

引用格式:吴磊,张彬,李安静,等.废汞触媒高效汞回收工艺试验研究[J].有色设备,2024,38(3):50-57.

WU Lei, ZHANG Bin, LI Anjing, et al. Study on efficient mercury recovery process from waste mercury catalysts[J]. Nonferrous Metallurgical Equipment, 2024, 38(3): 50-57.

## 废汞触媒高效汞回收工艺试验研究

吴磊<sup>1</sup>, 张彬<sup>2\*</sup>, 李安静<sup>2</sup>, 李杰瑞<sup>3</sup>, 常军<sup>4</sup>, 杨宏志<sup>2</sup>, 王勇<sup>2</sup>, 冯琴<sup>2</sup>

(1. 贵州能矿锰业集团有限公司, 贵州 铜仁 554001; 2. 贵州重力科技环保股份有限公司, 贵州 铜仁 554001; 3. 贵州理工学院材料与能源工程学院, 贵州 贵阳 550003; 4. 铜仁学院材料与化学工程学院, 贵州 铜仁 554300)

**[摘要]** 为进一步提升废汞触媒的汞回收率, 本文对废汞触媒物化性质、影响预处理过程汞转化率及汞回收率的石灰添加量、液固比、温度、时间等工艺指标进行研究, 通过对废汞触媒的成分和表面性质的测试, 废汞触媒的汞含量平均为 2.5% 左右, 主要因为积炭、硫磷中毒等因素形成废汞触媒。通过理论计算, 得出汞蒸气冷凝强度最大的温度为 196 °C, 以及 20 ~ 200 °C 区间汞蒸气的冷凝效率(其中在 170 ~ 200 °C 的温度区间汞的冷凝效率最大, 可达 64.55%), 当汞蒸气冷凝至 50 °C 以下时, 可以获得 99.03% 的汞蒸气冷凝量。经过试验, 得出了废汞触媒预处理最佳工艺条件为石灰添加量为 20%, 液固比为 0.4 L/kg, 预处理反应温度为 95 °C, 恒温 4 h; 最佳高温热解焙烧工艺条件为: 焙烧温度 900 °C、炉内负压 -50 Pa、焙烧时间 8 h。在上述最佳条件下, 探索了三级冷凝器不同进口温度条件下气态汞的回收率实验, 当一级冷凝器进口温度控制在 200 °C 左右时, 汞的回收率可达到 99% 以上。

**[关键词]** 废汞触媒; 汞; 冷凝强度; 冷凝效率; 温度; 压力; 汞回收率; 焙烧; 氮乙烷

**[中图分类号]** TF819.1 **[文献标志码]** A **[文章编号]** 1003-8884(2024)03-0050-08

**DOI:** 10.19611/j.cnki.cn11-2919/tg.2024.03.008

电石乙炔法生产氯乙烯单体工艺是我国 PVC 产业的主要组成部分。氯乙烯单体的生产过程采用低汞触媒作为催化剂, 在经过大约 13 000 h 的使用后触媒失效报废, 废汞触媒主要由活性炭与氯化汞组成, 氯化汞含量在 2% ~ 4%, 单吨氯乙烯的低汞触媒消耗一般为 0.8 kg 左右。据行业数据显示, 2023 年国内 PVC 产量为 2 286.78 万 t<sup>[1]</sup>, 折算后废汞触媒的产生量为 18 294 t。

目前, 废汞触媒的处置技术主要分为湿法和火法。湿法工艺的主要研究方向以电还原法<sup>[2-3]</sup>、液

相浸出法<sup>[4-6]</sup>、化学活化法<sup>[7-10]</sup>等为主。湿法工艺多采用具有腐蚀性的酸性或碱性介质, 对设备的腐蚀较严重, 工艺指标不易控制, 在工业上应用的比较少。全国近 100% 的含汞危废处置企业选择火法焙烧废汞触媒的工艺, 火法工艺主要有控氧干馏法、蒸馏法、旋转焙烧法、流态化沸腾焙烧法<sup>[11]</sup>。目前大部分企业都采用蒸馏法和旋转焙烧法, 汞回收率普遍较高(一般可达到 92% 左右), 设备简单、生产操作简易、能耗低、处置成本低, 经过处置的含汞废物最终可以实现固体废物真正的无害化。但是焙烧法也存在一定问题, 比如预处理转化率不高(一般为 85% 左右), 焙烧过程的温度、压力、时间等工艺参数协同性不强等, 汞回收率波动较大, 仍有提升空间。因此, 探索一种汞回收率高、无害化效果好的新工艺尤为迫切。

本文以典型的废汞触媒作为研究对象, 根据汞的存在形态和热力学特征, 探索预处理过程石灰添加量、反应温度、时间等对汞转化率的影响, 以及半成品焙烧温度、时间、压力对汞回收率的影响, 以期实现更高的汞回收率。

