

## 烟气治理

# 氯化亚铁吸收工艺在铜阳极泥冶炼含氯尾气治理中的应用

董竞成<sup>1</sup> 华宏全<sup>2</sup> 攸骏<sup>1</sup> 李英伟<sup>1</sup> 张继润<sup>1</sup> 沙梅<sup>1</sup> 章尚发<sup>1</sup> 孙省华<sup>1</sup>

(1. 云南铜业股份有限公司西南铜业分公司, 云南 昆明 650102;

2. 云铜科技发展股份有限公司, 云南 昆明 650033)

**[摘要]** 针对某企业阳极泥冶炼喷淋塔出口氯气瞬时超标、吸收液有价金属元素含量高且循环泵损坏频发等问题,采用氯化亚铁吸收工艺进行含氯尾气治理生产应用。结果表明,经过5级吸收后,氯化铁与铁粉反应制备的氯化亚铁溶液氯气吸收效率>99%,吸收塔出口氯气含量<60 mg/m<sup>3</sup>,尾气可实现达标排放。该工艺降低循环泵损坏率70%以上,减排氯气超过50%,减少了铜、硒、碲等元素被带入吸收系统造成的流失,为冶炼含氯尾气减排、绿色环保生产提供了参考。

**[关键词]** 氯化亚铁; 铜阳极泥; 含氯尾气; 减排

**[中图分类号]** TF811; X701

**[文献标志码]** B

**[文章编号]** 1008-5122(2022)05-0064-05

**DOI:** 10.19610/j.cnki.cn11-4011/tf.2022.05.013

## 0 前言

云南某铜冶炼企业阳极泥处理车间采用水溶氯化法对铜阳极泥中的硒进行脱除。水溶氯化法是在NaClO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-NaCl体系下利用氯酸钠与硫酸反应产生氯气,再利用氯气使铜阳极泥中的金属硒化物氯化和水解成含硒溶液,从而脱除硒,过量的氯气进入尾气中,经铜阳极泥喷淋塔吸收后达标排放<sup>[1]</sup>。这种氯气吸收方法存在较多问题,如吸收效率低、设备维护成本大等,氯气排放浓度存在超标现象。氯气是剧毒气体,超标排放会导致人员中毒和环境污染<sup>[2]</sup>。近年来,随着“绿水青山就是金山银

山”的生态环保理念不断深入落实以及“蓝天保卫战”的打响,冶炼企业含氯尾气排放压力日趋增大。

目前含氯尾气吸收处理工艺主要有生产液氯法、合成盐酸法、水吸收法、碱液吸收法、氯化亚铁吸收法等。生产液氯法及合成盐酸法存在工艺要求高、难度大的问题;水吸收法的氯气溶解度有限,含氯尾气吸收效率低;碱液吸收法吸收效率高,但运行成本高且吸收液含次氯酸钠难处理<sup>[3]</sup>,因此本文采用氯化铁与铁粉反应制备氯化亚铁溶液,利用氯化亚铁吸收工艺进行含氯尾气治理生产应用。

## 1 铜阳极泥吸收含氯尾气现状

云南某铜冶炼企业阳极泥脱硒含氯尾气吸收塔为五级喷淋塔装置,其吸收介质为铜阳极泥。铜阳极泥喷淋塔于2013年投入使用,运行初期含氯尾气吸收效果良好,但随着时间的推移及设备老化,逐渐暴露出以下问题:

1) 铜阳极泥与氯气反应不彻底,吸收效率低,含氯尾气排放存在瞬时超标的现象。铜阳极泥吸收氯气的原理为铜阳极泥中的铜、银单质及硒化银与

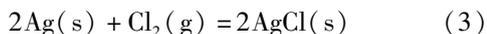
**[收稿日期]** 2022-05-25

**[作者简介]** 董竞成(1991—),男,四川巴中人,硕士,工程师,主要从事稀贵金属技术研究及生产管理工作。

**[通讯作者]** 张继润(1984—),男,甘肃合水人,本科,工程师,主要从事稀贵金属技术研究及生产管理工作。

**[引用格式]** 董竞成,华宏全,攸骏,等.氯化亚铁吸收工艺在铜阳极泥冶炼含氯尾气治理中的应用[J].有色冶金节能,2022,38(5):64-68.

氯气反应生产金属氯化物<sup>[3-4]</sup>,其主要反应如式(1)~(3)所示。由于铜阳极泥中的铜、银、硒化合物为固态,反应过程中固、气相接触不充分,导致反应不彻底,含氯尾气吸收效率低。



