

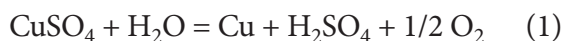
## ВНЕДРЕНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ВИХРЕВОГО ЭЛЕКТРОЛИЗА ДЛЯ ОБЕЗМЕЖИВАНИЯ СУЛЬФАТНЫХ РАСТВОРОВ

*Воинков Р.С., Тимофеев К.Л., Ивонин В.П., Субботина И.Л., Ряпосова В.В.*

АО «Уралэлектромедь», г. Верхняя Пышма, Россия

[R.voinkov@elem.ru](mailto:R.voinkov@elem.ru)

Удаление меди из сернокислых растворов медного отделения цеха по производству медного купороса и никеля сернокислого в АО «Уралэлектромедь» происходит на участке обезмеживания посредством электроэкстракции в сульфатном электролите. В процессе электроэкстракции на катоде восстанавливается медь, а на аноде протекает реакция разряда анионов серной кислоты и гидроксильных ионов с выделением кислорода. Выделившийся кислород в первые моменты работы анода окисляет свинец и покрывает его поверхность окисной пленкой, препятствующей дальнейшей коррозии металла. Катионы водорода накапливаются в растворе и вместе с высвобождающимися сульфат-анионами образуют серную кислоту. Эти процессы выражаются суммарной реакцией (1):



Обезмеживание проводят в две стадии с постепенным снижением содержания меди до 1 г/дм<sup>3</sup> в электролизных ваннах ящичного типа, в которые загружают катоды и аноды, с межэлектродным расстоянием 200 мм. В качестве первых используют катодную основу (листы медные) цеха электролиза меди, вторых – свинцово-оловянно-кальциевые аноды.

Классический способ обезмеживания имеет ряд недостатков:

- формирование дендритного осадка при низких концентрациях меди, что приводит к коротким замыканиям и образованию порошка меди в электролите, оседающего на дно ванн;
- невысокие показатели выхода по току (<70% на I стадии; <55% на II стадии);
- риск выделения ядовитого газа арсина на II стадии вследствие малых скоростей циркуляции и высокой концентрации мышьяка (20-30 г/дм<sup>3</sup>) при низком содержании меди.

Данных недостатков лишена разработанная и запатентованная компанией «Emew Corporation» (г. Ванкувер, Канада) уникальная технология «вихревого электролиза» меди, при которой электролит прокачивается между катодом и анодом под определенным давлением в кольцевой цилиндрической ячейке [1]. Одним из несомненных преимуществ таких электролизёров является повышение массопереноса, т.к. вихревой поток значительно улучшает перенос меди по оси в кольцевых электрохимических ячейках в силу более медленного образования диффузионного слоя [2]. Благодаря этому происходит увеличение удельной производительности, повышается селективность и извлекаемость ионов металла из растворов с низкими концентрациями меди.

Целью данной работы являлась оценка возможности применения технологии вихревого электролиза для обезмеживания растворов производства медного купороса с использованием пилотной установки.

### Основные задачи:

1. Определить оптимальные режимные параметры ведения процесса (концентрация меди, плотность тока, скорость циркуляции) для получения компактного катодного осадка;

2. Провести предварительную экономическую оценку целесообразности внедрения технологии в существующее производство медного купороса.

3. Оценить срок эксплуатации (износостойкость) анода при непрерывной работе.

В рамках данной работы было проведено несколько этапов испытаний пилотной установки вихревого электролиза, представленной на рис. 1.

Катод (площадью  $0,25 \text{ м}^2$ , диаметром 159 мм, высотой 500 мм) был изготовлен из нержавеющей стали марки SUS316L (рисунок 2а). Он представлял собой две пластины, кромки которой с одной стороны были соединены сварным швом, а с другой образовывали нахлест около 30 мм при установке в электролитическую ячейку. Анод представлял собой стержень диаметром 57 мм из титана с иридиево-танталовым покрытием  $\text{Ti}/\text{IrO}_2 \times \text{Ta}_2\text{O}_5$  (рисунок 2б). Расстояние от катода до анода составляло 51 мм.