**[收稿日期]** 2024-03-09

**[第一作者]** 吴磊(1987—), 男, 贵州玉屏人, 助理工程师, 大学本科, 主要从事固废综合利用研究工作。

**[通信作者]** 张彬(1986—), 男, 贵州织金人, 高级工程师, 硕士, 主要从事固废综合利用及催化新材料技术研究工作。

**[基金项目]** 贵州省教育厅青年科技人才成长项目(黔教合 KY 字[2022]352号); 国家自然科学基金地区项目(52364002); 贵州省高等学校绿色冶金与过程强化重点实验室(黔教技[2023]026号); 铜仁市市科技计划项目(铜市科研[2021]6号)。

# 1 试验

## 1.1 试验原料及表征

废汞触媒：取自铜仁地区某企业，废汞触媒中汞的质量分数平均约 2.5%，外观似黑色煤基柱状活性

性炭，直径 3~4 mm，长度 3~8 mm，堆比重约 660 g/cm<sup>3</sup>，比表面积 300~600 m<sup>2</sup>/g，含水率 3%~8%，在 120℃ 下烘干，主要元素组成见表 1，废汞触媒的 XRD 图谱见图 1。

表 1 废汞触媒的主要元素组成

Table 1 Main element composition of waste mercury catalyst

元素	Hg	Ca	Fe	Mg	Al	K	Si	S	C	其他
含量	2.5	1.37	1.16	0.28	0.89	2.75	2.21	0.74	75.00	15.77

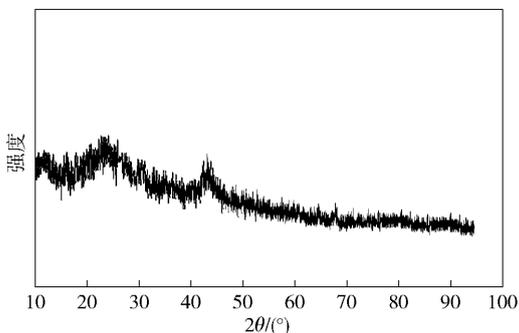


图 1 废汞触媒的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD spectrum of waste mercury catalyst

从图 1 可看出，废汞触媒的 XRD 图谱显示该物质为无定形态，衍射角 20°~26° 和 40°~45° 是属于活性炭的非晶形衍射峰，表明该触媒中主要催化元素汞分布均匀，处于高度分散状态，废汞触媒中并没有发现主催化成分 HgCl<sub>2</sub> 或者转化过程中形成的 Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 以及硫化汞或磷化汞、氧化汞等物质晶相。

废汞触媒中汞的存在形态异常复杂。刘超等<sup>[12]</sup>的研究表明，废汞触媒中汞主要以 HgCl<sub>2</sub> 形态存在，占比为 56.35%，以弱有机态结合的汞占

16.62%，以非晶 Fe/Al 氧化物形态存在的汞占比合计 21.06%，以强有机态结合的汞占比 3.25%，以硫化物形式存在汞占比为 2.37%。

为了进一步了解废汞触媒的表面性质，对其表面进行了电镜扫描测试，如图 2 所示。

通过图 2 可以看出，废汞触媒表面被大量的复杂物质覆盖，分布有许多白色环状或丝状物质，这些物质可能是氯化氢和乙炔在低汞触媒的催化转化过程中形成的积碳，经过长时间积累，吸附并覆盖于载体活性炭的表面及孔隙中，使形成的废汞触媒表面较为平整，几乎看不到活性炭发达的孔隙。可以推测，积碳对催化剂活性中心或活性组份的覆盖是导致低汞失活的主要原因之一。

## 1.2 试验原理与方法、装置

根据已有研究发现及图 1、图 2 的表征，汞在废汞触媒中存在形态复杂，主要有氯化汞、氯化亚汞、氧化汞、单质汞、磷化汞、有机汞等分布于活性炭表面及孔隙中，因此，需要将各形态汞转化为氧化汞，才能实现汞在高温下彻底挥发和回收，各形态汞如不能进行有效转化，将很大程度地形成汞化合物以

