

Preparation of high-purity copper by electrochemical recovery of waste cupronickel in choline chloride–glycol deep eutectic solvent

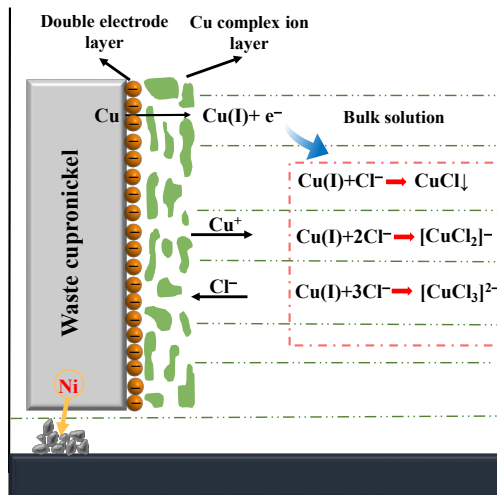
Hongda LI, Juanjian RU*, Mingqiang CHENG

Faculty of Metallurgical and Energy Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming, Yunnan 650093, China

Abstract: Waste cupronickel is widely used in many fields, with the increasing demand and consumption of waste cupronickel, a large amount of waste copper alloy has been produced. Although the traditional wet process can remove some insoluble impurities and the working conditions are superior, the process is long and the energy consumption is high. Therefore, this work high-purity copper (Cu) was recovered from waste cupronickel by electrolysis separation at 363 K and 0.1~0.5 V cell voltage in choline chloride–glycol deep eutectic solvent (ChCl–EG DES) with the molar ratio of 1:2 as an electrolyte, waste cupronickel as an anode, and titanium sheet as a cathode. Electrochemical tests exhibited that Cu can be dissolved as monovalent Cu(I) into ChCl–EG DES, and the reduction of Cu(I) at the concentration range of 0.5~2.5 mol/L CuCl

was a quasi-reversible process. The calculated E_a of the anode dissolution process was only about 28.361 kJ/mol, indicating that the dissolution process of Cu in ChCl–EG DES was controlled by diffusion. The anode polarization curve implied that Sn was dissolved into the solution first, while the dissolution potential of Ni and Fe was similar to that of Cu, and they were entered into anode slime. The electrolysis experiment showed that when the cell voltage increased, both the DC power consumption and the current efficiency increase accordingly. When the cell voltage was at 0.5 V, the current efficiency of electrochemical recovery of waste cupronickel was as high as 97.20%, and the DC power consumption was 216.94 kWh/t. At higher cell voltage (0.3~0.5 V), the morphology of cathode copper was irregular mass with a particle size of 30~50 μm , and the purity of copper can be obtained at the cathode at 0.4 V cell voltage was as high as 99.95wt%.

Keywords: waste cupronickel; electrochemistry; recovery; deep eutectic solvent; high-purity copper



收稿: 2024-01-28, 修回: 2024-04-08, 网络发表: 2024-05-07; Received: 2024-01-28, Revised: 2024-04-08, Published online: 2024-05-07

基金项目: 云南省基础研究计划面上项目(编号: 202201BE070001-046)

作者简介: 李泓达, 硕士研究生, 有色金属冶金专业, E-mail: 11712000@qq.com; 通讯联系人, 汝娟坚, 博士, 副教授, 主要研究方向为离子液体冶金, E-mail: rujuanjian@foxmail.com

引用格式: 李泓达, 汝娟坚, 程明强. 氯化胆碱–乙二醇低共熔溶剂电化学回收废白铜制备高纯铜. 过程工程学报, 2024, 24(10): 1222–1229.

Li H D, Ru J J, Cheng M Q. Preparation of high-purity copper by electrochemical recovery of waste cupronickel in choline chloride–glycol deep eutectic solvent (in Chinese). Chin. J. Process Eng., 2024, 24(10): 1222–1229, DOI: 10.12034/j.issn.1009-606X.224041.

氯化胆碱-乙二醇低共熔溶剂电化学回收废白铜制备高纯铜

李泓达, 汝娟坚*, 程明强

昆明理工大学冶金与能源工程学院, 云南 昆明 650093

摘 要: 以摩尔比为 1:2 的氯化胆碱-乙二醇低共熔溶剂(ChCl-EG DES)为电解液, 废白铜为阳极, 钛片为阴极, 在 363 K 和 0.1~0.5 V 槽电压下对废白铜进行电解分离, 在阴极获得了高纯铜(Cu)。电化学测试表明, 在 ChCl-EG DES 中金属铜溶解后以 Cu(I)形式存在, 0.5~2.5 mol/L CuCl 浓度范围内 Cu(I)的还原是一个准可逆过程。测试了 Cu 在低共熔溶剂中的动电位极化曲线, 计算出阳极溶解的表观活化能 E_a 仅为 28.361 kJ/mol, 表明 Cu 在 ChCl-EG DES 中的溶解过程受扩散控制。研究了杂质金属在溶解过程中的阳极极化曲线, 结果表明, Sn 最先被溶解进入到溶液中, 而 Ni 和 Fe 的溶解电位均正于 Cu, 则以阳极泥的形式进行回收。电解实验发现, 当槽电压升高时, 直流电耗和电流效率均随之增加。当槽电压为 0.5 V 时, 电化学回收废白铜的电流效率高达 97.20%, 直流电耗为 216.94 kWh/t。在较高槽电压下(0.3~0.5 V), 阴极铜的形貌为粒径 30~50 μm 的不规则块状, 在 0.4 V 时获得的铜纯度高达 99.95wt %。