Для экспериментов использовали промышленные растворы с I и II стадий обезмеживания. Объем растворов в установке составлял  $100\text{-}110 \text{ дм}^3$ . Скорость циркуляции поддерживали на уровне  $116 \text{ дм}^3/\text{мин}$  (97% от максимальной). После окончания процесса установку промывали двумя порциями (по  $100 \text{ дм}^3$ ) конденсата.

На первом этапе испытаний были определены оптимальные режимные па-



Рисунок 1 – Установка вихревого электролиза: а – общий вид (1 – резервуар для электролита,  $V = 100 \text{ дм}^3$ ; 2 – электролизная ячейка; 3 – шкаф управления), б – направление потока электролита в электролизной ячейке

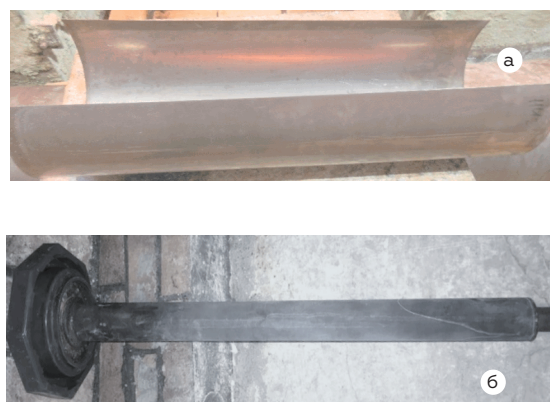


Рисунок 2 – Электроды установки вихревого электролиза: а – катод; б – анод

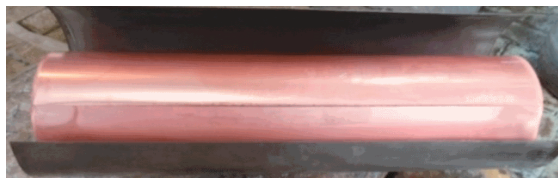


Рисунок 3 – Вид катодного осадка с установки вихревого электролиза

раметры процесса для получения компактного катодного осадка: 400 А/м<sup>2</sup> – для I стадии, 200 А/м<sup>2</sup> – для II стадии обезмеживания при снижении меди от исходных концентраций до 0,5-1 г/дм<sup>3</sup>. Были получены осадки с содержанием меди от 99,97% до 99,99%, легко снимающиеся с катода (рисунок 3). Выход меди по току составил 96,4–98,7%. За счёт высоких показателей выхода меди по току

(от 1,6 до 1,9 раз выше, чем для существующей технологии в АО «Уралэлектромедь») при внедрении технологии вихревого электролиза в купоросном цехе можно ожидать снижение удельного расхода электроэнергии на 1 т меди в катодном осадке на 10-20% (таблица 1).

В связи с наличием фтора в растворах обезмеживания, который по данным производителя может в разы сократить срок эксплуатации анода до нескольких месяцев даже при содержании 1-5 мг/дм<sup>3</sup>, был начат второй этап исследований, направленный на оценку стойкости анода при непрерывном ведении процесса электролиза.

Таблица 1 – Сравнение основных показателей обезмеживания растворов по существующей технологии и технологии вихревого электролиза

| Наименование показателя   | По существующей технологии обезмеживания | По технологии вихревого электролиза |
|---|--|-------------------------------------|
| I стадия обезмеживания  |  |                                     |
| Катодная плотность тока, А/м <sup>2</sup>                           | 139                                      | 400                                 |
| Производительность по меди, т/сут.                                  | 0,975                                    |                                     |
| Выход меди по току, %   | 60,0                                     | 98,7                                |
| Удельный расход электроэнергии на 1 т меди в катодном осадке, кВт/т | 3344                                     | 2967                                |
| Содержание в катодном осадке, %:                                    |  |                                     |
| - меди  | 93,94                                    | 99,95                               |
| - мышьяка   | 0,212                                    | 0,016                               |
| - никеля  | 3,750                                    | 0,010                               |
| II стадия обезмеживания   |  |                                     |
| Катодная плотность тока, А/м <sup>2</sup>                           | 65                                       | 200                                 |
| Производительность по меди, т/сут.                                  | 0,437                                    |                                     |
| Выход по току меди, %   | 51,0                                     | 96,4                                |
| Удельный расход электроэнергии на 1 т меди в катодном осадке, кВт/т | 2879                                     | 2210                                |
| Содержание в катодном осадке, %:                                    |  |                                     |
| - меди  | 81,36                                    | 99,80                               |
| - мышьяка   | 3,750                                    | 0,100                               |
| - никеля  | 1,850                                    | 0,034                               |