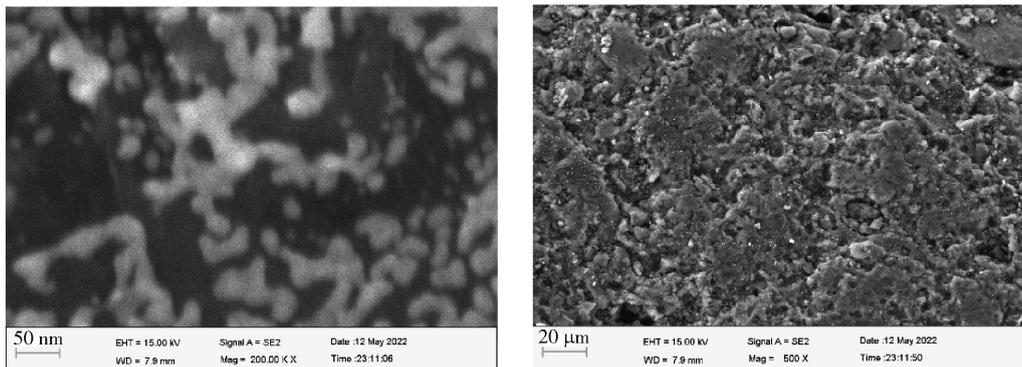
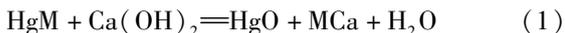


图 2 废汞触媒原样 50 nm 及 20 μm 标尺的 SEM 测试谱图

Fig. 2 SEM test spectra of 50 nm and 20 μm scales of the original sample of waste mercury catalyst

及汞臭,导致汞回收率低。经预处理转化后废汞触媒,在真空状态下进行高温热解。主要化学反应原理见式(1)~(2)。

预处理阶段:



式中: M = Cl、S、P 及碳氢化合物(C<sub>n</sub>H<sub>m</sub>)。

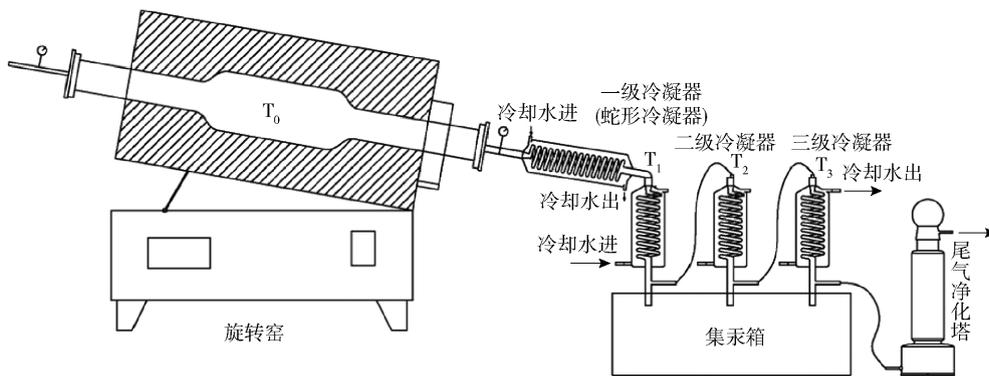


图3 废汞触媒旋转焙烧高温热解与汞回收装置

Fig. 3 High temperature pyrolysis and mercury recovery device for rotating calcination of waste mercury catalyst

试验方法:①预处理,取定量的废汞触媒 1 kg,控制石灰量 10%~30%、液固比 1:5~3:5、反应温度 60~100℃、反应时间 1~5 h 等参数,开展单因素试验,测试废汞触媒中各类形态汞的转化率,以判定废汞触媒中的汞是否转化为 HgO 的单一形态;②高温热解,取预处理过的废汞触媒 1 kg,控制焙烧温度 600~1 000℃、焙烧时间 5~10 h、反应温度 60~100℃、反应时间 1~5 h 等参数,开展单因素实验,测试各条件下汞的回收率。

### 1.3 分析方法

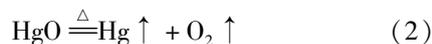
金属汞采用《汞》(GB 913—2012)的分析方法,废汞触媒中汞元素的分析、汞的转化率分析参照国标《废汞触媒处理处置方法》(GB/T 36382—2018),通过计算可得废汞触媒中的氧化汞质量为 M<sub>3</sub>,同时,可得同批次试验样品的废汞触媒总汞含量 M<sub>4</sub>,汞的转化率计算见式(3)。

$$(M_4 - M_3) / M_4 \times 100\% \quad (3)$$

废汞触媒汞的直接回收率:单批次处理的废汞触媒质量为 M<sub>5</sub>,对应的汞质量分数为 M<sub>6</sub>,该批次废汞触媒经过处理后,通过蛇形冷凝管回收得到的粗汞重 M<sub>7</sub>,粗汞中汞的质量分数为 M<sub>8</sub>,则汞的直接回收率计算见式(4)。

$$W_2 = (M_7 \times M_8) / (M_5 \times M_6) \times 100\% \quad (4)$$

高温热解阶段:



试验装置:含汞废物预处理采用玻璃烧杯,含汞废物的真空高温热解蒸馏采用倾斜式旋转蒸馏炉,配套汞回收用的蛇形冷凝管、尾气汞吸收塔等,如图3所示。

## 2 汞蒸气冷凝回收的理论计算

气态汞的高效冷凝回收,是含汞废物处置过程的关键环节,为了更好地实现高温热解后气态汞的高效冷凝,对气态汞的冷凝温度区间及效率进行计算,以便更好控制气态汞冷凝的温度区间。根据 0~400℃ 温度下汞的平衡蒸气压数据<sup>[13]</sup>,采用 MATLAB 软件绘制汞平衡蒸气压与温度的关系图,并计算不同温度下汞饱和蒸气压的曲率且绘制成图,找出曲率变化最大的点,即汞冷凝强度最大的点。计算如果如图4、图5所示。

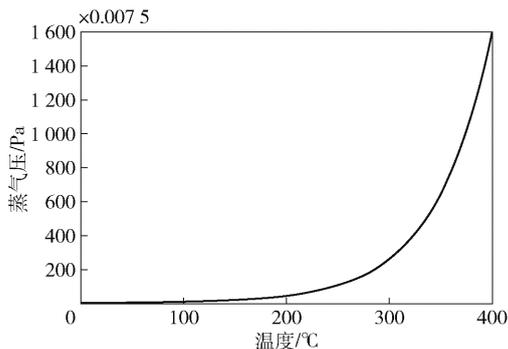


图4 汞平衡蒸气压与温度的关系

Fig. 4 Relationship between mercury equilibrium vapor pressure and temperature

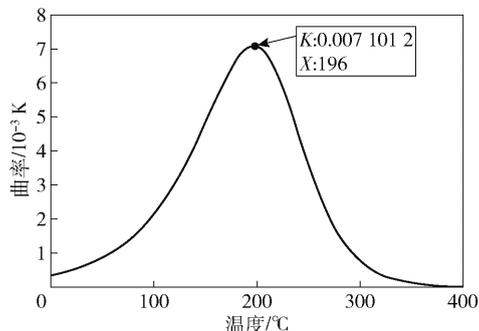


图5 不同温度下汞饱和蒸气压的曲率图

Fig.5 Curvature plot of mercury saturation vapor pressure at different temperatures

2.1 不同温度汞蒸气冷凝强度的计算结果

在图5中,曲率最大点的坐标为(K, X) = (0.007 101 2, 196),即在温度为196 °C时曲率值最大,因此,汞蒸气的冷凝效率在此温度下达到最大峰值,超过此温度峰值,汞气化速度加快;低于此温度峰值,汞冷凝速度加快。

2.2 不同温度汞蒸气冷凝效率的计算结果

根据表20汞平衡蒸气压数据<sup>[13]</sup>,采用与曲率峰值温度(196 °C)接近的温度点(200 °C)作为汞蒸气冷凝起始点,以30 °C作为一个冷凝阶段,分别计算各个阶段汞的冷凝效率,并绘制汞蒸气冷凝效率图,采用的数据如表2所示。

汞蒸气冷凝效率理论计算方式如下:

170 ~ 200 °C 区间:

$$Y_7 = (P_7 - P_6) / P_7 \tag{5}$$

140 ~ 170 °C 区间:

$$Y_6 = (P_6 - P_5) / P_7 \tag{6}$$

110 ~ 140 °C 区间:

$$Y_5 = (P_5 - P_4) / P_7 \tag{7}$$

80 ~ 110 °C 区间:

$$Y_4 = (P_4 - P_3) / P_7 \tag{8}$$

50 ~ 80 °C 区间:

$$Y_3 = (P_3 - P_2) / P_7 \tag{9}$$

20 ~ 50 °C 区间:

$$Y_2 = (P_2 - P_1) / P_7 \tag{10}$$

表2 20 ~ 200 °C 区间汞的饱和蒸气压 ( × 133 Pa)

Table 2 Saturated vapor pressure of mercury in the range of 20 ~ 200 °C ( × 133 Pa)

温度/°C	20	50	80	110	140	170	200
饱和蒸气压( × 133 Pa)	0.001 2	0.012 67	0.088 8	0.452 7	1.845	6.128	17.287
	P <sub>1</sub>	P <sub>2</sub>	P <sub>3</sub>	P <sub>4</sub>	P <sub>5</sub>	P <sub>6</sub>	P <sub>7</sub>

备注:引用的汞饱和蒸气压原始数据单位为 mmHg 汞柱,此处理将表中数据 × 133 Pa,就可将表中数据的单位变为 Pa。

计算结果如图6所示。

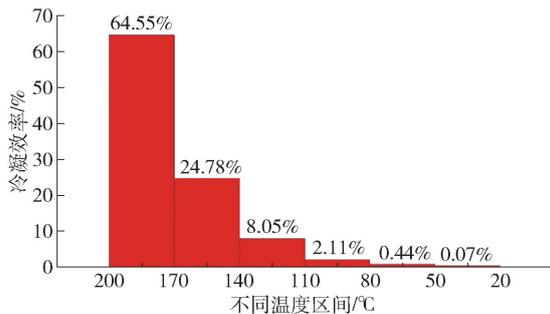


图6 不同温度区间汞蒸气冷凝效率计算结果

Fig.6 Calculation results of mercury vapor condensation efficiency in different temperature ranges

