials Science Letters, 1986, 5(4): 384-386.

[18] BOMBICZ P, MUTIKAINEN I, KRUNKS M, et al. Synthesis, vibrational spectra and X-ray structures of copper(I) thiourea complexes [J]. InorganicaChimica Acta, 2004, 357(2): 513-525.

[19] BOTT R, HOPE G A, DAVIS R A, et al. Crystal structure of $[Cu_4Tu_7](SO_4)_2 \cdot H_2O$ and vibrational spectroscopic studies of some copper (I) thiourea complexes [J]. Inorganic Chemistry, 1998, 37(4): 651-657.