



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 114406280 B

(45) 授权公告日 2023.10.24

(21) 申请号 202210069885.5

(22) 申请日 2022.01.21

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 114406280 A

(43) 申请公布日 2022.04.29

(73) 专利权人 重庆科技学院
地址 401331 重庆市沙坪坝区大学城东路
20号

(72) 发明人 杨文强 夏文堂 江秦 尹建国
袁晓丽

(74) 专利代理机构 重庆敏创专利代理事务所
(普通合伙) 50253
专利代理师 陈千

(51) Int. Cl.
B22F 9/24 (2006.01)
G22B 1/02 (2006.01)
G22B 3/16 (2006.01)
G22B 3/44 (2006.01)
G22B 15/00 (2006.01)
B22F 1/054 (2022.01)
B82Y 40/00 (2011.01)

(56) 对比文件

- US 2008157029 A1, 2008.07.03
- CN 102274979 A, 2011.12.14
- CN 108941599 A, 2018.12.07
- CN 103752841 A, 2014.04.30
- CN 107745133 A, 2018.03.02
- WO 2017171473 A1, 2017.10.05
- CN 101509068 A, 2009.08.19
- CN 101195170 A, 2008.06.11
- US 3966890 A, 1976.06.29
- CN 111922360 A, 2020.11.13
- CN 113600829 A, 2021.11.05
- CN 103639420 A, 2014.03.19
- KR 100790458 B1, 2008.01.02
- CN 105838903 A, 2016.08.10
- CN 105945302 A, 2016.09.21
- CN 113000855 A, 2021.06.22
- CN 106397082 A, 2017.02.15
- CN 113102765 A, 2021.07.13
- CN 105798320 A, 2016.07.27

(续)

审查员 余武

权利要求书1页 说明书4页 附图1页

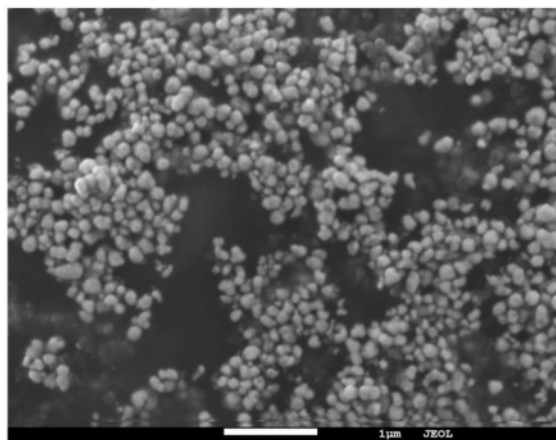
(54) 发明名称

一种以黄铜矿为原料制备纳米铜粉的方法

(57) 摘要

本发明公开了一种以黄铜矿为原料制备纳米铜粉的方法,包括以下步骤:S1、将黄铜矿与添加剂M充分研磨后转移至400~450℃电炉中焙烧3~5h,随炉冷却至室温取出焙烧产物,得到焙烧产物A;S2、将焙烧产物A加入到80~120℃的低共熔溶剂中搅拌浸出,得到浸出液B;将还原剂加入浸出液B中,搅拌溶解得到溶液C;将氢氧化钾或氢氧化钠加入溶液C中搅拌溶解得到溶液D;S3、将溶液D移至95~120℃的反应容器中搅拌反应1~12h,反应结束后分离出产物洗涤干燥后即得纳米铜粉。本发明以中低品位黄铜矿为原料直接生产高价值纳米铜粉,流程短、易于操作,充分利

用中低品位铜矿的同时提高铜产品的附加值。



CN 114406280 B

[接上页]

(56) 对比文件

刘志雄;尹周澜;胡慧萍;陈启元.低品位氧

化铜矿氨-硫酸铵体系过硫酸铵氧化浸出.中国
有色金属学报.2012, (05), 1488-1491.

