doi:10.3969/j.issn.2095-1744.2021.09.011

低共熔溶剂中电解分离铜镍合金

薛 宇,华一新,汝娟坚,付程程
(昆明理工大学 冶金与能源工程学院,昆明 650093)

摘 要:以氯化胆碱-乙二醇低共熔溶剂(ChCl-EG DES)为电解液,铜镍合金和钛片分别作为阳极和阴极,在 90 ℃下对铜镍合金进行了电解分离,并在阴极获得了高纯铜粉。系统研究了温度和 CuCl 浓度对 CuCl-ChCl-EG DES 黏度和电导率的影响。结果表明,CuCl-ChCl-EG 的黏度随着温度的升高而减小,随着 CuCl 浓度的升高而增大。温度和 CuCl 浓度的升高都会增大 CuCl-ChCl-EG 的电导率。电解实验发现,当 CuCl 浓度增大时,电流效率先增大后减小,电能单耗则相反。当 CuCl 浓度为 2 mol/L 时,铜、镍分离过程的电流效率高达 99.23 %,而电能单耗低至498.50 kW·h/t。电解分离能够获得粒径约为 50 ~ 150 μm 的不规则块状铜粉,其纯度高达 99.97%。

关键词:低共熔溶剂;铜镍合金;电解分离;黏度;电导率
中图分类号:TF811 **文献标志码**:A **文章编号**:2095-1744(2021)09-0075-05

Electrolytic Separation of Copper-nickel Alloy in Deep Eutectic Solvent

XUE Yu, HUA Yixin, RU Juanjian, FU Chengcheng
(Faculty of Metallurgical and Energy Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

Abstract: Copper-nickel alloys were separated via electrolysis at 90 ℃ and high-purity copper powders were obtained from cathode. Choline chloride-ethylene glycol deep eutectic solvent (ChCl-EG DES) was used as the electrolyte. Cu-Ni alloys and Ti sheet were used as anode and cathode, respectively. The effects of temperature and CuCl concentration on the viscosity and conductivity of CuCl-ChCl-EG DES were analyzed systematically. Results indicated that the viscosity of CuCl-ChCl-EG decreased with the raising of temperature, while increased as the CuCl concentration. The conductivity of CuCl-ChCl-EG can be increased with the raising of temperature and CuCl concentration. Electrolysis experiments showed that when the CuCl concentration increased, the current efficiency increased firstly and then decreased, while the specific energy consumption was the opposite. At 2 mol/L CuCl concentration, the current efficiency and specific energy consumption were 99.23% and 498.50 kW·h/t respectively, during the electrolytic separation of copper-nickel alloys. Irregular and blocky Cu powders in particle size of 50—150 μm were obtained, and the purity is up to 99.97%.

Key words: deep eutectic solvent; Cu-Ni alloy; electrolytic separation; viscosity; conductivity

收稿日期:2021-01-28
基金项目:国家自然科学基金资助项目(51604136)
Fund: Supported by the National Natural Science Foundation of China(51604136)
作者简介:薛 宇(1994—),男,硕士研究生,研究方向为离子液体冶金。
通信作者:华一新(1959—),男,博士,教授,主要从事离子液体冶金研究。
汝娟坚(1987—),女,博士,讲师,主要从事离子液体冶金研究。
引用格式:薛 宇,华一新,汝娟坚,等. 低共熔溶剂中电解分离铜镍合金[J]. 有色金属工程,2021,11(9):75-79.
XUE Yu, HUA Yixin, RU Juanjian, et al. Electrolytic Separation of Copper-nickel Alloy in Deep Eutectic Solvent[J]. Nonferrous Metals Engineering, 2021, 11(9): 75-79.

