

某企业泛酸钙内酯车间MVR产生的含氰废盐危险特性鉴别实例分析及研究

贾彦来, 王京敏

山东省产品质量检验研究院, 山东 济南

收稿日期: 2023年6月23日; 录用日期: 2023年7月24日; 发布日期: 2023年8月1日

摘要

某企业采用异丁醛、氰化钠等原料生产D-泛酸钙, 泛酸钙内酯车间MVR产生的含氰废盐。根据其原辅材料及生产工艺, 结合检测结果对含氰废盐进行危险特性鉴别, 提出了相关建议及要求, 为含氰废盐的科学合理处置及生态环境主管部门的环境管理提供技术依据, 为类似固体废物的危险特性鉴别工作提供参考。

关键词

含氰废盐, D-泛酸钙, MVR, 危险特性鉴别

Case Analysis and Study on Identification of Hazardous Characteristics of Cyanide-Contained Waste Salts Produced by MVR in a Calcium Pantothenate Lactone Workshop of an Enterprise

Yanlai Jia, Jingmin Wang

Shandong Institute for Product Quality Inspection, Jinan Shandong

Received: Jun. 23rd, 2023; accepted: Jul. 24th, 2023; published: Aug. 1st, 2023

Abstract

An enterprise uses isobutyric aldehyde, sodium cyanide and other raw materials to produce

文章引用: 贾彦来, 王京敏. 某企业泛酸钙内酯车间MVR产生的含氰废盐危险特性鉴别实例分析及研究[J]. 环境保护前沿, 2023, 13(4): 783-788. DOI: 10.12677/aep.2023.134095

D-calcium pantothenate, which generates cyanide-contained waste salts in the MVR of the calcium pantothenate lactone workshop. According to its raw and auxiliary materials and production process, combined with the test results, the dangerous characteristics of the cyanide-contained waste salts are identified, and the relevant suggestions and requirements are put forward, which provides a technical basis for the scientific and reasonable disposal of the cyanide-contained waste salts and the environmental management of the competent department of ecological environment, and provides a reference for the dangerous characteristics identification of similar solid wastes.

Keywords

Cyanide-Contained Waste Salts, D-Calcium Pantothenate, Mechanical Vapor Recompression, Identification of Hazardous Characteristics

Copyright © 2023 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

D-泛酸钙又称维生素 B₅, 应用于医药、饲料、营养品及化妆品等领域, 能调节蛋白质、碳水化合物及脂肪的代谢, 对脂肪的合成和分解及预防和治疗禽畜的“鹅步病”是必不可少的[1] [2]。某企业使用异丁醛、氰化钠等原料生产 D-泛酸钙, 生产过程中泛酸钙内酯车间产生含氰高盐废水, 企业配套建设 MVR 蒸发装置, 处置含氰高盐废水, 并产生含氰废盐, 含氰固废尤其是含氰危险固废不合理的利用与处置, 会危害人体健康, 土壤、水资源等生态环境[3]-[8]。国内外目前在含氰尾矿, 含氰污泥及氰乙酸酯生产过程中含氰废盐等含氰固废真空热解, 氧化、电解等无害化有具体实例研究[9]-[16], 具体到 D-泛酸钙内酯车间 MVR 产生的含氰废盐危险特性鉴别研究实例极少, 同时国家已具备了完善的鉴别体系[17], 可以按照该鉴别体系, 明确含氰废盐的危险属性和类别, 为含氰废盐的科学、合理处置提供技术依据。

2. D-泛酸钙生产工艺

D-泛酸钙的生产工艺中与含氰废盐相关的生产工序仅为缩合反应、氰醇化反应、水解反应及含氰内酯车间废水 MVR 蒸发, 工艺流程简介如下:

- 1) 缩合反应: 原料异丁醛、甲醛及三乙胺投入到缩合反应釜内, 进行缩合反应, 丙醛实现羟甲基化。
- 2) 氰醇化反应: 缩合反应完成后, 投入氰化钠, 进行氰醇加成反应, 生成氢氧化钠和氰醇物质。
- 3) 水解反应: 氰醇化反应完成后, 进入水解反应釜中, 进行水解反应, 生成硫酸铵和丁酸类物质。
- 4) 酯化反应: 水解反应充分完成后进酯化反应釜中, 进行酯化反应, 脱水内酯化, 生成丁内酯。

