

doi:10.3969/j.issn.2095-1744.2024.05.005

低共熔溶剂中直接电解分离废白铜制备铜

李泓达, 汝娟坚, 程明强

(昆明理工大学 冶金与能源工程学院, 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,废白铜为阳极,钛片为阴极,在 363 K 下对废白铜进行了电解分离,并在阴极获得了阴极铜。系统研究了温度和氯化亚铜(CuCl)浓度对 ChCl-EG DES 黏度和电导率的影响。结果表明,CuCl+ChCl-EG DES 的黏度随着温度的升高而减小,随着 CuCl 浓度的升高而增大,电导率与之正好相反。阳极极化曲线表明,适当提高 CuCl 浓度可以使 Cu 和 Ni 的电位差增大,有利于铜镍的分离,但 CuCl 浓度过高会导致阳极溶解速率减慢。电解实验发现,当 CuCl 浓度升高时,直流电耗先减小后增大,电流效率则相反。当 CuCl 浓度为 1 mol/L 时,废白铜电解分离的电流效率高达 99.1%,而直流电耗低至 170.2 kW·h/t。阴极铜的纯度高达 99.62%,其表面形貌平整致密。

关键词:废白铜;电解分离;低共熔溶剂;阳极极化曲线

中图分类号:TF811

文献标志码:A

文章编号:2095-1744(2024)05-0034-07

Preparation of Copper by Direct Electrolysis of Waste Cupronickel in Deep Eutectic Solvent

LI Hongda, RU Juanjian, CHENG Mingqiang

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

Abstract: Copper was recovered from waste cupronickel by electrolysis separation at 363 K in choline chloride-ethylene glycol deep eutectic solvent (ChCl-EG DES). The waste cupronickel and titanium sheets were served as anode and cathode respectively. The effects of temperature and the concentration of cuprous chloride (CuCl) on the viscosity and conductivity of the DES were investigated systematically. Results showed that the viscosity of CuCl+ChCl-EG DES decreased with the increase of temperature and increased as the raising of CuCl concentration, whereas that of the conductivity was opposite. The anodic polarization curves showed that the potential difference between Cu and Ni can be increased by increasing CuCl concentration, which was conducive to the separation of Cu and Ni, but the anode dissolution rate can be slowed down with too high CuCl concentration. The electrolysis experiment showed that the DC power consumption decreased firstly and then increased as the increasing of CuCl concentration, while the current efficiency was opposite. When CuCl concentration was 1 mol/L, the current efficiency was as high as 99.1% during the electrolysis separation of waste cupronickel, and the DC power consumption was as low as 170.2 kW·h/t. Highly pure Cu (99.62%) can be obtained at cathode and the micromorphology was compact and flat.

Key words: waste cupronickel; electrolytic separation; deep eutectic solvent; anodic polarization curve

目前铜合金材料主要可以分为四大类:紫铜、黄铜、青铜和白铜^[1]。其中,白铜是一种以铜为基、镍为主要合金元素的镍铜合金,具有银白色金属光泽。常以“B+数字”表示不同镍含量的白铜,

收稿日期:2024-01-18

作者简介:李泓达(1997—),硕士,主要研究方向为离子液体冶金。

引用格式:李泓达,汝娟坚,程明强.低共熔溶剂中直接电解分离废白铜制备铜[J].有色金属工程,2024,14(5):34-40.

LI Hongda, RU Juanjian, CHENG Mingqiang. Preparation of Copper by Direct Electrolysis of Waste Cupronickel in Deep Eutectic Solvent[J]. Nonferrous Metals Engineering, 2024, 14(5): 34-40.