硫化铜镍矿床中铜和镍往往是紧密共生的，其中铜含量约为镍的一半[1]。在铜、镍生产中，无论是从选矿到冶炼，还是从低冰镍吹炼成高冰镍，铜和镍都没有被分离开来。即便是在高冰镍的分离浮选过程中，铜、镍也只能在高镁磨浮阶段被粗略分离，分离不彻底。值得注意的是，在此过程中铜会进入到浮选精矿中，我们称之为二次铜精矿[2]，常含有2%～4%的镍，而镍则会继续留在浮选尾矿中，我们称之为二次镍精矿，常含有3%～5%的铜。经高镁磨浮分离后的铜、镍互含程度比较高，这就产生了铜、镍分离的难题[3]。因此，在二次铜精矿经转炉吹炼成粗铜的过程中，如何降低镍含量并提高粗铜品位成为目前亟待解决的问题。此外，对于铜镍硫化矿中铜、镍的高效分离，也逐渐引起了国内外学者的广泛关注[4]。因此，开发高效、无污染分离铜、镍，并提取高纯铜的方法，对保障世界及我国铜矿资源的可持续供应具有重要意义。

在过去的几十年里，离子液体(ILs)因具有对一些物质独特而优良的溶解性，从而引起了较为广泛的关注，特别是在电化学以及材料化学等领域[5-8]。20世纪90年代逐渐引入了绿色化学的概念，由此开始日渐加强了对ILs的研究。由于组成ILs的种类众多，能通过调整阴阳离子的种类和比例来改变其物化性质，如黏度、电导率、蒸气压等。然而，许多研究表明，ILs具有高毒性和较差的生物降解性[9]。为了克服这些缺点，21世纪初研发出了另一种新型的类离子液体——低共熔溶剂(DESs)。2001年ABBOTT等[10]制备出了一系列由金属盐MCl_2与季铵盐组成的低共熔溶剂，该溶剂具有两个特征：一是熔点都在100 ℃以下，二是通过氢键相互作用而缔合形成。2003年，他们首次发现[11]，在室温下，氯化胆碱(ChCl)和尿素(Urea)通过简单的机械搅拌就能得到一种共晶混合物，并且在室温下为液态。与离子液体类似，可通过选择氢键给体与氢键供体的种类和配比以生成性质可控的DESs[12]。由于DESs能够选择性地溶解金属氧化物，对氧化亚铜、氧化锌和氧化铅等具有良好的溶解性能，以低共熔溶剂为电解质提取金属及合金的研究也日益增多[13]。

本研究以CuCl-ChCl-EG DES为电解液，对铜镍合金进行了电解分离并获得高纯铜粉。研究了温度和CuCl浓度对CuCl-ChCl-EG DES的黏度和电导率的影响，采用恒流电解分析了CuCl浓度对电解分离铜镍合金的电流效率、电能单耗及铜粉形貌的作用规律。

1 实验

1.1 实验药品

研究采用的化学试剂包括氯化胆碱(ChCl)、乙二醇(EG)和氯化亚铜(CuCl)等均购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司，试剂纯度均为分析纯。

1.2 低共熔溶剂的制备

配制溶液前，先将氯化胆碱置于真空干燥箱中于80 ℃下干燥12 h，然后按摩尔比1∶2称量后，将ChCl和EG置于密封的玻璃瓶中，在油浴锅中于80 ℃下加热搅拌，得到无色清亮的液体即为ChCl-EG DES，最后将其放在70 ℃下的真空干燥箱中干燥12 h。将一定量的CuCl加入到ChCl-EG DES中，于80 ℃下搅拌直至溶液中没有沉淀为止，配制成不同浓度的(0.5 ～ 2.5 mol/L)CuCl-ChCl-EG电解液。

1.3 CuCl-ChCl-EG的物理性质测定

采用黏度计(SNB-2型)测定了CuCl-ChCl-EG的黏度，利用恒温磁力加热搅拌器进行控温，测试温度范围为50 ～ 90 ℃，CuCl-ChCl-EG电解液的浓度范围为0.5 ～ 2.5 mol/L。为了黏度测定的准确性，必须选择适当的转子使百分计标度在20% ～ 90%，待数字旋转黏度计示数稳定后，读取数值即为该温度下CuCl-ChCl-EG的黏度。然后，采用电导率仪(DDS-307型)测定了CuCl-ChCl-EG的电导率，利用恒温磁力加热搅拌器进行控温，温度和CuCl浓度范围同上。