1. 一种以黄铜矿为原料制备纳米铜粉的方法,其特征在于,包括以下步骤:

S1、将黄铜矿与添加剂M研磨至200~500目过筛后,转移至400~450℃电炉中焙烧3~5h,随炉冷却至室温取出焙烧产物,得到焙烧产物A,将其密封保存备用;

S2、将焙烧产物A加入到80~120℃的低共熔溶剂中搅拌浸出,得到浸出液B;将还原剂加入到浸出液B中,搅拌溶解得到溶液C;将氢氧化钾或氢氧化钠加入溶液C中搅拌溶解得到溶液D;

S3、将溶液D移至95~120℃的反应容器中搅拌反应1~12h,反应结束后分离出产物,用无水乙醇冲洗3次,接着用1~5% vol稀盐酸冲洗2次,最后用纯水冲洗3~5次,真空干燥洗涤后的产物,即得纯度超过99.9%的纳米铜粉;

其中,添加剂M为硫酸铵;

所述黄铜矿为无水粉料,其粒度范围为1~80 μm ,品位为Cu 0.1~70%。

2. 根据权利要求1所述的以黄铜矿为原料制备纳米铜粉的方法,其特征在于,步骤S1中,低共熔溶剂为季铵盐与多元醇在50~80℃下按照摩尔比1:(2~4)混合后得到的有机溶剂。

3. 根据权利要求2所述的以黄铜矿为原料制备纳米铜粉的方法,其特征在于,所述季铵盐为氯化胆碱、氯乙酰胆碱、四甲基氯化铵或氯化苄基三乙基铵;所述多元醇为乙二醇、丙二醇、丙三醇、丁二醇、正丁醇或木糖醇。

4. 根据权利要求1所述的以黄铜矿为原料制备纳米铜粉的方法,其特征在于,步骤S2中,低共熔溶剂中A的加入量为1~50g/L,搅拌速度为300~600r/min,浸出时间6~12h。

5. 根据权利要求1所述的以黄铜矿为原料制备纳米铜粉的方法,其特征在于,步骤S2中,所述还原剂为次磷酸钠、次磷酸钾、水合肼和抗坏血酸钠中的至少一种;该还原剂的加入量与浸出液B中总铜含量的摩尔比值为(2~3):1。

6. 根据权利要求1所述的以黄铜矿为原料制备纳米铜粉的方法,其特征在于,步骤S2中,所述氢氧化钾或氢氧化钠的加入量与浸出液C中总铜含量的摩尔比值为(2~3):1。

7. 根据权利要求1所述的以黄铜矿为原料制备纳米铜粉的方法,其特征在于,步骤S2中的搅拌速度为300~600r/min,步骤S3中的搅拌速度为300~500 r/min。

一种以黄铜矿为原料制备纳米铜粉的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及纳米材料制备技术领域,具体涉及一种以黄铜矿为原料制备纳米铜粉的方法。

背景技术

[0002] 地壳上的铜含量较少,其相对丰度仅为 7×10^{-5} ,远低于铝、铁和镁等金属,甚至比钛还低。目前自然界中含铜矿物有240余种,常见的约有30~40种,有工业开采价值的铜矿仅10余种。我国铜矿资源查明储量基数大,但经济可采储量相对偏少,仅占世界~3.5%,每年都需要花费巨额外汇进口大量铜精矿。一方面,我国铜矿的一大特点是中低品位矿多、富矿少,平均含铜品位为0.71%,全国未开采利用的铜资源大多是中低品位铜矿石;另一方面是我国铜矿冶炼产品附加值偏低。铜矿物可分为自然铜、硫化矿和氧化矿三种类型。自然铜在自然界中很少,主要是硫化矿和氧化矿。特别是硫化矿分布最广,是当今炼铜的主要原料。目前工业开采的铜矿石最低品位为0.4%~0.5%。开采出来的低品位矿石,经过选矿富集,使铜的品位提高到10%~30%。硫化铜矿主要物相通常有黄铜矿、黄铁矿、闪锌矿和脉石等,黄铜矿是中低品位硫化铜矿中的主要铜矿物,又是硫化铜中最难浸出的铜矿物之一。

