



中华人民共和国国家标准

GB/T 36382—2018

废汞触媒处理处置方法

Treatment and disposal method for waste mercury catalyst

2018-06-07 发布

2019-01-01 实施

国家市场监督管理总局
中国国家标准化管理委员会 发布

前 言

本标准按照 GB/T 1.1 — 2009 给出的规则起草。

本标准由中国石油和化学工业联合会提出。

本标准由全国废弃化学品处置标准化技术委员会(SAC/TC 294)归口。

本标准起草单位:宁夏新龙蓝天科技股份有限公司、贵州重力科技环保有限公司、蓝保(厦门)水处理科技有限公司、新疆中泰(集团)有限责任公司、石狮市蓝云环境技术有限公司、深圳慧欣环境技术有限公司、浙江水知音环保科技有限公司、中海油天津化工研究设计院有限公司。

本标准主要起草人:常炳恩、王良栋、吕奋勇、杨秀玲、王志巍、尹华泽、阮忠强、常永城、李武斌、王利国、杨裴、范国强。

废汞触媒处理处置方法

1 范围

本标准规定了废汞触媒术语和定义、主要成分、贮存、处理处置方法和环境保护。

本标准适用于电石法氯乙烯生产过程中产生的废汞触媒的处理处置,在此工艺过程中产生的含汞活性炭的处理处置可参照执行。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件,仅注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件,其最新版本(包括所有的修改单)适用于本文件。

GB/T 913 汞

GB 5085.3 危险废物鉴别标准 浸出毒性鉴别

GB 18597 危险废物贮存污染控制标准

GB/T 31530 氯乙烯合成用低汞触媒

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

废汞触媒 waste mercury catalyst

在电石法氯乙烯生产中,使用一段时间后,因中毒、失活或积炭而无法正常使用的汞触媒。

3.2

废汞触媒转化率 conversion rate of waste mercury catalyst

废汞触媒中所有汞通过预处理后转化为氧化汞和硫化汞的百分率。

3.3

固化率 curing rate

废汞触媒中能被钙离子固化的氯与废汞触媒中总氯的比值。

3.4

汞的直接回收率 direct recovery rate of mercury

经过有效回收后生成的产品汞与废汞触媒中总汞的比值。

3.5

汞炱 mercurial soot

炼汞过程中生成的由小汞珠、细粉尘、碳氢化合物、水分等组成的疏松状物质。

4 主要成分

废汞触媒主要由活性炭与氯化汞(HgCl_2)组成,其中氯化汞含量在 1.5%~3.0%;含汞活性炭的氯化汞含量在 1.0%~3.0%。

5 贮存

5.1 废汞触媒应贮存在专用仓库,满足贮存固体危险废物的技术要求,密闭、防晒、防火、防渗漏、防腐,应有排风装置。贮存场地应符合 GB 18597 的要求,贮存场地的容量应不低于日处理能力的 10 倍。

5.2 废汞触媒贮存应按不同产生厂家、不同批次分区存放,按批次记录废汞触媒产生单位、数量、接收时间和汞含量等相关信息。每批次堆码应按规范放置醒目的“危险废物标识牌”,包装物破损的散料应重新包装或集中到散料储存池中。存放时间不超过一年,并配有换气设施和应急处理设施。

5.3 贮存库出入口应配备具有自动打印功能的电子计量设备,计量设备应经检验部门计量检定合格。计量设备过磅时间与现场监视录像记录的时间相差不得超过 3 min。

5.4 废汞触媒出库应由专人负责,领出人和发出人均应建立相应的台账,台账应注明时间、批次、数量、流向、发货人、领货人等内容。

6 处理处置方法

6.1 控氧干馏法

6.1.1 原理

利用氯化汞升华的性质,采用惰性气体保护避免活性炭的氧化,在负压密闭环境下完成氯化汞和活性炭的同时回收。

6.1.2 工艺流程

6.1.2.1 工艺流程描述

废汞触媒筛分后进入立式回收炉,在一定温度下氯化汞升华,升华的氯化汞气经水射流系统产生负压吸收并溶解于循环水中,当循环液中的氯化汞浓度大于 5% 后,将循环液送到氯化汞后续处理系统,经高温溶解、过滤精制后,澄清的氯化汞溶液在补加一定量氯化汞固体后用于生产低汞触媒。在精制过程中产生的含汞废渣全部返回到回收炉中进行处理。

水射流循环系统运行过程中会产生少量气体,首先进入水洗罐对尾气中含有的微量氯化汞、氯化氢进行溶解,然后进入碱洗罐,将残余的微量氯化氢去除,然后气体进入一级活性炭吸附罐对尾气中残余的氯化汞、氯化氢进行吸附,接着尾气进入氟硅油棉吸附罐进行水分吸附,最后经过二级活性炭罐确保尾气中氯化汞、氯化氢、水分彻底处理完全。经过处理后大部分气体返回回收炉,实现闭路循环,回收炉定期补充氮气进行保护,产生的多余气体送至低汞触媒生产浸泡工段,作为搅拌气体使用。水洗、碱洗后废液回到生产低汞触媒工序,一级活性炭和二级活性炭吸附失效后产生的废活性炭返回至立式回收炉中处理,氟硅油棉失效后产生的废氟硅油棉应交有资质单位处理。