例如:B10表示Ni含量为10%,Cu为90%的铜镍合金^[2]。铜镍原子半径相似,因此它们彼此可以无限互溶,并且其耐蚀性、耐热性和耐寒性也十分优异^[3]。为改善合金的组织 and 性能,常添加适量的锌、铁或者锰,便可得到用途更加广泛的锌白铜、铁白铜、锰白铜合金。铁白铜即为普通白铜中加入少量铁作为合金元素,其中BFe10-1-1铁白铜合金应用最为广泛^[4-5]。铁元素加入合金后可以使晶粒细化,从而提升合金的耐蚀性和物理强度,尤其是提高其在海水中的耐蚀性,因此也被誉为“海洋工程合金”^[6-7]。

近年来,随着快速的经济增长和工业化进程,BFe10-1-1铁白铜合金的需求量和消费量不断增加,产生了大量的废白铜合金^[8]。由于天然铜镍矿资源的枯竭以及环境保护的要求,使人们意识到这些合金废弃物逐渐成为一种重要的有价金属资源^[9]。对于大块的废白铜合金废料,因其破碎困难,大多采用浸出、萃取和电积等传统湿法冶金工艺进行回收。陈培丽等^[10]采用电溶浸出法对镍基合金废料的再生利用进行了研究,指出在盐酸体系中以镍基合金废料为阳极,当镍离子浓度为60 g/L时,在电流密度250 A/m²和338 K条件下进行电沉积,可以在阴极获得镍,其电流效率达95%。虽然电沉积工艺具有溶出效率高、劳动条件好、资源化程度高等优点,但在工业应用中仍需解决工艺流程复杂、试剂用量大、二次环境污染等问题^[11]。传统湿法分离铜镍合金的原理是利用二者不同的标准电极电位,使镍离子留在电解液中,而在阴极沉积得到金属铜^[12-13]。值得注意的是,由于溶液中大量镍离子的存在会严

重影响阴极铜的质量,使得铜镍的完全分离需要进一步的电解精炼或萃取,导致工艺流程冗长、费用增高。因此,寻求一种对铜具有强溶解能力,且能够使铜与其他伴生金属之间具有显著电位差,同时腐蚀性温和的电解质显得尤为重要。低共熔溶剂(Deep Eutectic Solvents, DESs)为这一目的的实现提供了一个很好的选择。

低共熔溶剂是一类由氢键受体和氢键供体组合而成的低共熔混合物,具有原料价廉易得、制备简单、物理化学性质稳定、导电性好、可生物降解等优点^[14]。我们在之前的研究中发现:相比于水溶液,铜在低共熔溶剂中的化学性质比镍活泼,并且在大多数情况下,铜的溶出仅需通过单电子转移就能实现,铜离子主要以Cu(I)的形式存在而不是Cu(II)。这意味着在低共熔溶剂中电解分离废白铜所需的能耗与在水溶液中的相比,可大大节约近一半^[15]。因此,本文以低共熔溶剂为电解液,废白铜为阳极,钛片为阴极,在0.4 V槽电压和363 K下对废白铜进行直接电解分离制备高纯铜。致力于实现一种流程短、能耗低、效率高的直接电解分离废白铜制备高纯铜的便捷途径。

1 实验

1.1 实验试剂及原料

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,废白铜BFe10-1-1购买自本地废品收购站,通过在感应炉(KGPS-CL-1500型)中1373 K下熔炼制备得废白铜阳极,成分见表1。

表1 废白铜BFe10-1-1的成分

Table 1 Composition of the waste cupronickel BFe10-1-1

/%

Composition	Cu	Ni	Sn	Fe	Pb	Mn	S	Zn	P
Content	86.1	10.7	0.3	1.3	0.02	1.0	0.02	0.5	0.02

1.2 低共熔溶剂的制备及黏度和电导率的测定

首先分别将氯化胆碱、乙二醇置于真空干燥箱中,353 K下干燥24 h,脱除水分。然后按摩尔比为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下磁力加热搅拌直到变为无色透明的液体,即为ChCl-EG(1:2)DES。然后再称取一定量的氯化亚铜放入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。

分别采用黏度计(SNB-2)和电导率仪(DDBJ-350F)测定了CuCl+ChCl-EG DES的黏度和电导率,利用恒温磁力加热搅拌器进行控温,测试温度范围为333~373 K,CuCl+ChCl-EG DES电解液中CuCl的浓度范围为0.5~2.5 mol/L。为了确保实验的准确性,在进行黏度测定时应选择合适的转子使百分计标度在20%~70%,待示数稳定后的数值即为该温度下CuCl+ChCl-EG DES的黏度。