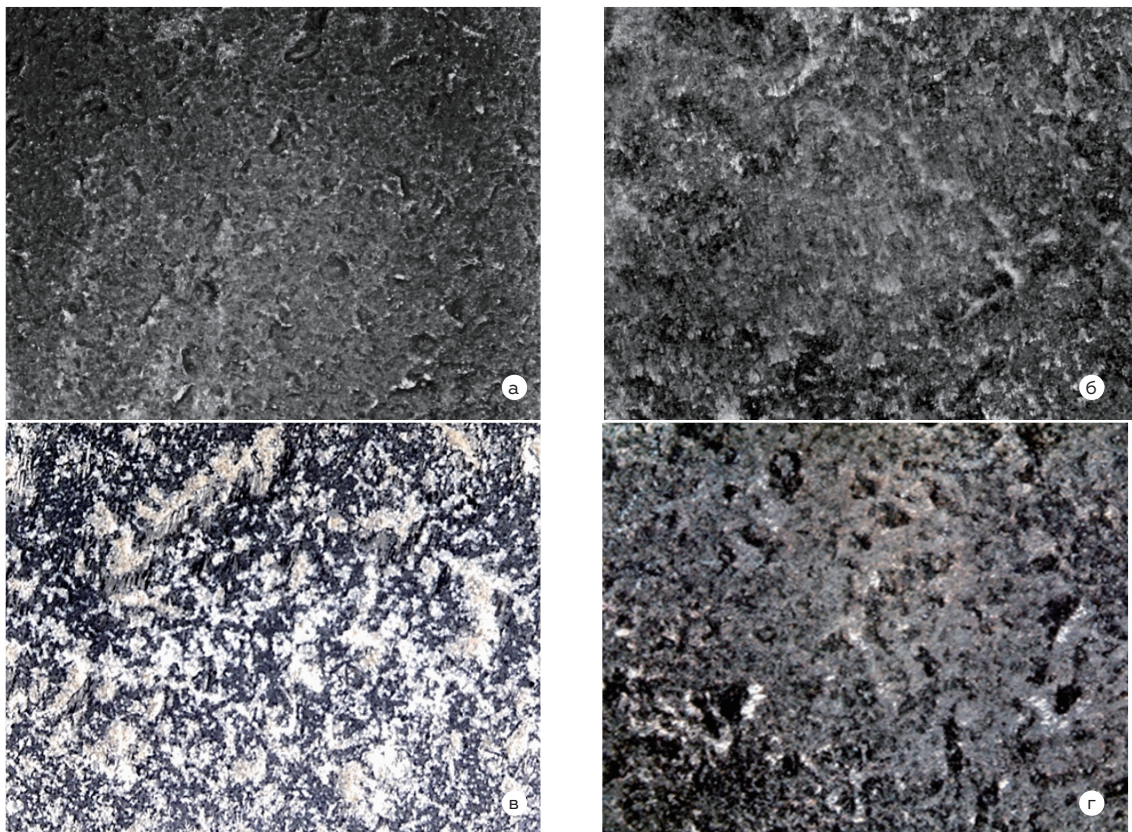


Рисунок 4 – Изображение поверхности анода установки вихревого электролиза ( $\times 34$ ): а – не использованного в испытаниях (нового); б – после 24 суток непрерывной эксплуатации; в – после 51 суток непрерывной эксплуатации; г – после 147 суток непрерывной эксплуатации

В процессе обезмеживания концентрация меди в растворе, циркулирующем в электролизной ячейке, изменялась от 4 до  $0,5 \text{ г/дм}^3$ , температура раствора находилась в пределах  $54\text{-}57^\circ\text{C}$ . Согласно анализа содержание в электролите хлорид-ионов составляло  $0,120\text{-}0,209 \text{ г/дм}^3$ , фторид-ионов –  $0,08\text{-}0,36 \text{ г/дм}^3$ , взвешенных веществ –  $<0,2 \text{ г/дм}^3$ .

