

文章编号:1673-9981(2011)04-0296-04

氯化亚铜的制备工艺

梁礼渭¹, 曾清全¹, 熊卫江¹, 彭俊²

1. 江西理工大学, 江西 赣州 341000; 2. 中南大学, 湖南 长沙 410005

摘要:从生产原料的角度出发综述了氯化亚铜的生产工艺, 指出为适应氯化亚铜不断增长的需求, 在提高产量的同时还应重视高质量、高活性氯化亚铜的生产。

关键词:氯化亚铜; 含铜矿砂; 含铜化工原料; 含铜废物料

中图分类号: TG146.2; O326

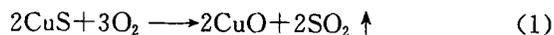
文献标识码: A

氯化亚铜(Cuprous Chloride)为四面体白(灰)色结晶, 暴露在空气中会迅速被氧化成绿色。氯化亚铜不溶于硫酸、硝酸和醇, 微溶于水, 溶于浓盐酸和氨水并生成配合物。氯化亚铜的化学活性高, 在有机合成工业中是应用广泛的催化剂^[1], 在冶金、医药化工、电镀及电池等工业领域中也有广泛的应用。目前, 工业化生产氯化亚铜的原料有含铜矿砂、含铜化工原料以及含铜废物料。本文从原料的角度出发, 综述了氯化亚铜的生产工艺。

1 用含铜矿砂制备氯化亚铜

1.1 硫化铜矿

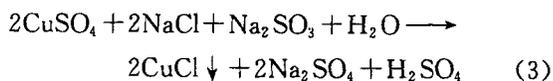
铜在硫化铜精矿中一般是以 CuS 的形式存在的。硫化铜精矿在焙烧时生成 CuO 并放出 SO₂, 其反应式为



用硫酸浸出焙烧灰, 其化学反应为:



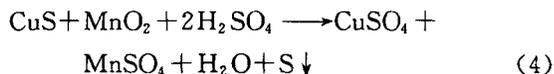
铜以硫酸盐的形式被浸出到溶液中。在该浸出液中加入还原剂 Na₂SO₃ 或 SO₂ 将 Cu²⁺ 还原为 Cu⁺, 再加 NaCl 沉淀得 CuCl。其化学反应为:



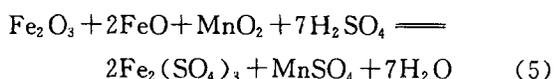
谷万成^[2]以硫化铜精矿为原料, 经 250 °C 低温焙烧后用硫酸浸出焙烧灰, 将铜转入溶液, 再用亚硫酸钠还原、NaCl 沉淀, 得到夹带杂质 Fe 和 SO₄²⁻ 的沉淀物。选用 pH=1 的 HCl 酸化水和乙醇先后洗涤沉淀物, 之后在 100 °C 下烘干即得符合 GB1619-79 的氯化亚铜。此外, 文献[3]报道了一种从含铜锌的硫化矿中分离铜锌, 并分别制备氯化亚铜和氧化锌的方法, 采用硫酸化焙烧→酸浸。铜、锌混合硫酸盐溶液→铜、锌分离的工艺制取氯化亚铜和氧化锌。此法技术可行而且经济效益可观, 开辟了一条综合利用铜、锌矿制取氯化亚铜和氧化锌的途径。

1.2 低品位铜矿^[4]

低品位铜矿的主要成分是 CuS, Cu₂S, CuO 及其他杂质, 在酸性溶液中, 它们与软锰矿间可发生氧化还原反应, 主要的化学反应式为:



在反应过程中, 铁等杂质也被溶解到了溶液中:

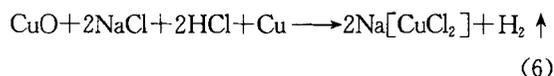


经过滤分离后, 用氨水调节溶液的 pH 为 2.5~3, 溶液中的 Fe³⁺ 以 Fe(OH)₃ 的形式沉淀下来而被除去。向除铁后的溶液中加入 NH₃-NH₄HCO₃ 并充分搅拌, Mn²⁺ 以 MnCO₃ 的形式析出, 而 CuSO₄ 则被

收稿日期: 2011-09-14

作者简介: 梁礼渭(1986-), 男, 江西吉安人, 讲师, 硕士。

转化为 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3$ 。过滤 MnCO_3 沉淀,将滤液加热,滤液中的 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3$ 分解为 CuO 和 NH_3 及 CO_2 。用碱吸收 CO_2 和 NH_3 混合气体。蒸氨后得到高化学活性的黑色 CuO ,把 CuO 加入到饱和食盐-盐酸水溶液中,再加入新鲜铜粉,使 Cu^{2+} 还原成 Cu^+ ,进而生成氯化亚铜-氯化钠络合物。络合物水解后生成氯化亚铜。经酸洗、醇洗、干燥即得产品。反应如下:



1.3 含铜矿渣

文献[5]报道了以含铜矿渣为原料制备活性氯化亚铜的工艺。由于铜矿渣中的铜主要是以 CuO 的形式存在,此外还含有大量的铁等杂质,若用酸浸出,其中的铁也被溶解形成杂质,对产品质量的影响很大。采用碳铵-氮混合溶液作为浸取剂溶解含铜矿渣,使铜转化为铜氨络合物而进入液相,铁等杂质不被络合而留在固相,从而实现了铜与其它杂质的分离。将浸出液过滤,除去不溶性杂质,再将滤液加热分解蒸氨(逸出的氨,用水吸收可循环使用),与此同时,在液相中析出大量黑色或棕色细小的氧化铜颗粒,将其过滤、干燥后可得到氧化铜粉末,用硫酸溶解,得到纯净硫酸铜溶液。以硫酸铜制取氯化亚铜时,首先,用还原剂亚硫酸钠在 $\text{pH}=3$ 的条件下将硫酸铜还原为氧化亚铜,然后将工业盐酸与氧化亚铜反应,在不断搅拌的条件下生成活性氯化亚铜。

2 用含铜化工原料制备氯化亚铜

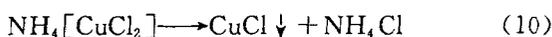
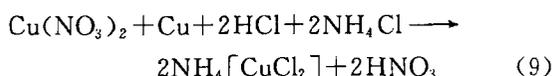
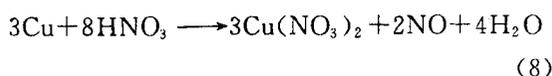
2.1 铜灰

铜冶炼厂每年在生产阳极铜的过程中可产出数百吨的铜灰。马普利等人[6]研究了以铜灰为原料直接生产氯化亚铜的方法。其具体的方法是:把铜灰加入到饱和的食盐-盐酸水溶液中,再加入新鲜海绵铜,使 Cu^{2+} 还原成 Cu^+ ,进而生成氯化亚铜-氯化钠络合物,该络合物水解后生成氯化亚铜。经酸洗、醇洗、真空干燥即得产品。其化学反应式见式(6)和式(7)。在年产 100 t 氯化亚铜的工业生产装置上的运行结果表明,此工艺无废气、废渣,只有少量废水,投资小,经济效益明显。

2.2 废铜

为了将 Cu 转化为 Cu^{2+} ,文献[7]报道了利用硝

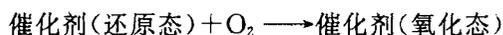
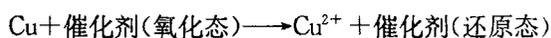
酸的强氧化性,首先使金属铜与硝酸作用生成 Cu^{2+} ,硝酸被还原为 NO 。再于体系中通入纯氧, NO 又转化 NO_2 ,被水吸收重新生成 HNO_3 。在 HCl 和 NH_4Cl 的作用下,生成的 Cu^{2+} 与过量 Cu 反应生成 Cu^+ , Cu^+ 与 NH_4Cl 络合而溶解生成 CuCl 。将溶解了过量 CuCl 的反应液加水稀释,即刻产生大量白色 CuCl 沉淀。将此沉淀过滤、洗涤、烘干即得高纯 CuCl 。反应式为:



采用此方法制备 CuCl 具有速度快,产量大的特点。反应开始后能利用反应热维持反应速度,不需另外加热。但反应容器不能是金属的,以免被硝酸腐蚀。

厉明蓉[8]以氯气为氧化剂将铜氧化为 Cu^{2+} ,同时 Cu^{2+} 被过量的铜还原为 Cu^+ , Cu^+ 与氯气结合产生氯化亚铜沉淀,这些沉淀物马上又与氯气生成络合物而溶解,达到分离杂质的目的。过滤后,将滤液加水稀释即可得到白色氯化亚铜。

用硝酸或氯气作氧化剂对设备的要求都很高,为此,李国庭等人[9]将经过预处理除去漆皮及铁等杂质的废紫铜,以自制催化剂催化,使铜在空气存在的条件下直接同含有催化剂的盐酸溶液反应,迅速生成氯化亚铜沉淀,其反应机理为:



此法流程简单、对设备的要求低,缺点是反应缓慢且需要昂贵的紫铜还原。

2.3 铜泥

铜泥系合成氨厂的气体精炼工段在使用醋酸铜对氨液进行脱除 CO 和 CO_2 时所产生的油性泥状物,其主要成分是被溶铜渣、铜的硫化物、碳酸盐或复式盐类,其中铜的质量分数高达 50%~70%。以铜泥为原料制备氯化亚铜首先需要将铜泥转化为纯净的硫酸铜,再用还原剂亚硫酸钠或二氧化硫还原,最后加入氯化钠或盐酸沉淀,即得氯化亚铜。用此法制备氯化亚铜的关键在于硫酸铜的纯度。文献[10]报道了以铜泥制取纯净硫酸铜的方法。将铜泥于

