

# 华东师范大学剧毒化学品安全处置规范

(2014 版)

一. 本规范适用对象为本校教学科研中经常要用到的剧毒化学品使用到最后包装容器中的少量残留物、因实验要求配置溶液的剩余部分以及包装容器。残留剧毒化学品（含容器）不可随意丢弃，违者视情节轻重承担相应的责任。

二. 剧毒化学品使用人员为剧毒化学品安全处置的第一责任人。

三. 危险化学废弃物处置应遵循资源化、减量化和无害化的原则。

四. 剧毒化学品使用人应将上述第一条规定的少量残留物、剩余溶液以及包装容器按以下规范处置后再作为一般化学废弃物交学校化学废弃物仓库集中处理。

五. 本规范自发布之日起施行，今后并将视具体情况及时修订。

六. 本规范解释权归设备处。

2014 年 6 月

# 目 录

|                                 |    |
|---------------------------------|----|
| 第一部分：有机剧毒化学品 .....              | 2  |
| 一、有机氰化物 .....                   | 2  |
| （一）丁腈 .....                     | 2  |
| （二）2-丙烯腈 .....                  | 2  |
| 二、酯 .....                       | 3  |
| （一）氯甲酸甲酯、氯甲酸乙酯 .....            | 3  |
| （二）硫酸二甲酯 .....                  | 3  |
| 三、甲基磺酰氯 .....                   | 4  |
| 四、4-氨基吡啶 .....                  | 4  |
| 五、2-巯基乙醇 .....                  | 5  |
| 六、2-氯乙醇 .....                   | 5  |
| 七、氯乙酸 .....                     | 6  |
| 八、丙炔醇 .....                     | 6  |
| 九、2,4-二硝基苯酚 .....               | 6  |
| 十、2-环己烯-1-酮 .....               | 7  |
| 十一、马钱子碱 .....                   | 8  |
| 第二部分：无机剧毒化学品 .....              | 9  |
| 一、氰化物（氰化钠、氰化钾） .....            | 9  |
| 二、汞盐 .....                      | 9  |
| （一）水溶性汞盐（硝酸汞、氯化汞、溴化汞、乙酸汞） ..... | 9  |
| （二）硫氰酸汞 .....                   | 10 |
| （三）碘化汞 .....                    | 10 |
| （四）氧化汞 .....                    | 11 |
| 三、含磷化合物 .....                   | 11 |
| （一）三氯化磷 .....                   | 11 |
| （二）三氯氧磷 .....                   | 12 |
| 四、含砷化合物 .....                   | 12 |
| （一）三氧化二砷 .....                  | 12 |
| （二）亚砷酸盐（亚砷酸钾、亚砷酸钠） .....        | 13 |
| 五、重铬酸钠 .....                    | 13 |
| 六、叠氮化钠 .....                    | 14 |
| 七、五氧化二钒 .....                   | 14 |

## 第一部分：有机剧毒化学品

### 一、有机氰化物

#### (一) 丁腈

##### 1. 处理流程

用次氯酸钠溶液氧化降解。将1 mol 有机腈化物加入到约0.4升NaClO水溶液(10 – 11 wt%) 中，搅拌反应2-24小时，反应完成后用亚硝酸盐试纸试验反应试液，证实NaClO已过量时，用大量水冲走。

##### 2. 反应方程式



##### 3. 注意事项

(1) 次氯酸钠溶液尽量使用新购试剂，也可以用次氯酸钙（漂白粉）代替。

(2) 处理时须严格控制反应液为碱性（一般pH=9.5-10，加NaOH溶液调节），**绝对不能加酸**，也需避免加热，因为在酸性或加热条件下毒性很强的中间产物CNCl易挥发，或生成剧毒的HCN气体。

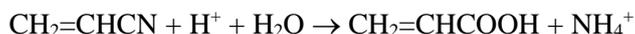
(3) 实验室含氰化物的废液也可以利用以上方法处理。

#### (二) 2-丙烯腈

##### 1. 处理流程

在100 mL的三颈圆底烧瓶中加入25 mL浓盐酸，搅拌、冷凝，在加热回流条件下通过滴液漏斗加入6-7 mL丙烯腈，反应5-10小时，待体系冷却后，用大量水稀释（至少50倍）冲入下水道。