酯化反应完成后, 内酯和含氰废水进行分层, 产生的内酯进入 D-泛酸钙生物拆分等后续反应工序, 产生的含氰废水经闪蒸、活性炭吸附预处理回收氰化物后, 进入 MVR 废水处理装置, 并产生含氰废盐。影响含氰废盐质量主控因素为含氰废水预处理回收氰化物: 含氰废水闪蒸和活性炭吸附, 含氰废水经过高温闪蒸, 氰化物随蒸汽经冷凝后回用于生产, 闪蒸后的含氰废水后经活性炭吸附, 吸附含氰废水中的色素、杂质及氰化物, 达到明显降低废水中氰化物等毒性物质含量的目的, 然后经板框压滤, 压滤废水进 MVR 蒸发并产生含氰废盐。因生物拆分等后续工序均与含氰废盐的属性没有关系, 不再详细论述。

3. 含氰废盐固废属性判定及危险废物属性初筛

含氰废盐的固废属性判定: 含氰废盐为含氰酯化废水处理过程中产生, 属于《固体废物鉴别标准通则》(GB34330-2017)中的 4.3 项“环境治理和污染控制过程中产生的物质, 包括以下种类: f)水净化和废水处理产生的污泥及其他废弃物质”同时, 含氰废盐不属于“6 不作为固体废物管理的物质”, 因此, 判定含氰废盐属于固体废物。

根据项目行业代码, 核查《国家危险废物名录》(2021 年版), 《国家危险废物名录》(2021 年版)并未收录行业代码的危险废物, 含氰废盐为 D-泛酸钙项目内酯反应工序内酯废水经 MVR 蒸发产生, 根据《固体废物鉴别标准通则》(GB 34330-2017)中“7 不作为液态废物管理的物质”, 泛酸钙内酯车间产生的废水符合 7.2 项“经过物理处理、化学处理、物理化学处理和生物处理等废水处理工艺处理后, 可以满足向环境水体或市政污水管网和处理设施排放的相关法规和排放标准要求的废水、污水”, 泛酸钙内酯废水不属于固体废物范畴, 同时内酯反应残余物在有机相中, 有机相经精馏产生残余物, 残余物作为危废处置, 内酯废水不属于化学原料药生产过程中产生的反应残余物范畴, 故含氰废盐不属于“271-002-02 化学合成原料药生产过程中产生的废母液及反应基”、“271-003-02 化学合成原料药生产过程中产生的废脱色过滤介质”、“271-004-02 化学合成原料药生产过程中产生的废吸附剂”, 同时含氰废盐不属于 HW33 无机氰化物废物及 HW38 有机氰化物废物范畴, 因此根据《国家危险废物名录(2021 年版)》第六条, 对不明确是否具有危险特性的固体废物, 应当按照国家规定的危险废物鉴别标准和鉴别方法予以认定”, 含氰废盐需进行危险特性鉴别。

4. 含氰废盐危险特性初步判别

含氰废盐危险特性初步判别包括危险特性理论分析及辅助检测分析 2 个环节。

4.1. 危险特性理论分析

与含氰废盐产生相关的原辅材料主要是异丁醛、甲醛、三乙胺、氰化钠、硫酸, 具体分析如下:

1) 异丁醛: 根据产品标准信息(HG/T 4965-2016, 工业用异丁醛), 异丁醛主要成分为异丁醛, 含量 $\geq 99.2\%$, 含有少量的水, 正丁醛和异丁酸, 根据 Chemical Book 资料查询异丁醛口服 - 大鼠 LD_{50} : 960 毫克/公斤, 吸入 - 小鼠 LC_{50} : 39500 毫克/立方米/2 小时, 正丁醛急性毒性口服 - 大鼠 LD_{50} : 2490 毫克/公斤, 腹腔 - 小鼠 LD_{50} : 1140 毫克/公斤, 异丁酸急性毒性口服 - 大鼠 LD_{50} : 280 毫克/公斤, 均不涉及 GB 5085.3-2007 浸出毒性及 GB 5085.6-2007 毒性物质含量物质, 涉及《危险废物鉴别标准》(GB 5085.1-7)的检测因子有急性毒性、pH。