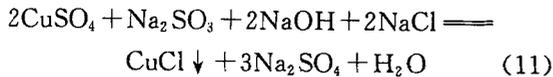
600 ℃煅烧 3 h, 其中的铜被转化为氧化铜, 氧化铜再与稀硫酸反应得到含杂质铁的硫酸铜溶液. 用氢氧化钠将溶液的 pH 调至 3~4, 这时铁生成氢氧化铁沉淀而被除去. 将硫酸铜溶液过滤、蒸发、结晶即可得到纯净的硫酸铜. 将硫酸铜直接用亚硫酸钠还原, 再加入氯化钠得到氯化亚铜.

以铜泥为原料制备氯化亚铜具有原料价廉易得、反应条件温和及生产成本低等优点, 为铜泥的深层次开发利用开辟了一条途径.

3 用含铜废物料制备氯化亚铜

3.1 催化剂渣

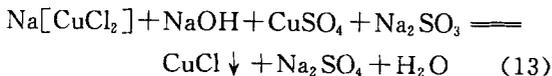
在有机硅的生产过程中, 未反应的硅粉和催化剂的混合物称为废触媒, 其主要成分为: 硅粉、铜、锌、碳及水等. 吕亮^[11]将有机硅渣在 600 ℃焙烧 2 h, 焙砂经硫酸鼓泡酸浸 8 h 得硫酸铜溶液, 在硫酸铜溶液中加入过量 10% 的亚硫酸钠溶液、适量的氢氧化钠和氯化钠溶液. 其反应式为:



将生成物过滤后得氯化亚铜沉淀. 往氯化亚铜沉淀中加入过量饱和氯化钠溶液及少量盐酸, 氯化亚铜溶解, 反应式为:

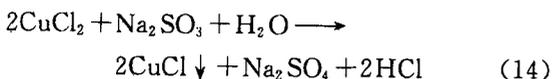


过滤后得 $\text{Na}[\text{CuCl}_2]$ 溶液, 向溶液中加入饱和硫酸铜溶液、过量 10% 的亚硫酸钠溶液及少量的氢氧化钠溶液, 反应式为:



将沉淀洗涤和真空干燥后即可得到较纯的氯化亚铜.

秦玉楠^[12]以甲基硅渣为原料, 分别采用“氧化-还原法”和“络合-水解法”制备了高活性氯化亚铜. “氧化-还原法”是将有机硅催化剂废渣与 2.5~3.5 倍量的稀盐酸混合加热, 回流煮沸大约 60 min. 这时, 废渣中的含铜成分反应生成氯化铜. 静置 4 h 后抽滤, 滤液用过量 10% 的亚硫酸钠还原处理后得氯化亚铜. 反应式为:



“络合水解法”是将催化剂废渣加入到反应器中, 与一定浓度的食盐-盐酸料液一起加热浸泡并不

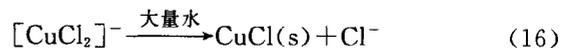
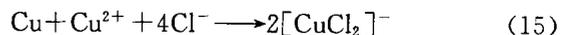
断搅拌, 使废渣与料液充分接触, 以利于废渣中的 CuCl 溶解在料液中. 在这一过程中, 应控制液温不高于 72 ℃, 否则会使 Cu^+ 受热发生氧化而生成 Cu^{2+} . 反应完毕后, 将料液静置澄清. 抽滤上层料液, 滤液送至水解罐中, 加入适量去离子水进行稀释 (加水量以料液中盐酸含量为 8~10 g/L 为限), 反应温度控制在 65~70 ℃. 由于络合物发生水解而析出白色氯化亚铜沉淀. 此法生产效率高, 能大幅度降低能耗, 缺点是难以控制反应温度, 产品中会出现大量副产品, 致使得到的氯化亚铜不纯.

3.2 含铜废水

文献^[13]报道了以含铜废水为原料制备氯化亚铜的方法. 含铜废水经碱沉淀后得到含铜电镀污泥^[14], 再经过滤、酸浸、蒸发浓缩得到高浓度的硫酸铜溶液^[15], 往硫酸铜溶液中加入过量 16% 的氯化钠, 滴加过量 20% 的亚硫酸钠溶液, 控制溶液的 pH = 3.5, 反应 2 h 即可得符合 HG/T2960-2000 标准的氯化亚铜. 此法的不足之处是反应缓慢、生产周期长、能耗高.