##### 2. 反应方程式



### 3. 注意事项

2-丙烯腈也可按照处理丁腈的方式处理。

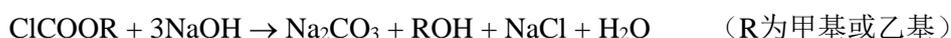
## 二、酯

### (一) 氯甲酸甲酯、氯甲酸乙酯

#### 1. 处理流程

在持续搅拌下将氯甲酸甲酯或氯甲酸乙酯加到稀NaOH溶液或氨水中，反应完毕后用稀HCl溶液中和，用大量水冲走。

#### 2. 反应方程式



#### 3. 注意事项

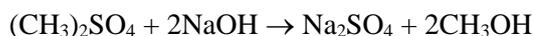
实际操作时必须不断搅拌以散热，且不能为加快反应而加热反应试液，避免氯甲酸甲酯因受热引起着火爆炸危险。如果有条件的话，可在反应体系中加入冰块以降低反应温度。

### (二) 硫酸二甲酯

#### 1. 处理流程

在持续搅拌下将硫酸二甲酯缓慢加到稀NaOH溶液中，反应完毕后用稀盐酸中和，用大量水冲走。

#### 2. 反应方程式



#### 3. 注意事项

(1) 实际操作时必须不断搅拌以散热，且绝对不允许为加快反应而加热反应试液，避免硫酸二甲酯因受热产生有毒硫氧化物或发生爆炸。

(2) **最好不用氨水替代稀NaOH溶液**，因硫酸二甲酯能与浓氨水发生剧烈反应，有燃烧的危险。若必须使用，先将硫酸二甲酯稀释后再按照上述流程处理。

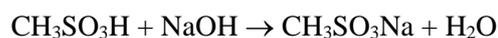
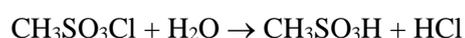
(3) 也可将5 g KOH溶于20 mL 95%的乙醇中，乙醇溶解时放热使溶液温度升至55度，此时将8 g硫酸二甲酯缓慢加入到KOH的乙醇溶液中，在保持回流的情况下至少反应2小时。反应完全后废液用大量水冲至下水道。 $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4 + 2\text{KOH} \rightarrow \text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{CH}_3\text{OH}$

### 三、甲基磺酰氯

#### 1. 处理流程

在持续搅拌下将甲基磺酰氯逐滴加入到大量冰水中，甲基磺酰氯会发生水解反应生成甲基磺酸，然后用NaOH溶液中和，待完全中和后用大量水冲走。

#### 2. 反应方程式



#### 3. 注意事项

(1) 水要用大量冰水，将甲基磺酰氯加入到水中时要不断搅拌以及时散热，以防止甲基磺酰氯遇水分解放热或受热，放出有毒的酸雾。

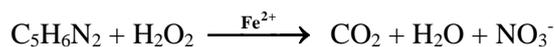
(2) 不能为了促进甲基磺酰氯水解反应的进行而加入碱液，因其能与碱液剧烈反应，造成火灾和爆炸。

### 四、4-氨基吡啶

#### 1. 处理流程

用Fenton试剂（双氧水与催化剂 $\text{Fe}^{2+}$ 构成的氧化体系）氧化降解。将废弃的4-氨基吡啶和Fenton试剂（ $\text{H}_2\text{O}_2$ 过量）混合，放置反应10-24小时。反应废液倒入有机废液桶。

#### 2. 反应方程式



#### 3. 注意事项

(1) Fenton试剂使用时pH值应控制在3.0左右， $\text{Fe}^{2+}$ 常选用 $\text{FeSO}_4$ ， $\text{H}_2\text{O}_2$ 与 $\text{FeSO}_4$ 的质量比一般为在2~6。过量的 $\text{H}_2\text{O}_2$ 分批投加可能效果更佳。