[0003] 目前黄铜矿火法炼铜仍然是占主导地位,世界上约70~80%的铜是通过传统火法冶炼工艺“造锍熔炼-冰铜吹炼-火法精炼-电解精炼”生产得到。但随着高品位铜矿不断被消耗,铜矿石品位越来越低,中低品位矿石越来越多,导致冶炼成本不断增加,同时面临的能耗和环保等问题日益突出;另一种主要的黄铜矿提铜方法则是湿法工艺,其典型流程为“浸出-萃取-电积”,浸出工艺主要包含焙烧浸出、加压浸出、氯化浸出、氨浸和细菌浸出等,面临工艺步骤多、浸出周期长、试剂消耗大、污水量大等问题。同时,以上传统的火法或湿法炼铜工艺最后获得的产品以电解铜粉/板为主,产品附加值低、工艺流程长、能耗高、操作复杂、试剂消耗大。

[0004] 纳米铜粉由于其尺寸小、比表面积大、电阻率低、小尺寸效应、表面界面效应、量子尺度效应和量子隧道效应等诸多特点,使其具有许多与普通铜粉不同的性质,成为了一种重要且已被广泛应用于众多领域的基础材料,因而研究更简便和更廉价的纳米铜粉的制备技术对推动相关产业发展具有重要意义。

[0005] 若能以中低品位铜矿为原料直接生产高价值纳米铜粉,既有利于缓解我国优质铜矿资源日趋紧张的形势,也能提高产品附加值。现有技术中还未有以黄铜矿为原料直接制备纳米铜粉的方法报道。

发明内容

[0006] 针对现有技术存在的上述不足,本发明的目的在于提供一种以黄铜矿为原料制备纳米铜粉的方法,该方法以中低品位铜矿为原料直接生产高价值纳米铜粉,流程短、易于操作,充分利用中低品位铜矿的同时提高铜产品的附加值。

[0007] 为了解决上述技术问题,本发明采用如下技术方案:

[0008] 一种以黄铜矿为原料制备纳米铜粉的方法,包括以下步骤:

[0009] S1、将黄铜矿与添加剂M研磨至200~500目过筛后,转移至400~450℃电炉中焙烧3~5h,随炉冷却至室温取出焙烧产物,得到焙烧产物A,将其密封保存备用;

[0010] S2、将焙烧产物A加入到80~120℃的低共熔溶剂中搅拌浸出,得到浸出液B;将还原剂加入到浸出液B中,搅拌溶解得到溶液C;将氢氧化钾或氢氧化钠加入溶液C中搅拌溶解得到溶液D;

[0011] S3、将溶液D移至95~120℃的反应容器中搅拌反应1~12h,反应结束后分离出产物,用无水乙醇冲洗3次,接着用1~5% vol稀盐酸冲洗2次,最后用纯水冲洗3~5次,真空干燥洗涤后的产物,即得纯度超过99.9%的纳米铜粉。

[0012] 其中,步骤S1中,添加剂M为硫酸铵。

[0013] 进一步,所述低共熔溶剂为季铵盐与多元醇在50~80℃下按照摩尔比1:(2~4)混合后得到的有机溶剂。

[0014] 作为优选,所述季铵盐为氯化胆碱、氯乙酰胆碱、四甲基氯化铵或氯化苄基三乙基铵;所述多元醇为乙二醇、丙二醇、丙三醇、丁二醇、正丁醇或木糖醇。

[0015] 作为优选,所述黄铜矿为无水粉料,其粒度范围为1~80 μ m,品位为Cu 0.1~70%。

[0016] 进一步,步骤S2中,低共熔溶剂中A的加入量为1~20g/L,搅拌速度为300~600r/min,浸出时间6~12h。所述还原剂为次磷酸钠、次磷酸钾、水合肼和抗坏血酸钠中的至少一种;该还原剂的加入量与浸出液B中总铜含量的摩尔比值为(2~3):1。所述氢氧化钾或氢氧化钠的加入量与浸出液C中总铜含量的摩尔比值为(2~3):1。

[0017] 作为优选,步骤S2中的搅拌速度为300~600r/min,步骤S3中的搅拌速度为300~500r/min。

[0018] 与现有技术相比,本发明具有如下优点:

[0019] 1、本发明提供的制备方法,可以直接以中低品位黄铜矿为原料制备纳米铜粉,黄铜矿铜的浸出率大于90%,为综合利用中低品位黄铜矿开辟了新的途径。其次,相比于水溶液的合成体系,低共熔溶剂体系独特的物理化学性质使其成为良好的溶解剂、反应媒介、分散剂、表面活性剂、模板剂、形貌控制剂等多功能合一的绿色溶剂,不仅有利于纳米颗粒合成,同时还能有效抑制纳米颗粒团聚和制备过程中纳米粉体氧化。并且,反应过程中无需添加分散剂或表面活性剂或抗氧化剂或保护剂等,无pH干扰,使得制备的纳米铜粉纯度高。

[0020] 2、本发明提供的方法流程短、操作简单、工艺条件温和、原料廉价易得,适合工业化生产,具有广阔的应用前景。

[0021] 3、采用本发明制备的纳米铜粉为红褐色,颗粒大小均匀,产品粒度可控,可在50~110nm的区间根据需要控制粒度大小,粒度分布范围窄,铜粉纯度高,产品附加值高。

附图说明

[0022] 图1为本发明实施例1制备的纳米铜粉的XRD图。

[0023] 图2为本发明实施例1制备的纳米铜粉的SEM图。

具体实施方式

[0024] 本发明实施例提供了一种以黄铜矿为原料制备纳米铜粉的方法,直接以中低品位

黄铜矿为原料制备纳米铜粉,黄铜矿铜的浸出率大于90%,并且制备的纳米铜粉纯度高、粒度均匀且不易团聚。该方法包括如下步骤:

[0025] S1、将黄铜矿与添加剂M充分研磨至200~500目过筛后,转移至400~450℃电炉中焙烧3~5h,随炉冷却至室温取出焙烧产物,得到焙烧产物A,将其密封保存备用;

[0026] S2、将焙烧产物A加入到80~120℃的低共熔溶剂中搅拌浸出,得到浸出液B;将还原剂到浸出液B中,搅拌溶解得到溶液C;将氢氧化钾或氢氧化钠加入溶液C中搅拌溶解得到溶液D;

[0027] S3、将溶液D移至95~120℃的反应容器中搅拌反应1~12h,反应结束后分离出产物,用无水乙醇冲洗3次,接着用1~5% vol稀盐酸冲洗2次,最后用纯水冲洗3~5次,真空干燥洗涤后的产物,即得高纯纳米铜粉。

[0028] 实施例1

[0029] 一种以黄铜矿为原料制备纳米铜粉的方法,方法包括如下步骤:

[0030] S1、取粒度为45 μm 、铜含量为~14%的黄铜矿粉2g,将其与0.2g添加剂硫酸铵充分研磨至过300目过筛后移至430℃电阻炉中焙烧4h,随炉冷却至室温取出焙烧产物,得到焙烧产物A,将其密封保存备用。

[0031] S2、在60℃温度下将氯化胆碱与乙二醇按摩尔比1:2混合获得低共熔溶剂。将0.55g的A加入到100℃的50mL低共熔溶剂中搅拌浸出,获得浸出液B。将1.8g抗坏血酸钠加入50mL的浸出液B中,搅拌溶解获得溶液C。将0.8g氢氧化钾加入溶液C中搅拌溶解获得溶液D。

[0032] S3、将溶液D移至100℃的反应容器中进行液相还原,反应时间为8h,搅拌速度为500r/min。反应结束后分离出产物,用无水乙醇冲洗3次、5% vol稀盐酸冲洗2次,最后用纯水冲洗3次,真空干燥洗涤后的产物,即得高纯纳米铜粉。将本实施例制备的纳米铜粉进行X射线衍射,其衍射图谱如图1所示。与Cu的标准图谱对比可知,本发明制备的纳米铜粉中无其他杂质衍射峰,说明本发明制备的纳米铜粉纯度高。经检测,本实施例制备的纳米铜粉的纯度大于99.9%。本实施例制备的纳米铜粉的扫描电镜图如图2所示,从图中可知纳米铜粉颗粒大小均匀、分散不团聚。经测量,本实施例制备的纳米铜粉的粒度为~65nm。