在图6中,通过理论计算,获得了汞蒸气在20 ~ 50 °C、50 ~ 80 °C、80 ~ 110 °C、110 ~ 140 °C、140 ~ 170 °C、170 ~ 200 °C这几个温度区间汞蒸气的冷凝

效率。因此,在110 ~ 200 °C的温度区间,汞蒸气冷凝效率为97.38%,当汞蒸气冷凝至50 °C以下时,汞蒸气冷凝效率为99.03%。因此,理论状态下,当汞蒸气温度降至50 °C以下时,可以获得99%以上的汞回收率。不同温度区间的汞蒸气冷凝效率计算结果,为废汞触媒中汞回收率的提高提供了明确的理论支撑,具有重要的指导意义。

3 试验结果与讨论

3.1 预处理石灰添加量对汞转化率影响研究

添加石灰的主要作用为氯化汞与氢氧化钙反应生成氧化汞和氯化钙,石灰添加量(基于废汞触媒的质量,下同此)质量分数分别为10%、15%、20%、25%、30%,考查碳添加量对汞转化率的和,结果如图7所示。由图7可知,汞转化率随着石灰的增加而提高,当石灰添加量增加到20%时,汞转化

率达到92%之后再提高石灰添加量,汞转化率变化较小。结合工业化成本分析,石灰添加量定为20%。

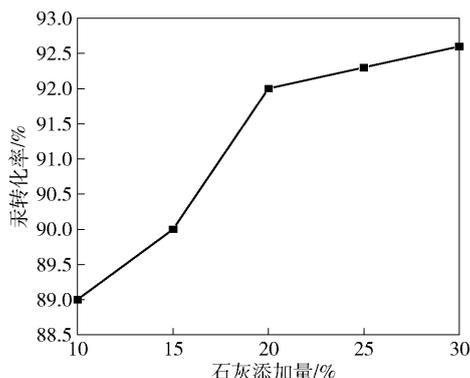


图7 石灰添加量对汞转化率影响

Fig.7 Effect of lime addition on mercury conversion rate

石灰的主要作用是通过石灰的碱性将废汞触媒中各形态的汞转化为氧化汞形态,同时,石灰成本比同类型的片碱、烧碱更低,而且石灰能与废汞触媒中的氯离子形成  $\text{CaCl}_2$ ,从而起到固化氯离子作用,防止氯离子挥发出来造成后端碳钢材质制造的收汞系统腐蚀现象的出现。

### 3.2 预处理液固比对汞转化率影响

水和固体废汞触媒添加量之比分别为0.2、0.3、0.4、0.5、0.6 L/kg,考查液固比对汞转化率的影响,结果如图8所示。由图8可知,汞转化率随着水量的增加而提高,当水添加量增至0.4 L/kg时,汞转化率达到92%,之后变化较小。水添加量达一定值后,废汞触媒载体炭已被水大量饱和,转化率提高不明显,因此,液固比选择为0.4 L/kg最佳。

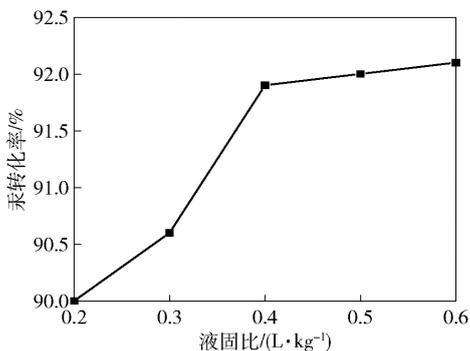


图8 液固比对汞转化率影响

Fig.8 Effect of liquid-solid ratio on mercury conversion rate

### 3.3 预处理反应温度对汞转化率影响

控制预处理试验反应温度为60℃、70℃、80℃、90℃、100℃,考查反应温度对汞转化率的影响,结果如图9所示。由图9可知,汞转化率随着温度升高而增加,当温度到95℃时,汞转化率达到92%并趋于平衡,这是由于废汞触媒中的部分汞被积碳覆盖、包裹,导致来自石灰的  $\text{OH}^-$  根未与这部分汞充分反应。因此预处理反应温度定为95℃。