6.1.2.2 工艺流程图

采用控氧干馏法处理处置废汞触媒的工艺流程见图 1。

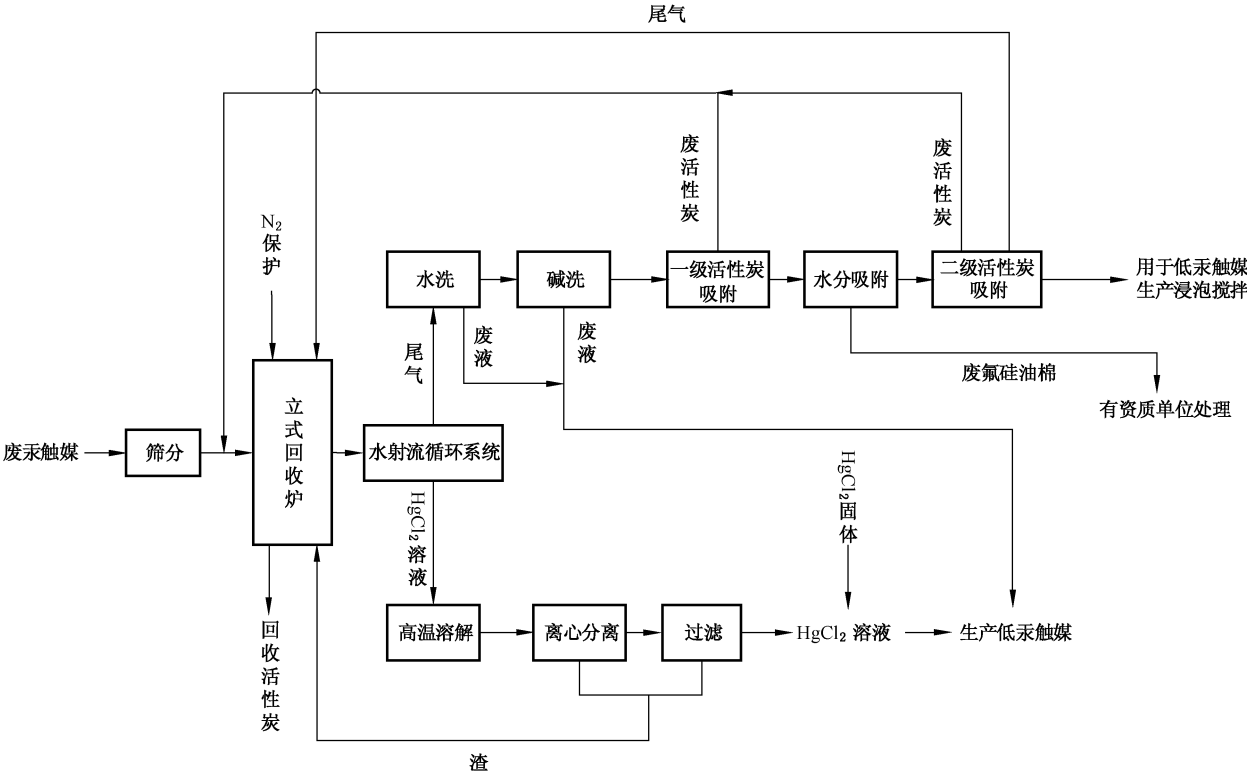


图 1 控氧干馏法处理处置废汞触媒的工艺流程图

6.1.3 工艺控制参数

- 控氧干馏法处理处置废汞触媒的工艺参数如下：
- 废汞触媒筛分的粒径控制在 300 μm 左右；
 - 回收炉温度控制在 320 ℃～400 ℃；
 - 炉内含氧量不大于 5%；
 - 回收炉内氮气流量控制在 4.2 m³/h 左右；
 - 高温溶解温度控制在 80 ℃～90 ℃；
 - 氯化汞固体的加入量应保证氯化汞溶液的浓度在 6%左右；
 - 碱洗罐内氢氧化钙的浓度 0.1 mol/L；
 - 水射流循环系统压力控制在－800 Pa～－500 Pa；
 - 当一级活性炭和二级活性炭中氯化汞的含量接近 2.5%时,应立即更换；
 - 当氟硅油棉除水器中水含量接近 1.4%时,应立即更换氟硅油棉。

6.1.4 设备

采用控氧干馏法处理处置废汞触媒所用设备主要有:立式回收炉、热风炉、射流喷射器、离心机、水射流循环泵、尾气净化装置等。

6.1.5 处理结果

利用氯化汞溶液生产的低汞触媒产品应符合 GB/T 31530 的要求。回收的活性炭应按照 GB 5085.3 鉴别,并根据结果分类处理。

6.2 蒸馏法

6.2.1 预处理工序

6.2.1.1 原理

加入生石灰、氢氧化钠等将废汞触媒中各价态的汞转化为易分解、挥发、收集的物理化学性质相近的同类物质,通过相应的工艺对废汞触媒进行有效的处置。

6.2.1.2 工艺流程

6.2.1.2.1 工艺流程描述

将废汞触媒置于预处理反应釜中,加入适量水将废汞触媒润湿,在投料过程中开启反应釜捕尘及洗涤系统,开启反应釜搅拌器,加入生石灰,开启加热系统,继续泵入回收废水至料面平,生石灰在反应釜内呈浆状,继续搅拌加热,加入氢氧化钠,搅拌保温 6 h。取样检测转化率达标后,过滤,废水返回至预处理反应釜,滤渣至中间体贮存仓,待后续处理。

6.2.1.2.2 工艺流程图

预处理工序工艺流程见图 2。

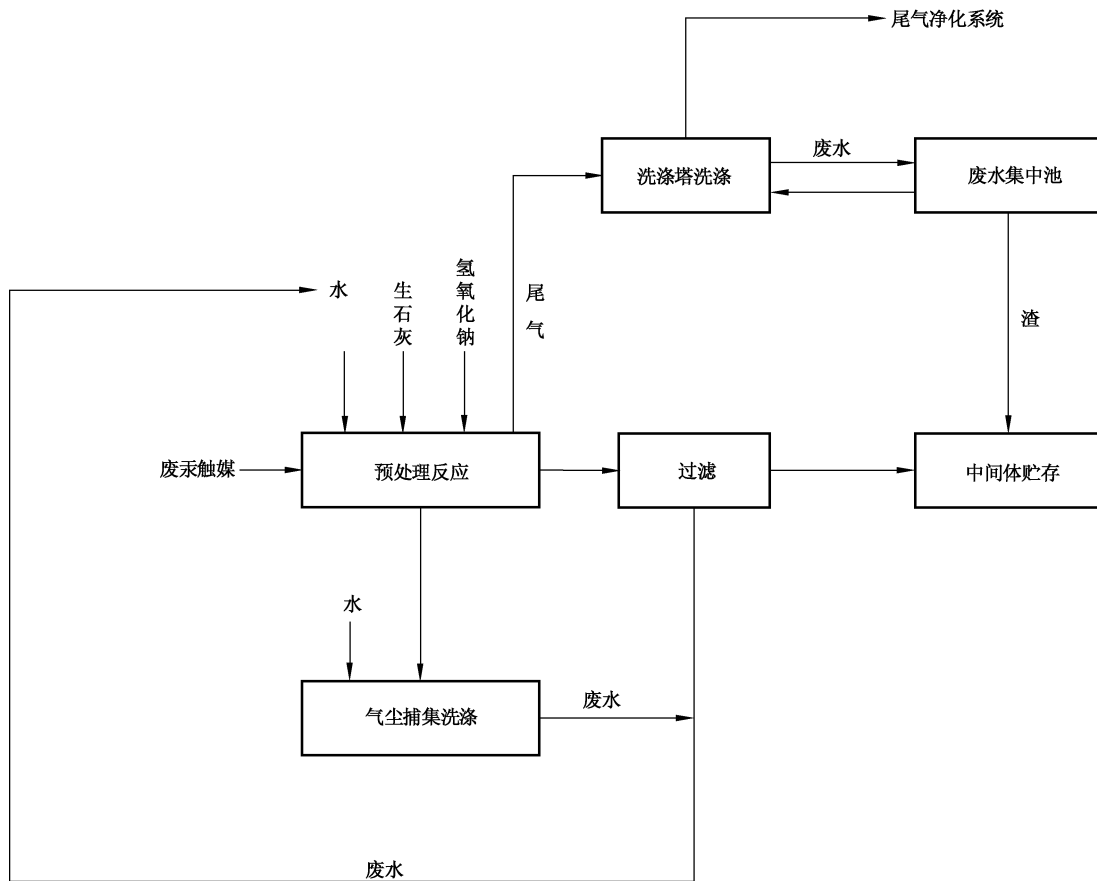


图 2 预处理工序工艺流程图

6.2.1.3 工艺控制参数

预处理工序工艺控制参数如下：

- 生石灰加入量为废汞触媒量的 25%~30%；
- 反应温度控制在 75℃~80℃；
- 氢氧化钠加入量为废汞触媒量的 1%~3%；
- 预处理反应时间控制在 6 h 左右；
- 搅拌转速控制在 10 r/min~15 r/min。

6.2.1.4 设备

预处理工序主要设备有：自动控制反应釜、废气洗涤净化塔、收尘装置、配料仓(槽)、废水集中池、过滤设备、废水循环泵。

6.2.1.5 预处理效果评价

6.2.1.5.1 废汞触媒转化率不小于 98%，其测定计算方法参见附录 A。

6.2.1.5.2 活性氯固化率不小于 98%，其测定计算方法参见附录 B。

6.2.2 蒸馏工序

6.2.2.1 原理

废汞触媒经预处理后，各形态、价态的汞绝大部分转化为氧化汞(HgO)，氧化汞受热分解为单质汞和氧气，单质汞的沸点为 356.6℃，在大于 356.6℃的热环境状态下，单质汞挥发为汞蒸气进入气相。含汞蒸气的炉气经冷却器淬冷，用直接冷却和间接冷却结合的方法将炉气温度快速降温到 40℃以下，气相中的汞蒸气快速凝结形成单质汞珠沉降至冷却器底部的集汞槽内，实现回收废汞触媒中汞的目的。