1.3 电化学测试

在电化学工作站(CHI760D)上,采用阳极极化

曲线测定了工作电极(Cu和Ni)在ChCl-EG DES中的阳极溶解行为,扫描速率为5 mV/s。然后对所测数据进行处理后可得到相关的动力学参数,以对阳极溶解的速率进行分析。

1.4 电解分离实验

电解实验在100 cm³有机玻璃电解杯中进行,以直流稳压电源供电,采用1 mol/L CuCl+ChCl-EG DES为电解液,在0.4 V槽电压下进行4 h的电解实验,分别以废白铜(30 mm×20 mm×3 mm)和钛片(30 mm×20 mm×0.5 mm)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,将阴极铜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,保存备用。

1.5 样品表征

采用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES, PE Avio 200)检测阴极产物的杂质含量。采用场发射扫描电子显微镜(FE-SEM, Nova Nano SEM 450)对样品的微观结构进行表征。

2 结果与讨论

2.1 CuCl+ChCl-EG的黏度和电导率

图1(a)是温度和CuCl浓度对CuCl+ChCl-EG DES黏度影响的关系图。从图1可以看出,在0.5 mol/L CuCl浓度条件下,随着温度从333 K升高到373 K, CuCl+ChCl-EG DES黏度从21.35 mPa·s下降到16.02 mPa·s。由空穴理论可知:温度升高,离子的热运动能力加强,离子间的距离加大,产生的空穴更多,因此离子自由移动的空间增大,流动性强,从而降低了黏度^[16]。同时,升高温度加快了带电离子的运动速率,离子间运动阻力减小,黏度下降。在333 K温度条件下,随着CuCl浓度从0.5 mol/L升高到2.5 mol/L,电解液的黏度也从21.35 mPa·s增大到28.93 mPa·s,这是由于Cu(I)与电解液中的Cl⁻离子发生配位反应形成了体积较大的配阴离子[CuCl₂]⁻和[CuCl₃]²⁻^[17],导致体系的滴度减小,黏度增加。

图1(b)是温度和CuCl浓度对CuCl+ChCl-EG DES电导率影响的关系图。从图1可以看出,在0.5 mol/L CuCl浓度下,随着温度从333 K上升到373 K,电解液的电导率从19.28 mS/cm增大到28.83 mS/cm。这是因为升高温度,使离子间的作用力减弱,离子间的运动速率加快,从而使其电导率

增大。在333 K温度下,随着CuCl浓度从0.5 mol/L上升到2.5 mol/L,电解液的电导率从19.28 mS/cm下降到15.21 mS/cm。溶液的电导率可以表示为^[17]:

$$k = \frac{eF}{6\eta\pi r} \sum_i |z_i|^2 c_i \quad (1)$$

式中 k 为电导率,S/m; η 为溶液黏度,Pa·s; r 为带电体半径,m; e 为电子电量, 1.602×10^{-19} C; F 为法拉第常数; c_i 为带电体摩尔浓度,mol/m³; $|z_i|$ 为带电体所带电荷数; π 为圆周率。由式(1)可知,电导率主要与带电体的半径,数目以及黏度有关。当CuCl加入到ChCl-EG DES中,溶液黏度增大,而电解液的电导率与黏度成反比关系。溶液中形成的[CuCl₂]⁻和[CuCl₃]²⁻配离子浓度增加,溶液中带电离子数目减小。因此,在溶液黏度增大与溶液带电离子数目减小的共同作用下,溶液的电导率随着CuCl浓度升高而降低。