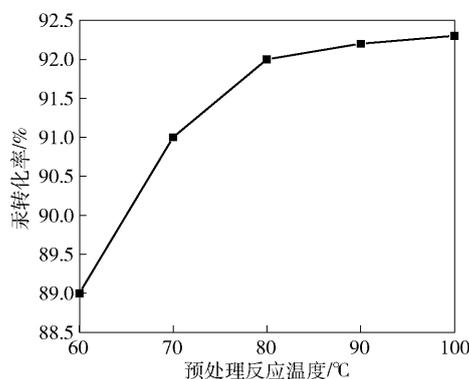


图9 预处理反应温度对汞转化率影响

Fig.9 Effect of pretreatment reaction temperature on mercury conversion rate

### 3.4 预处理反应时间对汞转化率影响

控制预处理试验反应时间为1、2、3、4、5 h,考查反应时间对汞转化率的影响,结果如图10所示。由图10可知,汞转化率随着时间的增加而增加,反应时间超过4 h,汞转化率提升较小,主要由于废汞触媒中的部分汞被积碳覆盖、包裹,阻碍汞与石灰的反应,增加反应时间无宜,预处理反应时间4 h较好。

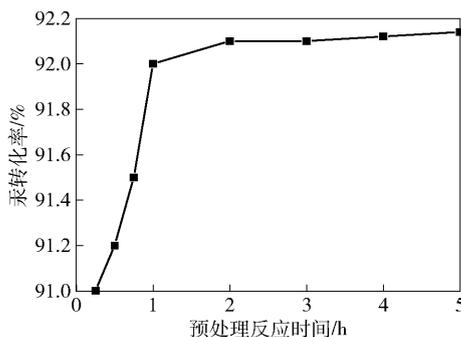


图10 预处理反应时间对汞转化率影响

Fig.10 Effect of pretreatment reaction time on mercury conversion rate

综上,最终将预处理工艺条件定为石灰添加量(基于废汞触媒的质量)20%,液固比0.4 L/kg,预

处理反应温度 95 ℃,恒温反应时间 4 h,待含水率合格后,再用旋转炉处理。

### 3.5 焙烧温度对汞回收率影响

控制试验条件为:石灰添加量 20%,液固比 0.4 L/kg,预处理反应温度 95 ℃,恒温反应时间 4 h,焙烧温度设为 600、700、800、900、1 000 ℃,考查焙烧温度对汞回收率的影响,结果如图 11 所示,随着温度提高,汞的回收率也不断提高,当温度到 800 ℃时,回收率趋向平稳;升至 900 ℃后,汞回收率达到最大值 99.5%;温度再提高至 1 000 ℃,回收率提高不明显。当温度提升至 900 ℃时,废汞触媒中的氧化汞几乎全部分解并挥发,汞回收率达最大,再升高温度只能徒增能耗,成本升高。因此焙烧温度定为 900 ℃较为合适。

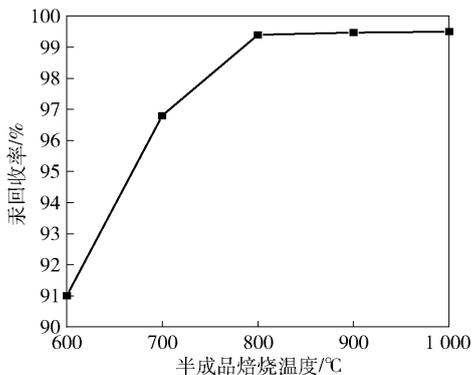


图 11 焙烧温度对汞回收率影响

Fig. 11 Effect of calcination temperature on mercury recovery rate

### 3.6 焙烧时间对汞回收率影响

控制试验条件为:石灰添加量 20%,液固比 0.4 L/kg,预处理反应温度 90 ~ 100 ℃,恒温 4 h,焙烧温度 900 ℃,焙烧压力为 -50 Pa,焙烧时间分别设为 5、6、7、8、9、10 h,考查焙烧时间对汞回收率的影响,结果如图 12 所示,汞回收率随着时间的增加而增加,当时间达到 8h,汞回收率达到峰值,之后回收率几乎不变。原料中大量汞被有机积碳焦化包裹,分解困难,汞只能在高温条件下以蒸气形式从活性炭孔隙中缓慢挥发,导致焙烧时间较长,因此,焙烧时间定为 8 h。

### 3.7 炉内压力对汞回收率影响研究

控制实验条件为:石灰添加量 20%,液固比 0.4 L/kg,预处理反应温度 90 ~ 100 ℃,恒温 4 h,焙烧温度 900 ℃,炉内压力分别设为 -1 Pa、-10 Pa、