关键词: 废白铜; 电化学; 回收; 低共熔溶剂; 高纯铜

中图分类号: TF811

文献标识码: A

文章编号: 1009-606X(2024)10-1222-08

1 前言

白铜是一种以镍为主要添加元素的铜基合金,通过添加铁元素可以显著细化其晶粒,从而增强合金的强度和耐腐蚀性,尤其是在海水作用下的抗冲击腐蚀的能力^[1]。白铜被广泛应用于火力发电设备、船舶、石油、化工、电器仪表等领域,常见的牌号有 BFe10-1-1, BFe30-1-1 及 BFe5-1.5-0.5 等。其中, BFe10-1-1 白铜合金应用最为广泛,在海洋工程中的使用量也最大,使其成为海洋工程领域中的重要材料^[2,3]。

随着经济的快速增长和工业化进程, BFe10-1-1 白铜合金的需求量和消费量不断增加,产生了大量废白铜合金^[4]。传统电解回收废铜的原理是将其作为阳极,纯铜片作为阴极,将阴、阳极放入电解槽中,用硫酸或硫酸铜水溶液作为电解液,接通直流电,铜在阳极经过电化学溶解进入溶液,并在阴极上析出。在此过程中,电极电位比铜负的金属将进入溶液,并以离子形式留在电解液中,不会在阴极析出,待电解液净化过程中去除;电极电位比铜正的金属在电解过程中则不溶,沉淀于槽底成为阳极泥。因此,阴极上析出的金属铜纯度很高,称为阴极铜或电铜。铜在中国有色金属的消费仅次于铝,在电气、电子工业中应用最广,用于各种电缆、电线及印刷电路板的制造。An 等^[5]设计了一种圆柱形电化学电池,并采用恒流法对废铜进行回收,研究指出,在硫酸铜水溶液中以废铜(99% Cu)为阳极,在电流密度 10 mA/cm² 和 328 K 条件下进行电沉积,可在阴极获得微细铜粉,其

电流效率为 86%,直流电耗为 943.30 kWh/t。尽管传统湿法工艺在去除难溶性杂质方面有一定效果,且劳动条件优良,但存在工艺流程长、能耗高的缺点。

低共熔溶剂(Deep Eutectic Solvents, DESs)因其在过渡金属电化学性质研究中所展现的独特能力而受到关注。使用 DESs 进行的金属分离研究也逐渐被报道^[6],其原理是利用电解液中的氯离子来稳定金属离子^[7-9],从而实现有效分离。特别在金属铜的电化学研究中, DESs 具有显著的效果。如在氯化胆碱类低共熔溶剂中,铜的氧化过程仅需通过单一电子转移即可完成,这一过程显著降低了能耗^[10,11]。这一发现在电化学回收废白铜等金属方面的应用展示了巨大潜力,通过这种方法,可以实现金属的高效一步回收,极大地节约了时间和能耗^[12-14]。

基于此,本工作以低共熔溶剂为电解液,废白铜为阳极,钛片为阴极,研究了不同温度及槽电压对废白铜进行直接电解分离制备高纯铜的影响。测定了废白铜的阳极极化曲线和铜在低共熔溶剂中的动电位极化曲线等,为电解回收废白铜提供数据基础。

2 实验

2.1 实验试剂

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),均购自上海阿拉丁生化科技有限公司,实验材料包括铜电极(99.99%,直径 2 mm)、镍电

极(99.99%, 直径 2 mm)、铁电极(99.99%, 直径 2 mm)、锡电极(99.99%, 直径 2 mm)、Pt 电极(99.99%, 直径 1 mm)、Ag/AgCl 电极(99.99%, 直径 1 mm), 均购自天津盈科联合科技有限公司, 白铜电极(直径 2 mm)为自制电极, 废白铜 BFe10-1-1 购买自本地废品收购站, 成分见表 1。

表 1 废白铜 BFe10-1-1 的成分
Table 1 The composition of the waste cupronickel BFe10-1-1

Element	Cu	Ni	Sn	Fe	Pb	Mn	S	Zn	P
Composition/wt%	86.1	10.7	0.3	1.3	0.02	1.0	0.02	0.5	0.02

2.2 实验设备及分析仪器

电化学工作站(CHI760E, 上海辰华仪器有限公司), 智能磁力加热锅(ZNCL-GS, 上海鑫玉仪器有限公司), 直流稳压电源(TPR3003T/3005T, 深圳市安泰信科技有限公司), 真空干燥箱(DZF-6021, 上海一恒科学仪器有限公司), 扫描电子显微镜(FEI Quanta 200x, 荷兰 FEI 公司), 电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES, EXPEC 6500, 北京聚光盈安科技有限公司)。