(2) 该反应不需要加热。若用紫外灯光照射反应体系，分解速度会加快。

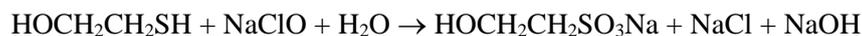
(3) Fenton试剂亦可用H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-KMnO<sub>4</sub>体系代替。将1g 4-氨基吡啶溶于50 mL的3 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>水溶液中，在1小时内分批次加入10 g KMnO<sub>4</sub>，在室温下搅拌反应48小时。反应完毕后加入Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>或10%的NaOH溶液中和未反应的酸，再加入NaHSO<sub>3</sub>至溶液呈无色。分离沉淀后废液用大量水稀释冲走。

## 五、2-巯基乙醇

### 1. 处理流程

用次氯酸钠溶液氧化降解。1 mol 2-巯基乙醇约需2 L NaClO溶液，反应完毕后用亚硝酸盐试纸试验，证实NaClO已过量时（pH>7），用大量水冲走。

### 2. 反应方程式



### 3. 注意事项

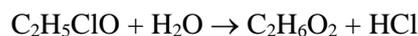
- (1) 须确保 NaClO 已过量时才能用大量水冲走。
- (2) NaClO 也可以用漂白粉（Ca(ClO)<sub>2</sub>）或浓 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-KMnO<sub>4</sub> 体系代替。
- (3) 反应尽量避免加热，2-巯基乙醇遇明火可导致燃烧、爆炸。

## 六、2-氯乙醇

### 1. 处理流程

在搅拌下将废弃2-氯乙醇加入到大量冰水中，使之逐渐水解生成乙二醇，可添加NaHCO<sub>3</sub>促进水解，水解完毕用碱中和后用大量水冲走。

### 2. 反应方程式



### 3. 注意事项

- (1) 水要用冰水，将2-氯乙醇加入到水中时要不断搅拌以及及时散热，以防反应形成有毒、有腐蚀性的酸雾，危及人体。
- (2) 不能为了促进水解而添加强碱NaOH，否则C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>ClO将发生消去反应，脱去HCl生成易燃易爆的化学危险品环氧乙烷。

## 七、氯乙酸

### 1. 处理流程

将废弃的氯乙酸小心缓慢地加入到NaOH溶液，搅拌使之逐渐水解生成羟基乙酸钠，冷却后倒入废液缸中。

### 2. 反应方程式



### 3. 注意事项

(1) 若反应过慢可适当水浴加热，但加热温度不能超过90℃，否则生成的羟基乙酸易转化为交酯、醋酸、酸肝及醚类物质，并使氯乙酸受热分解产生有毒光气和刺激性、有毒氯化物气体。

(2) 不能用明火加热，以防引起燃烧危险。

## 八、丙炔醇

### 1. 处理流程

将废弃的丙炔醇溶解于水中，再加入过量的NaClO溶液，搅拌使丙炔醇被氧化生成丙酸，然后用碱中和，反应后废液倒入废液缸中。

### 2. 反应方程式



### 3. 注意事项

(1) NaClO溶液要过量，避免生成中间产物丙醛。

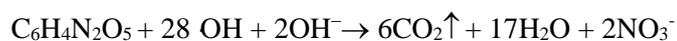
(2) 丙炔醇易燃、易挥发，应避免加热。

## 九、2,4-二硝基苯酚

### 1. 处理流程

用Fenton试剂降解。将废弃2,4-二硝基苯酚和Fenton试剂（H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>过量）混合，放置反应7小时以上。反应完后所得废液用水冲走。

## 2. 反应方程式



## 3. 注意事项

(1) Fenton试剂最好在pH=3.0-3.5下使用， $\text{H}_2\text{O}_2$ 与 $\text{Fe}^{2+}$ 的摩尔比在2~6。