2019年喷淋塔出口氯气含量监测结果如图1所示。根据《铜、镍、钴工业污染物排放标准》(GB 25467—2010),氯气排放浓度限值为60 mg/m<sup>3</sup>。由图1可知,喷淋塔出口氯气浓度存在超标现象,最高时达到120.4 mg/m<sup>3</sup>。

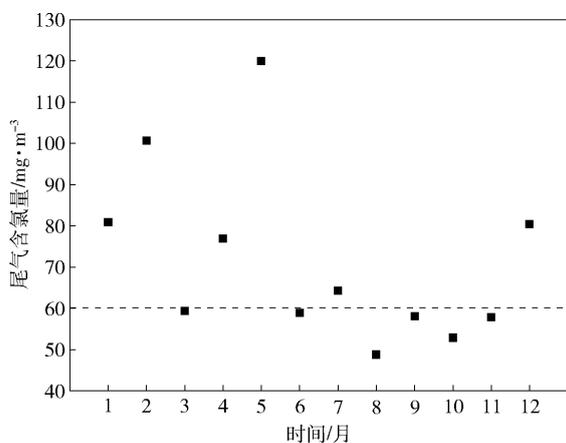


图1 2019年吸收塔出口氯气含量

2)吸收塔管道易堵塞,循环泵故障率高,设备维护成本大。铜阳极泥为悬浊液料浆,容易造成喷淋塔上料、下料管道堵塞;同时铜阳极泥为含精炼脱模剂砂砾的高酸介质<sup>[5]</sup>,对循环泵腐蚀磨损严重,循环泵每月更换2~3台,设备维护成本高。

3)吸收液中金属元素含量高,有价元素流失及后续处理成本高。铜阳极泥吸收液为含氯高酸液体,直接外排至废水处理车间处理。吸收液中主要金属元素含量见表1。由表1可知,按铜阳极泥吸收液排放量2 m<sup>3</sup>/d算,吸收液夹带流失的铜、硒和碲分别约45.27 t/a、0.46 t/a和1.20 t/a。

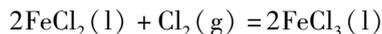
表1 铜阳极吸收液主要化学元素含量 g/L

元素	Cu	Au	Se	Te	Pb	Bi
含量	68.96	<0.000 08	0.71	1.82	0.035	0.005 6

## 2 氯化亚铁溶液吸收含氯尾气原理

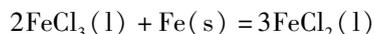
氯化亚铁溶液吸收含氯尾气因其良好的吸收效

率在氯碱工业、自来水处理企业有所应用<sup>[6]</sup>。氯化亚铁具有强还原性,在溶液状态下易与氯气发生反应,其反应如方程式(4)所示<sup>[6]</sup>,反应标准吉布斯自由能依据热力学计算软件HSC5.1计算得到。



$$\Delta G^\theta = -64.693\ 27 + 0.162\ 61\ \text{kJ/mol} \quad (4)$$

吸收后的氯化铁溶液可与铁粉反应生成氯化亚铁溶液,从而获得循环利用的氯化亚铁溶液,其反应如方程式(5)所示<sup>[6]</sup>,反应标准吉布斯自由能依据热力学计算软件HSC5.1计算得到。