6.2.2.2 工艺流程

6.2.2.2.1 工艺流程描述

经预处理的废汞触媒物料在中间仓自然储存至含水量低于 10%时，计量加入蒸馏炉内，开启水封槽和列管冷却器循环冷却水，启动加热装置平稳升温蒸馏，控制炉内负压符合要求，蒸馏一段时间后，从底部取样孔取样，检测物料含汞量符合要求后，关闭加热系统，调整炉内负压，保持冷却系统运行，打开排尘风机，开启底部冷渣器冷却水，启动排渣机，排出炉内脱汞后的废渣。

冷却系统收集的金属汞经底部汇流管流进水封集汞槽，当达到一定量时，排出上部水，启动搅拌器，分别加入盐酸溶液、硝酸溶液进行洗涤，洗涤废液进入废液集中池，汞返回到进料仓，废水经污水泵进入废水处理系统处理后循环使用。洗涤后的汞经过滤后包装入库。

经冷却收汞后的尾气，经过缓冲罐后用风机送至尾气净化系统净化，达标排放。脱汞后的废渣经排渣机排入密闭的受渣器，用专用运输工具运至有资质的渣场。尾气填料吸收后产生的废活性炭和废水处理系统产生的污泥均返回至预处理工序处理。

6.2.2.2.2 工艺流程图

蒸馏工序的工艺流程见图 3。

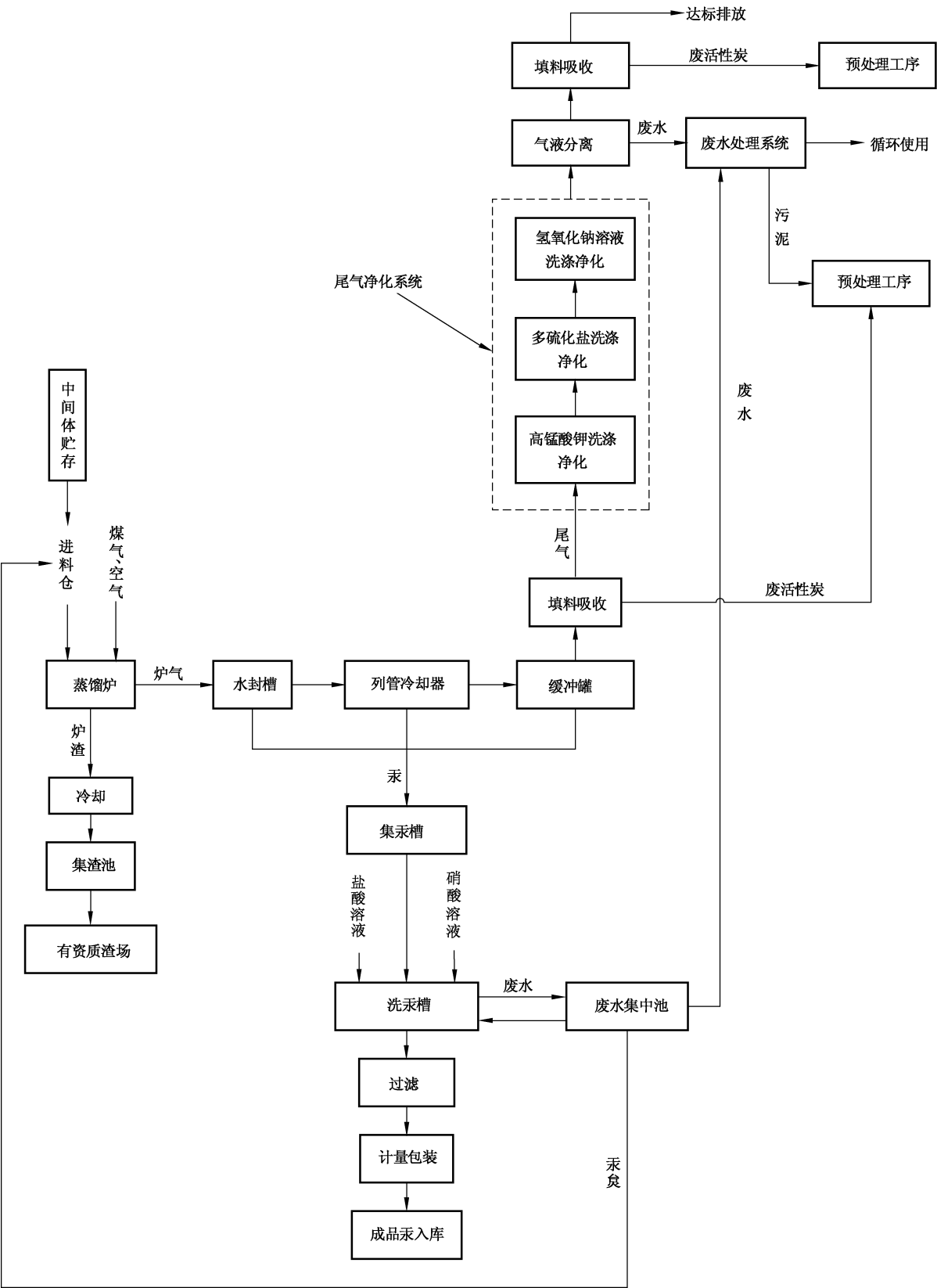


图 3 蒸馏工序工艺流程图

6.2.2.3 工艺控制参数

蒸馏工序工艺控制参数如下：

- 中间体物料含水量不大于 10%；
- 蒸馏炉内投料、卸料阶段压力控制在 $-98\text{ Pa} \sim -49\text{ Pa}$ 、蒸馏阶段压力控制为 $-49\text{ Pa} \sim -29.4\text{ Pa}$ ；
- 蒸馏炉内温度稳定控制在 $600\text{ }^{\circ}\text{C} \sim 650\text{ }^{\circ}\text{C}$ ；
- 蒸馏时间控制在 6 h 左右；
- 列管冷却器冷却温度不大于 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ ；
- 炉渣出炉温度不大于 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ ；
- 炉气粉尘含量不大于 5%；
- 炉口尾气出口温度控制在 $200\text{ }^{\circ}\text{C} \sim 250\text{ }^{\circ}\text{C}$ ；
- 高锰酸钾洗涤液配比为每立方米 $\text{MnO}_2(5\text{ kg}) + \text{H}_2\text{SO}_4(3\text{ kg}) + \text{KMnO}_4(50\text{ kg} \sim 75\text{ kg})$ ；
- 多硫化盐洗涤液质量浓度控制在 25% 左右；
- 氢氧化钠洗涤液质量浓度控制在 15% 左右；
- 硝酸溶液质量浓度控制在 8%~15%；
- 盐酸溶液质量浓度控制在 8%~15%。

6.2.2.4 主要设备

蒸馏工序的主要设备有蒸馏炉(管式蒸馏炉、卧式静态炉)、水封捕尘直接冷却槽、列管式换热器、集汞槽、板式排渣机、高锰酸钾洗涤净化塔、多硫化盐洗涤净化塔、氢氧化钠溶液洗涤净化塔、气液分离塔、填料吸收塔、在线监测装置、废水回收净化设施、间接水冷却循环使用设施等。

6.2.2.5 主要技术经济指标

- 6.2.2.5.1 单位废汞触媒处置耗电不大于 $800\text{ kW} \cdot \text{h/t}$ ；
- 6.2.2.5.2 汞的直接回收率不小于 90%，其测定计算方法参见附录 A。
- 6.2.2.5.3 成品汞的产品质量应符合 GB/T 913 的要求。

6.3 旋转窑焙烧法

6.3.1 预处理工序

同 6.2.1。

6.3.2 旋转窑焙烧工序

6.3.2.1 原理

废汞触媒经预处理后，各形态、价态的汞绝大部分转化为氧化汞(HgO)，氧化汞受热分解为单质汞和氧气，单质汞的沸点为 $356.6\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，在大于 $356.6\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的热环境状态下，单质汞挥发为汞蒸气进入气相。含汞蒸气的炉气经冷却器淬冷，用直接冷却和间接冷却结合的方法将炉气温度快速降温到 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下，气相中的汞蒸气快速凝结成单质汞珠沉降至冷却器底部的集汞槽内，从而实现回收废汞触媒中汞的