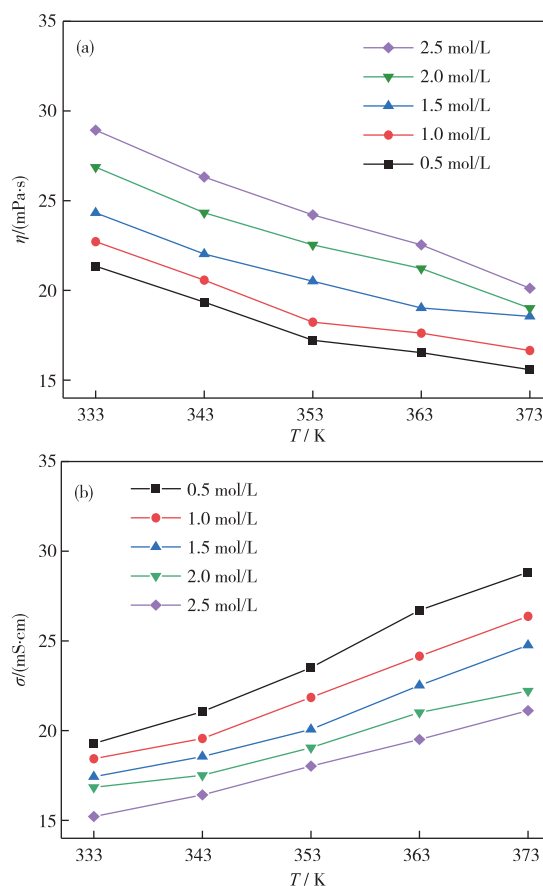


图1 温度和CuCl浓度下对CuCl+ChCl-EG DES的(a)黏度和(b)电导率的影响

Fig. 1 Influence of temperature and CuCl concentration on the (a) viscosity and (b) electrical conductivity of CuCl+ChCl-EG DES

2.2 CuCl 浓度对阳极极化曲线的影响

图 2(a)是 Cu 电极在不同 CuCl 浓度的 CuCl+ChCl-EG DES 中的阳极极化曲线。从图 2 可以看出,随着 CuCl 浓度从 0.5 mol/L 增加到 2.5 mol/L, Cu 的起始氧化电位从 -0.25 V 正移到了 -0.18 V, 并且电流密度逐渐减小。这是因为在 ChCl+低共熔溶剂中,氯离子容易与亚铜离子形成高度可溶的配合物 $[\text{CuCl}_2]^-$ 和 $[\text{CuCl}_3]^{2-}$ [18]。随着 CuCl 浓度增加,电极表面容易析出一层 CuCl 吸附在阳极表面,从而减小阳极的活性表面积,阻碍亚铜离子的扩散并且降低 Cu 在阳极的溶解速率[19]。图 2(b)是 Ni 电极在不同 CuCl 浓度的 CuCl+ChCl-EG DES 中的阳极极化曲线。在 0.5 mol/L CuCl 浓度条件下, Ni 在 +0.2 V 电位下开始溶解并且在 +0.38 V 电位下出现了氧化峰。随着 CuCl 浓度的增加, Ni 的起始氧化电位逐渐正移,并且氧化峰也随之正移。

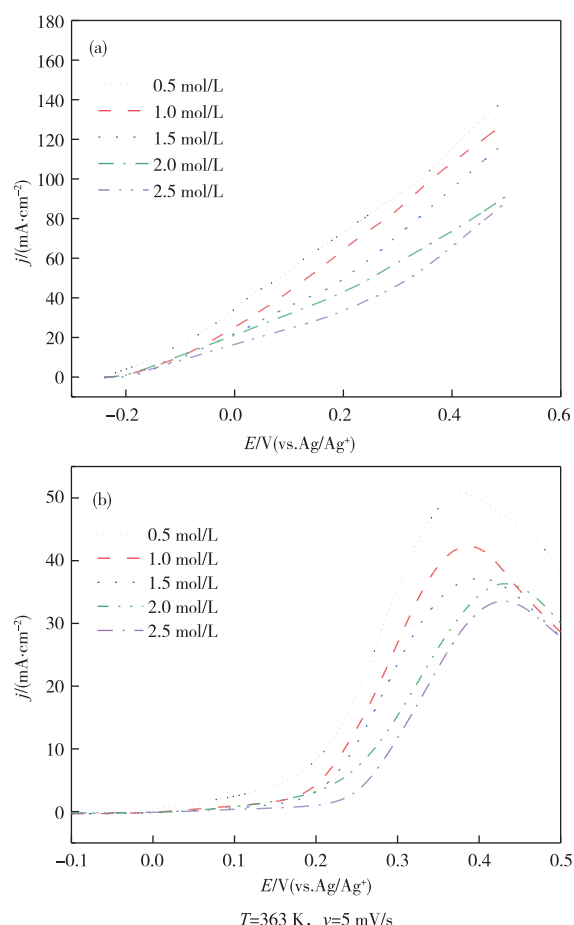


图 2 (a)Cu 电极和 (b)Ni 电极在不同 CuCl 浓度的 CuCl+ChCl-EG DES 中的阳极极化曲线

Fig. 2 Anodic polarization curves of (a)Cu electrode and (b)Ni electrode in different concentrations of CuCl in CuCl+ChCl-EG DES