$$\Delta G^\theta = -240.445 - 0.031\ 7\ \text{kJ/mol} \quad (5)$$

反应(4)和(5)的标准吉布斯自由能如图2所示。由图2可知,反应(4)和反应(5)在室温至100℃范围内都能正向进行,同时温度升高有利于反应(5)的正向进行。

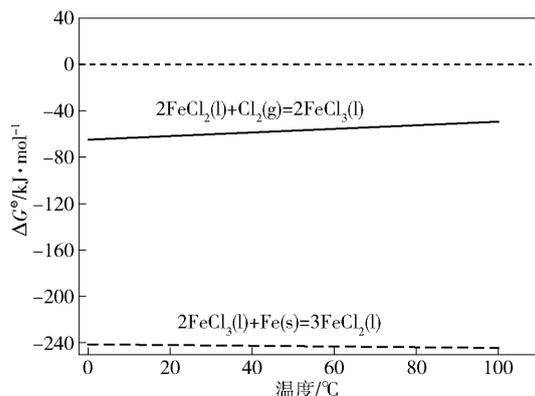


图2 反应(4)和反应(5)的标准吉布斯自由能

## 3 氯化亚铁溶液的制备

氯化亚铁溶液可通过铁粉与稀盐酸反应或者氯化铁溶液与铁粉反应制得<sup>[7]</sup>。由于铁粉与稀盐酸反应制备氯化亚铁会产生氢气,而吸收塔距离火法分银炉较近,生产过程中风险较高,同时盐酸购置不便,为此选择氯化铁溶液与铁粉反应制备氯化亚铁溶液的方法。该方法操作简便,原料易得。为了得到可用于吸收氯气的氯化亚铁溶液,先要计算确定制备氯化亚铁溶液的相关参数,具体见表2。

表2 制备氯化亚铁溶液的相关参数

原料	FeCl <sub>3</sub> 加入量/kg	水加入量/m <sup>3</sup>	FeCl <sub>3</sub> 浓度/g·L <sup>-1</sup>	铁粉加入量/kg	FeCl <sub>2</sub> 浓度/g·L <sup>-1</sup>
参数	200	1.5	133	35	153

氯化亚铁溶液的制备利用现有吸收塔的5个循

环槽进行;向1#~5#循环槽中加入生产水至0.75 m处,依次开启各循环槽搅拌,将200 kg工业纯氯化铁晶体加入循环槽中,并持续搅拌30 min,以便氯化铁充分溶解。每10 min向氯化铁溶液加入80目工业纯铁粉10 kg,直至将35 kg铁粉全部加入循环槽中。取加入铁粉后的溶液进行过滤,得到氯化亚铁溶液。

## 4 氯化亚铁溶液吸收含氯尾气工业化应用

### 4.1 氯化亚铁吸收液分析

利用表2参数配得的氯化亚铁溶液吸收含氯尾气得到吸收液。采用重铬酸钾滴定法检测吸收液中的 $\text{Fe}^{2+}$ 及全铁含量,再间接测得 $\text{Fe}^{3+}$ 含量<sup>[8]</sup>, $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 含量随吸收时间的变化如图3所示。

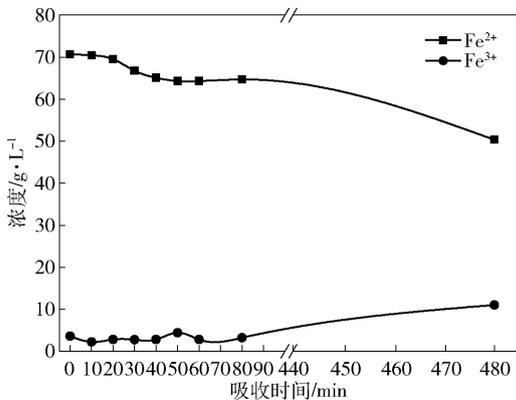


图3 吸收液中 $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 含量随吸收时间的变化

由图3可知,当吸收时间由10 min延长至80 min,吸收液中 $\text{Fe}^{2+}$ 含量小幅度下降;当吸收时间达到480 min时,吸收液中的 $\text{Fe}^{2+}$ 明显降低,由70.694 g/L下降至50.324 g/L;而随着吸收时间的延长,吸收液中 $\text{Fe}^{3+}$ 含量有小幅度上升趋势,当吸收时间达480 min时,吸收液中的 $\text{Fe}^{3+}$ 含量明显增加,由3.594 g/L升高至10.982 g/L。由此可以看出,当吸收480 min后,含氯尾气被氯化亚铁溶液大量吸收,溶液中氯化亚铁转变成氯化铁<sup>[9]</sup>。

