

# 某企业山梨醇生产线产生的葡萄糖浆脱色废过滤介质危险特性鉴别实例分析及研究

王京敏, 王迪迪, 张刚, 邢欣, 马保民

山东省产品质量检验研究院, 山东 济南

收稿日期: 2023年5月12日; 录用日期: 2023年6月14日; 发布日期: 2023年6月26日

## 摘要

某企业采用葡萄糖浆等原料生产山梨醇, 生产中产生葡萄糖浆脱色废过滤介质。根据其原辅材料及生产工艺, 结合检测结果对葡萄糖浆脱色废过滤介质进行危险特性鉴别, 提出了相关建议及要求, 为葡萄糖浆脱色废过滤介质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

葡萄糖浆脱色, 废过滤介质, 危险特性鉴别

## Case Analysis and Study on Identification of Hazardous Characteristics of Decolorization Waste Filter Medium of Glucose Syrup Produced by Sorbitol Production Line of an Enterprise

Jingmin Wang, Didi Wang, Gang Zhang, Xin Bing, Baomin Ma

Shandong Institute for Product Quality Inspection, Jinan Shandong

Received: May 12<sup>th</sup>, 2023; accepted: Jun. 14<sup>th</sup>, 2023; published: Jun. 26<sup>th</sup>, 2023

## Abstract

An enterprise uses glucose syrup and other raw materials to produce sorbitol, which produces glu-

**文章引用:** 王京敏, 王迪迪, 张刚, 邢欣, 马保民. 某企业山梨醇生产线产生的葡萄糖浆脱色废过滤介质危险特性鉴别实例分析及研究[J]. 环境保护前沿, 2023, 13(3): 626-630. DOI: 10.12677/aep.2023.133077

cose syrup decolorization waste filter medium. According to its raw and auxiliary materials and production process, combined with the test results, the dangerous characteristics of the waste filter medium of glucose syrup decolorization are identified, and the relevant suggestions and requirements are put forward, which provides a technical basis for the scientific and reasonable disposal of the waste filter medium of glucose syrup decolorization 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

Decolorization of Glucose Syrup, Waste Filter Medium, 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

某企业有一条山梨醇生产线, 主要生产工艺为葡萄糖浆经调配、葡萄糖浆脱色、葡萄糖浆离子交换、氢化、山梨醇脱色、山梨醇离子交换精制、蒸发浓缩等生产工艺得到成品液体山梨醇。由于原料葡萄糖浆呈现微黄色, 葡萄糖浆调配后, 企业使用活性炭和硅藻土对葡萄糖浆进行脱色, 葡萄糖浆脱色工艺产生葡萄糖浆脱色废过滤介质, 脱色废过滤介质属于固体废物。根据《固废法》[1]的规定, 我国的固体废物分为工业固体废物、生活垃圾、建筑垃圾、农业固体废物和危险废物, 其中危险废物是依据废物属性对固体废物做出的分类[2]。如果不能对危险废物进行科学合理的管理和处置, 将会对生态环境及人们的身体健康造成严重威胁[3], 因此我们需要通过危险废物鉴别判定固体废物的危险特性。目前, 国家已建立了完善的鉴别标准体系, 可以按照技术路线鉴别固体废物的危险特性[4]。危险废物鉴别是危险废物管理和危险废物处理处置的关键环节和技术基础[5] [6], 为了明确葡萄糖浆脱色废过滤介质的属性和类别, 需开展危险特性鉴别工作, 为葡萄糖浆脱色废过滤介质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。

## 2. 山梨醇生产工艺

山梨醇的生产工艺中与鉴别对象相关的生产工序仅为葡萄糖浆调配、葡萄糖浆脱色及葡萄糖浆离子交换工序。工艺流程介绍如下:

### 1) 葡萄糖浆调配:

外购葡萄糖浆中加入稀糖液(来源于葡萄糖浆离子交换工艺)进行调配, 有时需要补充少量的去离子水或蒸汽冷凝水, 糖液 PH 值为 4.4~6.5 之间, 控制温度在 40℃~70℃。