2) 甲醛: 根据甲醛产品标准(GB/T 9009-2011 工业用甲醛溶液标准), 主要成分为甲醛, 含有少量的甲醇, 根据 Chemical Book 资料查询, 工业上通常采用甲醇催化氧化法生产甲醛, 甲醛急性毒性口服 - 大鼠 LD_{50} : 100 毫克/公斤, 口服 - 小鼠 LD_{50} : 42 毫克/公斤, 甲醇毒性口服 - 大鼠 LD_{50} : 5628 毫克/公斤, 甲醛和甲醇为 GB 5085.6-2007 毒性物质含量附录物质, 涉及《危险废物鉴别标准》(GB 5085.1-7)的检测因子有急性毒性、甲醛和甲醇。

3) 三乙胺: 根据资料, 三乙胺的质量分数 $\geq 99.2\%$, 水的质量分数 $\leq 0.2\%$, 一乙胺的质量分数 $\leq 0.1\%$, 二乙胺的质量分数 $\leq 0.2\%$, 乙醇的质量分数 $\leq 0.2\%$, 铅 ≤ 1 mg/kg, 砷 ≤ 3 mg/kg, 重金属 ≤ 5 mg/kg。根据 Chemical Book 资料查询, 三乙胺大鼠经口 LD_{50} 为 460 mg/kg, 小鼠经口 LD_{50} 为 546 mg/kg。杂质成分中一乙胺的大鼠口服 LD_{50} 为 400 mg/kg; 二乙胺的大鼠口服 LD_{50} 为 540 mg/kg, 小鼠口服 LD_{50} 为 500 mg/kg; 铅、砷可能涉及 GB 5085.3-2007 浸出毒性及 GB 5085.6-2007 毒性物质含量附录物质。

4) 氰化钠: 根据氰化钠产品标准(GB 19306-2003《工业氰化钠》), 除主要成分氰化钠外, 还含有氢氧化钠和碳酸钠, 氰化物急性毒性大鼠经口 LD_{50} : 6440 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 氰化钠涉及 GB 5085.3-2007 浸出毒物及 GB 5085.6-2007 毒性物质含量附录物质, 涉及《危险废物鉴别标准》(GB 5085.1-7)的检测因子有 pH、急性毒性、浸出氰化物、总量氰化物。

5) 硫酸: 根据硫酸产品标准(GB/T 534-2014 工业硫酸), 除主要物质硫酸外, 还含有砷、硒、汞、铁、铅等金属杂质元素[18], 目前生产硫酸的原料有硫磺、硫铁矿、有色金属冶炼烟气等, 硫磺、硫铁矿和冶炼烟气是三种主要原料, 可能含有痕量元素 Cr、Cd、六价铬、Mn 等, 砷、硒、汞, 涉及 GB 5085.3-2007 浸出毒性及 GB 5085.6-2007 毒性物质含量附录物质, 涉及《危险废物鉴别标准》(GB 5085.1-7)的检测因子有 pH、砷、硒、汞、Cr、Cd、六价铬等。

根据工艺设计, 涉及含氰废盐产生的主要工艺缩合反应、氰醇化反应、水解反应中, 氰醇反应副反应会产生氢氧化钠, 后与硫酸反应产生硫酸钠, 相比项目物料引入的涉及 GB 5085.1-7 附录物质, 含氰废盐涉及的主副反应及其产物, 并无新增涉及 GB 5085.1-7 附录物质。反应过程中闪蒸、活性炭吸附及 MVR 蒸发能够降低含氰废盐污染物浓度, 但不排除有残留的可能。

综上所述, 原辅材料及生产工艺可能带入的污染因子主要有 pH、氰化物、砷、硒、汞、六价铬、镉、铅、甲醛、甲醇。

4.2. 危险特性初步判别

为了对理论分析进行佐证和补充, 采集初筛样品并开展检测, 结合理论分析与初筛样品检测结果对含氰废盐各危险特性进行初步鉴别。

1) 易燃性初步鉴别

含氰废盐是利用一种强制循环蒸发结晶技术, 主要是对物料进行蒸发处理产生, 来源于水相, 主要成分为硫酸钠、硫酸铵, 根据 Chemical Book 资料查询, 硫酸钠熔点 884°C 、硫酸铵熔点 280°C , 因此含氰废盐在标准温度和压力下(25°C , 101.3 kPa)性质稳定, 不可能因摩擦或自发性燃烧而起火, 也不能点燃, 不属于具有易燃性的危险废物。