采用硝酸银电位滴定仪滴定法检测吸收液中的 $\text{Cl}^-$ 含量<sup>[10]</sup>,研究吸收液中 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 与 $\text{Cl}^-$ 含量随吸收时间的变化,结果如图4所示。

由图4可以看出,吸收液中 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 值随着吸收时间延长呈下降趋势, $\text{Cl}^-$ 浓度随着吸收时间延长呈上升趋势。氯化亚铁溶液吸收含氯尾气时间

越长,溶液中氯化亚铁转化为氯化铁的量越多,因此吸收液中 $\text{Fe}^{2+}$ 浓度下降, $\text{Fe}^{3+}$ 浓度升高, $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 值下降;根据反应式(4),氯化亚铁与氯气反应生成同等摩尔质量的氯化铁,因此溶液中 $\text{Cl}^-$ 浓度升高<sup>[11]</sup>。

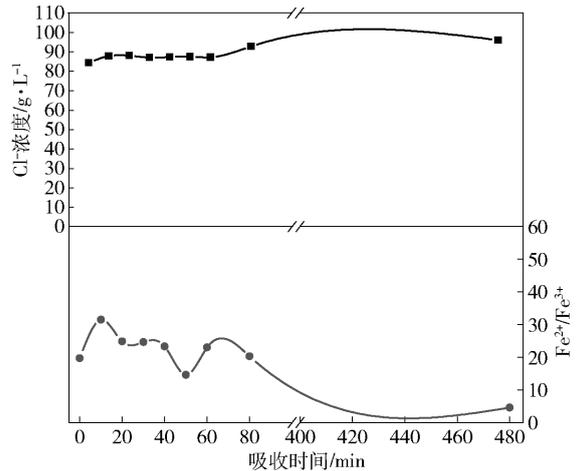


图4 吸收液中 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 与 $\text{Cl}^-$ 含量随吸收时间的变化

### 4.2 含氯尾气分析

对氯化亚铁溶液工业化应用过程中五级吸收塔尾气的氯气含量进行检测分析,结果如图5所示。

由图5可知,吸收塔进口氯气含量为3 654.4  $\text{mg}/\text{m}^3$ ,经过五级氯化亚铁溶液吸收后,尾气中氯气含量下降至23.7  $\text{mg}/\text{m}^3$ ,低于排放标准60  $\text{mg}/\text{m}^3$ ,氯化亚铁吸收效率达到99.2%,吸收效果良好。

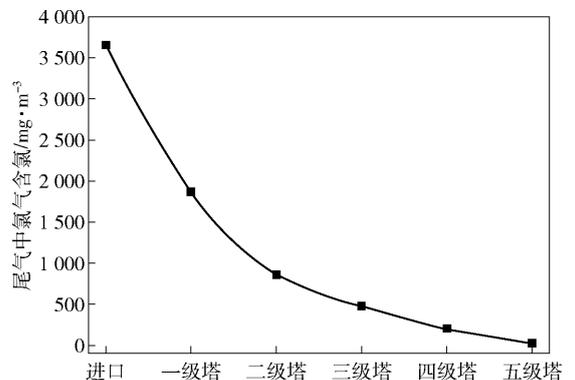


图5 氯化亚铁吸收脱氯尾气结果

## 5 生产应用效果

### 5.1 含氯尾气排放达标

为进一步确定氯化亚铁的吸收效果,在正常生产情况下对一级吸收塔进口与五级吸收塔出口烟气

取样,并与前期铜阳极泥吸收结果进行对比,结果见表3。

表3 氯化亚铁与铜阳极泥吸收尾气效果

吸收介质	铜阳极泥	氯化亚铁
进口 Cl <sub>2</sub> 含量/mg·m <sup>-3</sup>	4 269.3	4 348.1
出口 Cl <sub>2</sub> 含量/mg·m <sup>-3</sup>	80.5	37.6
吸收效率/%	98.11	99.13

