

化学工艺流程之铜及其化合物



一、知识清单

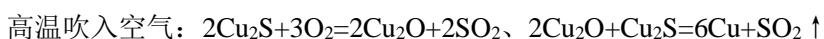
黄铜：铜锌合金，青铜：铜锡合金，白铜：铜镍合金。

铜在干燥的空气中比较稳定，在书中亦无反应，与含有 CO_2 的潮湿空气接触，在表面逐渐生成一层绿色的铜锈： $2\text{Cu} + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 = \text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{CuCO}_3$

铜溶于硝酸或热的浓硫酸，反应的方程式分别为： $\text{Cu} + 4\text{HNO}_3(\text{浓}) = \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NO}_2 \uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $3\text{Cu} + 8\text{HNO}_3(\text{稀}) = 3\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NO} \uparrow + 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Cu} + 2\text{H}_2\text{SO}_4(\text{浓}) \xrightarrow{\Delta} \text{CuSO}_4 + \text{SO}_2 \uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$ 。

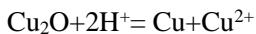
铜在自然界分布极广，铜以三种形式存在与自然界：一种是游离铜（极少）；第二种是硫化物，如辉铜矿（ Cu_2S ）、铜蓝（ CuS ）、黄铜矿（ CuFeS_2 ）；第三种是含氧化合物，如赤铜矿（ Cu_2O ）、黑铜矿（ CuO ）、孔雀石[$\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{CuCO}_3$]、胆矾（ $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ）、硅孔雀石（ $\text{CuSiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ）。铜矿一般含铜 2%~10%，其主要杂质为 SiO_2 、 Al_2O_3 、 CaO 、 MgO 等，统称脉石。一般的冶炼方法随矿石的性质而有所不同，如氧化物矿可直接用碳热还原，硫化物矿还可用湿法冶金，如用稀硫酸或其他络合剂浸出，然后进行电解；硫化物矿则常用冰铜熔炼法。

黄铜矿（ CuFeS_2 ）的冰铜熔炼法（火法）制备铜：富集、浮选得精矿 \rightarrow 氧化焙烧（在 923-1073K 下，向沸腾炉中通空气进行氧化焙烧，使部分脱硫，进一步富集铜，得到焙砂，其中部分的 FeS 进一步被氧化成 FeO ） \rightarrow 高温熔炼[焙砂中的主要成分为 Cu_2S 和 FeS ，其质量比大约相等，还有 FeO 及原有的 SiO_2 、 Al_2O_3 、 CaO 等造渣氧化物，焙砂送入反射炉进行高温（1773-1823K）熔炼，目的是制成冰铜（ $\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{FeS}$ ），使 FeO 及原有的造渣氧化物（碱性氧化物如 FeO 和 CaO 等，酸性氧化物如 SiO_2 ）称为硅酸盐炉渣，浮在冰铜上面而除去，进一步使铜富集] \rightarrow 高温吹入空气（由反射炉底放出的熔融态冰铜，立即送入转炉，于高温下吹入空气将 FeS 氧化为 FeO ，与加入的 SiO_2 形成炉渣而被除去，并使 Cu_2S 转化成粗铜） \rightarrow 电解精炼（粗铜做阳极，纯铜做阴极，硫酸铜溶液做电解液。）本工艺流程中涉及的反应方程式如下。



高温、固态是， Cu^+ 能稳定存在，这是和 Cu 的第二电离能比第一过渡系的任一元素都要大有关，但在水溶液中（尤其在酸性溶液中） Cu^+ 很不稳定，立即歧化为 Cu 和 Cu^{2+} ，这是和 Cu^{2+} （气）的水合热大于 Cu 的第二电离能有关。

氧化亚铜（红色）： Cu_2O 对热稳定，1508 K 熔化也不分解，氧化铜在温度超过 1273 K 时，会分解放出氧气，并生成 Cu_2O ， Cu_2O 在酸性溶液中立即歧化为 Cu 和 Cu^{2+} ：

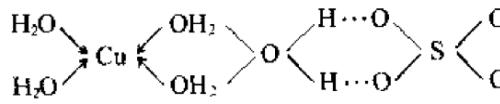


CuX ： CuCl （白色）、 CuBr 和 CuI （白色或淡黄色），都不溶于水，溶解度逐渐降低。都可用适当的还原剂（如 SO_2 、 Sn^{2+} 、Cu 等）在相应的卤素离子存在下还原 Cu^{2+} 而制得，