2.3 实验方案

实验前, 将氯化胆碱、乙二醇置于真空干燥箱中于 353 K 下干燥 24 h, 脱除水分, 按摩尔比 1:2 分别称取氯化胆碱和乙二醇倒入烧杯中混匀, 密封并置于油浴锅中于 343 K 下磁力加热搅拌, 待溶液变为无色透明后, 即得到 ChCl-EG DES, 将其放置于保温箱内保存备用。

电化学测试(阳极极化曲线、动电位极化曲线、循环伏安曲线)均采用三电极体系, 工作电极为铜电极(直径 2 mm)、镍电极(直径 2 mm)、白铜电极(直径 2 mm)、铁电极(直径 2 mm)、锡电极(直径 2 mm)、玻碳电极(直径 2 mm), 辅助电极为 Pt 电极(99.99 %, 直径 1 mm), 参比电极为 Ag/AgCl 电极(99.99%, 直径 1 mm)。测试前均对电极进行预处理: 首先将电极用砂纸打磨, 除去表面氧化物和残留产物, 然后用稀盐酸超声 10 min, 再用无水乙醇超声 10 min, 干燥备用。

电解实验前, 称取一定质量的氯化亚铜放入 ChCl-EG DES 中, 并用橡胶塞密封置于电热油浴锅中在 343 K 下加热搅拌至氯化亚铜全部溶解, 得到深绿色透亮液体, 即为 CuCl-ChCl-EG DES 电解液。然后将废白铜(30 mm×20 mm×3 mm)、钛片(30 mm×20 mm×0.5 mm)用砂纸打磨后在无水乙醇中超声 10 min, 干燥备用。

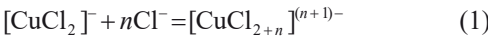
电解实验在 100 cm³ 有机玻璃电解杯中进行, 通过直流稳压电源供电, 在 363 K 和 0.1~0.5 V 槽电压下, 氯化亚铜浓度为 0.5 mol/L, 采用 ChCl-EG DES 为电解液, 进行 4 h 的电解实验, 分别以废白铜和钛片作为阳极和

阴极, 电极的有效面积为 6 cm², 电极间距为 1.5 cm。每次实验结束后, 将阴极产物用乙醇和去离子水多次洗涤, 并在 333 K 真空烘箱中干燥 1 h, 最后称重, 密封保存。

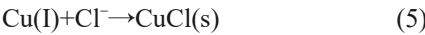
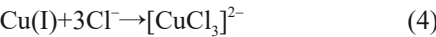
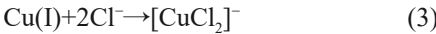
3 结果与讨论

3.1 阳极电化学行为研究

图 1(a)为金属 Sn、Cu、废白铜、Fe 和 Ni 在 ChCl-EG 中的阳极极化曲线图。由图可以看出, Sn 的溶解电位最负, 为 -0.45 V, Cu 和废白铜几乎同时在 -0.22 V 电位下发生溶解。废白铜中 Cu 为主要合金元素, 含量达 86.1wt%, 因此研究 Cu 在 DES 中的溶解过程至关重要。在含有 Cl⁻ 的 DESs 环境中, Cu(I) 可发生溶解并与 Cl⁻ 形成 [CuCl_m]^{m-1} (m>2) 配合物。由此推测, 在溶液中配合物形成的初始阶段生成了 [CuCl₂]⁻, 且在 ChCl-EG DES 中容易生成配合物 [CuCl₂]⁻ 和 [CuCl₃]²⁻[15]。溶液中生成配合物的反应可由下式描述[16]:



铜在 ChCl-EG DES 中的阳极溶解反应如下:



在 ChCl-EG DES 中形成了 [CuCl₂]⁻ 和 [CuCl₃]²⁻ 的混合物并吸附在阳极表面, 从而减小了阳极的活性表面积, 阻碍 Cu⁺ 的扩散并降低 Cu 在阳极的溶解速率[8]。Fe 和 Ni 的溶解电位分别为 -0.13 和 -0.11 V, 因此 Fe 和 Ni 两种金属在 Cu 溶解后才开始溶解。可以推断出由于 Sn 电位负于 Cu, 在阳极发生溶解时以 Sn(II) 的形式进入电解液中(Sn 浓度为 13 mg/L)。而 Fe 和 Ni 的电位正于 Cu, 发生电化学溶解较为困难, 在电解过程中仅有一小部分以离子形式进入电解液。

图 1(b)为温度对废白铜在 1 mol/L CuCl-ChCl-EG DES 中溶解过程的影响。由图 1(b)可以看出, 在 333 K 时, 废白铜在 -0.17 V 左右开始溶解, 与 Cu 开始溶解时的电位 -0.14 V 接近。在 -0.05 V 附近可以观察到一个明显的氧化峰, 推断可能是 Cu → Cu(I) 的氧化峰。其次, 废白铜在 -0.043 V 附近继续溶解, 非常接近 333 K 时 Ni (0 V) 的初始溶解电位, 表明 Ni 和 Cu 在这一阶段均可以溶解。随后, 在 +0.4 V 附近观察到一个并不明显的氧化峰, 预测为 Ni (+0.34 V) 在 333 K 时的氧化峰。随着温度由 333 K 升高至 373 K, 废白铜的初始溶解电位由 -0.17 V 负移至 -0.23 V, 但第二氧化峰逐渐消失。这可能是由