### 2) 葡萄糖浆脱色

由于原料葡萄糖浆呈现微黄色, 葡萄糖浆调配后, 需要在脱色罐中进行脱色。企业使用活性炭和硅藻土进行脱色, 企业对葡萄糖浆的流动压力进行监控, 随着过滤介质——活性炭和硅藻土不断吸附葡萄糖浆中的色素, 过滤介质孔隙不断减小, 当葡萄糖浆脱色过滤介质达到使用周期时, 为了保证山梨醇生产的正常运行, 需要卸出达到使用周期的脱色废过滤介质进行更换, 更换时产生葡萄糖浆脱色废过滤介质, 为待鉴别的固体废物。

### 3) 葡萄糖浆离子交换

脱色后的葡萄糖浆进入离子交换,经阴阳离子交换将杂质离子除去,降低电导率,阴阳离子树脂经一段时间使用后失效,可用盐酸、液碱再生后重复使用。经离子交换的葡萄糖浆进入到后续的氢化工艺中,离子交换产生的稀糖液(pH 为中性)回用于葡萄糖浆的调配工艺。

离子交换后,葡萄糖浆进入山梨醇生产后续工序氢化、山梨醇脱色、山梨醇离子交换精制、蒸发浓缩等工序,后续工序均与待鉴别葡萄糖浆脱色废过滤介质的属性没有关系,不再详细论述。

## 3. 葡萄糖浆脱色废过滤介质固废属性判定及危险废物属性初筛

首先,需进行葡萄糖浆脱色废过滤介质的固体废物属性判定。葡萄糖浆脱色废过滤介质-活性炭和硅藻土长时间使用后达到使用周期,丧失原有吸附色素的功能无法继续使用,属于《固体废物鉴别标准通则》(GB 34330-2017)中的“4 依据产生来源的固体废物鉴别 4.1 丧失原有使用价值的物质 h 因丧失原有功能而无法继续使用的物质”。

其次,需根据《国家危险废物名录(2021 版)》对葡萄糖浆脱色废过滤介质进行危险废物属性初筛。由于项目产品山梨醇为食品添加剂,可广泛用于各种食品。由于山梨醇项目行业代码为 C1495 食品及饲料添加剂制造,因此产生的废物代码的第 1-3 位代码为 149,危废名录中没有 149 相关的危险废物。而 HW49 其他废物中 900-039-49 为烟气、VOCs 治理过程(不包括餐饮行业油烟治理过程)产生的废过滤介质,化学原料和化学制品脱色(不包括有机合成食品添加剂脱色)、除杂、净化过程产生的废过滤介质(不包括 900-405-06、772-005-18、261-053-29、265-002-29、384-003-29、387-001-29 类废物)。待鉴别葡萄糖浆脱色废过滤介质属于有机合成食品添加剂脱色产生的废过滤介质,属于 HW49 其他废物中 900-039-49 的排除范围。因此根据《国家危险废物名录(2021 版)》中“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”,葡萄糖浆脱色废过滤介质需进行危险特性鉴别。

## 4. 葡萄糖浆脱色废过滤介质危险特性初步判别

葡萄糖浆脱色废过滤介质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

由于与葡萄糖浆脱色废过滤介质产生相关的生产工序仅为葡萄糖浆调配、葡萄糖浆脱色及葡萄糖浆离子交换工序,因此与葡萄糖浆脱色废过滤介质成分相关的原辅材料仅有葡萄糖浆、活性炭、硅藻土、盐酸、液碱。下面将对每种原辅材料进行具体分析。

1) 葡萄糖浆:根据《葡萄糖浆》(GB/T 20885-2007),葡萄糖浆的 pH 要求为 4.0~6.0,色泽为无色或微黄色,清亮透明。葡萄糖浆生产过程中的美德拉反应是葡萄糖浆颜色发黄的原因之一,美德拉反应的最终产物是类黑精色素[7],不涉及《危险废物鉴别标准》(GB 5085.1-7)中特定的污染物。葡萄糖浆可能带入的有害物质中涉及《危险废物鉴别标准》(GB 5085.1-7)的因子为 pH。

2) 活性炭:项目采样的木质活性炭产品 pH 标准为 2-5,铁含量  $\leq 0.05$ 。活性炭产品呈酸性,可能导致待鉴别葡萄糖浆脱色废过滤介质具有腐蚀性。活性炭具有自热的属性[8],可能具有易燃性,因此活性炭可能带入的有害物质中涉及《危险废物鉴别标准》(GB 5085.1-7)的因子为 pH、易燃性。