(2) 若用紫外灯光照射反应体系，分解速度会加快。

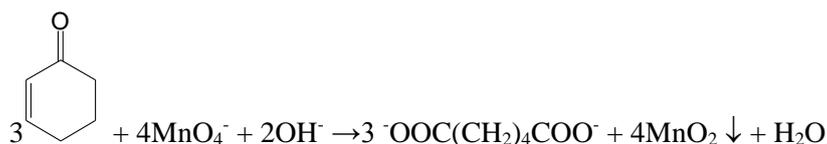
(3) 也可以在含2,4-二硝基苯酚的废液中加入NaClO或漂白粉后煮沸。

# 十、2-环己烯-1-酮

## 1. 处理流程

将废弃的2-环己烯-1-酮在碱性环境下与过量的 $\text{KMnO}_4$ 反应，具体操作如下：将5 mL 2-环己烯-1-酮置于1 L的三颈烧瓶中，加入500 mL 2%的NaOH水溶液，搅拌，加入0.5 g  $\text{KMnO}_4$ 固体，若没有发现紫色褪去，可适当水浴加热直至出现棕色，然后将剩余的9.5 g  $\text{KMnO}_4$ 固体缓慢加入，保持体系温度不超过45 °C。待 $\text{KMnO}_4$ 加完后，将温度升至70-80 °C继续反应2小时。待体系冷至室温，加入 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 调节pH=1，再加入亚硫酸氢钠固体，搅拌，直至溶液呈无色，反应完毕后将沉淀分离，废液倒入废液缸或用大量水冲走。

## 2. 反应方程式



## 3. 注意事项

(1) NaOH溶液浓度不能过高，以防2-环己烯-1-酮和NaOH溶液混合时形成高热，发生危险。

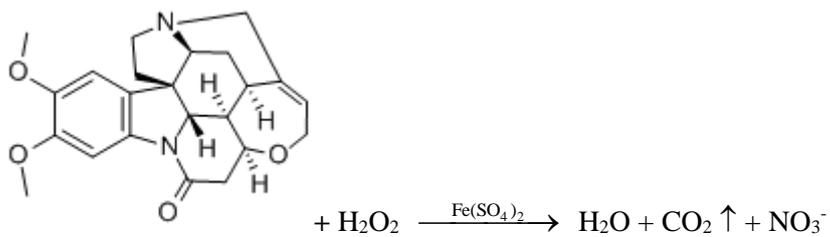
(2) 如果反应过慢，可用水浴加热，但不能用明火加热，且加热温度不宜过高（不超过80 °C），以防引起燃烧、爆炸危险。

## 十一、马钱子碱

### 1. 处理流程

将废弃马钱子碱加入到浓 $\text{H}_2\text{SO}_4$ - $\text{KMnO}_4$ 溶液中，放置过夜，反应完毕后加入亚硫酸氢钠固体，搅拌，直至溶液呈无色，反应完毕后将沉淀分离，废液倒入废液缸。

### 2. 反应方程式



### 3. 注意事项

- (1) 实际操作时**严禁直接接触废液**，必须戴上化学防护手套。
- (2) 也可以利用Fenton试剂替换酸性高锰酸钾溶液。

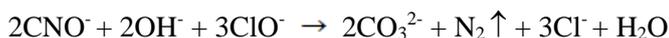
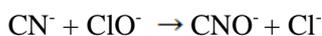
## 第二部分：无机剧毒化学品

### 一、氰化物（氰化钠、氰化钾）

#### 1. 处理流程

将废弃的氰化物溶于水，调节 pH 值大于 10，再加入过量的 NaClO 溶液进行氧化。待反应完全后，用普鲁士蓝法检测是否还有 CN<sup>-</sup>离子存在，若没有，把废液倒入专门的废液桶里，或用大量水稀释后冲走。

#### 2. 反应方程式



#### 3. 注意事项

(1) 对于所有氰化物都需保持在碱性环境，防止产生剧毒的 HCN 气体。在实际处理过程中，通过投加碱维持 pH 值大于 10。

(2) 普鲁士蓝法检测 CN<sup>-</sup>：取 1 mL 反应完全的废液，加入 2 滴 5%新鲜制备的硫酸亚铁水溶液，加热煮沸至少 1 分钟，冷却后加入 2 滴 1%的 FeCl<sub>3</sub>水溶液，再用 6 mol/L 的盐酸溶液酸化。如果有 CN<sup>-</sup>离子存在的话，将生成蓝色沉淀（即普鲁士蓝）。此法检测限可达 1 ppm。

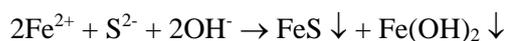
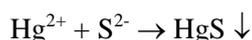
### 二、汞盐