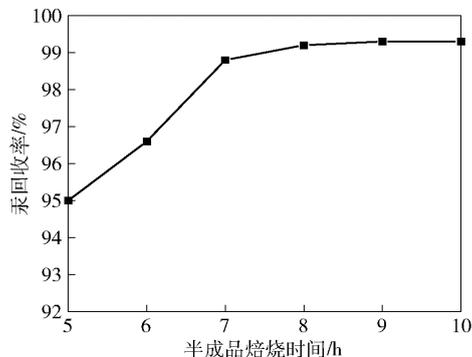


图 12 焙烧时间对汞回收率影响

Fig. 12 Effect of calcination time on mercury recovery rate

-50 Pa、-100 Pa、-200 Pa、-300 Pa、-400 Pa,考查炉内负压对汞回收率的影响,结果如图 13 所示。由图 13 可知,随着炉内负压绝对值的增大,汞回收率呈上升趋势;当负压达到 -50 Pa 时,回收率几乎到达峰值 99.5%;之后,汞回收率开始下降;当负压越来越大,汞蒸气来不及冷凝,会导致汞回收率降低。因此,炉内压力 -50 Pa 是最佳炉内负压点。

综上,最终将焙烧工艺条件定为:温度 900 ℃、炉内负压 -50 Pa、时间 8 h。

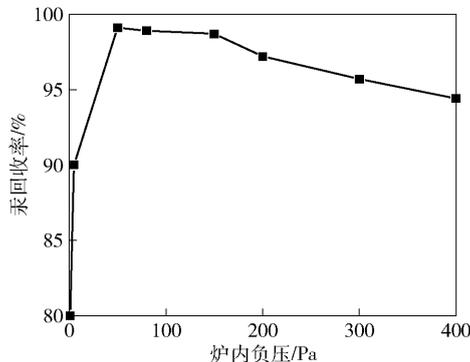


图 13 炉内负压对汞回收率影响

Fig. 13 Effect of negative pressure inside the furnace on mercury recovery rate

### 3.8 废汞触媒高温热解汞冷凝回收

以不同温度条件下的汞蒸气冷凝强度及冷凝效率的计算结果为依据,将其应用于废汞触媒的高温热解实验中。废汞触媒中以氧化汞形态存在的汞经高温热解挥发形成气态汞( $\text{Hg}^0$ ),根据计算结果,气态汞在 196 ℃左右时出现较大的饱和蒸气压拐点,在此温度下气态汞会大量冷凝。试验条件:预处理后废汞触媒约 1 kg,焙烧温度 900 ℃、负压 -50 Pa,

控制进入一级冷凝器进口的温度不同,通过试验摸索出不同进口温度条件下汞的回收率。

为了保证汞的彻底冷凝回收,试验装置采用三级蛇形冷凝管进行充分换热冷凝,可将尾气温度降低至常温,汞经过高效冷凝得到回收,试验结果如表3所示。

表3 不同进口温度条件下汞回收率

Table 3 Mercury recovery rate under different inlet temperature conditions

试验序号	一级冷凝口	二级冷凝口	三级冷凝口	汞回收率/ %
	进口温度 $T_1/^\circ\text{C}$	进口温度 $T_2/^\circ\text{C}$	进口温度 $T_3/^\circ\text{C}$	
1	250	145	65	97.83
2	220	115	55	98.94
3	200	85	50	99.01
4	170	65	33	99.95
5	140	50	25	99.98

蛇形冷凝管的夹套中通入常温的自来水作为换热介质,含汞尾气从曲折蛇形管中穿过,尾气中的气态汞随着温度降低,气态单质汞通过自然形核、长大、结晶,并最终通过晶核与晶核相碰撞形成液态金属汞,在重力的作用下,自然流至集汞箱中,实现了废汞触媒中汞的回收。回收试验过程产生的含汞尾气,采用功能化纳米陶瓷材料进行深度吸附处理后排空。

试验结果表明,当一级冷凝器进口温度控制为200℃时,经过三级蛇形冷凝器后,汞回收率可以达到99%以上,理论计算的最佳起始冷凝温度点(196℃)与试验结果相接近。因此,在实际生产中,建议一级冷凝器温度控制在200℃左右较为合适。

## 4 结论

1) 废汞触媒通过载体表面积碳、硫磷中毒等因素形成,其物理化学性质较为复杂。通过对不同温度下汞饱和蒸气压的曲率进行理论计算,得出了汞蒸气冷凝强度最大的温度点(196℃)以及200℃以下各温度段汞蒸气冷凝效率。

2) 通过试验,得出了废汞触媒预处理最佳工艺

条件为石灰添加量(基于废汞触媒)为20%,液固比为0.4 L/kg,预处理反应温度为95℃,恒温4 h。最佳高温热解焙烧工艺条件为:温度900℃、压力-50 Pa、时间8 h。