Изображение поверхности исходного анода, полученное на оптическом микроскопе, представлено на рисунке 4а. При общем времени непрерывной эксплуатации установки вихревого электролиза 566 ч (23,6 суток) изменения веса анода и катода не выявлено; на

аноде визуальных следов коррозии не обнаружено, а его поверхность обладала зернистой структурой (рисунок 4б). При исследовании полотна анода спустя 1224 ч (51 сутки) его использования отмечено наличие в нем «заработок» солевых отложений (рисунок 4в). Через 3528 ч (147 суток) эксплуатации значительного наличия последних не выявлено, однако в некоторой степени увеличилась «зернистость» поверхности анода (рисунок 4г).

Спустя 4728 ч (197 суток) непрерывной эксплуатации анода изменений в параметрах работы установки вихревого электролиза и изменения качества осадка зафиксировано не было. Продолже-

**Таблица 2 – Сравнение затрат на реализацию различных вариантов модернизации участка обезмеживания**

| Наименование затрат                           | Ед. изм.  | Вариант 1     | Вариант 2 | Вариант 3 | Вариант 4 |
|---|-----------|---------------|-----------|-----------|-----------|
| Капитальные затраты, без НДС                  | млн. руб. | 641,0         | 669,0     | 599,6     | 610,5     |
| Себестоимость производства (без амортизации): | руб./т    | <b>9 788</b>  | 9 934     | 10 139    | 10 230    |
| - медного купорос                             |           | <b>45 810</b> | 47 829    | 50 856    | 50 856    |
| - никель серноокислый                         |           |               |           |           |           |

ние испытаний в рамках второго этапа планируется в течение 1 года непрерывной эксплуатации анода.

Предварительная экономическая оценка целесообразности внедрения технологии вихревого электролиза для обезмеживания сульфатных растворов (вариант 1) в сравнении с альтернативными вариантами модернизации участка обезмеживания (вариант 2 – организация участка заготовки основ; вариант 3 – замена медных основ на анодные остатки цеха электролиза меди; вариант 4 – замена медных основ на титановые матрицы), подтвердила рентабельность проекта.

Согласно расчетным данным, представленным в таблице 2, капитальные затраты на реализацию всех рассматриваемых вариантов сопоставимы. При внедрении технологии вихревого электролиза ожидается сокращение себестоимости производства продукции в купоросном цехе, в первую очередь, за счет сокращения затрат на электроэнергию.

Ключевые показатели эффективности внедрения вихревого электролиза: чистая приведенная стоимость NPV =

1105 млн. руб.; внутренняя норма доходности IRR = 52,4%; срок окупаемости – 5,9 лет.

### Выводы

1. Технология вихревого электролиза может быть использована как экологически более безопасная альтернатива классическому способу обезмеживания в производстве медного купороса и никеля серноокислого АО «Уралэлектро-медь».

2. В ходе проведенных испытаний определены оптимальные режимы ведения процесса вихревого электролиза при обезмеживании растворов с исходной концентрацией меди до 0,5-1 г/дм<sup>3</sup> в производстве медного купороса с получением компактного катодного осадка с содержанием меди 99,80-99,95 % при выходе меди по току 96,4-98,7%.

3. Внедрение технологии вихревого электролиза в отделении обезмеживания является рентабельным согласно предварительным технико-экономическим расчетам в случае подтверждения стойкости анода в течение длительного периода (не менее 1 года).