#### （一）水溶性汞盐（硝酸汞、氯化汞、溴化汞、乙酸汞）

#### 1. 处理流程

将含汞盐废水的 pH 值调至 10 左右，然后加入过量 Na<sub>2</sub>S，使其生成 HgS 沉淀。再加入 FeSO<sub>4</sub>作为共沉淀剂，与过量的 Na<sub>2</sub>S 生成 FeS 和 Fe(OH)<sub>2</sub>沉淀，这些沉淀将悬浮在水中难以沉降的 HgS 微粒吸附而共沉淀。静置、沉淀分离或经离心过滤后的上层清液可直接排入环境中，沉淀可用焙烧法或电解法回收汞或制成汞盐。

#### 2. 反应方程式



### 3. 注意事项

(1) 要严格控制 pH 值，反应始终在碱性条件下进行，确保  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  的生成，并防止产生有毒气体  $\text{H}_2\text{S}$ 。

(2) 对于有机汞废液，可先加浓硝酸调节 pH 值小于 2，加入过量双氧水，使有机汞完全转化为  $\text{Hg}^{2+}$ 。再加  $\text{NaOH}$  将反应液 pH 值调至 11~12，加热至 90-100 °C 除去双氧水。然后再按照上述流程继续处理。

(3) 对于可溶性汞盐，也可以使用还原法。即用铜屑、铁屑、锌粒、硼氢化钠等作还原剂，直接回收金属汞。 $\text{Cu} + \text{Hg}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + \text{Hg} \downarrow$ ;  $\text{BH}_4^- + \text{Hg}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{BO}_2^- + 3\text{H}_2 \uparrow + \text{Hg} \downarrow$

## (二) 硫氰酸汞

### 1. 处理流程

将  $\text{Hg}(\text{SCN})_2$  分散于水中，然后加热分解，生成的  $\text{HgS}$  沉淀按照前面的方法处理。

### 2. 反应方程式



### 3. 注意事项

同水溶性汞盐。

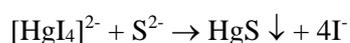
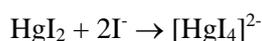
## (三) 碘化汞

方法一：

### 1. 处理流程

将  $\text{HgI}_2$  溶于过量的  $\text{KI}$  溶液中，然后按照水溶性汞盐的处理方法处理。

### 2. 反应方程式



方法二：

## 1. 处理流程

用 NaOH 调节含  $\text{HgI}_2$  的废液至碱性，加入明胶，并加入过量甲醛，即有金属汞析出。将金属汞分离后，在含甲醛废液中加入石灰乳或 NaOH 溶液，再加入双氧水，甲醛被碱性催化氧化生成  $\text{H}_2\text{O}$  和甲酸，30min 左右废液中的甲醛全部清除。

## 2. 反应方程式



## 3. 注意事项

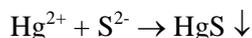
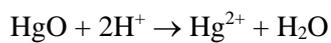
同水溶性汞盐。

### （四）氧化汞

## 1. 处理流程

先将氧化汞溶于稀盐酸生成  $\text{HgCl}_2$  溶液，然后按照水溶性汞盐的处理方法处理。

## 2. 反应方程式



## 3. 注意事项

同水溶性汞盐。

## 三、含磷化合物

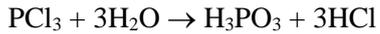
### （一）三氯化磷

## 1. 处理流程

在通风厨中，将少量三氯化磷倒在一个大蒸发皿里，然后在三氯化磷表面覆盖过量的碳酸钠或氢氧化钠固体，待反应完全后，将反应混合物小心倾倒入大量水中，静置 24 小时。检测 pH 值，加碱或酸调至中性后，用大量水冲走。

## 2. 反应方程式





### 3. 注意事项

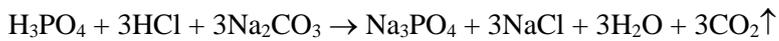
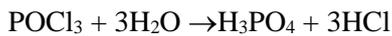
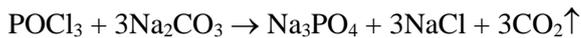
三氯化磷遇水反应猛烈，产生大量的热和酸雾，甚至爆炸。因此每次处理的三氯化磷量少，严格控制。