例如： $2\text{Cu}^{2+} + 2\text{X}^- + \text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\Delta} 2\text{CuX} \downarrow + 4\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{Cu}^{2+} + 2\text{Cl}^- + \text{Cu} \xrightarrow{\Delta} 2\text{CuCl} \downarrow$ 、 $2\text{Cu}^{2+} + 4\text{I}^- = 2\text{CuI} \downarrow + \text{I}_2$ ，上述三个反应能向右进行都是利用 CuX 的难溶性防止了 Cu^+ 的歧化，第三个反应中，I⁻既是还原剂又是 Cu^+ 的沉淀剂，使本来难以进行的氧化还原反应，可以进行得很完全，因而可用此反应以碘量法测定 Cu^{2+} 的含量。

氯化铜：共价化合物，无水氯化铜加热至 773 K 时，按下式分解： $2\text{CuCl}_2 \xrightarrow{773 \text{ K}} 2\text{CuCl} + \text{Cl}_2 \uparrow$ 。很浓的氯化铜溶液呈黄绿色，浓溶液中呈绿色，稀溶液呈蓝色，黄色是由于 $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ 配合离子的存在，而蓝色是由于 $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ 配合离子的存在，两者并存时呈绿色。

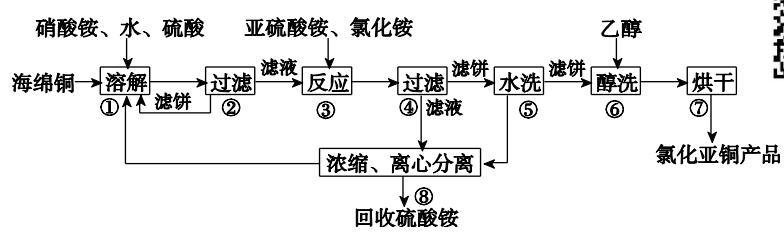
硫酸铜： $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 俗称胆矾，蓝色晶体，可用热浓硫酸溶解铜，或在空气充足的情况下用热的稀硫酸溶解制得。胆矾在不同温度下可以逐步失水： $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{375 \text{ K}} \text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{423 \text{ K}} \text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{523 \text{ K}} \text{CuSO}_4$ ， $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 可写成 $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4\text{SO}_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ，胆矾

的平面结构式如下：，加热失水时，先失去 Cu^{2+} 左边的两个非氢键水，再失去 Cu^{2+} 右边的两个水分子，最后失去以氢键与硫酸根离子结合的水分子。无水硫酸铜加热到 923 K 时，即分解成氧化铜，反应的方程式为 $\text{CuSO}_4 \xrightarrow{923 \text{ K}} \text{CuO} + \text{SO}_3 \uparrow$ 。



二、精讲精练

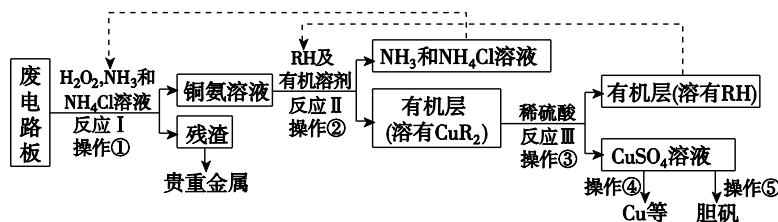
1. [2015 全国卷 I] 氯化亚铜(CuCl)广泛应用于化工、印染、电镀等行业。CuCl 难溶于醇和水，可溶于氯离子浓度较大的体系，在潮湿空气中易水解氧化。以海绵铜(主要成分是 Cu 和少量 CuO)为原料，采用硝酸铵氧化分解技术生产 CuCl 的工艺过程如下：