目的。

该工艺中由于采用直接动态焙烧方式,所以会产生一定的粉尘,汞蒸气容易在气相中和粉尘形成“汞尘”,所以应在高温段进行除尘,在低温段再进行收汞,即“高温收尘、低温收汞”。

6.3.2.2 工艺流程

6.3.2.2.1 工艺流程描述

预处理后的废汞触媒输送至旋转窑上部的进料仓,由底部螺旋计量给料机连续计量输送到旋转窑,经预热段、加热段、冷却段进入旋转冷渣器,从冷渣器排渣管进入密闭的受渣器,炉渣用专用运输工具运至有资质渣场。

旋转窑产生的炉气经旋风收尘、布袋收尘、缓冲沉降器后进入列管冷却器冷却尾气收汞。冷却系统收集的金属汞经底部汇流管流进水封集汞槽,当达到一定量时,排出上部水,启动搅拌器,分别加入盐酸溶液、硝酸溶液进行洗涤,洗涤后的汞经过滤后包装入库。

洗涤废液进入废液集中池,其中的汞尘和收尘系统中的汞尘一起返回到进料仓,进入旋转窑中处理;废水经污水泵进入废水处理系统处理后循环使用。冷却收汞后的尾气,经过缓冲罐后用风机送至尾气净化系统净化,达标排放。尾气填料吸收后产生的废活性炭和废水处理系统产生的污泥均返回至预处理工序处理。

6.3.2.2.2 工艺流程图

旋转窑焙烧工序工艺流程见图 4。

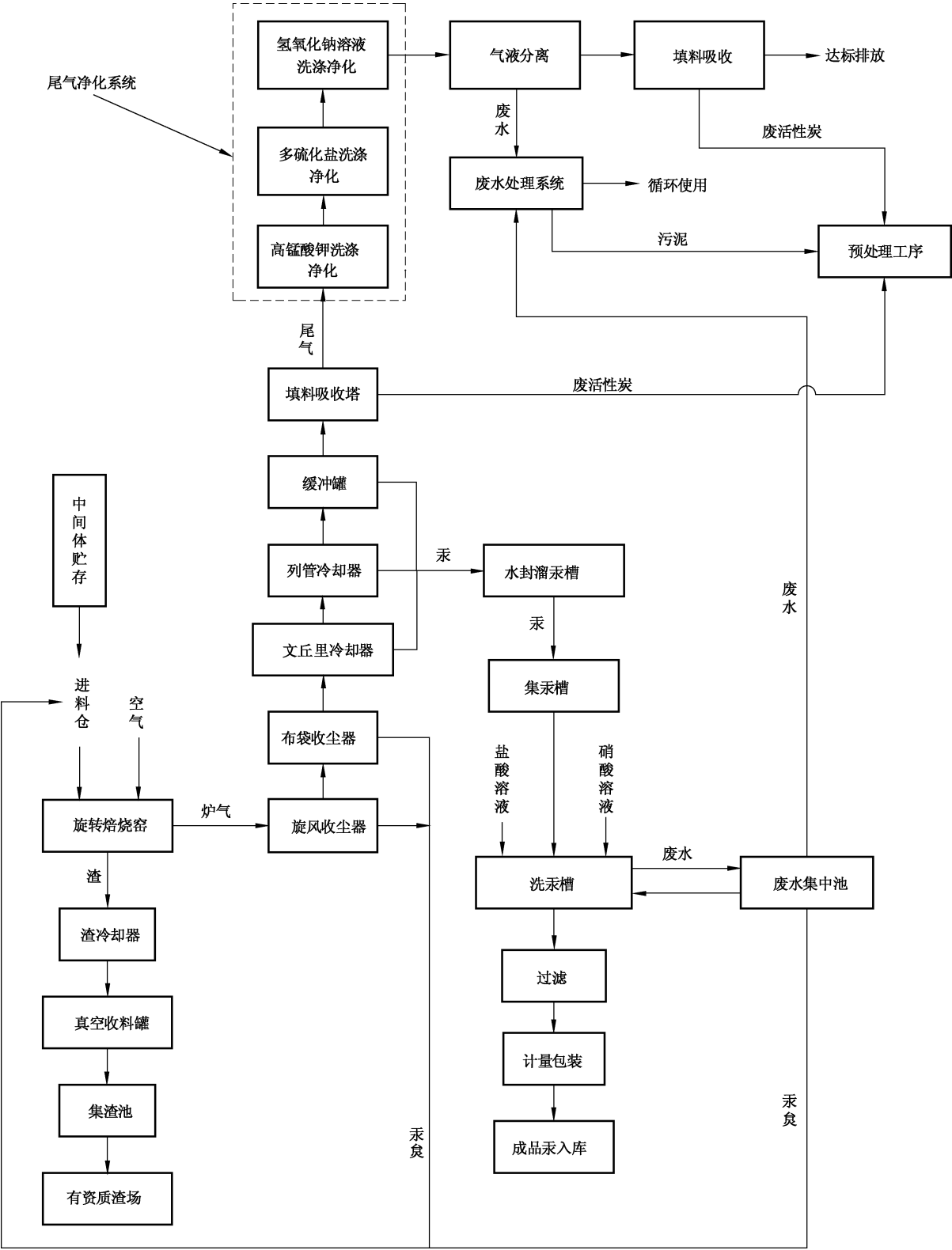


图 4 旋转窑焙烧工序工艺流程图

6.3.2.3 工艺控制参数

旋转窑焙烧工序工艺控制参数如下：

- 中间体物料含水量不大于 10%；
- 旋转焙烧窑预热段温度控制在 450℃～500℃、加热段控制在 600℃～700℃、冷却段控制在不大于 400℃；
- 炉口尾气出口温度控制在 350℃～380℃；
- 炉渣出口温度控制在不大于 80℃；
- 列管冷却器冷却温度不大于 40℃；
- 炉气粉尘含量不大于 15%；
- 高锰酸钾洗涤液配比为每立方米 MnO_2 (5 kg) + H_2SO_4 (3 kg) + KMnO_4 (50 kg～75 kg)；
- 多硫化盐洗涤液质量浓度控制在 25%左右；
- 氢氧化钠洗涤液质量浓度控制在 15%左右；
- 硝酸溶液质量浓度控制在 8%～15%；
- 盐酸溶液质量浓度控制在 8%～15%。

6.3.2.4 主要设备

旋转窑焙烧工序主要设备有高位料仓、螺旋计量给料机、旋转窑、冷渣器、受渣器、排渣机、旋风收尘器、文丘里冷却器、布袋收尘器、列管式换热器、集汞槽、高锰酸钾洗涤净化塔、多硫化盐洗涤净化塔、氢氧化钠溶液洗涤净化塔、气液分离塔、填料吸收塔等。

6.3.2.5 主要技术经济指标

- 6.3.2.5.1 单位废汞触媒处置耗电不大于 800 kW·h/t。
- 6.3.2.5.2 汞的直接回收率不小于 90%。其测定计算方法参见附录 A。
- 6.3.2.5.3 成品汞的产品质量应符合 GB/T 913 的要求。

6.4 流态化沸腾炉焙烧法

6.4.1 预处理工序

同 6.2.1。

6.4.2 流态化沸腾炉焙烧工序

6.4.2.1 原理

经预处理后的废汞触媒，其中的各形态、各价态的汞绝大部分转化为氧化汞(HgO)，氧化汞受热(电加热或煤气直接燃烧)分解为单质汞和氧气，单质汞的沸点为 356.6℃，在大于 356.6℃的热环境状态下，单质汞随即挥发为汞蒸气进入气相。含汞蒸气的炉气经冷却器淬冷，用直接冷却和间接冷却结合的方法将炉气温度快速降温到 40℃以下，气相中的汞蒸气快速凝结形成单质汞珠沉降于冷却器底部的集汞槽内，从而实现回收废汞触媒中汞的目的。