于废白铜中Ni的含量较低,温度的升高可能会促使Ni在短时间内快速溶解,导致在更高温度下氧化峰消失。综上所述,废白铜中的Cu和少量的Sn会优先溶解到

ChCl-EG DES 中,并且在控制阳极电位和温度的条件下可以抑制Ni的溶解;不溶性合金元素Ni和Fe直接进入阳极泥中,可实现铜镍合金中铜的高效回收。

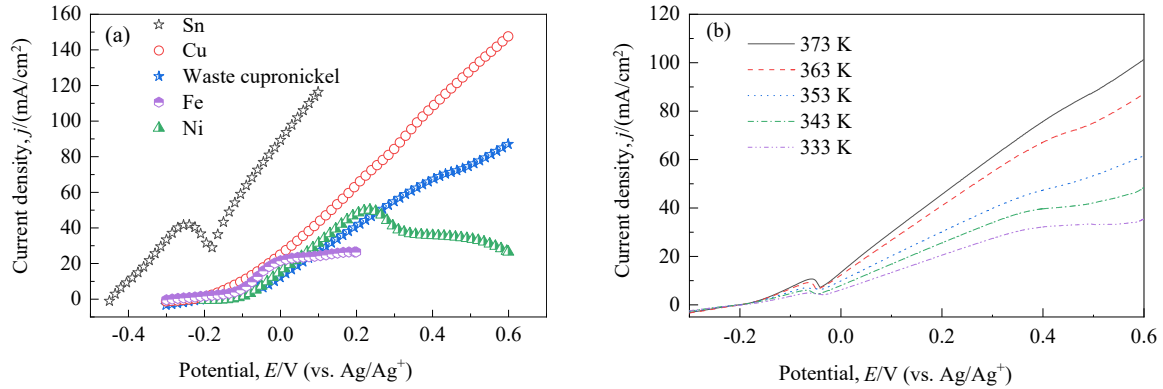


图1 (a)不同金属电极在CuCl-ChCl-EG DES中的阳极极化曲线($T=363\text{ K}$, $v=5\text{ mV/s}$); (b)不同温度下废白铜电极在CuCl-ChCl-EG DES中的阳极极化曲线($C_{\text{CuCl}}=1\text{ mol/L}$, $v=5\text{ mV/s}$)

Fig.1 (a) Anodic polarization curves of different metal electrodes in CuCl-ChCl-EG DES ($T=363\text{ K}$, $v=5\text{ mV/s}$); (b) anodic polarization curves of waste cupronickel electrode in CuCl-ChCl-EG DES at different temperatures ($C_{\text{CuCl}}=1\text{ mol/L}$, $v=5\text{ mV/s}$)

3.2 动电位极化研究

图2(a)显示了在CuCl-ChCl-EG DES中,温度(333~373 K)对铜电极上动电位极化(Tafel)曲线的影响,Tafel曲线的阴极部分表示铜离子的还原,阳极部分则表示铜的溶解。腐蚀动力学参数如表2所示,包括阳极Tafel斜率(β_a)、阴极Tafel斜率(β_c)、腐蚀电位(E_{corr})、腐蚀电流密度(j_{corr}),以上参数是基于从极化曲线的Tafel区域导出的外推方法进行测量的,极化电阻(R_p)可以根据 Stern-Geary 方程[式(6)]^[17]得出:

$$R_p = \frac{\beta_a \beta_c}{2.303(\beta_a + \beta_c)} \times \frac{1}{i_{\text{corr}}} \quad (6)$$

由表2可知,当温度由333 K升至373 K时, β_a 由118.46 mV/decade减小至98.66 mV/decade, β_c 由500.25 mV/decade减小至341.29 mV/decade,并且 β_c 变化更加明显,说明升温对阴极的影响更显著,即升高温度可以提高阴极铜的纯度。 E_{corr} 随温度升高负移, j_{corr} 增大, R_p 减小,提升了阳极溶解速率。这是由于电导率的增加和黏度降低所致。 j_{corr} 由4.26升至14.12 mA/cm²,这是由于离子扩散和电荷转移速率的增加。 $\ln j_{\text{corr}}$ 和 T^{-1} 的关系如图2(b)所示,实验数据与Arrhenius方程吻合较好,通过线性拟合可以得到其相应的线性回归方程,如式(7)^[18]所示:

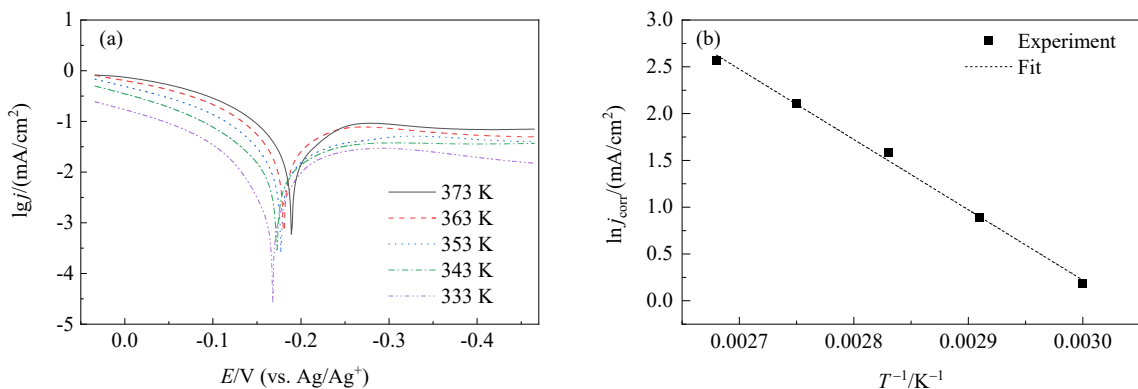


图2 (a) 温度对CuCl-ChCl-EG DES中Cu电极Tafel曲线的影响($v=5\text{ mV/s}$); (b) $\ln j_{\text{corr}}$ 与 T^{-1} 的关系
Fig.2 (a) Effect of temperature on Tafel curves of Cu electrode in CuCl-ChCl-EG DES ($v=5\text{ mV/s}$); (b) relationship between $\ln j_{\text{corr}}$ and T^{-1}

$$\ln j_{\text{corr}} = -7514.97/T + 22.76543 \quad (R^2 = 0.996) \quad (7)$$

根据 Arrhenius 公式, 溶解过程的表观活化能 E_a 可以根据其线性回归公式的斜率^[19]求出:

$$\ln k = -\frac{E_a}{RT} + \ln A \quad (8)$$

表2 不同温度下 CuCl–ChCl–EG DES 中 Cu 电极上动电位极化曲线的动力学参数

Table 2 Kinetic parameters of potentiodynamic polarization curves on Cu electrodes in CuCl–ChCl–EG DES at different temperatures

<i>T</i> /K	β_a /(mV/decade)	β_c /(mV/decade)	E_{corr} /V	j_{corr} /(mA/cm ²)	R_p/Ω
333	118.46	500.25	−0.16	4.26	9.75
343	117.73	482.16	−0.17	5.49	7.47
353	117.01	398.08	−0.17	7.75	5.06
363	111.56	349.77	−0.18	12.58	2.91
373	98.66	341.29	−0.18	14.12	2.35

3.3 阴极电化学行为研究

在 363 K 和 0.5 mol/L CuCl 下, 玻碳(GC) 电极在 ChCl–EG DES 中的循环伏安曲线如图 3(a)所示。从图中可知, 曲线由正向负扫描, 扫描区间为 0.0~−0.8 V (a 点到 d 点), 总体方向为 a→b→c→d→e。当向负方向扫描时, 在电位为 −0.28 V 时开始出现还原电流, 表明此时 DES 中 Cu(I) 开始发生还原反应, 具体反应为:



随着电位进一步负移, 阴极还原电流持续增大, 在电位为 −0.56 V 时达到峰值。此后, 因为扩散控制以及电极表面的 Cu(I) 浓度逐渐减小, 还原电流开始出现衰弱(c→d), 形成还原峰。当扫描电位由 d 点开始回扫时, 虽然此时已经开始向正方向扫描, 但电极电位仍为负, 这是由于电极表面的 Cu(I) 依旧维持还原状态, 只是还原的速率有所下降, 所以电极电位仍为负。当电位继续正移直至 −0.1 V 附近时出现氧化峰, 表明已被还原的 Cu 开始重新被氧化, 其反应为:



值得注意的是, 在循环伏安曲线中只有一个氧化峰和一个还原峰, 这表明铜在 ChCl–EG DES 中的氧化还原过程都是以 Cu(I) 的方式转移的, 与传统电解过程中 Cu(s)→Cu(I)→Cu(II)→Cu(s) 的途径相比, 可极大地节约能耗。

不同 CuCl 浓度下的循环伏安曲线如图 3(b)所示。CuCl 浓度对图 3(b)中铜的初始还原电位 [$E_{\text{Cu(I)/Cu}}$]、阴极峰电位(E_{pc})和峰值电流密度(j_{pc})的影响列于表 3。根据图 3(b)和表 3 可知, 当 CuCl 浓度由 0.5 mol/L 升高至 2.5 mol/L 时, $E_{\text{Cu(I)/Cu}}$ 由 −0.31 V 正移至 −0.25 V。随着 CuCl 浓度升高, 阴极峰值电位正移, 相应的峰值电流密度显著增加, 由 26.31 mA/cm² 增加至 47.38 mA/cm²。峰值电位差 ΔE_p ($\Delta E_p = |E_{\text{pa}} - E_{\text{pc}}|$) 在 330~470 mV 范围内(表 3), 远大于可逆过程中 $2.3RT/nF$ 的理论值(71 mV)^[21]。因此, 在 ChCl–EG DES 中, 363 K 下, 0.5~2.5 mol/L CuCl 浓度范围内还原 Cu(I) 是一个准可逆过程。