回答下列问题：

- (1) 步骤①中得到的氧化产物是_____。溶解温度应控制在 60~70 °C，原因是_____。
- (2) 写出步骤③中主要反应的离子方程式：_____。
- (3) 步骤⑤包括用 pH=2 的酸洗、水洗两步操作，酸洗采用的酸是_____ (写名称)。
- (4) 上述工艺中，步骤⑥不能省略，理由是_____。
- (5) 步骤②④⑤⑧都要进行固液分离。工业上常用的固液分离设备有_____ (填字母)。
 - A. 分馏塔 B. 离心机 C. 反应釜 D. 框式压滤机
- (6) 准确称取所制备的氯化亚铜样品 m g，将其置于过量的 FeCl_3 溶液中，待样品完全溶解后，加入适量稀硫酸，用 $a \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液滴定到终点，消耗 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液 b mL，反应中 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 被还原为 Cr^{3+} 。样品中 CuCl 的质量分数为_____。

2. [2015 天津卷] 废旧印刷电路板是一种电子废弃物，其中铜的含量达到矿石中的几十倍。湿法技术是将粉碎的印刷电路板经溶解、萃取、电解等操作得到纯铜等产品。某化学小组模拟该方法回收铜和制取胆矾，流程简图如下：



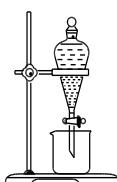
回答下列问题：

(1) 反应 I 是将 Cu 转化为 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ ，反应中 H_2O_2 的作用是_____。写出操作①的名称：_____。

(2) 反应 II 是铜氨溶液中的 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ 与有机物 RH 反应，写出该反应的离子方程式：_____。操作②用到的主要仪器名称为_____，其目的是(填序号)_____。

- a. 富集铜元 b. 使铜元素与水溶液中的物质分离 c. 增加 Cu^{2+} 在水中的溶解度

(3) 反应 III 是有机溶液中的 CuR_2 与稀硫酸反应生成 CuSO_4 和_____。若操作③使用如下图装置，图中存在的错误是_____。



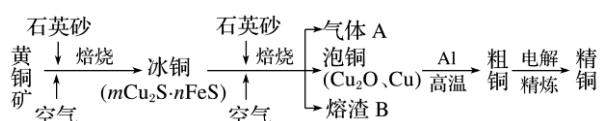
(4) 操作④以石墨作电极电解 CuSO_4 溶液。阴极析出铜，阳极产物是_____。

操作⑤由硫酸铜溶液制胆矾的主要步骤是_____。

(5) 流程中有三处实现了试剂的循环使用，已用虚线标出两处，第三处的试剂是_____。

循环使用的 NH_4Cl 在反应 I 中的主要作用是_____。

3. 工业上由黄铜矿(主要成分为 CuFeS_2)冶炼铜的主要流程如下：



(1) 气体 A 中的大气污染物可选用下列试剂中的_____吸收。

- a.浓硫酸 b.稀硝酸 c.NaOH 溶液 d.氨水

(2) 由泡铜冶炼粗铜的化学方程式为_____。

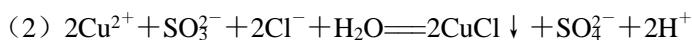
(3) 以 CuSO_4 溶液为电解质溶液进行粗铜(含 Al、Zn、Ag、Pt、Au 等杂质)的电解精炼, 下列说法正确的是_____。

- a.电能全部转化为化学能 b.粗铜接电源正极, 发生氧化反应
c.溶液中 Cu^{2+} 向阳极移动 d.从阳极泥中可回收 Ag、Pt、Au 等金属

(4) 利用反应 $2\text{Cu} + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2\text{CuSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ 可制备 CuSO_4 , 若将该反应设计为原电池, 其正极电极反应式为_____。

参考答案：

1. (1) CuSO_4 或 Cu^{2+} 温度低溶解速率慢、 温度过高铵盐分解



(3) 硫酸

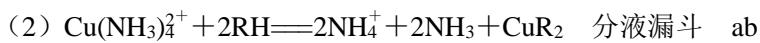
(4) 醇洗有利于加快去除 CuCl 表面水分，防止其水解氧化

(5) B、D

$$(6) \frac{0.597ab}{m} \times 100\%$$



2. (1) 作氧化剂 过滤



(3) RH 分液漏斗尖端未紧靠烧杯内壁；液体过多

(4) O_2 、 H_2SO_4 加热浓缩、冷却结晶、过滤

(5) H_2SO_4 防止由于溶液中 $c(\text{OH}^-)$ 过高，生成 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 沉淀

3. (1) cd



(3) bd