1.4 电解分离实验

电解分离实验在100 cm^3的有机玻璃电解槽中进行，控制温度为90 ℃，电流密度10 mA/cm^2，研究CuCl浓度对电解分离铜镍合金的影响。以Cu-Ni合金板(30 mm × 20 mm × 3 mm)和钛板(30 mm×20 mm×0.5 mm)分别作为阳极和阴极，极板有效面积为6 cm^2，极间距为1 cm。采用稳压直流电源供电6 h，每次实验结束后，将阴极产物用无水乙醇、5% PVA溶液(防氧化处理)、去离子水依次洗涤，然后在80 ℃下真空干燥1 h以备后续检测。采用X射线荧光光谱分析仪检测样品的纯度，采用扫描电子显微镜观察样品的微观形貌。

2　结果与讨论

2.1　CuCl-ChCl-EG 的黏度和电导率

2.1.1　CuCl 浓度和温度对黏度的影响

图 1 给出了温度和 CuCl 浓度对 CuCl-ChCl-EG 黏度的影响结果。从图 1 可以看出,CuCl-ChCl-EG 黏度随着温度的升高而减小。由空穴理论[14]可知,升高温度,离子的热运动能力加强,离子间的距离加大,可产生更多的空穴,因而离子的自由移动空间增大,流动性强,从而黏度降低。此外,升高温度加快了带电离子的运动速率,从而减小了离子的运动阻力,黏度下降。当提高 CuCl 浓度后,CuCl-ChCl-EG 的黏度也随着升高。这是因为,加入 CuCl 后,CuCl-ChCl-EG 体系内发生了缔合效应,与 Cu^+ 络合的阴离子取代了体系原有的氢键受体,使得分子间作用力超过了由于电荷分散而减小的库仑力作用[15],从而挤压了空穴空间,黏度增大。

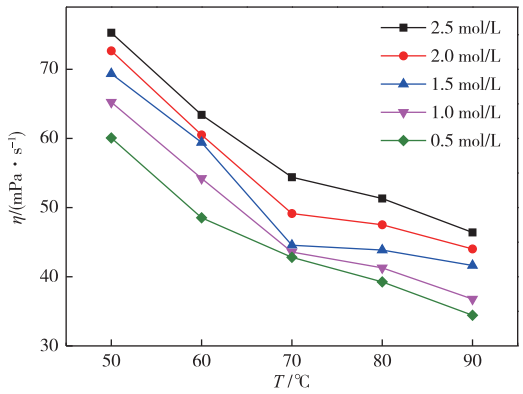

图 1　温度和 CuCl 浓度对 CuCl-ChCl-EG 黏度的影响

Fig. 1　Effects of temperature and CuCl concentration on the viscosity of CuCl-ChCl-EG

2.1.2　CuCl 浓度和温度对电导率的影响

图 2 是 CuCl-ChCl-EG 的电导率随温度和 CuCl 浓度变化的曲线图。由图 2 可知,CuCl-ChCl-EG 的电导率随着温度升高而增大,CuCl 浓度升高也会增大 CuCl-ChCl-EG 的电导率。溶液的电导率与离子所带的电荷、溶液中离子的数目和离子的运动速率三个因素相关。在实验温度范围内,当温度升高时,CuCl-ChCl-EG 的电离程度变大,溶液中离子的数目增多,电导率增大。当 CuCl 浓度增大时,相同温度下的 CuCl-ChCl-EG 电导率增大。这是因为,溶液中的 Cu^+ 数目增加,增强了溶液的导电性,但是如果 CuCl 浓度超过一定范围后,CuCl-ChCl-EG 电导率的增幅减弱,这是因为,在有限的空间内,Cu^+ 数目增加造成了离子间作用力增大,加大了带电离子迁移的阻力,电导率减小。