从表3可看出,在进口氯气含量变化不大的情况下,氯化亚铁吸收出口烟气中氯气含量 < 60 mg/m<sup>3</sup>,低于《铜、镍、钴工业污染物排放标准》(GB 25467—2010)氯气排放浓度限值。相比铜阳极泥吸收工艺,氯化亚铁吸收工艺减排氯气超过50%。

表4 铜阳极泥与氯化铁吸收液中主要化学元素

吸收液	Cu/g·L <sup>-1</sup>	Au/g·L <sup>-1</sup>	Se/g·L <sup>-1</sup>	Te/g·L <sup>-1</sup>	Pb/g·L <sup>-1</sup>	Bi/g·L <sup>-1</sup>
铜阳极泥	68.96	<0.000 08	0.71	1.82	0.035	0.005 6
氯化铁	0.10	<0.000 001	0.01	0.10	0.001	0.000 1
价值创造/万元	45.00	—	4.00	30.00	—	—

## 6 结论

1)氯化亚铁溶液吸收铜阳极泥冶炼含氯尾气的生产应用表明,氯化亚铁吸收工艺的氯气吸收效率 > 99%,吸收塔出口的氯气含量 < 60 mg/m<sup>3</sup>,低于《铜、镍、钴工业污染物排放标准》(GB 25467—2010)的氯气排放浓度限值,可实现尾气达标排放。

2)氯化亚铁工艺可降低循环泵损坏率70%以上,减少设备维护成本约3.9万元/a;同时该工艺避免了铜阳极泥吸收导致的铜、硒、碲等有色金属元素流失,铜、硒、碲等有色金属元素综合回收可创效79万元/a。

### [参考文献]

[1] 汤家道,杨晓明. 云铜粗硒生产工艺沿革[J]. 云南冶金,2008,37(4):31-33.  
 [2] 李月生,夏祥翔,罗平,等. 氯气的危害及其净化方法[C]//第六届全国工业催化技术及应用年会论文集,2009.  
 [3] 罗忠志. 含氯尾气吸收处理工艺改进[J]. 科技视界,

## 5.2 循环泵维护成本降低

由于氯化亚铁溶液中固体含量远远低于铜阳极泥,吸收塔管道堵塞的现象大为减少,循环泵损坏率大幅降低。采用氯化亚铁溶液吸收含氯尾气后,循环泵消耗量由34台/a降至8台/a,损坏率降低70%以上;维护费用由5.1万元/a降至1.2万元/a,节约3.9万元/a,实现了设备成本大幅度降低。

## 5.3 吸收液中有价金属流失减少

铜阳极泥吸收液与氯化亚铁吸收液有色金属元素含量见表4。采用氯化亚铁吸收含氯尾气后,避免了铜阳极泥吸收法时有价金属元素因被带入吸收系统进而流失的问题。按照吸收液排放量2 m<sup>3</sup>/d计算,可分别减少铜、硒、碲的流失45.44 t/a、0.46 t/a、1.13 t/a。

2017(1):2.