3) 在预处理及高温热解的最佳条件下,探索了三级冷凝器不同进口温度条件下气态汞的回收收验,当一级冷凝器进口温度控制在200℃左右时,汞的回收率可达到99%以上。

### [参考文献]

- [1] 生意社,2023年PVC行情回顾与2024年展望[EB/OL].(2024-1-26)[2024-6-14] [https://t.10jqka.com.cn/pid\\_335999946.shtml](https://t.10jqka.com.cn/pid_335999946.shtml)
- [2] 陈扬,张正洁,冯钦忠,等.从废汞触媒多组分中环保回收汞和活性炭的设备:CN201420764405.8[P].2015-05-13.
- [3] 杨建平,徐泓,李海龙.一种废氯化汞触媒熔盐电解再生和汞回收的方法:CN202010149351.4[P].2020-11-17.
- [4] 谢子楠,徐泽棣,任富忠,等.废汞触媒中汞的浸出及其再生活性炭的吸附性能[J].环境工程学报,2019,13(5):1194-1201.
- [5] 张静.废汞触媒中汞的湿法解吸与紫外光分解研究[D].沈阳:东北大学,2018.
- [6] 王德雨,张正洁,陈扬,等.一种废汞触媒碱性湿法回收汞的方法[P].江苏:CN201711190413.0,2018-05-01.
- [7] 李海龙,杨琴,张明光,等.一种无害化处理后的废汞触媒活性炭的再生方法:CN201910857119.3[P].2019-12-24.
- [8] 吴泽云.一种废汞触媒回收利用的方法:CN202211062705.7[P].2023-08-04.
- [9] 废汞触媒二次浸渍再用[J].安徽化工,1978(1):45-56.
- [10] 赵金凯.废氯化汞催化剂的再生利用[J].化工环保,1984(5):303-306,326.
- [11] 废汞触媒处理处置方法[S].GB/T 36382—2018.
- [12] Chao Liu, Jinhui Peng, Aiyuan Ma. Study on non-isothermal kinetics of the thermal desorption of mercury from spent mercuric chloride catalyst[J]. Journal of Hazardous Materials, 2017, 322: 325-333.
- [13] 徐采栋.汞冶金理论基础[M].上海:上海科学技术出版社:69-90.

## Study on efficient mercury recovery process from waste mercury catalysts

WU Lei<sup>1</sup>, ZHANG Bin<sup>2\*</sup>, LI Anjing<sup>2</sup>, LI Jierui<sup>3</sup>, CHANG Jun<sup>4</sup>,  
YANG Hongzhi<sup>2</sup>, WANG Yong<sup>2</sup>, FENG Qin<sup>2</sup>

(1. Guizhou Energy and mineral Manganese Industry Group Co., Ltd., Tongren 554300, China;

2. Guizhou Gravity Technology Environmental Protection Co., Ltd, Tongren 554300, China;

3. School of Materials and Energy Engineering, Guizhou Institute of Technology, Guiyang 550003, China;

4. College of Materials and Chemistry, Tongren University, Tongren 554300, China)

**Abstract:** In order to further improve the mercury recovery rate of waste mercury catalysts, this paper studies the physical and chemical properties of waste mercury catalysts, the amount of lime added, the liquid-solid ratio, the temperature, the time and other process indexes that affect the mercury conversion rate and the mercury recovery rate in the pre-treatment process, and the mercury content of waste mercury catalysts averages about 2.5% through the testing of the composition and the surface properties of the waste mercury catalysts, which are formed mainly because of the accumulation of charcoal, sulphur-phosphorus poisoning and other factors. The mercury content of the spent mercury catalysts was about 2.5 per cent on average. Through theoretical calculations, the temperature point of maximum condensation intensity of mercury vapour is 196 °C, and the condensation efficiency of mercury vapour in the interval of 20 ~ 200 °C (where in the condensation efficiency of mercury in the temperature interval of 170 ~ 200 °C is the maximum, which is up to 64.55%) is derived, and when the mercury vapour is condensed to less than 50 °C, the mercury vapour can be obtained as 99.03% of mercury vapour condensation. After the test, the optimal process conditions for the pretreatment of waste mercury catalysts were found to be 20% lime addition, liquid-solid ratio of 0.4 L/kg, pretreatment reaction temperature of 95 °C, and constant temperature for 4 hours. The best high-temperature pyrolysis roasting process conditions are as follows: roasting temperature 900 °C, negative pressure in the furnace -50 Pa, roasting time 8 hours. Under the above optimal conditions of pretreatment and high-temperature pyrolysis, experiments on the recovery of gaseous mercury under different inlet temperatures of the three-stage condenser were explored, and when the inlet temperature of the first-stage condenser was controlled to be approximately 200 °C, the recovery rate of mercury could reach more than 99%.

**Key words:** waste mercury catalyst; mercury; condensation intensity; condensation efficiency; temperature; pressure; mercury recovery rate; roasting; vinyl chloride ▲