### Список литературы

- 1 «Вихревой электролиз. Как это работает?»: [Электронный ресурс]. URL: <https://dprom.online/unsolution/vihrevoj-elektroliz/>. (Дата обращения: 31.05.2023).
- 2 Emew Smart System: [Электронный ресурс]. URL: <https://emew.com/ru/emew-system/>. (Дата обращения: 31.05.2023).

# IMPLEMENTING OF CYCLONE ELECTROLYSIS TECHNOLOGY FOR COPPER RECOVERY FROM SULFATE SOLUTIONS

*Voinkov R.S., Timofeev K.L., Ivonin V.P., Subbotina I.L., Ryaposova V.V.*

JSC «Uralelektromed», Verkhnyaya Pyshma, Russia

[R.voinkov@elem.ru](mailto:R.voinkov@elem.ru)

Copper removal from sulfuric acid solutions formed at copper sulfate and nickel sulfate production of JSC “Uralelektromed” takes place in the decoppering department by means of electroextraction in sulfate electrolyte. In the course of electroextraction, copper is reduced at the cathode, and the reaction of discharge of sulfuric acid and hydroxyl anions discharge takes place at the anode with simultaneous release of oxygen. The latter oxidizes lead at the very beginning of anode operation and covers its surface with an oxide film, preventing further metal corrosion. Hydrogen cations accumulate in the solution and, together with the released sulfate anions, form sulfuric acid. These processes can be represented as the overall reaction (1):



Decoppering is carried out in two stages with a gradual reduction of copper content to 1 g/dm<sup>3</sup> in box-type electrolysis cells, in which cathodes and anodes are placed (with the electrode spacing of 200 mm). The cathodes are copper starting sheets from the copper electrolysis shop, and the anodes are lead-tin-calcium anodes.

The traditional method of decoppering has a number of disadvantages, such as:

- formation of dendritic deposits at low copper concentrations, which leads to short circuits and to the obtaining of copper powder in electrolyte precipitating to the electrolysis cell bottom;

- low indicators of current yield (max. 70% at the 1<sup>st</sup> stage and max. 55% at the 2<sup>nd</sup> stage);
- risk of toxic arsenic hydride release at the 2nd stage due to low circulation speed and high arsenic concentration (from 20 to 30 g/dm<sup>3</sup>) at low copper content.

A unique advanced process of cyclone electrowinning of copper developed and patented by EMEW Corporation (Vancouver, Canada) is free from such disadvantages. During this process, the electrolyte is pumped between the cathode and the anode under a certain pressure in an annular cylindrical cell [1]. One of the undoubted advantages of such cells is the increase of mass transfer as the swirl flow significantly improves the copper axial transfer in annular electrochemical cells due to slower formation of diffusion layer [2]. This results in increased specific throughput, higher selectivity and higher metal ion extractability from solutions with lower concentrations.

The aim of this work was to evaluate the applicability of cyclone electrowinning process for removal of copper from copper sulfate production solutions using a pilot plant.

Main objectives:

1. To determine the optimum operating parameters of the process to produce compact cathode sludge (copper concentration, current density, circulation speed);



2. To perform a preliminary feasibility study of the process implementation in existing copper sulfate production;

3. To estimate the lifetime (durability) of the anode in continuous operation.

Several stages of tests were carried out in the pilot cyclone electrowinning unit, which is shown in Figure 1.

The cathode (area – 0.25 m<sup>2</sup>, diameter – 159 mm, height – 500 mm) was made of stainless steel SUS316L (Figure 2a). It consisted of two plates, the edges of which were joined by a weld on the one side, and on the other side they formed an overlap of ~30 mm when installed into the electrolytic cell. The anode was a 57-mm-diameter rod made of titanium with an iridium-tantalum coating Ti/IrO<sub>2</sub>×Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (Figure 2b). The distance between the cathode and the anode was 51 mm.

Industrial solutions from the 1<sup>st</sup> and 2<sup>nd</sup> stages of decoppering were used for the tests. The volume of solution in the electrolyte tank was 100-110 dm<sup>3</sup>. The circulation

rate was maintained at about 116 dm<sup>3</sup>/min (97% of the maximum). At the end of the process, the unit was flushed with two 100 dm<sup>3</sup> portions of condensate.