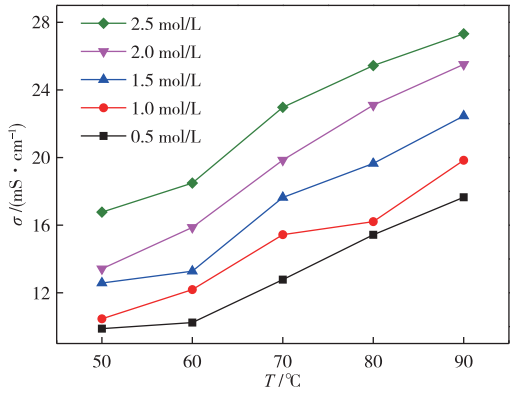

图 2　温度和 CuCl 浓度对 CuCl-ChCl-EG 电导率的影响

Fig. 2　Effects of temperature and CuCl concentration on the conductivity of CuCl-ChCl-EG

2.2　CuCl 浓度对电解分离铜镍合金的影响

图 3 是在温度 90 ℃和电流密度 10 mA/cm² 时,不同浓度(0.5 ～ 2.5 mol/L)的 CuCl-ChCl-EG 中电解分离铜镍合金的槽电压变化情况。由图 3 可知,随着电解实验的进行,槽电压逐渐减小,最终趋于稳定。这可能与电解过程中不同基材上,铜的不同成核速率有关。在初始阶段,Cu 晶粒迅速沉积在 Ti 基体上。在短时间内,Ti 基体的表面将被一层 Cu 覆盖,然后新生成的 Cu 晶粒将沉积在被 Cu 覆盖的 Ti 基体表面上。由于金属 Cu 的均相成核过程比异相成核过程(在 Ti 衬底上)容易,因此可以在短时间内观察到较大的电压降,最终平稳。随着 CuCl-ChCl-EG 浓度的增大,槽电压整体呈增大的趋势,且槽电压达到稳定所需的时间更短。这是因

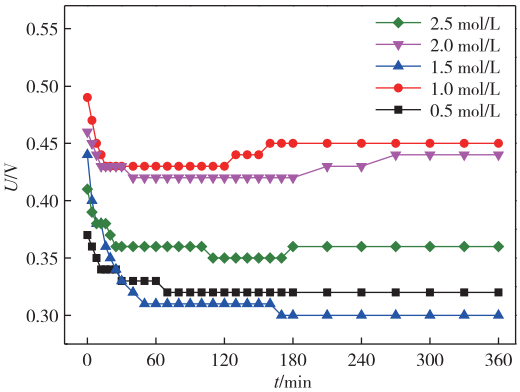

图 3　不同浓度的 CuCl-ChCl-EG 中电解分离铜镍合金的时间—槽电压曲线

Fig. 3　Time-cell voltage curves of electrolytic separation of Cu Ni alloy in CuCl-ChCl-EG with different concentrations

为，在电解初期，由于受离子的传质和扩散限制，电解质浓度的平衡只是依靠阳极溶解的 Cu^+ 去维持，势必会造成不同程度的浓差极化。CuCl-ChCl-EG 浓度增大能使体系中的氧化和还原快速达到动态平衡，最终槽电压趋于稳定。

图 4 是电流效率和直流电耗随着 CuCl 浓度的关系图。由图 4 可知，当 CuCl 的浓度从 0.5 mol/L 升高到 2 mol/L，再到 2.5 mol/L，电流效率先从 98.66%增加到 99.23%，后减小至 98.55%，电能单耗由 681.45 kW·h/t 先减小到 498.50 kW·h/t，后又升高到 564.12 kW·h/t。在实际电解过程中，

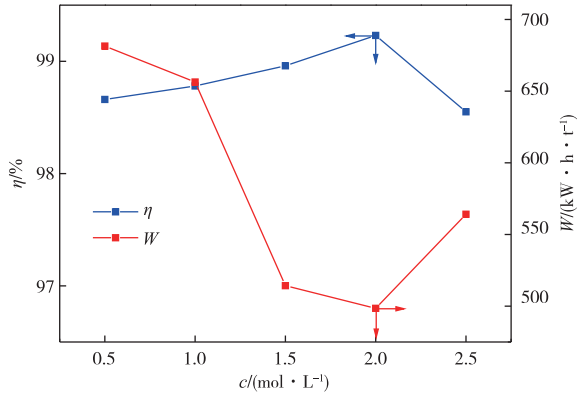

图 4 CuCl 浓度对电流效率和电能单耗的影响

Fig. 4 Effects of CuCl concentration on current efficiency and specific energy consumption