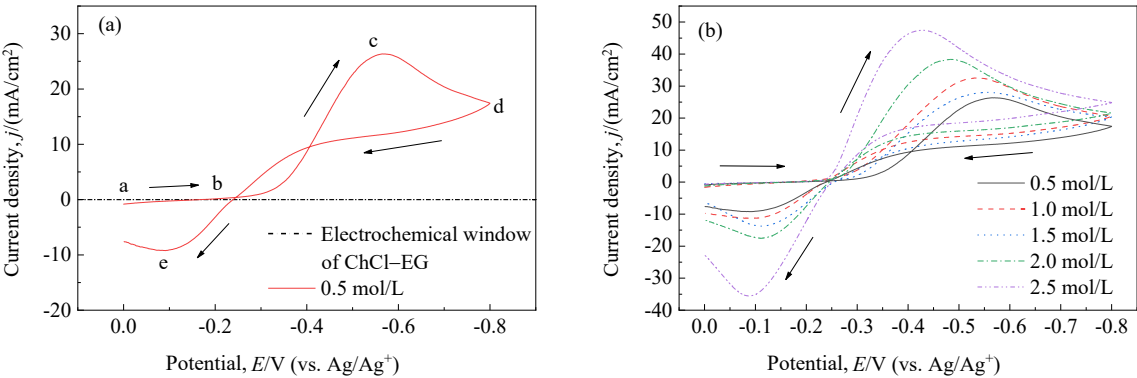


图3 在 ChCl–EG DES 中 CuCl 浓度对 GC 电极循环伏安曲线的影响($\nu=10$ mV/s, $T=363$ K)

Fig.3 Effects of CuCl concentration on cyclic voltammetry curves of GC electrode in ChCl–EG DES ($\nu=10$ mV/s, $T=363$ K)

表3 不同CuCl浓度下ChCl-EG DES中GC电极上循环伏安曲线的电化学参数
Table 3 Electrochemical parameters of cyclic voltammetry curves on GC electrode in ChCl-EG DES at different CuCl concentrations

$C_{\text{CuCl}}/(\text{mol/L})$	$E_{\text{Cu(I)/Cu}}/\text{V}$	E_{pc}/V	E_{pa}/V	$\Delta E_{\text{p}}/\text{mV}$	$j_{\text{pc}}/(\text{mA}/\text{cm}^2)$	$j_{\text{pa}}/(\text{mA}/\text{cm}^2)$
0.5	-0.31	-0.56	-0.09	470	26.31	9.06
1.0	-0.29	-0.54	-0.101	439	28.02	11.22
1.5	-0.28	-0.53	-0.108	422	32.43	13.64
2.0	-0.27	-0.48	-0.110	370	37.97	17.50
2.5	-0.25	-0.43	-0.100	330	47.38	35.51

3.4 槽电压对电解分离废白铜的影响

表4是在温度为363 K、CuCl浓度为0.5 mol/L条件下,改变槽电压(0.1~0.5 V)时研究在CuCl-ChCl EG-DES中电解分离废白铜所得阴极铜纯度和Ni含量。由表可知,随槽电压升高至0.4 V时,阴极铜纯度由99.85wt%增加至99.95wt%;当槽电压继续升高至0.5 V时,阴极铜纯度降至99.87wt%。而阴极铜中Ni含量的变化规律则与之相反,呈现出先减小后增大的趋势。另

外,其他低水平的杂质,包括Fe、Zn和Sn,其纯度变化趋势基本相似。原因可能是槽电压过高时,达到了阳极杂质金属的溶解电位,此时发生了副反应使杂质离子沉积在阴极导致阴极铜质量下降。上文中提到,金属Sn优先溶于电解液中,在阴极产物中含量较少,原因是Sn的电极电位负于Cu,不易被还原至阴极。因此,在0.4 V槽电压下得到的样品可以认为是高效分离废白铜的最佳样品。

表4 槽电压对电解分离废白铜所得阴极产物组成的影响
Table 4 Effects of cell voltage on the composition of obtained products by electrorefining of waste cupronickel

Cell voltage, U/V	Composition/wt%							
	Cu	P	Fe	Ni	Pb	Sn	S	Zn
0.1	99.85	0.0045	0.0850	0.0052	0.0156	0.0006	0.0188	0.0203
0.2	99.88	0.0040	0.0632	0.0045	0.0165	0.0008	0.0174	0.0136
0.3	99.92	0.0031	0.0437	0.0038	0.0132	0.0007	0.0088	0.0067
0.4	99.95	0.0021	0.0215	0.0027	0.0082	0.0004	0.0076	0.0075
0.5	99.87	0.0056	0.0782	0.0043	0.0177	0.0008	0.0077	0.0157