此外,在相同电位下 Ni 溶解时的阳极电流密度要远小于铜的,这是因为随着亚铜离子浓度的增大,吸附在阳极表面的 CuCl 增多,同时也抑制了金属 Ni 的溶解速度。对比图 2(a)和图 2(b)可以发现:Cu 的起始氧化电位要负于 Ni 的,并且其溶解速率远大于 Ni 的。这说明在阳极溶解过程中可通过控制电位使金属 Cu 先溶解进入电解液,而使 Ni 不溶解并进入阳极泥中。研究还发现,适当增大 CuCl 的浓度可以使金属 Cu 和 Ni 的电位差增大,这有利于二者更好的分离,因此选择合适的 CuCl 浓度是电解分离废白铜制备高纯铜的关键。

2.3 CuCl 浓度对电解分离废白铜的影响

图 3(a)是在不同 CuCl 浓度(0.5 ~ 2.5 mol/L)的 CuCl+ChCl EG-DES 中电解分离废白铜所得阴极 Cu 的纯度和杂质 Ni 的含量。此外,表 2 还列出了在不同 CuCl 浓度下电解分离废白铜所得产物的成分组成。从图 3(a)可以看出,当 CuCl 浓度从 0.5 mol/L 增大到 1 mol/L 时,阴极铜的纯度达到 99.62%。当 CuCl 浓度增大至 2.5 mol/L,阴极铜的纯度下降至 99.56%。而阴极产物中杂质 Ni 的含量变化规律则与之相反,呈现出先减小后增大的趋势。原因可能是随着 CuCl 浓度的升高,废白铜阳极中金属铜的溶解速率逐渐减慢,并且发生了副反应使杂质沉积在阴极导致其纯度下降。从表 2 可以看出,在 0.5 ~ 2.5 mol/L 条件下制备的铜纯度均大于 99%。其中 Fe 在产品中含量较多,还有 Ni、Pb、Zn 等低水平的杂质,它们的变化趋势基本相似。这些杂质对废白铜中 Cu 分离过程的影响尚需进一步研究,由于篇幅所限,本文暂不讨论。因此,在 363 K 下得到的 Cu 含量为 99.62%, Ni 含量为 0.054 5% 的样品可以认为是高效分离铁白铜 BFe10-1-1 的最佳样品。此外, CuCl 浓度对电流效率和直流电耗也有较大影响。从图 3(b)可以看出,当 CuCl 浓度从 0.5 mol/L 增大至 1 mol/L 时,电流效率从 96.1% 升高到 99.1%, 直流电耗从 175.5 kW·h/t 减小为 170.2 kW·h/t。这主要是因为随着 CuCl 浓度的增大,电解液中 Cu(I) 离子数目增多,铜的还原变得容易,从而使得电流效率增加,直流电耗下降。当 CuCl 浓度高达 2.5 mol/L 时,电流效率则下降到 97.1%, 直流电耗增大到 173.7 kW·h/t。这可能是因为 CuCl 浓度的进一步增大使得溶液的黏度有所增加,从而减缓了 Cu(I) 的扩散速率和电沉积金属 Cu 的速率。