2) 反应性初步鉴别

含氰废盐不属于废弃氧化剂或有机过氧化剂, 产生过程已与水充分接触, 含氰废盐不含有硫离子, 排除酸性条件下产生 H_2S 的可能。含氰废盐含有氰根离子, 具有酸性条件下产生 HCN 的可能, 对其进行氰根总量的测定, 按最不利原则, 假设混盐中氰根离子全部以 HCN 形式产生, 折算产生的氰化氢量为 $6.26\sim 29.63\text{ mg}/\text{kg}$, 低于标准限值。虽然含氰废盐最不利条件折算产生 HCN 不超标、但是氰化物是含氰废盐特征性污染物, 列入鉴别方案, 进一步分析。

3) 腐蚀性初步鉴别

含氰废盐产生过程中使用硫酸, 反应过程中产生氢氧化钠, 对含氰废盐初筛样品进行了 pH 检测, pH 检测结果在 $4.34\sim 4.55$ 之间, 虽不超标, 腐蚀性 pH 为含氰废盐的特征污染因子, 列入鉴别方案, 进一步分析。

4) 浸出毒性初步鉴别

根据原辅材料及工艺分析, 结合浸出毒性定量分析及 ICP-MS 金属定性及半定量扫描、气相色谱-质谱法(GC-MS)扫描, 分析可能存在的元素。痕量元素六价铬、镉、汞、铅的浸出毒性定量检测结果均较低或未检出, 均明显低于 GB 5085.3-2007 限值要求, 予以排除。砷、氰化物检出率为 100%, 最大值分别为 $0.033\text{ mg}/\text{L}$ 、 $2.67\text{ mg}/\text{L}$, 为特征污染因子。ICP-MS 金属定性及半定量扫描、气相色谱-质谱法(GC-MS)扫描检测出涉及 GB 5085.3-2007 浸出毒性物质锌、钡, 按最不利条件进行折算, 折算值最大占

标率分别为 1.1% 及 0.18%, 超标概率极低, 予以排除, 综上含氰废盐浸出毒性检测项目为氰化物、砷。

5) 毒性物质含量初步鉴别

根据定量监测项目甲醛、甲醇、氰根离子、砷、硒、汞、六价铬、镉、铅等检测结果, 基于 GB 5085.6-2007 附录物质, 根据风险最大化原则及元素化合物可能存在形式, 选取氰化物总量、甲醛列入毒性物质含量检测指标进一步分析。根据 ICP-MS 金属定性及半定量扫描及气相色谱-质谱法(GC-MS)扫描分析结果, 基于风险最大化原则及元素化合物可能存在形式, 未新增涉及毒性物质含量的检测指标。考虑到有机反应体系, 增加石油溶剂指标, 综上, 含氰废盐毒性物质含量检测项目为氰化物总量、甲醛、石油溶剂。

6) 急性毒性初步鉴别

按最不利暴露途径, 对含氰废盐进行口服毒性半数致死量 LD_{50} 检测, 检测 LD_{50} 值均大于 2000 mg/kg, 含氰废盐不具有急性毒性的危险特性。

综上所述, 可排除含氰废盐具有急性毒性、易燃性超标的可能性, 后续需对含氰废盐腐蚀性 pH、浸出毒性、毒性物质含量、反应性开展进一步的鉴别检测。

5. 危险特性检测和结果分析

含氰废盐为连续产生, 每月最大产生量为 467 吨。在含氰废盐生产工艺稳定的情况下, 确定总采样个数为 50 个, 采样周期为 1 个月, 份样量不少于 1000g。

根据检测结果, 腐蚀性 pH 的检测结果为 4.30~5.31, 均不超标, 表明含氰废盐不具有腐蚀性的危险特性, 浸出毒性检测指标氰化物最大值为 0.09 mg/L、砷最大值 1.51×10^{-3} mg/L, 均不超标, 表明含氰废盐不具有浸出毒性的危险特性, 毒性物质检测指标氰化物、甲醛、石油溶剂, 根据涉及 GB 5085.6-2007 附录相关物质检测结果或折算结果, 均不超标, GB5085.6-2007 标准附录 A 至附录 E 不同毒性物质与标准限值占比和为 0.1072, 小于限值 1, 表明含氰废盐不具有毒性物质含量的危险特性。根据氰化物总量检测结果, 按最不利原则进行折算, 含氰废盐与酸反应性, 产生 HCN 量为 3.26~19.42 mg/kg, 均不超标, 综合理论分析及检测结果, 含氰废盐不具有与酸反应性危险特性。