该工艺中由于采用流态化沸腾焙烧方式加热分解，将废活性炭燃烧作为热源，但会产生一定的粉

尘,汞蒸气容易在气相中和粉尘形成“汞尘”,所以应在高温段进行除尘,在低温段再进行收汞,即“高温收尘、低温收汞”。

6.4.2.2 工艺流程

6.4.2.2.1 工艺流程描述

将预处理好的废汞触媒料经螺旋计量给料机计量输送到沸腾炉内,稳定给料量,炉顶排出的炉气经旋风收尘器、冷井调节器、进入布袋收尘器;经收尘的尾气进入文丘里冷却器、列管冷却收汞器、缓冲罐、填料吸收塔,用风机送至尾气净化系统净化,达标排放。冷却系统收集的金属汞经底部汇流管流进水封集汞槽,当达到一定量时,排出上部水,启动搅拌器,分别加入盐酸溶液、硝酸溶液进行洗涤,洗涤后的汞经过滤后包装入库。

洗涤废液进入废液集中池,其中的汞尘和收尘系统中的汞尘一起返回到进料仓,进入沸腾炉中处理;废水经污水泵进入废水处理系统处理后循环使用。沸腾炉溢流渣口排出的炉渣,经受渣器、自动控制排渣机排至密封的受渣罐,运至有资质渣场。尾气填料吸收后产生的废活性炭和废水处理系统产生的污泥均返回至预处理工序处理。

6.4.2.2.2 工艺流程图

流态化沸腾炉焙烧工序工艺流程见图 5。

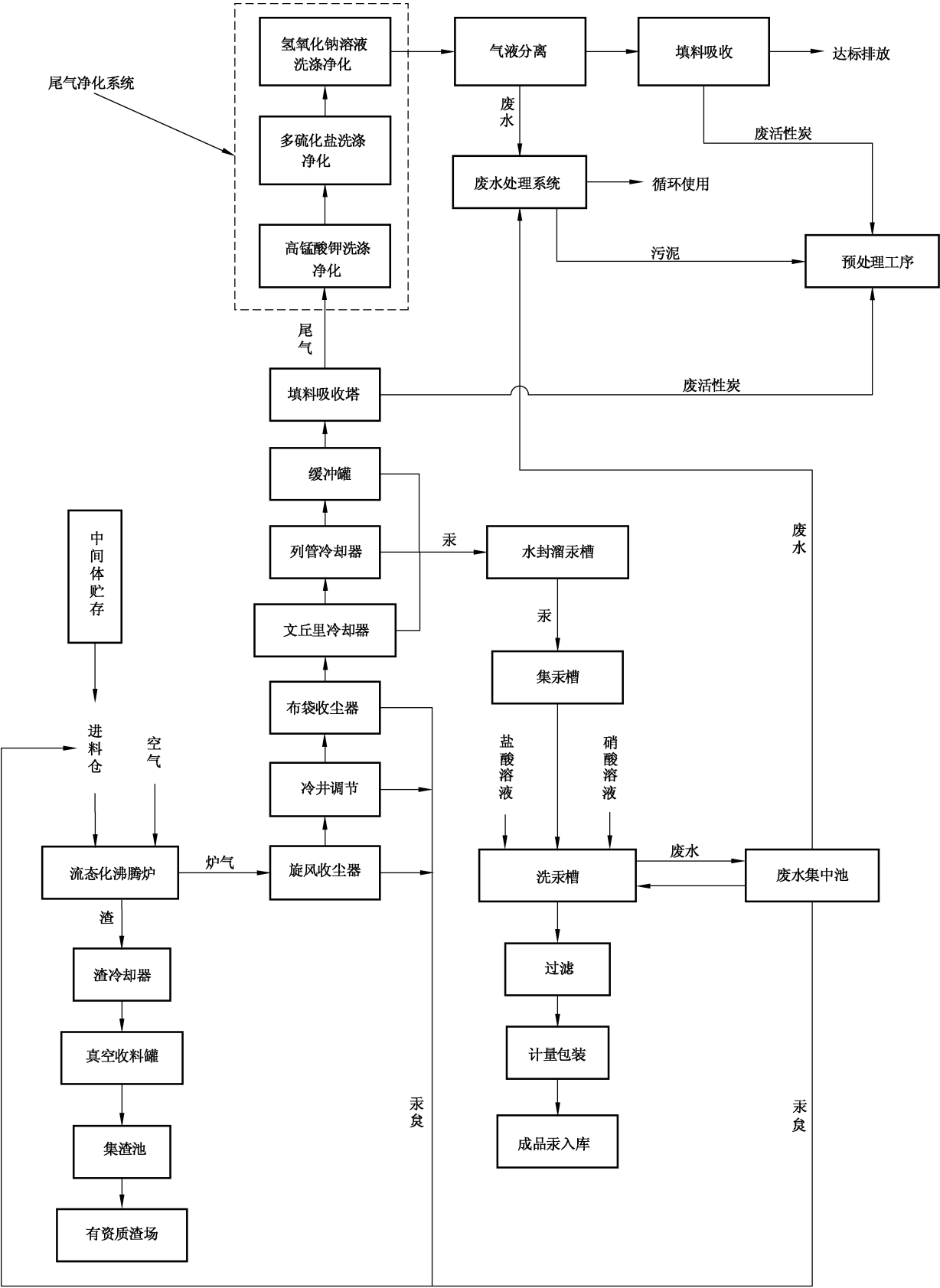


图 5 流态化沸腾炉焙烧工序工艺流程图

6.4.2.3 工艺控制参数

流态化沸腾炉焙烧工序工艺控制参数如下：

- 焙烧温度控制在 700 ℃～800 ℃；
- 炉口尾气出口温度控制在 400 ℃～450 ℃；
- 炉渣出炉温度不大于 80 ℃；
- 炉气粉尘含量不大于 18%；
- 高锰酸钾洗涤液配比为每立方米 MnO_2 (5 kg) + H_2SO_4 (3 kg) + KMnO_4 (50 kg～75 kg)；
- 多硫化盐洗涤液质量浓度控制在 25% 左右；
- 氢氧化钠洗涤液质量浓度控制在 15% 左右；
- 硝酸溶液质量浓度控制在 8%～15%；
- 盐酸溶液质量浓度控制在 8%～15%。

6.4.2.4 主要设备

流态化沸腾炉焙烧工序主要设备有流态化沸腾焙烧炉、受渣器、排渣机、粉尘沉降槽、旋风收尘器、冷井调节器、布袋收尘器、列管式换热器、集汞槽、高锰酸钾洗涤净化塔、多硫化盐洗涤净化塔、氢氧化钠溶液洗涤净化塔、气液分离塔、填料吸收塔、废水处理设备等。

6.4.2.5 技术评价指标

6.4.2.5.1 单位废汞触媒处置耗电不大于 800 kW·h/t。

6.4.2.5.2 汞的直接回收率不小于 90%，其测定计算方法参见附录 A。

6.4.2.5.3 成品汞的产品质量应符合 GB/T 913 的要求。

7 环境保护

7.1 废水

在处理处置过程中产生的废水，经综合处理后，应达到循环使用要求并送至生产工艺中。废水应做到零排放。

7.2 废气

在处理处置过程中产生的废气，经过综合处理后，应达到环保部门的排放标准后才能排放。

7.3 废渣

在处理处置过程中产生的废渣，应按照 GB 5085.3 鉴别，并根据结果分类处理。

附 录 A (资料性附录)