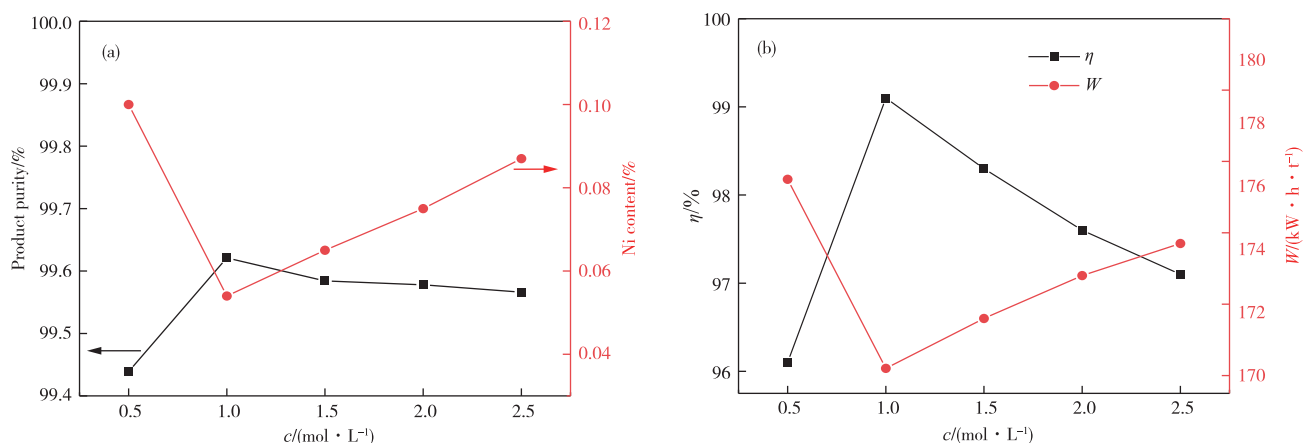


图 3 在温度为 363 K 和槽电压为 0.4 V 条件下: (a) CuCl 浓度对电解分离废白铜所得阴极产物纯度的影响; (b) CuCl 浓度对电流效率和直流电耗的影响

Fig. 3 Effects of CuCl concentration on: (a) The purity of cathodic products obtained by electrolysis separation of waste cupronickel at 363 K and 0.4 V cell voltage; (b) Current efficiency and specific energy consumption

表 2 CuCl 浓度对电解分离废白铜所得阴极产物组成的影响

Table 2 Effects of CuCl concentration on the composition of obtained products by electrorefining of waste cupronickel

$C_{\text{CuCl}}/$ ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	Composition/ $\times 10^{-6}$							
	Cu *	P	Fe	Ni	Pb	Sn	S	Zn
0.5	99.439	545	2 987	1 013	158	6	752	162
1	99.621	621	1 254	545	165	12	669	244
1.5	99.584	703	1 593	652	252	33	772	196
2	99.578	811	1 607	751	336	75	480	224
2.5	99.566	878	1 626	873	451	88	454	65

Note: the unit of * is % in weight.

2.4 微观形貌分析

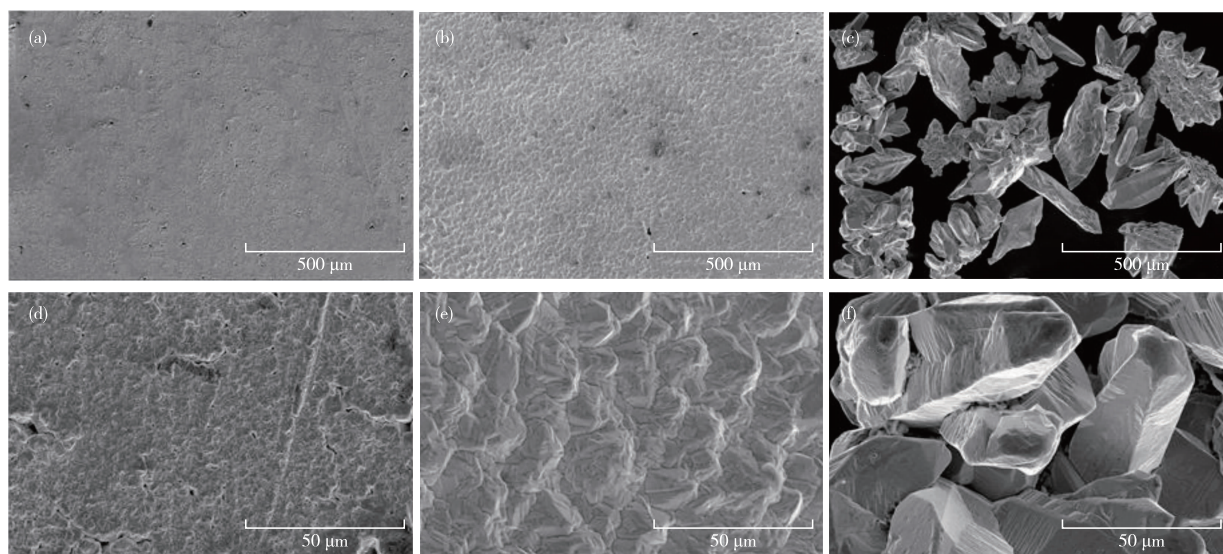
图 4 是 CuCl 浓度分别为 0.5、1、2 mol/L 时,在 CuCl+ChCl-EG DES 中电解分离废白铜所得阴极产物的 SEM 图像。从图 4 可以看出,在 0.5 mol/L CuCl 下电解所得阴极产物的微观形貌表面平整且伴有少量空隙。随着 CuCl 浓度升高到 1 mol/L,阴极产物表面更加致密,并且颗粒尺寸变大。当 CuCl 浓度为 2 mol/L 时,沉积产物为不规则的块状,其粒径约为 50 ~ 100 μm 。结合图 4(a)和(c)可知,在 CuCl 浓度较高时沉积产物容易形成粉末,不容易形成镀层。HE 等^[20]采用超声分散电解液的电沉积方法合成了超细铜粉,结果表明随着铜离子浓度的升高,铜粉末的平均粒径线性增大。成核速度 W 与