6. 结论

该企业在生产工艺流程及原辅材料不发生变化、生产运营稳定的情况下, 泛酸钙内酯车间 MVR 产生的含氰废盐不属于危险废物, 建议按照一般工业固体废物进行管理。

本文可以为类似企业的危险特性鉴别工作及研究提供参考, 含氰废盐的利用处置须满足《固体废物再生利用污染防治技术导则》(HJ1091-2020)的要求, 实现固废处置“减量化、无害化、资源化”。

参考文献

- [1] D-泛酸钙[Z]. 浙江临安申光电缆化学总厂, 2000.
- [2] 王祖元. D-泛酸钙的市场分析[J]. 安徽化工, 2007, 33(5): 10-11, 45.
<https://doi.org/10.3969/j.issn.1008-553X.2007.05.003>
- [3] 严智勇. 氰化物污染及其生态效应[J]. 环境监测管理与技术, 1997(6): 19-21.
- [4] 陈凤兰, 戴金平. 氰化物污染环境引起人群急性中毒的调查报告[J]. 预防医学情报杂志, 1993(4): 233-234.
- [5] 王媛原. 氰化物危害及泄漏事故应急处置对策[C]//中国化学会. 公共安全中的化学问题研究进展(第二卷). 北京: 中国人民公安大学出版社, 2011: 4.
- [6] 仲崇波, 王成功, 陈炳辰. 氰化物的危害及其处理方法综述[J]. 金属矿山, 2001(5): 44-47.
- [7] 刘文锋, 苑兴伟, 孙健, 等. 含氰土壤污染治理技术研究进展[J]. 环境保护与循环经济, 2020, 40(6): 32-35+51.
- [8] 王晶, 幸福堂, 余良英. 地下水中氰化物污染状况分析[J]. 矿业工程, 2012, 10(5): 53-55.
<https://doi.org/10.3969/j.issn.1671-8550.2012.05.021>

-
- [9] 金炳旭, 赵志刚, 周琦, 等. 含氰废盐的高温纯化工艺研究[J]. 精细与专用化学品, 2019, 27(7): 24-25. <https://doi.org/10.19482/j.cn11-3237.2019.07.06>
- [10] 刘云飞. 含氰尾矿充填前碱氯法处理的技术研究[J]. 环境保护科学, 2008(1): 64-67. <https://doi.org/10.16803/j.cnki.issn.1004-6216.2008.01.020>
- [11] 付忠田, 王东军. 五龙金矿含氰尾矿充填前解毒的实验研究[J]. 有色矿冶, 2008(3): 84-86.
- [12] 湖南锐异资环科技有限公司. 用于协同处理焙烧氰化尾渣和含铜污泥的系统[P]. 中国, CN202122805906.9. 2022-05-10.
- [13] Badawy, S.M. (2013) Vacuum Pyrolysis of Polymeric Wastes Containing Hazardous Cyano Groups. *Journal of Material Cycles and Waste Management*, **15**, 218-222. <https://doi.org/10.1007/s10163-012-0113-6>
- [14] Paakaa Netsushiyori Kogyo, K.K. (1981) Treatment of Cyanide or Cyanide Compound in Solid Waste Material. JP19790105590.
- [15] Parga, J.R., Shukla, S.S. and Carrillo-Pedroza, F.R. (2003) Destruction of Cyanide Waste Solutions Using Chlorine Dioxide, Ozone and Titania Sol. *Waste Management*, **23**, 183-191. [https://doi.org/10.1016/S0956-053X\(02\)00064-8](https://doi.org/10.1016/S0956-053X(02)00064-8)
- [16] Kuyueak, N. and Akdl, A. (2013) Cyanide and Removal Options from Effluents in Gold Mining and Metallurgical Processes. *Minerals Engineering*, **50**, 5113-5129. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2013.05.027>
- [17] 王敏俐. 危险废物鉴别监测的现状分析及相关建议[J]. 资源节约与环保, 2020(4): 83. <https://doi.org/10.16317/j.cnki.12-1377/x.2020.04.060>
- [18] 彭天胜. 浓硫酸的化学性质和检验的探讨[J]. 科技风, 2012(20): 16-17.