At the first stage of testing, the optimum operating parameters of the process for obtaining a compact cathode deposit were determined at 400 A/m<sup>2</sup> and 200 A/m<sup>2</sup> for the 1<sup>st</sup> and 2<sup>nd</sup> stages of decoppering respectively with a decrease in copper content to 0.5-1 g/dm<sup>3</sup>. Precipitates with copper content from 99.97% to 99.99%, which are easily separated from the cathode, were obtained (Figure 3). The current yield of copper during electrolysis was 96.4-98.7%. Due to the high values of this indicator (1.6-1.9 times higher than that of JSC «Uralektromed» existing process), after implementation of the cyclone electrowinning process in the copper sulfate plant, specific power consumption per 1 ton of copper in the cathode precipitate can be expected to decrease by 10-20% (Table 1).

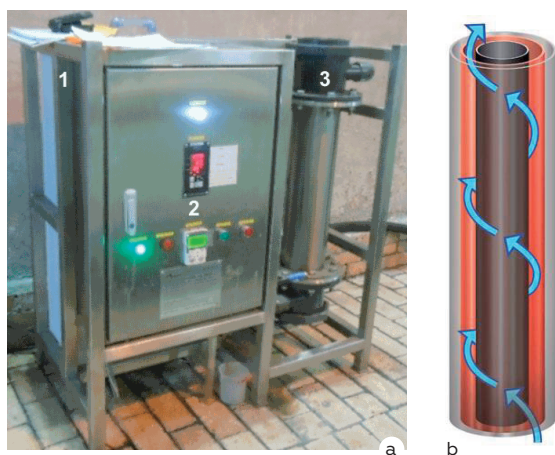


Figure 1 – Cyclone electrowinning unit:  
a – general view (1 – electrolyte tank, V = 100 dm<sup>3</sup>;  
2 – electrolytic cell; 3 – control  
b – direction of electrolyte flow in the electrolytic cell

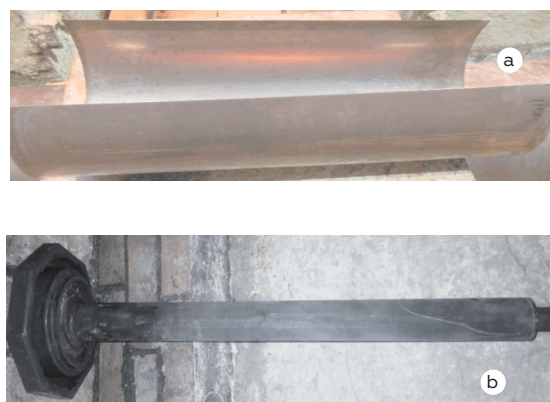


Figure 2 – Electrodes of the cyclone electrowinning unit: a – cathode; b – anode

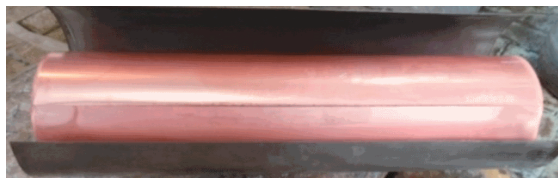


Figure 3 – Cathode sludge at the cyclone electrowinning unit

Due to the presence of fluorine in the solutions of the decoppering department, which, according to the manufacturer, can reduce the lifetime of an anode to several months, even at a content of 1-5 mg/dm<sup>3</sup>, the second stage of the tests was initiated to assess durability of an anode in the continuous conduct of electrolytic process.

During the process of copper removal,

the concentration of the latter in the solution circulating in the electrolysis cell changed from 4 to 0.5 g/dm<sup>3</sup>, the temperature of the solution was in the range of 54-57 °C. According to the analysis, the concentration of chloride ions in the electrolyte ranged from 0.120 to 0.209 g/dm<sup>3</sup>, while the concentration of fluoride ions varied from 0.08 to 0.36 g/dm<sup>3</sup>. The content of suspended material (TSC) did not exceed 0.2 g/dm<sup>3</sup>.