[4] 徐养良,沙梅,蒋惠祥,等. 一种含氯烟气吸收净化装置和方法:103406015A[P]. 2013-11-27.  
 [5] 贾玉波,沈强华,于海波,等. 阳极铜浇铸用脱模剂的研制与应用[J]. 矿冶,2019,28(4):5.  
 [6] 刘朝林,朱卫平. 氯化亚铁在氯化尾气淋洗中的应用研究[J]. 湖南有色金属,2012,28(6):34-36,65.  
 [7] 梁耀枢,黄柱民,张小强,等. 南方某水厂漏氯吸收装置升级改造经验分享[J]. 城镇供水,2018(5):16-20.  
 [8] 王欣,曲月华,王一凌,等. 碘-乙醇非水体系分离-重铬酸钾滴定法测定炉渣中金属铁与氧化亚铁[J]. 冶金分析,2013,33(8):28-32.  
 [9] 肖远雄,王金泉,吴子锋,等. 两种Cl<sub>2</sub>吸收装置的工艺比较[J]. 广东化工,2008,35(3):42-43,70.  
 [10] 尹明,李家熙. 岩石矿物分析. 第二分册,岩石,非金属和黑色金属矿石分析[M]. 北京:地质出版社,2011.  
 [11] 秦岩,谈定生,万石保,等. 离子交换膜电解法处理氯化亚铁浸出液试验研究[J]. 湿法冶金,35(6):503-506.

## Application of FeCl<sub>2</sub> Absorption Process in Chlorine-containing Tail Gas Treatment of Copper Anode Slime Metallurgy

DONG Jing-cheng, HUA Hong-quan, YOU Jun, LI Ying-wei, ZHANG Ji-run,  
SHA Mei, ZHANG Shang-fa, SUN Xing-hua

**Abstract:** In view of the problems such as instantaneous excessive chlorine gas at the outlet of the chlorine-containing tail gas spray tower, high content of valuable metal elements in the absorption liquid and frequent damage to the circulating pump in anode slime metallurgy of a company, FeCl<sub>2</sub> process was adopted to treat the chlorine-containing tail gas. The results show that after five stages of absorption, the chlorine absorption efficiency of the FeCl<sub>2</sub> solution prepared by reaction of FeCl<sub>3</sub> and iron powder is higher than 99%, and the chlorine content at the outlet of the absorption tower is less than 60 mg/m<sup>3</sup>. The chlorine emission can reach the standard. The process reduces the damage rate of circulating pump by more than 70%, and chlorine gas emission by more than 50%, and also reduces the loss of Cu, Se, Te, etc., caused by being brought into the absorption system. It provides a reference for reducing the emission of chlorine-containing tail gas in metallurgy and green production.

**Key words:** FeCl<sub>2</sub>; copper anode slime; chlorine-containing tail gas; emission reduction

(上接第 63 页)

- [28] 贺盛福,张帆,程深圳. 聚丙烯酸钠包覆 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 磁性交联聚合物的制备及其对 Pb(II) 和 Cd(II) 的吸附性能[J]. 化工学报,2016,67(10):4290-4299.
- [29] 廖琪,李乐,袁亚莉. 功能化磁性纳米粒子制备及其铀吸附性能研究[J]. 应用化工,2018,47(7):1336-1338,1341.
- [30] 欧阳文璟,王磊,吴林涛,等. 磁性碳纳米复合材料的

制备及其吸附性能研究[J]. 技术与信息,2018(33):194-196.

- [31] 唐若谷. 磁性壳聚糖/海藻酸钠纳米颗粒的制备和表征[J]. 科技创新导报,2019,16(12):78-80.
- [32] 张雨,花榕,李阳,等. 碳包覆磁性 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 的制备及其对废水中铀的吸附行为研究[J]. 湿法冶金,2019,38(5):398-403.

## Research Progress of Super-magnetic Separation Technology in Water Treatment

LIU Su-ning, DING Jian, LI Nuo, SUN Ning-lei

**Abstract:** The super-magnetic separation technology has the advantages of good water discharge effect, fast treatment speed, simple process flow, etc. In recent years, it has been rapidly promoted in the field of water treatment and its application scope has gradually increased. The core of the technology includes the selection of super-magnetic particles, super-magnetic separation and magnetic seed recovery equipment. This paper summarized the application fields and effects of the super-magnetic separation technology, reviewed the development of magnetic seeds, point out that the development of high performance magnetic particles is one of the future research directions, and also introduces the research results on the preparation of magnetic ferroferric oxide particles by co-precipitation method.

**Key words:** water treatment; flocculation and precipitation; super-magnetic separation; magnetic particles; co-precipitation method