预处理废汞触媒转化率及汞的直接回收率测定计算方法

A.1 废汞触媒中总汞的测定

A.1.1 原理

将过筛的干燥废汞触媒试样在酸中加热煮沸后,过滤、定容,在微碱性条件下,利用铜试剂与汞离子生成的络合物在溶液中显色为终点;根据消耗标准铜试剂的体积计算汞含量。

A.1.2 试剂或材料

A.1.2.1 高纯汞:纯度不小于 99.999%。

A.1.2.2 硝酸。

A.1.2.3 盐酸。

A.1.2.4 氢氧化钠。

A.1.2.5 酒石酸。

A.1.2.6 四氯化碳。

A.1.2.7 氨水溶液:1+1。

A.1.2.8 氯化铜溶液:1 g/L。

A.1.2.9 氯化钠溶液:100 g/L。

A.1.2.10 汞标准溶液: $c(\text{Hg})=2 \text{ mg/mL}$,准确称取 2.000 g 高纯汞,加 20 mL 硝酸,加热溶解,移入 100 mL 氯化钠溶液中,待溶解后,转移至 1 000 mL 容量瓶中,再用氯化钠溶液稀释至刻度,摇匀。

A.1.2.11 铜试剂标准滴定溶液: $T_{\text{Hg}} \approx 2 \text{ mg/mL}$,按下列步骤进行配制、标定及试验数据处理:

- a) 配制:称取 3.50 g 铜试剂溶于 1 000 mL 水中,混匀。
- b) 标定:移取 10.00 mL 汞标准溶液,置于 250 mL 锥形瓶中,加 15 mL 硝酸和 5 mL 盐酸,1 g 酒石酸,0.10 mL 氯化铜溶液,用氨水溶液调节溶液 pH 不小于 8,加 3 mL 四氯化碳,用铜试剂标准滴定溶液滴至无机层出现不易消失的黄色时,继续在水平方向用力振荡数次,直至有机层呈现稳定的黄色为终点。同时做空白试验,空白试验溶液除不加试样外,其他加入试剂的种类和量(标准滴定溶液除外)与试验溶液相同。
- c) 试验数据处理:铜试剂标准滴定溶液的滴定度 T_{Hg} ,数值以毫克每毫升(mg/mL)表示,按式(A.1)计算:

$$T_{\text{Hg}} = \frac{c \times 10}{V_1 - V_0} \quad \dots\dots\dots (\text{A.1})$$

式中:

c ——汞标准溶液浓度的数值,单位为毫克每毫升(mg/mL);

V_1 ——滴定试验溶液消耗铜试剂标准滴定溶液的体积的数值,单位为毫升(mL);

V_0 ——滴定空白试验溶液消耗铜试剂标准滴定溶液的体积的数值,单位为毫升(mL);

10 ——移取溶液的体积的数值,单位为毫升(mL)。

注:汞标准溶液和铜试剂标准滴定溶液可根据需要稀释后使用。

A.1.3 仪器设备

A.1.3.1 电热恒温干燥箱:温度能控制在 $80 \text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

A.1.3.2 试验筛： $\phi 200 \times 50-0.3/0.2$ GB/T 6003.1—2012。

A.1.4 试验步骤

称取磨细并通过试验筛及已于 $80\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下干燥 2 h 的废汞触媒试样 0.3 g, 精确至 0.000 2 g, 置于 250 mL 锥形瓶中, 加 15 mL 硝酸和 5 mL 盐酸, 盖上漏斗置电热板上加热至沸, 保持微沸 15 min~20 min, 待冷却后取下, 过滤于 300 mL 锥形瓶中, 用水洗残渣数次。加 1 g 酒石酸、0.1 mL 氯化铜溶液, 用氨水溶液调节溶液 pH 不小于 8, 加 3 mL 四氯化碳, 用铜试剂标准滴定溶液滴至无机层出现不易消失的黄色时, 继续在水平方向用力振荡数次, 直至有机层呈现稳定的黄色时即为终点。

同时做空白试验, 空白试验溶液除不加试样外, 其他加入试剂的种类和量(标准滴定溶液除外)与试验溶液相同。

A.1.5 试验数据处理

废汞触媒中总汞质量分数以 w_1 计, 按式(A.2)计算:

$$w_1 = \frac{T_{\text{Hg}} \times (V_1 - V_0)}{m \times 1\,000} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (\text{A.2})$$

式中:

T_{Hg} ——铜试剂标准滴定溶液对汞的滴定度, 单位为毫克每毫升(mg/mL);

V_1 ——滴定试验溶液消耗铜试剂标准滴定溶液的体积的数值, 单位为毫升(mL);

V_0 ——滴定空白试验溶液消耗铜试剂标准滴定溶液的体积的数值, 单位为毫升(mL);

m ——试样质量的数值, 单位为克(g)。

A.2 废汞触媒中氧化汞的测定

A.2.1 原理

将稀硫酸加入废汞触媒中, 使其中的氧化汞溶于其中, 分离后用铜试剂滴定氧化汞的含量。

A.2.2 试剂或溶液

A.2.2.1 氧化汞。

A.2.2.2 四氯化碳。

A.2.2.3 酒石酸。

A.2.2.4 氯化铜溶液: 1 g/L。

A.2.2.5 氨水溶液: 1+1。

A.2.2.6 硫酸溶液: 1+9。

A.2.2.7 氧化汞标准溶液: $c(\text{HgO}) = 2\text{ mg/mL}$, 准确称取 2.000 g 氧化汞, 加热溶解后移入 1 000 mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 摇匀。

A.2.2.8 铜试剂标准滴定溶液: $T_{\text{HgO}} \approx 2\text{ mg/mL}$, 按下列步骤配制、标定及试验数据处理:

a) 配制: 称取 3.50 g 铜试剂溶于 1 000 mL 水中, 混匀。

b) 标定: 准确吸取 10.00 mL 氧化汞标准溶液, 置于 250 mL 锥形瓶中, 加 15 mL 硝酸和 15 mL 硫酸溶液、1 g 酒石酸、0.10 mL 氯化铜溶液, 用氨水溶液调节溶液 pH 不小于 8, 加 3 mL 四氯化碳, 用铜试剂标准滴定溶液滴至无机层出现不易消失的黄色时, 继续在水平方向用力振荡数次, 直至有机层呈现稳定的黄色即为终点。同时做空白试验, 空白试验溶液除不加试样外, 其他加入试剂的种类和量(标准滴定溶液除外)与试验溶液相同。

c) 试验数据处理: 铜试剂标准溶液的滴定度 T_{HgO} , 数值以毫克每毫升(mg/mL)表示, 按式(A.3)

计算:

$$T_{\text{HgO}} = \frac{c \times 10}{V_1 - V_0} \dots\dots\dots (\text{A.3})$$

式中:

c ——氧化汞标准溶液浓度的数值,单位为毫克每毫升(mg/mL);

V_1 ——滴定试验溶液消耗铜试剂标准滴定溶液的体积的数值,单位为毫升(mL);

V_0 ——滴定空白试验溶液消耗铜试剂标准滴定溶液的体积的数值,单位为毫升(mL);

10 ——移取溶液的体积的数值,单位为毫升(mL)。

注:氧化汞标准溶液和铜试剂标准滴定溶液可根据需要稀释后使用。

A.2.3 仪器设备

A.2.3.1 电热恒温干燥箱:温度能控制在 $80\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

A.2.3.2 试验筛: $\phi 200 \times 50-0.3/0.2$ GB/T 6003.1—2012。

A.2.3.3 离心机。

A.2.3.4 电热恒温水浴。

A.2.4 试验步骤

称取磨细并通过试验筛及已于 $80\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下干燥 2 h 的废汞触媒试样 0.5 g~1 g,精确至 0.000 2 g,加 15 mL 硫酸溶液,充分摇匀,置于沸水浴中加热 10 min(在加热过程中,要摇动数次),取出,放入离心机内离心 10 min(3 500 r/min),再取出用倾斜法倒入 250 mL 锥形瓶中,再重复 3 次,最后一次用 15 mL 水洗涤,合并液体,加 1 g 酒石酸、0.1 mL 氯化铜溶液,用氨水溶液调节溶液 pH 不小于 8,加 3 mL 四氯化碳,用铜试剂标准滴定溶液滴至无机层出现不易消失的黄色时,继续在水平方向用力振荡数次,直至有机层呈现稳定的黄色时即为终点。