过电位 η_k 的关系如下:

$$W = K \exp\left(-\frac{\pi h \sigma_i^2 N M}{\rho n F R T} \cdot \frac{1}{\eta_k}\right) \quad (2)$$

式中 ρ 为原子核密度, h 为原子高度, σ 为原子核与溶液的界面张力, N 为阿罗伽德罗常数, M 为沉积物的相对原子质量, n 为金属离子的价态, F 为法拉第常数, R 为原子核的临界半径, T 为反应温度。

根据式(2)可知,亚铜离子浓度的增大有利于降低金属铜的过电位,加快了阴极铜的沉积速度,使铜晶核的形成受到抑制,此时铜的晶核成长速率大于铜的成核速度。因此铜颗粒的粒径尺寸增大,呈现出无规则有棱角的大块粒状。



$T=363\text{ K}$, $t=4\text{ h}$, (a, d) 0.5 mol/L ; (b, e) 1 mol/L ; (c, f) 2 mol/L

图4 不同CuCl浓度的CuCl+ChCl-EG DES中电解分离废白铜所得阴极产物的SEM图像

Fig. 4 SEM images of the cathodic products obtained at different CuCl concentrations by electrolysis separation of waste cupronickel

3 结论

1)在CuCl+ChCl-EG DES中以废白铜为阳极,钛片为阴极,当槽电压为0.4 V,温度为363 K, CuCl浓度为1 mol/L时,可成功电解分离废白铜制得纯度较高的铜粉(99.62%),其电流效率高达99.1%,而电能单耗低至170.2 kW·h/t。

2)CuCl+ChCl-EG DES的黏度随着温度的升高而减小,随着CuCl浓度的升高而增大,电导率与之正好相反。

3)阳极极化曲线表明Cu和Ni之间存在显著的电位差,因此可通过控制阳极电位使Cu首先溶解到电解质中形成 $[\text{CuCl}_2]^-$ 和 $[\text{CuCl}_3]^{2-}$,而Ni则直接进入阳极泥中。

参考文献:

- [1] 张卫文,翁远辉,谭伟,等.高性能铜合金材料及熔炼技术的研究进展[J].有色金属工程,2012,2(5):56-60.
ZHANG Weiwen, WENG Yuanhui, TAN Wei, et al. Research progress of high performance copper alloy materials and melting technology [J]. Nonferrous Metals Engineering, 2012, 2(5): 56-60.
- [2] 荆文婧.铁白铜 BFe10-1-1 铸锭性能及缺陷分析[J].广州化工,2020,48(11):63-65.
JING Wenjing. Performance and defect analysis of iron white copper BFe10-1-1 Ingot[J]. Guangzhou Chemical Industry, 2020, 48(11): 63-65.
- [3] 黄俊学,张晖,杨锦瑜.绿色环保型 BFe10-1-1 铁白铜