3.3 氯化铜蚀刻液

印刷线路板厂排出的废液——氯化铜蚀刻液中含有大量的 CuCl_2 和盐酸, 目前回收和治理的主要方法是利用其制造胆矾 ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), 该方法只能回收其中的 Cu. 如果利用该蚀刻液制备目前市场价格较高的 CuCl , 则不仅可回收其中的 Cu, 还回收了其中的 Cl^- . 酸性溶液有利于生成 $[\text{CuCl}_2]^-$ 的反应进行, 由于含 CuCl_2 的蚀刻液中含有大量的盐酸, 所以无需另外加酸. 以含 CuCl_2 的蚀刻液为原料制备市场价格较高的 CuCl , 可消除含铜废液的排放, 保护环境, 具有较高的经济效益和社会效益. 文献^[16]报道了氯化铜蚀刻液在过量铜粉和氯离子中被还原并生成 $[\text{CuCl}_2]^-$. 该配离子不稳定, 在用大量水稀释时产生 CuCl 沉淀, 其化学反应式为



李建华等人^[17]以 Na_2SO_3 取代铜粉作还原剂, 在 pH = 3 的条件下将蚀刻液中的 CuCl_2 还原为 $[\text{CuCl}_2]^-$, 进而制得 CuCl 沉淀. 由于蚀刻液中含有大量的盐酸, 其 pH = 0, 在此条件下, 亚硫酸钠会被分解, 因此, 需用碳酸钠将蚀刻液的 pH 调至 3. 由于此法不需用铜粉作还原剂, 大大降低了成本.

4 结 语

目前,我国氯化亚铜的生产存在设备落后、生产成本高、生产厂家多且水平参差不齐,产品质量不稳定且活性低等问题.国内的科研工作者已研究出多种高活性氯化亚铜的生产方法.随着国内外石油化工和合成染料工业的迅速发展,对氯化亚铜的需求量将不断上升.为满足工业发展的需要,应在工艺技术不断进步的同时加强对产品质量的控制.

参考文献:

- [1] 王沛喜,王雁,赵红.氯化亚铜的应用及制备技术进展[J].无机盐工业,2004,36(2):10-12.
- [2] 谷万成.以硫化铜精矿为原料生产氯化亚铜工艺研究[J].湿法冶金,2004,23(1):29-33.
- [3] 张发饶,柯家骏.铜锌混合硫酸盐溶液制氯化亚铜和氧化锌[J].无机盐工业,1995,10(2):12-16.
- [4] 徐旺生,宣爱国.催化转化法由低品位铜矿制备活性氯化亚铜[J].无机盐工业,1997,32(5):34-36.
- [5] 宣爱国,徐旺生.铜矿渣制备活性氯化亚铜的工艺研究[J].湖北化工,1996(3):15-17.
- [6] 马普利,张析.以铜灰为原料直接生产氯化亚铜工艺研究[J].湿法冶金,2000,19(3):59-62.
- [7] 黄宗明.硝酸催化氧化法制氯化亚铜的研究[J].化学世界,2002,35(8):404-405.
- [8] 厉明蓉.氯化亚铜生产工艺的研究[J].化肥工业,2000,23(2):52-53.
- [9] 李国庭,卢国军.废紫铜催化制备氯化亚铜新工艺[J].无机盐工业,2002,34(2):40-43.
- [10] 程嘉豪.由铜泥制备氯化亚铜[J].化工生产与技术,1998,(1):38-40.
- [11] 吕亮.甲基硅渣制取氯化亚铜[J].浙江化工,2003,34(7):29-30.
- [12] 秦玉楠.从催化剂废渣中提取高活性氯化亚铜新工艺[J].中国铝业,2005,29(1):39-40.
- [13] 黄凌涛,刘定富,曾祥钦,等.从含铜废水制备氯化亚铜的研究[J].无机盐工业,2008,40(4):46-48.
- [14] 张忠民,石雪松.电镀污泥的形成及处置[J].科技情报开发与经济,2003,13(5):91-92.
- [15] 毛谔章,陈志传,张志清,等.电镀污泥中铜的回收[J].化工技术与开发,2004,33(2):45-47.
- [16] 江丽. CuCl_2 蚀刻液制备 CuCl 的研究[J].环境污染与防治,2000,22(4):10-11.
- [17] 李建华,吴东辉.由 CuCl_2 蚀刻液制取 CuCl [J].南通工学院学报,2002,1(3):17-19.

Preparation technology and prospect of cuprous chlorid

LIANG Liwei¹, ZENG Qingquan¹, XIONG Weijiang¹, PENG Jun²

1. Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou 341000, China;

2. Central South University, Changsha 410005, China

Abstract: The chemical and physical properties of cuprous chloride are introduced in this paper, and its preparation processes are reviewed in terms of production materials. And it is pointed out that as the market demand of cuprous chloride rises, more attention should be paid to the production of high-quality and high-activity cuprous chloride.

Key words: cuprous chloride; copper slag; copper chemical raw materials; copper waste material