同时同样做空白试验,空白试验溶液除不加试样外,其他加入试剂的种类和量(标准滴定溶液除外)与试验溶液相同。

A.2.5 试验数据处理

废汞触媒中氧化汞质量分数以 w_2 计,按式(A.4)计算:

$$w_2 = \frac{T_{\text{HgO}} \times (V_1 - V_0)}{m \times 1\,000} \times 100\% \dots\dots\dots (\text{A.4})$$

式中:

T_{HgO} ——铜试剂标准滴定溶液对氧化汞的滴定度,单位为毫克每毫升(mg/mL);

V_1 ——滴定试验溶液消耗铜试剂标准滴定溶液的体积的数值,单位为毫升(mL);

V_0 ——滴定空白试验溶液消耗铜试剂标准滴定溶液的体积的数值,单位为毫升(mL);

m ——试料质量的数值,单位为克(g)。

A.3 废汞触媒中硫化汞的测定

A.3.1 原理

将逆王水加入废汞触媒中,使其中的硫化汞溶于其中,分离后用铜试剂滴定硫化汞的含量。

A.3.2 试剂或溶液

A.3.2.1 硫化汞。

A.3.2.2 四氯化碳。

A.3.2.3 酒石酸。

A.3.2.4 氯化铜溶液:1 g/L。

A.3.2.5 硫酸溶液:1+9。

A.3.2.6 氨水溶液:1+1。

A.3.2.7 逆王水:三体积硝酸与一体积盐酸混合。

A.3.2.8 硫化汞标准溶液: $c(\text{HgS})=2\text{ mg/mL}$,准确称取 2.000 g 硫化汞,加热溶解后移入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

A.3.2.9 铜试剂标准滴定溶液: $T_{\text{HgS}}\approx 2\text{ mg/mL}$,按下列步骤配制、标定及试验数据处理:

- a) 配制:称取 3.50 g 铜试剂溶于 1 000 mL 水中,摇匀。
- b) 标定:准确吸取 10.00 mL 硫化汞标准溶液,置于 250 mL 锥形瓶中,加 20 mL 逆王水溶液、1 g 酒石酸、0.10 mL 氯化铜溶液,用氨水溶液调节溶液 pH 不小于 8,加 3 mL 四氯化碳,用铜试剂标准滴定溶液滴至无机层出现不易消失的黄色时,继续在水平方向用力振荡数次,直至有机层呈现稳定的黄色即为终点。同时做空白试验,空白试验溶液除不加试样外,其他加入试剂的种类和量(标准滴定溶液除外)与试验溶液相同。
- c) 试验数据处理:铜试剂标准滴定溶液的滴定度 T_{HgS} ,数值以毫克每毫升(mg/mL)表示,按式(A.5)计算:

$$T_{\text{HgS}} = \frac{c \times 10}{V_1 - V_0} \quad \dots\dots\dots (\text{A.5})$$

式中:

c ——硫化汞标准溶液浓度的数值,单位为毫克每毫升(mg/mL);

V_1 ——滴定试验溶液消耗铜试剂标准滴定溶液的体积的数值,单位为毫升(mL);

V_0 ——滴定空白试验溶液消耗铜试剂标准滴定溶液的体积的数值,单位为毫升(mL);

10 ——移取溶液的体积的数值,单位为毫升(mL)。

注:硫化汞标准溶液和铜试剂标准滴定溶液可根据需要稀释后使用。

A.3.3 仪器设备

A.3.3.1 电热恒温干燥箱:温度能控制在 $80\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

A.3.3.2 试验筛: $\phi 200 \times 50-0.3/0.2$ GB/T 6003.1—2012。

A.3.3.3 离心机。

A.3.3.4 电热恒温水浴。

A.3.4 试验步骤

称取磨细并通过试验筛及已于 $80\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下干燥 2 h 的废汞触媒试样 0.5 g~1 g,精确至 0.000 2g,加 15 mL 硫酸溶液,充分摇匀,置于沸水浴中加热 10 min(在加热过程中,要摇动数次),取出,离心分离,取滤渣加 25 mL 水、20 mL 逆王水溶液,保持微沸 15 min~20 min,冷却后,过滤至锥形瓶,用水洗涤残渣数次,加 1 g 酒石酸、0.1 mL 氯化铜溶液,用氨水溶液调节溶液 pH 不小于 8,加 3 mL 四氯化碳,用铜试剂标准滴定溶液滴至无机层出现不易消失的黄色时,继续在水平方向用力振荡数次,直至有机层呈现稳定的黄色时即为终点。

同时做空白试验,空白试验溶液除不加试样外,其他加入试剂的种类和量(标准滴定溶液除外)与试验溶液相同。

A.3.5 试验数据处理

废汞触媒中硫化汞质量分数以 w_3 计,按式(A.6)计算:

$$\omega_3 = \frac{T_{\text{HgS}} \times (V_1 - V_0)}{m \times 1\,000} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (\text{A.6})$$

式中:

T_{HgS} ——铜试剂标准滴定溶液对硫化汞的滴定度,单位为毫克每毫升(mg/mL);

V_1 ——滴定试验溶液消耗铜试剂标准滴定溶液的体积的数值,单位为毫升(mL);

V_0 ——滴定空白试验溶液消耗铜试剂标准滴定溶液的体积的数值,单位为毫升(mL);

m ——试料质量的数值,单位为克(g)。

A.4 预处理转化率

预处理的转化率以 ρ_1 计,按式(A.7)计算:

$$\rho_1 = \frac{\omega_2 \times (M_{\text{Hg}}/M_{\text{HgO}}) + \omega_3 \times (M_{\text{Hg}}/M_{\text{HgS}})}{\omega_1} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (\text{A.7})$$

式中:

ω_1 ——按式(A.2)计算的废汞触媒中总汞的质量分数;

ω_2 ——按式(A.4)计算的废汞触媒中氧化汞的质量分数;

ω_3 ——按式(A.6)计算的废汞触媒中硫化汞的质量分数;

M_{Hg} ——汞的摩尔质量的数值,单位为克每摩尔(g/mol), $M_{\text{Hg}}=200.6$;

M_{HgO} ——氧化汞的摩尔质量的数值,单位为克每摩尔(g/mol), $M_{\text{HgO}}=216.6$;

M_{HgS} ——硫化汞的摩尔质量的数值,单位为克每摩尔(g/mol), $M_{\text{HgS}}=232.7$ 。

A.5 产品汞的测定

按 GB/T 913 规定的方法进行测定。

A.6 废汞触媒中汞的直接回收率

废汞触媒中汞的直接回收率以 ρ_2 计,按式(A.8)计算:

$$\rho_2 = \frac{\omega_4 \times m_2}{\omega_1 \times m_1} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (\text{A.8})$$

式中:

ω_4 ——按 A.5 测定的产品汞质量分数;

m_2 ——该批次废汞触媒处理处置得到的产品汞的质量的数值,单位为吨(t);

ω_1 ——按式(A.2)计算的废汞触媒中总汞质量分数;

m_1 ——该批次废汞触媒的质量的数值,单位为吨(t)。

附 录 B
(资料性附录)