因为在电解初期时，突然有电流在电极之间通过，会破坏整个系统的平衡状态，造成一定程度的浓差极化现象。CuCl 浓度变大，溶液中移动的电子数目变多，减少浓差极化现象，从而提高电流效率，当 CuCl 浓度超过 2 mol/L 时，阴极有可能发生了副反应，从而降低了电流效率。由公式 1 可知，电流效率与电能单耗成反比，本研究正好符合此规律。

$$W = U \cdot \frac{1000}{q\eta} \tag{1}$$

式中，W—电能单耗，kW·h/t；U—平均槽电压，V；q—铜的电化学当量，2.371 1 g/(A·h)；η—电流效率，%。

2.3 SEM 分析

图 5 是在 90 ℃和 10 mA/cm² 条件下，在不同 CuCl 浓度(0.5 ～ 2.5 mol/L)下电解分离 6 h 后阴极得到的 Cu 粉的 SEM 图。从图 5 可以看出，铜粉的微观形貌主要呈不规则块状，粒径随 CuCl 浓度的升高而增大，从 0.5 mol/L 时的 50 μm 增大到 2.5 mol/L 时的 150 μm。这是因为，随着离子浓度升高，阴极过电位降低，铜晶核的成形受到抑制，此时铜的晶核长大速率大于铜的成核速率，所以铜粉粒径增大，铜形成无规则的块状。此外，经过 XRF 分析发现，当 CuCl-ChCl-EG 浓度为 2.0 mol/L 时，所得到的铜粉纯度高达 99.97%。

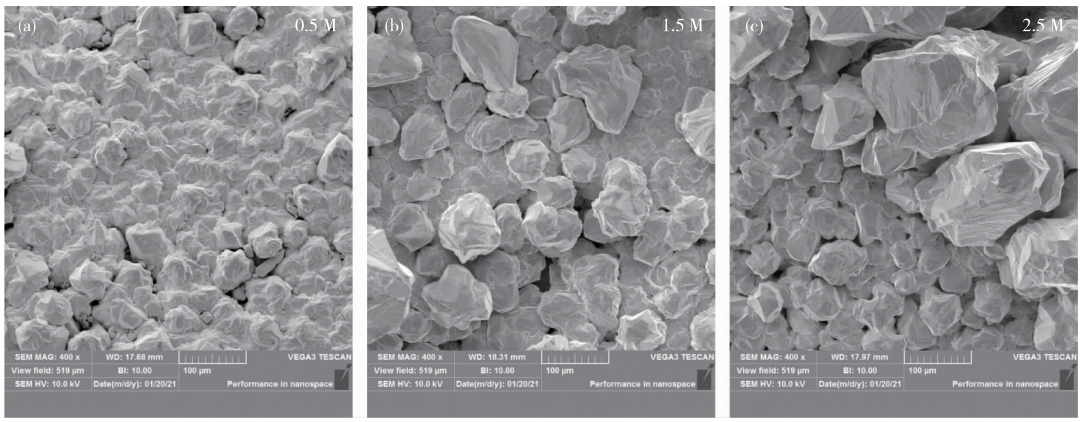

图 5 不同 CuCl 浓度下电解制得 Cu 粉的 SEM 图像

Fig. 5 SEM images of Cu powder prepared via electrodeposition at different CuCl concentrations

3 结论

1)铜镍合金在 ChCl-EG DES 中可以进行电解分离，并在阴极分离得到高纯铜粉。

2)CuCl-ChCl-EG 的黏度随温度的升高而减小，随 CuCl 浓度的升高而增大。升高温度和 CuCl 浓度均会使溶液电导率增大。铜、镍分离过程中电流效率随 CuCl 浓度的升高先增大后减小，电能单耗反之。当 CuCl 浓度为 2 mol/L 时，电流效率高达 99.23%，电能单耗为 498.50 kW·h/t。

3)铜粉的微观形貌主要呈不规则块状，粒径随 CuCl 浓度的升高而增大，平均粒径约为 50～150 μm，

纯度高达 99.97%。

参考文献:

[1] HUANG Z W, ZHEN W, CHENG X, et al. Bulk metallic glass composites with high strength and electrical conductivity by sintering Cu-coated CuZrAl glassy powder[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2020,841(15):155723.

