

氧化亚铜湿法生产实践

广西海洋研究所 郭兆荣 戚兆刚

提 要

海洋船只防污涂料中,使用氧化铜以毒害海生动物,日趋普遍,氧化亚铜生产大有供不应求之势。为更好探索氧化亚铜生产之切实可行途径,本文介绍了作者经过数年实践的经验,讨论湿法生产氧化亚铜之工艺改革成效。用此法制得之产品,经化学工业部天津化工研究所鉴定,列入该院所编之《化工产品手册,无机化工产品》(1982年化学工业出版社出版)中,定为符合国家指标之产品。

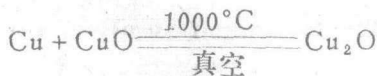
氧化亚铜(Cu_2O),为洋红色结晶粉末,比重6.11,熔点 1235°C ,沸点 1800°C (失氧)。不溶于水或醇中,可溶于氨水,能溶于盐酸,在无空气情况下变为白色结晶粉末—— CuCl 。在潮湿空气中缓慢氧化为 CuO ,于干燥空气中比较稳定。有毒。

本品可用作杀菌剂、陶瓷及搪瓷着色剂、红色玻璃染色剂。亦用于制造各种铜盐、分析试剂及电器工业中之整流电镀。在船底防污漆中,用作杀死低级海生动物之重要药物。

一、 Cu_2O 制造之方法原理

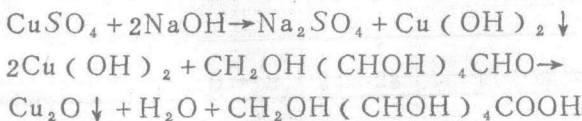
1. 干法:

将铜粉及 CuO 混合在真空高温炉中加热 1000°C ,反应5小时,冷却后研碎,再次高温处理之,即可制得产品。其化学反应如下:



2. 湿法:

又称葡萄糖还原法。将 CuSO_4 溶液与烧碱反应生成 $\text{Cu}(\text{OH})_2$,用葡萄糖将其还原为 Cu_2O ,漂洗、烘干、研碎即得产品。其化学反应如下:



干法与湿法均可制得 Cu_2O ,但两法较之,无论就产品纯度,生产设备,抑或操作条件之选择,都以湿法为简单方便,效果良好,取得产品级别高,杂质少。作者长期从事湿法生产实践,在广西北海市造漆厂于1971—1980年制得之产品,质量达到国家指标水准如下表[注]:

本文1983年10月6日收到

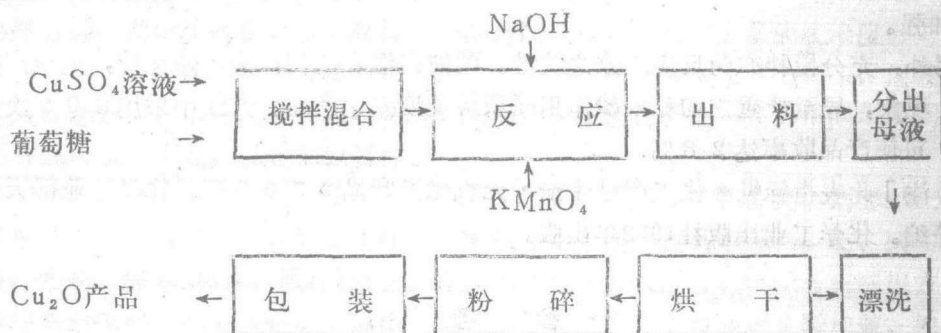
国家标准 CB 1620—79

指标名称	指数	指标名称	指数
$\text{Cu}_2\text{O}\% \geq$	95	硅酸盐含量 $\% \leq$	0.3
总Cu含量 $\% \geq$	88.8	水份含量 $\% \leq$	0.5
金属铜 $\% \leq$	2	筛余物 $\% \leq$	0.5

由表中数据足见湿法生产很具优越性。由于湿法生产纯度高，粒度均匀细小（达300目），在实际应用于船底防污漆以作为毒杀低级海生动物时，效果甚佳。

二、 Cu_2O 生产流程及操作

作者在生产实践中，参照Ю·Ф·卡尔雅金与И·И安捷洛夫所著《无机化学试剂手册》介绍之方法，拟就工艺流程，并试验加进 KMnO_4 适量，控制反应还原程度，提高了产品收率及质量。工艺流程于下：



使用设备主要为陶制釜式（间歇）搅拌反应器，容积可随实际生产需要定制。作者曾采用150升、300升及1000升（指总容积）之反应器。现以1000升总容积之反应器进行生产为例，介绍操作过程：

1. 反应液之制备

(1) 碱液配制

溶解40kg NaOH（纯）于160升热（50—70°C）水中，澄清后经二次过滤，滤液静置一昼夜待用。

(2) 铜糖液配制

采取63.3kg $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ （纯）溶于366.6升热（45—50°C）水中；

另取16kg葡萄糖溶于11升水中（加热至完全溶解）。

将上 CuSO_4 水溶液与葡萄糖溶液均匀混合，过滤，使滤液完全透明。

(3) 采取 KMnO_4 33克以上铜糖液溶解之。

2. 操作步骤

将制备好之铜糖液先倾入反应釜中，启动电动搅拌器；随后加入 KMnO_4 溶液。

次将制备好之碱液倾入反应釜，使与铜糖液充分匀混反应；

令搅拌持续一小时，控制反应温度 $45-55^{\circ}\text{C}$ 之间。抽样检查反应是否完毕（若试样颜色全部转化为洋红色。分离沉淀，取其母液测得比重为波美度 $18\sim 200\text{Be}$ ，则反应終了）。确认反应完全后，出料。

再以倾析法清水洗涤沉淀，至 SO_4^{2-} 完全洗净，送至烘干房（最好 $40\sim 70^{\circ}\text{C}$ 在真空中）干燥之，粉碎后即可包装成品。

三、效果讨论

湿法生产 Cu_2O 具有设备简单，投资省，易于操作，产率高，质量纯诸优点。然而在实际生产中，至关重要者，在于反应温度之掌握。作者曾在不同温度下作过数十次对比实验，最后选得之反应温度以 $45\sim 55^{\circ}\text{C}$ 为最宜。（如在冬天，则反应釜应先以热水预热，以使温度提高到所需程度。或对碱液或铜糖液先行预热。总之务使温度维持在 $45\sim 55^{\circ}\text{C}$ 之间。）不然，温度偏高或偏低，都会使产率下降，产物亦得不到洋红色结晶粉末，而变为黄色或橙黄色，此为无定型之 Cu_2O ，产品质量亦受影响。

湿法反应过程中，加入少许 KMnO_4 ，作者意在控制 Cu^{2+} 之还原速度。因为 K_2O_4 在碱性环境中，与碱发生反应生成定量氧，可缓和葡萄糖对 Cu^{2+} 之还原作用，免至产品中金属铜含量增多而影响产品质量。多次实验证明，在反应液中加入 KMnO_4 适量，会使反应效果大为加强。

另外，充分搅拌亦为反应成败之关键。两液在混合之初，应尽速搅拌，免至产生“局部过浓”现象，导致严重之均相成核作用而获得纯度差之产品。实践中采用 300 次/分转速搅拌，可使产品收率达 28% 。

[注]此表指标见《化工产品手册·无机化工产品》 539 页。化学工业部天津化工研究院等编。化学工业出版社1982年出版。

参 考 书

Ю. В. Карякин и И. И. Ангелов《Чистые химические Реактивы》