槽电压对CuCl浓度为0.5 mol/L的ChCl-EG DES中电解分离废白铜的电流效率和直流电耗的影响如图4所示。由图可知,随着槽电压由0.1 V增加至0.5 V,电流效率由88.10%增加至97.20%,直流电耗由47.87 kWh/t增加至216.94 kWh/t。原因是随着槽电压增加,溶液中自由移动的电子数目增多,电解液可以快速达到稳定状态,也就是说,阳极溶解和阴极还原过程可以快速达到动态平衡,从而提高了电流效率。而随着槽电压增大时,电解液和整个电路上的电压损耗也随之增加,导致直流电耗增加。

3.5 产物微观形貌分析

图5为在0.1、0.3和0.5 V槽电压下,电解分离废白铜2 h后所得阴极铜的微观形貌。由图5(a)可以观察到,在0.1 V槽电压下,阴极铜产物在小倍数下观察时其表面相对平整致密,在大倍数下可以观察到阴极铜是由直径约为10 μm的不规则铜颗粒组成。在0.3和0.5 V槽电压下,可以观察到铜颗粒的粒径增长至30~50 μm。根据Popov等^[22]的研究结果表明,随着槽电压增加,铜颗粒的成核及增长速率均被加速,进而使其粒径增加。高

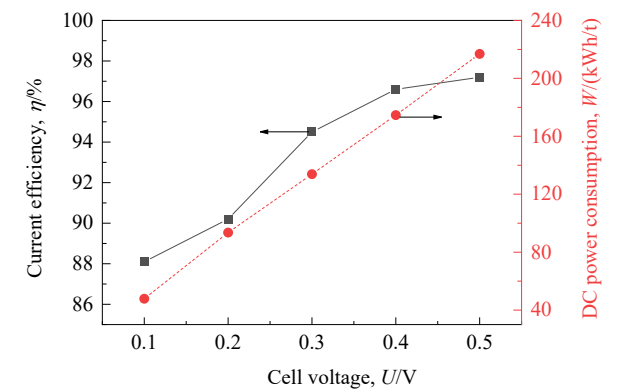


图4 在363 K温度和0.5 mol/L CuCl浓度条件下槽电压对电流效率和直流电耗的影响
Fig.4 Effects of cell voltage on current efficiency and DC power consumption at 363 K and 0.5 mol/L CuCl concentration

电压下的快速成核与增长机制提供了调节金属沉积物粒度的一个有效手段,这对于优化电解沉积过程和提高产品性能具有重要的实践意义。此外,对这一机制的深入理解还有助于在工业生产中实现更高效和可控的金属提纯过程。

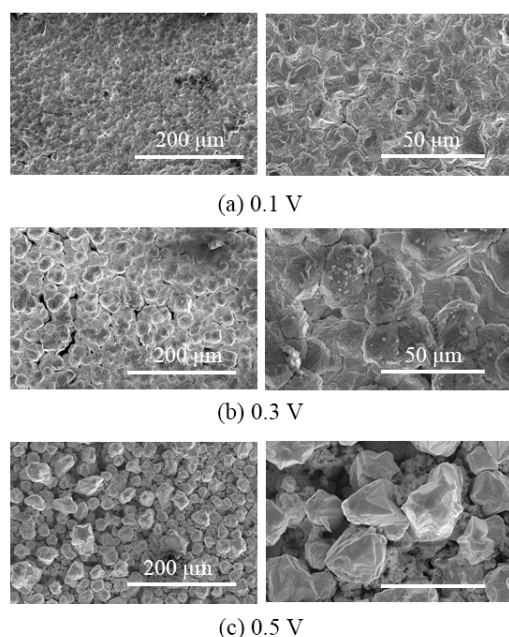


图5 不同槽电压下所得阴极产物的SEM图
($T=363\text{ K}$, $t=2\text{ h}$)

Fig.5 SEM images of cathode product obtained under different cell voltages ($T=363\text{ K}$, $t=2\text{ h}$)

4 结论

本工作通过对废白铜进行电解,研究了废白铜的电化学行为和电解工艺参数,得到以下结论:

(1) 温度升高降低了废白铜阳极的溶解反应阻力,促进了电荷转移,有利于废白铜阳极的溶解。阳极溶解的活化能为 28.361 kJ/mol ,较低的活化能($<40\text{ kJ/mol}$)表明Cu在ChCl-EG DES中的溶解过程受扩散控制。

(2) 在ChCl-EG DES中,铜的氧化还原过程都是以Cu(I)的方式转移,与传统电解过程相比,极大地节约了能耗,且铜的阳极氧化为Cu(I)的络合物,即 $[\text{CuCl}_2]^-$ 和 $[\text{CuCl}_3]^{2-}$ 。

(3) Ni和Fe电位均正于Cu,可以通过控制反应电位使两种金属直接进入阳极泥中,实现白铜中铜、镍等有价值金属的高效回收。

参考文献

- [1] 荆文婧. 废白铜BFe10-1-1铸锭性能及缺陷分析[J]. 广州化工, 2020, 48(11): 63-65.
Jing W J. Performance and defect analysis of iron-white copper BFe10-1-1 ingot casting [J]. Guangzhou Chemical Industry, 2020, 48(11): 63-65.
- [2] 叶开君, 蔡兴浩, 干健. 铜合金材料在船舶上的应用[J]. 船舶物资与市场, 2022, 30(4): 44-46.
Ye K J, Cai X H, Gan J. Application of copper alloy materials on ships [J]. Ship Materials & Market, 2022, 30(4): 44-46.
- [3] 李宁, 陈志宝, 刘建波. BFe10-1-1铜合金热力学行为[J]. 热加工工艺, 2017, 46(4): 114-116, 119.