[2] CUI F H, MU W N, WANG S, et al. Synchronous extractions of Ni, copper, and cobalt by selective chlorinating roasting and water leaching to low-grade Ni-Cu matte [J]. Separation and Purification Technology,2018,195:149-162.

[3] 邓伟,王昌良,赵开乐,等.组合抑制剂用于铜镍分离浮选的试验研究[J].矿产综合利用,2011(5):34-44.
DENG Wei, WANG Changliang, ZHAO Kaile. et al. Experimental study on copper-nickel separation flotation with the combined depressant[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources,2011(5):34-44.

[4] 陈文亮,方夕辉,张帅,等.某低品位难选铜镍硫化矿高效降镁与铜镍分离[J].有色金属工程,2014,4(6):48-52.
CHEN Wenliang, FANG Xihui, ZHANG Shuai, et al. Efficient magnesium reduction and copper-nickel separation of a low-grade refractory copper-nickel sulfide ore[J]. Nonferrous Metals Engineering,2014,4(6):48-52.

[5] HERMANUTZ F, VOCHT M P, PANZIER N, et al. Processing of cellulose using ionic liquids [J]. Macromolecular Materials and Engineering, 2019, 304(2):1800450.

[6] VERMA C, EBENSO E E, QURAISHI M A. Transition metal nanoparticles in ionic liquids: Synthesis and stabilization[J]. Journal of Molecular Liquids,2019,276:826-849.

[7] BIDEAU J L, VIAU L, VIOUX A. Ionogels, ionic liquid based hybrid material [J]. Chemical Society Reviews,2011,40(2):907-925.

[8] 程成,张成龙,王景伟,等.离子液体电导率及溶解硅产业副产物 $SiCl_4$ 研究[J].有色金属(冶炼部分),2016(8):31-34.
CHENG Cheng, ZHANG Chenglong, WANG Jingwei, et al. Study on ionic liquids conductivity and dissolving by-product $SiCl_4$ from polysilicon industry [J]. Nonferrous Metals(Extractive Metallurgy),2016(8):31-34.

[9] EARLE M J, NATALIA V P, KENNETH R S. Green synthesis of biodiesel using ionic liquids[J]. Pure and Applied Chemistry,2009,81(11):2045-2057.

[10] ABBOTT A P, CAPPER G, DAVIES D L, et al. Preparation of novel, moisture-stable, Lewis-acidic ionic liquids containing quaternary ammonium salts with functional side chains[J]. Chemical Communications, 2001,7(19):2010-2011.

[11] SUN H, LI Y, WU X, et al. Theoretical study on the structures and properties of mixtures of urea and choline chloride[J]. Journal of molecular modeling, 2013,19(6):2433-2441.

[12] 汝娟坚,胡肖云,赵诗雨,等.氯化胆碱-尿素-V_2O_5溶液黏度和电导率的研究[J].有色金属(冶炼部分),2021(4):53-57.
RU Juanjian, HU Xiaoyun, ZHAO Shiyu, et al. Study on viscosity and conductivity of ChCl-urea-V_2O_5 solution [J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy),2021(4):53-57.

[13] 雷震,徐存英.低共熔溶剂处理含锌烟尘的研究[J].有色金属(冶炼部分),2017(8):5-8.
LEI Zhen, XU Cunying. Study on treatment of zinc dust with deep eutectic solvents[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy),2017(8):5-8.

[14] FURTH R. On the theory of the liquid state[J]. Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society,1941,37(3):281-290.

[15] 张星辰.离子液体—从理论基础到研究进展[M].北京:化学工业出版社,2009:8-11.
ZHANG Xingchen. Ionic liquid—From theoretical basis to research progress[M]. Beijing: Chemical Industry Press,2009:8-11.