- 化学抛光工艺研究[J].表面技术,2011,40(5):80-84.
HUANG Junxue, ZHANG Hui, YANG Jinyu. Environment-friendly chemical polishing technology of BFe10-1-1 copper alloy[J]. Surface technology, 2011, 40(5): 80-84.
- [4] 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 Ning, CHEN Zhibao, LIU Jianbo. Thermodynamic deformation behavior of BFe10-1-1 copper alloy [J]. Hot working technology, 2017, 46(4): 114-116, 119.
- [5] 徐兴莉,李文兵.铁白铜 BFe10-1-1 组织性能变化规律研究[J].中国金属通报,2020(5):83-84.
XU Xingli, LI Wenbing. Study on the change of microstructure and properties of iron white copper BFe10-1-1[J]. China Metal Bulletin, 2020(5): 83-84.
- [6] 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 Kaijun, CAI Xinghao, GAN Jian. Application of copper alloy materials on ships[J]. Marine Equipment/ Materials & Marketing, 2022, 30(4): 44-46.
- [7] 张天鹤,从善海. BFe10-1-1 白铜管在熔融 $\text{SnAg}_3\text{Cu}_{0.5}$ 中的溶蚀行为[J].有色金属工程,2015,5(3):15-18,32.
ZHANG Tianhe, CONG Shanhai. Corrosion behavior of BFe10-1-1 cupronickel alloy tube in molten $\text{SnAg}_3\text{Cu}_{0.5}$ [J]. Nonferrous Metals Engineering, 2015, 5(3): 15-18, 32.
- [8] LIU S, LIU W, TAN Q, 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. DOI: 10.1016/j.resconrec.2021.105525.
- [9] 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 low-grade refractory copper-nickel sulfide ore[J]. *Nonferrous Metals Engineering*, 2014, 4(6): 48-52.
- [10] 陈培丽, 魏国侠. 电解废镍基耐高温合金回收镍的研究[J]. *南开大学学报(自然科学版)*, 2011, 44(6): 76-80.
- CHEN Peili, WEI Guoxia. Study on recycling nickel with high temperature resistant nickel base superalloy scrap by electrolysis[J]. *Acta Scientiarum Naturallum (Universitatis Nankaiensis)*, 2011, 44(6): 76-80.
- [11] WU Z, LI L, WANG J, et al. Anodic dissolution of Cu-Zn-Ni alloy scraps in copper (II) sulphate solution[J]. *International Journal of Electrochemical Science*, 2019, 14: 11518-11530.
- [12] LI L, LI H J, QIU S W, et al. Effect of additives on anode passivation in direct electrolysis process of copper-nickel based alloy scraps[J]. *Journal of Central South University of Technology*, 2018, 25(4): 754-763.
- [13] AN J, XIE G, XIA W, et al. Preparation of fine copper powders by galvanostatic regime of electrolysis of copper scrap in a cylindrical electrochemical cell[J]. 2021, 386: 193-198.
- [14] SMITH E L, ABBOTT A P, RYDER K S. Deep Eutectic Solvents (DESs) and their applications [J]. *Chemical Reviews*, 2014, 114(21): 11060-11082.
- [15] 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.
- [16] FÜRTH R. On the theory of the liquid state [J]. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 2008, 37(3): 281-290.
- [17] YU H L, XU Y, SHI P J, et al. Tribological properties and lubricating mechanisms of Cu nanoparticles in lubricant [J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2008, 18(3): 636-641.
- [18] ABBOTT A P, EL TTAIB K, FRISCH G, et al. Electrodeposition of copper composites from deep eutectic solvents based on choline chloride [J]. 2009, 11(21): 4269-4277.
- [19] 唐杰. 氯化胆碱-尿素低共熔溶剂中电解制备铜粉的研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2019.
- TANG Jie. Preparation of copper powder by electrolysis with low eutectic solvent of choline chloride-urea [D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2019.
- [20] HE W, LEI Z. Characterization of ultrafine copper powder prepared by novel electrodeposition method [J]. *Journal of Central South University of Technology*, 2009, 16(5): 708-712.