预处理活性氯固化率计算方法

B.1 预处理过程中生成的氯化钙的测定

B.1.1 原理

同 GB/T 23941—2009 中的 5.1。

B.1.2 试剂或溶液

同 GB/T 23941—2009 中的 5.2。

B.1.3 仪器设备

B.1.3.1 电热恒温干燥箱:温度能控制在 $80\text{ }^{\circ}\text{C}\pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

B.1.3.2 试验筛: $\phi 200\times 50-0.3/0.2$ GB/T 6003.1—2012。

B.1.4 试验步骤

称取磨细并通过试验筛及已于 $80\text{ }^{\circ}\text{C}\pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下干燥 2 h 的废汞触媒试样 3 g~5 g,精确至 0.000 2 g,置于 250 mL 烧杯中,加 10 mL 氢氧化钠溶液(100 g/L)溶解,微热过滤至 100 mL 容量瓶中,水洗沉淀 5 次~6 次,以水稀释至刻度,摇匀。

按 GB/T 23941—2009 中 5.3 的规定从“移取 10 mL 试验溶液 A 置于 250 mL 锥形瓶中,加水至约 50 mL……”开始进行操作。

B.1.5 试验数据处理

预处理过程中生成的氯化钙中氯的质量分数以 w_6 计,按式(B.1)计算:

$$w_6 = w_5 \times \frac{M_1}{M_2} \dots\dots\dots (B.1)$$

式中:

w_5 ——预处理过程中生成氯化钙的质量分数,按 GB/T 23941—2009 中 5.4 的规定进行计算;

M_1 ——氯化钙中的氯(2Cl)的摩尔质量的数值,单位为克每摩尔(g/mol), $M_1=70.90$;

M_2 ——氯化钙(CaCl_2)的摩尔质量的数值,单位为克每摩尔(g/mol), $M_2=110.98$ 。

B.2 废汞触媒中总氯的测定

B.2.1 原理

用氢氧化钠溶液将氯化汞转化为氧化汞和氯化钠,过滤分离氧化汞;用亚硫酸钠溶液还原氯酸钠为氯化钠,用双氧水氧化过量的亚硫酸钠。用硝酸汞标准滴定溶液滴定废汞触媒中的总氯。

B.2.2 试剂或溶液

B.2.2.1 亚硫酸钠。

B.2.2.2 过氧化氢。

B.2.2.3 硝酸溶液:1+1。

B.2.2.4 硝酸溶液:3+1 000。

B.2.2.5 硫酸溶液:1+9。

B.2.2.6 氢氧化钠溶液:100 g/L。

B.2.2.7 氢氧化钠溶液:2 g/L。

B.2.2.8 氯化钠标准溶液: $c(\text{NaCl})=0.025\ 0\ \text{mol/L}$,准确称取 1.461 g 于 500 °C~600 °C 高温炉中灼烧至质量恒定的基准氯化钠,精确至 0.000 2 g,置于 250 mL 烧杯中加少量水溶解,全部转移至 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

B.2.2.9 氯化钠标准溶液: $c(\text{NaCl})=0.014\ 1\ \text{mol/L}$,准确称取 8.240 g 于 500 °C~600 °C 高温炉中灼烧至质量恒定的基准氯化钠,精确至 0.000 2 g,置于 250 mL 烧杯中加少量水溶解,全部转移至 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。吸取 10.0 mL,用水定容至 100 mL。此溶液每毫升含 0.500 mg 氯化物(Cl^-),贮存于棕色瓶中。

B.2.2.10 硝酸汞标准滴定溶液: $c[1/2\text{Hg}(\text{NO}_3)_2]=0.025\ 0\ \text{mol/L}$,溶解 4.283 g 硝酸汞 $[\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ 于 50 mL 用 0.5 mL 浓硝酸酸化了的的水中,移入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。浑浊时过滤,用氯化钠标准溶液(B.2.2.8)标定。贮存于棕色瓶中。

B.2.2.11 硝酸汞标准滴定溶液: $c[1/2\text{Hg}(\text{NO}_3)_2]=0.014\ 1\ \text{mol/L}$,溶解 2.415 g 硝酸汞 $[\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ 于 25 mL 用 0.25 mL 浓硝酸酸化了的的水中,移入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。浑浊时过滤。贮存于棕色瓶中,用氯化钠标准溶液(B.2.2.9)标定。贮存于棕色瓶中。

B.2.2.12 溴酚蓝-二苯卡巴腓混合指示液:溶解 0.5 g 结晶二苯卡巴腓和 0.05 g 溴酚蓝粉末于 75 mL 95%乙醇中,并用 95%乙醇稀释至 100 mL。贮存于棕色瓶中,可保存 6 个月。

B.2.3 仪器设备

B.2.3.1 电热恒温干燥箱:温度能控制在 $80\ ^\circ\text{C} \pm 2\ ^\circ\text{C}$ 。

B.2.3.2 试验筛: $\phi 200 \times 50-0.3/0.2$ GB/T 6003.1—2012。

B.2.4 试验步骤

称取磨细并通过试验筛及已于 $80\ ^\circ\text{C} \pm 2\ ^\circ\text{C}$ 下干燥 2 h 的废汞触媒试样 0.5 g,精确至 0.000 2 g,置于 250 mL 烧杯中,加 10 mL 氢氧化钠溶液(B.2.2.6),微热,过滤至 100 mL 容量瓶中,水洗沉淀 5 次~6 次,以水稀释至刻度,摇匀。

移取 10 mL 该溶液至 250 mL 锥形瓶中,用硝酸溶液(B.2.2.3)调至酸性,再加 10 mL 硫酸溶液,0.5 g 亚硫酸钠,用水稀释至约 100 mL,加热至沸 15 min,加 5 mL 过氧化氢,再煮沸 10 min,取下快速冷却,加 3 滴~5 滴溴酚蓝-二苯卡巴腓混合指示剂,用氢氧化钠溶液(B.2.2.7)调至紫蓝色,再用硝酸溶液(B.2.2.4)调至刚变黄色,再过量 1 mL,用硝酸汞标准滴定溶液滴定至溶液呈紫蓝色即为终点。

同时做空白试验,空白试验溶液除不加试样外,其他加入试剂的种类和量(标准滴定溶液除外)与试验溶液相同。

注:按照氯化物浓度范围选择硝酸汞标准滴定溶液的浓度,氯化物浓度在 5%~20%,宜选择硝酸汞标准滴定溶液(B.2.2.10);氯化物浓度小于 5%,宜选择硝酸汞标准滴定溶液(B.2.2.11)。

B.2.5 试验数据处理

废汞触媒中总氯质量分数以 w_7 计,按式(B.2)计算:

$$w_7 = \frac{c \times (V_1 - V_0) \times M}{m} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (\text{B.2})$$

式中:

- c ——硝酸汞标准滴定溶液浓度的数值,单位为摩尔每升(mol/L);
- V_1 ——滴定试验溶液消耗硝酸汞标准滴定溶液的体积的数值,单位为毫升(mL);
- V_0 ——滴定空白试验溶液消耗硝酸汞标准滴定溶液的体积的数值,单位为毫升(mL);
- M ——氯(Cl)的摩尔质量的数值,单位为克每摩尔(g/mol), $M=35.45$;
- m ——试料质量的数值,单位为克(g)。

B.3 预处理活性氯固化率的计算

预处理活性氯固化率以 ρ_3 计,按式(B.3)计算:

$$\rho_3 = \frac{w_6}{w_7} \times 100\% \dots\dots\dots (B.3)$$

式中:

- w_6 ——预处理过程中氯化钙中氯离子的质量分数;
- w_7 ——废汞触媒中总氯的质量分数。

参 考 文 献

- [1] GB/T 6003.1—2012 试验筛 技术要求和检验 第1部分:金属丝编织网试验筛
 - [2] GB/T 23941—2009 工业氯化钙分析方法
-