The image of the surface of the original anode obtained with an optical microscope is shown in Figure 4a. With a total time of continuous operation of the cyclone electrolysis unit of 566 hours (23.6 days), no change in the weight of the anode and

**Table 1 – Key copper removal indicators of the cyclone electrowinning process compared to the existing process**

| Indicator name   | Existing copper removal process | Cyclone electrowinning process |
|--|---------------------------------|--------------------------------|
| 1 <sup>st</sup> stage of copper removal                                |                                 |                                |
| Cathode current density, A/m <sup>2</sup>                              | 139                             | 400                            |
| Copper throughput, t/day   |                                 | 0.975                          |
| Current yield of copper, %   | 60.0                            | 98.7                           |
| Specific power consumption per 1 ton of copper in cathode sludge, kW/t | 3344                            | 2967                           |
| Content in cathode sludge, %:  |                                 |                                |
| - copper   | 93.94                           | 99.95                          |
| - arsenic  | 0.212                           | 0.016                          |
| - nickel   | 3.750                           | 0.010                          |
| 2 <sup>nd</sup> stage of copper removal                                |                                 |                                |
| Cathode current density, A/m <sup>2</sup>                              | 65                              | 200                            |
| Copper throughput, t/day   |                                 | 0.437                          |
| Current yield of copper, %   | 51.0                            | 96.4                           |
| Specific power consumption per 1 ton of copper in cathode sludge, kW/t | 2879                            | 2210                           |
| Content in cathode sludge, %:  |                                 |                                |
| - copper   | 81.36                           | 99.80                          |
| - arsenic  | 3.750                           | 0.100                          |
| - nickel   | 1.850                           | 0.034                          |