## (二) 三氯氧磷

### 1. 处理流程

同三氯化磷的处理流程。

### 2. 反应方程式



### 3. 注意事项

同三氯化磷。

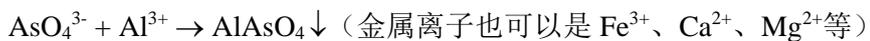
## 四、含砷化合物

### (一) 三氧化二砷

#### 1. 处理流程

在含有  $\text{As}_2\text{O}_3$  的废水中，加入浓硝酸，待反应完全后，加入  $\text{NaOH}$  调节为  $\text{pH}$  为 5~7，加入过量的  $\text{AlCl}_3$ 、 $\text{FeCl}_3$ 、 $\text{CaCl}_2$  或  $\text{MgCl}_2$  溶液作为沉淀剂沉淀砷酸根离子。

#### 2. 反应方程式



#### 3. 注意事项

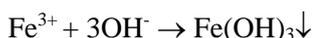
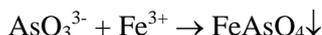
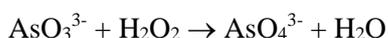
第二个反应的 pH 值需要严格控制，在较高的 pH 值条件下部分砷酸铁沉淀会转化为氢氧化铁或针铁矿，从而释放出砷酸根导致溶液中砷含量增加。生成的氢氧化铁或氢氧化铝会促进凝结沉淀。

## (二) 亚砷酸盐 (亚砷酸钾、亚砷酸钠)

### 1. 处理流程

在含有亚砷酸根的溶液中，加入适量的双氧水，反应完全后调节 pH 值为 5~7，加入过量的  $\text{AlCl}_3$ 、 $\text{FeCl}_3$ 、 $\text{CaCl}_2$  或  $\text{MgCl}_2$  溶液作为沉淀剂沉淀砷酸根离子。

### 2. 反应方程式



### 3. 注意事项

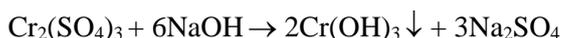
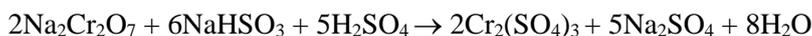
要严格控制 pH 值，在高 pH 条件下部分砷酸铁沉淀会转化为氢氧化铁或针铁矿，从而释放出砷酸根导致溶液中砷含量增加。

## 五、重铬酸钠

### 1. 处理流程

调节  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  溶液的 pH 为 3~5，加入过量的  $\text{NaHSO}_3$  溶液，然后加碱调节 pH 值为 6.5~8， $\text{Cr}^{3+}$  以  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  沉淀的形式除去。

### 2. 反应方程式



### 3. 注意事项

(1) 还原剂  $\text{NaHSO}_3$  可用硫酸亚铁、二氧化硫、水合肼、铁屑等代替。碱液  $\text{NaOH}$  可用氢氧化钙、碳酸钠、石灰等代替。

(2) 第二步反应的废液可直接排放，沉淀经脱水干燥后回收利用，或与煤渣和煤粉一起焙烧填埋处理。

## 六、叠氮化钠

### 1. 处理流程

小心将 1 g  $\text{NaN}_3$  缓慢加入约 150 mL 浓度为 5.5% 的  $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$  冷的水溶液中，搅拌至不再有沉淀生成，冷却。如果溶液呈橙红色，则说明  $\text{N}_3^-$  离子已除去，然后用大量水稀释后冲走。

### 2. 反应方程式



### 3. 注意事项

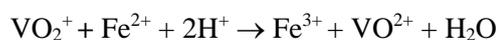
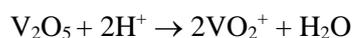
叠氮酸及其盐受到撞击时都容易爆炸，因此操作时应避免撞击和碰撞。由于叠氮酸具挥发性及剧毒，毒性接近氰化氢，因此处理时应避免酸性环境。

## 七、五氧化二钒

### 1. 处理流程

加入稀硫酸将  $\text{V}_2\text{O}_5$  溶解，再加入适量的硫酸亚铁，待反应完全后，加入过量的氧化钙，分离沉淀。沉淀按照一般废弃化学品作掩埋处理。

### 2. 反应方程式



### 3. 注意事项

$\text{V}_2\text{O}_5$  具有较强的氧化性，不能将其溶于浓盐酸，否则会放出氯气。

本规范由：

化学药品室提出

丁昂明老师课题组起草

化学系学术委员会审定

设备处发布