[0033] 实施例2

[0034] 一种以黄铜矿为原料制备纳米铜粉的方法,方法包括如下步骤:

[0035] S1、取粒度为35 μm 、铜含量为~5%的黄铜矿粉5g,将其与2g添加剂硫酸铵充分研磨至过300目过筛后移至420℃电阻炉中焙烧4h,随炉冷却至室温取出焙烧产物,得到焙烧产物A,将其密封保存备用。

[0036] S2、在80℃温度下将氯化胆碱与乙二醇按摩尔比1:2混合获得低共熔溶剂。将1.0g的A加入到105℃的100mL低共熔溶剂中搅拌浸出,获得浸出液B。将3.2g次磷酸钠加入50mL的浸出液B中,搅拌溶解获得溶液C。将1.8g氢氧化钠加入溶液C中搅拌溶解获得溶液D。

[0037] S3、将溶液D移至105℃的反应容器中进行液相还原,反应时间为6h,搅拌速度为400r/min。反应结束后分离出产物,用无水乙醇冲洗3次、3% vol稀盐酸冲洗2次,最后用纯水冲洗3次,真空干燥洗涤后的产物,即得高纯纳米铜粉。经检测,本实施例制备的纳米铜粉的纯度大于99.9%、粒度为~76nm。

[0038] 实施例3

[0039] 一种以黄铜矿为原料制备纳米铜粉的方法,方法包括如下步骤:

[0040] S1、取粒度为60 μm 、铜含量为 $\sim 10\%$ 的黄铜矿粉1g,将其与0.2g添加剂硫酸铵充分研磨至过300目过筛后移至450 $^{\circ}\text{C}$ 电阻炉中焙烧3h,随炉冷却至室温取出焙烧产物,得到焙烧产物A,将其密封保存备用。

[0041] S2、在50 $^{\circ}\text{C}$ 温度下将氯化胆碱与乙二醇按摩尔比1:2混合获得低共熔溶剂。将0.6g的A加入到110 $^{\circ}\text{C}$ 的60mL低共熔溶剂中搅拌浸出,获得浸出液B。将1.7g抗坏血酸钠加入50mL的浸出液B中,搅拌溶解获得溶液C。将0.6g氢氧化钠加入溶液C中搅拌溶解获得溶液D。

[0042] S3、将溶液D移至110 $^{\circ}\text{C}$ 的反应容器中进行液相还原,反应时间为2h,搅拌速度为400r/min。反应结束后分离出产物,用无水乙醇冲洗3次、2% vol稀盐酸冲洗2次,最后用纯水冲洗3次,真空干燥洗涤后的产物,即得高纯纳米铜粉。经检测,本实施例制备的纳米铜粉的纯度大于99.9%、粒度为 $\sim 101\text{nm}$ 。

[0043] 可见,本发明制备的纳米铜粉褐色,铜粉纯度高,颗粒大小均匀,产品粒度可控,可在50 $\sim 110\text{nm}$ 的区间根据需要控制粒度大小,粒度分布范围窄。

[0044] 显然,本领域的技术人员可以对本发明进行各种改动和变型而不脱离本发明的精神和范围。这样,倘若本发明的这些修改和变型属于本发明权利要求及其等同技术的范围之内,则本发明也意图包含这些改动和变型在内。