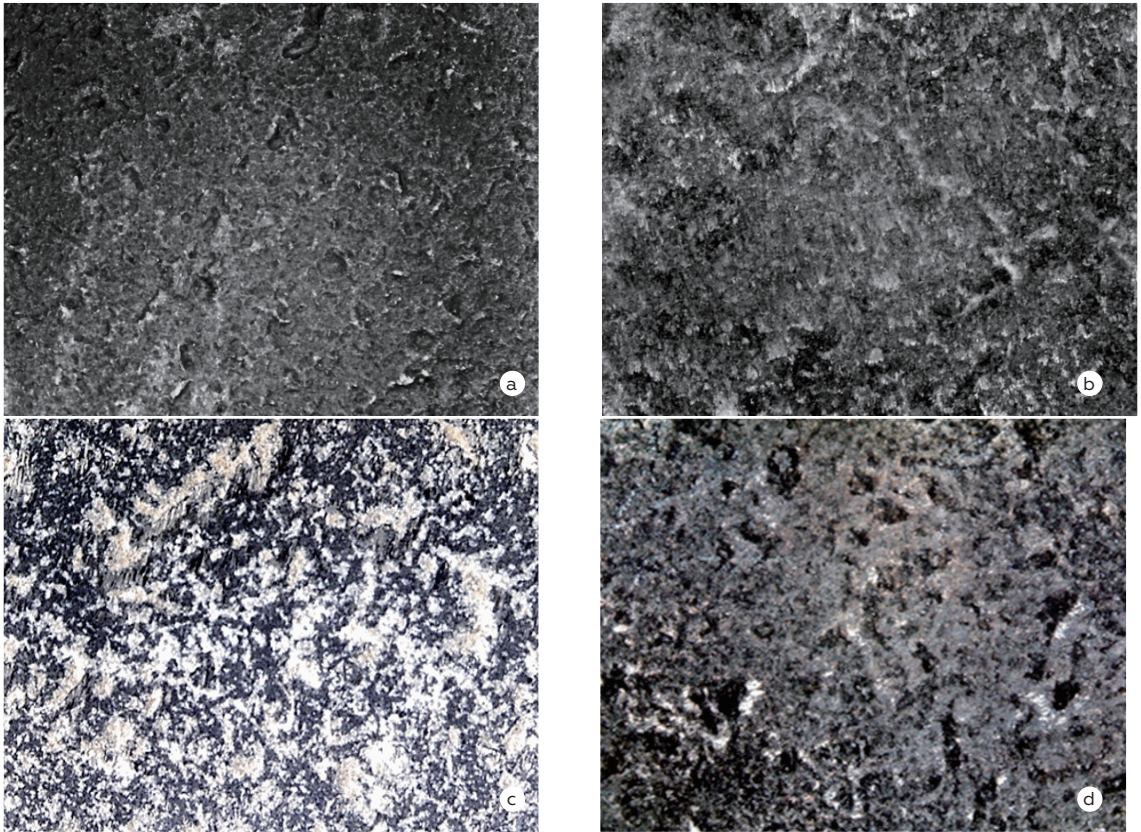


Figure 4 – Image of the anode surface of the cyclone electrolysis unit ( $\times 34$ ):  
 a – not tested (new); b – after 24 days of continuous operation; c – after 51 day of continuous operation;  
 d – after 147 days of continuous operation

cathode was detected. In addition, no visual traces of corrosion were found on the anode, and its surface had a granular structure (Figure 4b). When examining the anode sheet after 1,224 hours (51 days) of its use, the presence of salt deposits in it was noted (Figure 4c). Through 3,528 hours (147 days) of operation, no significant presence of the latter was revealed, however, the «granularity» of the anode surface increased to some extent (Figure 4d).

No changes in the operating parameters of the cyclone electrolysis unit or in the quality of copper deposit were recorded after 4,728 h (197 days) of continuous operation of the anode. Further studies within the

framework of the second stage of testing will be carried out until the continuous operation of the anode reaches 1 year.

Preliminary feasibility study of implementation of the cyclone electrowinning technology in JSC «Uralektromed» (option No.1) in comparison with alternative options of modernization of the decoppering department (option No.2 – organization of copper starting sheets preparation area; option No.3 – replacement of starting sheets with anode residues from the copper electrolysis shop; option No.4 – replacement of starting sheets with titanium matrixes) confirmed the cost-effectiveness

**Table 2 – Comparison of costs for the implementation of various options of the decoppering department modernization**

| Costs                                      | Unit           | Option No.1 | Option No.2 | Option No.3 | Option No.4 |
|--|----------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| Capital costs, excluding VAT               | million rubles | 641.0       | 669.0       | 599.6       | 610.5       |
| Production costs (excluding depreciation): | rubles/t       |             |             |             |             |
| - copper sulfate                           |                | 9,788       | 9,934       | 10,139      | 10,230      |
| - nickel sulfate                           |                | 45,810      | 47,829      | 50,856      | 50,856      |

of the project. According to calculations, presented in Table 2, the capital costs of all the options under consideration are relatively similar. However, it is expected that the implementation of the cyclone electrolysis technology will reduce the cost of production in the copper sulfate shop, mainly due to a reduction of specific electricity costs.

Key performance indicators of cyclone electrolysis implementation: net present value NPV = 1,105 million rubles; internal rate of return IRR = 52.4%; payback period – 5.9 years.

### Conclusions:

1. The cyclone electrolysis technology is an environmentally safer alternative to the traditional method of copper removal in the course of copper and nickel sulfate production at JSC «Uralelektromed».

2. Optimal modes of conducting cyclone electrolysis during the processing of solutions with initial concentrations of copper up to 0.5-1 g/dm<sup>3</sup> allowing to obtain a compact cathode deposit with a copper content of 99.80-99.95% and with a current yield of copper of 96.4-98.7% were determined.

3. According to preliminary feasibility study, the technology implementation in the decoppering department is cost-effective in case the anode remains stable for a long period (not less than 12 months).

### References

- 1 «Cyclone electrowinning. How does it work?»: [Electronic resource]. URL: <https://dprom.online/unsolution/vihrevoj-elektroliz/>. (Accessed on: 31.05.2023).
- 2 Emew Smart System: [Electronic resource]. URL: <https://emew.com/ru/emew-system/>. (Accessed on: 31.05.2023).