- Li N, Chen Z B, Liu J B. Thermodynamic behavior of BFe10-1-1 copper alloy [J]. Hot Working Technology, 2017, 46(4): 114-116, 119.
- [4] Liu S, Liu W, Tan Q Y, et al. The impact of China's import ban on global copper scrap flow network and the domestic copper sustainability [J]. Resources, Conservation, Recycling, 2021, 169: 105525.
- [5] An J, Xie G, Xia W T, et al. Preparation of fine copper powders by galvanostatic regime of electrolysis of copper scrap in a cylindrical electrochemical cell [J]. Powder Technology, 2021, 386: 193-198.
- [6] Huang J X, Chen M J, Chen H Y, et al. Leaching behavior of copper from waste printed circuit boards with Brønsted acidic ionic liquid [J]. Waste Management, 2014, 34(2): 483-488.
- [7] Green T A, Valverde P, Roy S. Anodic reactions and the corrosion of copper in deep eutectic solvents [J]. Journal of the Electrochemical Society, 2018, 165(9): D313-D320.
- [8] Abbott A P, Khalid E T, Gero F, et al. Electrodeposition of copper composites from deep eutectic solvents based on choline chloride [J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2009, 11(21): 4269-4277.
- [9] Karim W O, Juma J A, Omer K M, et al. Effect of copper ion and water on anodic dissolution of metallic copper in a deep eutectic solvent (DES) [J]. Electrochemistry, 2021, 89(1): 71-74.
- [10] Davis D D, Stevenson K L, Davis C R. Photooxidation of dichloro- and trichlorocuprate (I) ions in acid solution [J]. Journal of the American Chemical Society, 1978, 100(17): 5344-5349.
- [11] Abbott A P, Frisch G, Hartley J, et al. Anodic dissolution of metals in ionic liquids [J]. Progress in Natural Science: Materials International, 2015, 25(6): 595-602.
- [12] Wang Y T, Xue Y D, Zhang C H. Enhanced anodic dissolution of cupronickel alloy scraps by electro-generated reactive oxygen species in acid media [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 806: 106-112.
- [13] Xu H G, Li B, Wei Y G, et al. Extracting of copper from simulated leaching solution of copper-cadmium residues by cyclone electrowinning technology [J]. Hydrometallurgy, 2020, 194: 105298.
- [14] Song Q M, Xia Q Y, Yuan X H, et al. Multi-metal electrochemical response mechanism for direct copper recovery from waste printed circuit boards via sulfate- and chloride- system electrolysis [J]. Resources, Conservation, Recycling, 2023, 190: 106804.
- [15] Hartley J M, Ip C M, Forrest G C, et al. EXAFS study into the speciation of metal salts dissolved in ionic liquids and deep eutectic solvents [J]. Inorganic Chemistry, 2014, 53(12): 6280-6288.
- [16] Sugasaki K, Fujii A. A spectrophotometric study of copper(I) chloro-complexes in aqueous 5M Na(Cl, ClO₄) solutions [J]. Bulletin of the Chemical Society of Japan, 1976, 49(1): 82-86.
- [17] Poursaei A. Potentiostatic transient technique, a simple approach to estimate the corrosion current density and stern-geary constant of reinforcing steel in concrete [J]. Cement and Concrete Research, 2010, 40(9): 1451-1458.
- [18] Zheng H J, Ma C N, Wang W, et al. Nanorod tungsten carbide thin film and its electrocatalytic activity for nitromethane electroreduction [J]. Electrochemistry Communications, 2006, 8(6): 977-981.
- [19] Zheng H J, Huang J G, Wang W, et al. Preparation of nano-crystalline tungsten carbide thin film electrode and its

- electrocatalytic activity for hydrogen evolution [J]. *Electrochemistry Communications*, 2005, 7(10): 1045–1049.
- [20] Olvera O G, Quiroz L, Dixon D G, et al. Electrochemical dissolution of fresh and passivated chalcopyrite electrodes. effect of pyrite on the reduction of Fe^{3+} ions and transport processes within the passive film [J]. *Electrochimica Acta*, 2014, 127: 7–19.
- [21] Bard A J, Faulkner L R. *Fundamentals and applications* [J]. *Electrochemical Methods*, 2001, 2(482): 580–632.
- [22] Popov K I, Djokić S S, Grgur B N. *Fundamental aspects of electrometallurgy* [M]. Belgrade: Westaim Corporation Canada, 2002: 280–285.