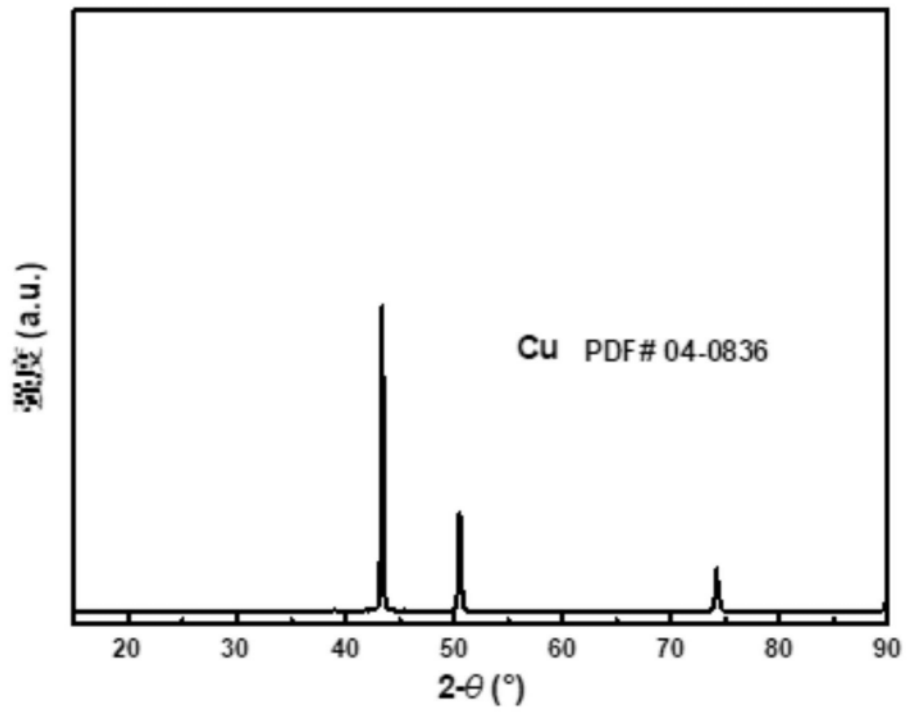


图1

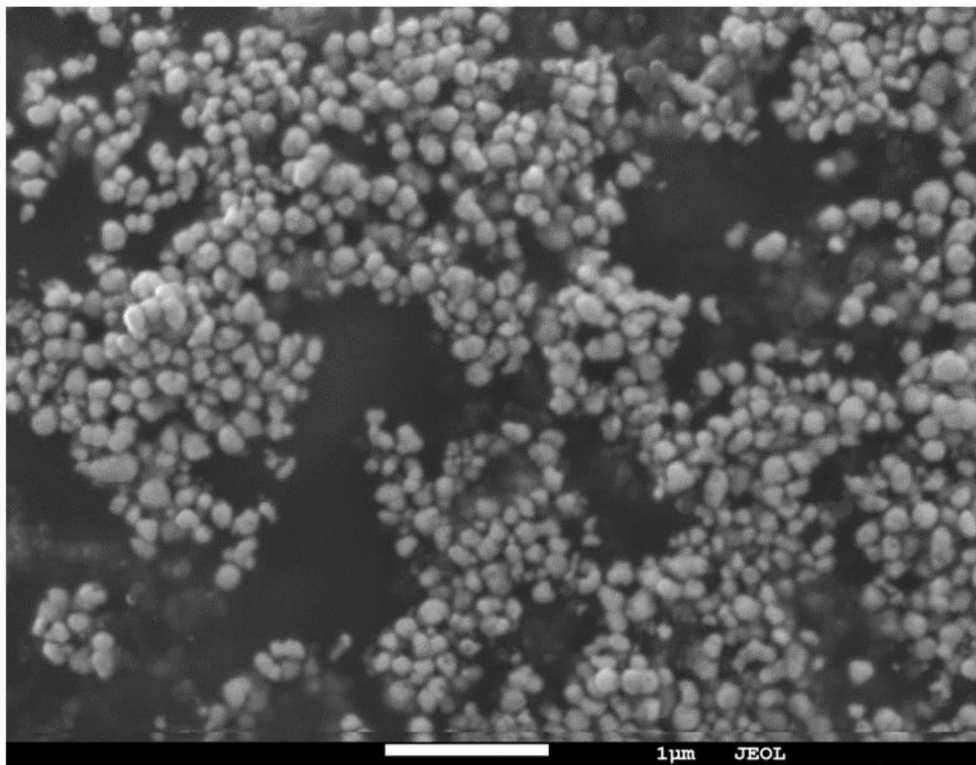


图2