3) 硅藻土:根据《食品安全国家标准硅藻土》(GB 14936-2012),硅藻土的主要成分为  $\text{SiO}_2$ , pH 标准为 5~11,铅  $\leq 4.0 \text{ mg/kg}$ ,砷  $\leq 5.0 \text{ mg/kg}$ 。铅、砷可能涉及 GB 5085.3-2007 的浸出毒性及 GB 5085.6-2007 中的含铅、砷的毒性物质。硅藻土的主要成分是二氧化硅,并含有少量三氧化二铁、氧化钙、氧化镁、

三氧化二铝等[9]。因此硅藻土可能带入的有害物质中涉及《危险废物鉴别标准》(GB 5085.1-7)的因子为 pH、铅、砷、铝。

4) 盐酸: 盐酸分子式为 HCl, 呈酸性。根据《食品添加剂盐酸》(GB 1897-2008)质量标准, 重金属(以铅计)的质量分数  $\leq 0.0005\%$ , 砷质量分数  $\leq 0.0001\%$ 。砷可能涉及 GB 5085.3-2007 的浸出毒性及 GB 5085.6-2007 中的含砷的毒性物质。因此盐酸可能带入的有害物质中涉及《危险废物鉴别标准》(GB 5085.1-7)的因子为 pH、铅、砷。

5) 液碱: 液碱为液态状的氢氧化钠, 分子式为 NaOH, 强碱。根据《食品添加剂氢氧化钠》(GB 5175-2008), 砷质量分数  $\leq 0.0003\%$ , 重金属(以铅计)的质量分数  $\leq 0.0005\%$ , 汞质量分数  $\leq 0.00001\%$ 。根据液碱的月用量, 假设其中的汞全部进入到葡萄糖浆脱色废过滤介质中, 以最大风险计算附录 A 最可能存在物质氯化汞的占标率为 0.2%, 因为极微量汞导致毒性物质含量超标的可能性极低, 因此汞不作为毒性物质含量的分析对象。因此液碱可能带入的有害物质中涉及《危险废物鉴别标准》(GB 5085.1-7)的因子为 pH、铅、砷、浸出毒性汞。

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、铅、砷、汞。

## 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, 下面将结合理论分析与初筛样品检测结果对各危险特性进行初步判别。

### 1) 易燃性初步鉴别

经检测葡萄糖浆脱色废过滤介质的含水率在 34.0%~40.8%, 含水率较高, 推测不具有易燃性。为检验推测合理性, 采集了 3 个样品进行易燃性检测, 检测结果均为“不具有易燃性”, 因此排除葡萄糖浆脱色废过滤介质的易燃性。

### 2) 反应性初步鉴别

葡萄糖浆脱色废过滤介质的主要成分为活性炭、硅藻土、葡萄糖浆及其中的色素成分、其它原辅材料带入的微量杂质, 因此葡萄糖浆脱色废过滤介质可排除爆炸特性; 由于来源于脱色过程, 产生过程已与水充分接触, 因此可排除遇水反应性; 由于葡萄糖浆脱色废过滤介质的成分中不含有氰化物及硫化物, 因此可排除遇酸反应性。综上, 葡萄糖浆脱色废过滤介质不具有反应性。

### 3) 腐蚀性初步鉴别

本项目采用的活性炭原料 pH 为 2~5, 原料葡萄糖浆的 pH 为 4.0~6.0, 均为偏酸性, 因此推测葡萄糖浆脱色废过滤介质呈酸性。对初筛样品进行了 pH 检测, pH 检测结果在 3.38~3.48 之间, 因此腐蚀性 pH 为本项目的特征污染因子。

### 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, 分析可能存在的元素。铅、砷、汞的浸出毒性定量检测结果均极低或未检出, 均未超过标准限值。根据 ICP-MS 金属定性及半定量扫描结果, 涉及浸出毒性的其它元素仅锌、铬、钡、硒微量检出, 按最大检出值假设全部浸出, 计算最大浸出浓度, 分别为锌(0.46 mg/L, 限值 100 mg/L)、总铬(0.33 mg/L, 限值 15 mg/L)、六价铬(0.33 mg/L, 限值 5 mg/L)、钡(0.73 mg/L, 限值 100 mg/L)、硒(0.09 mg/L, 限值 1 mg/L), 均远小于浸出毒性限值要求, 因此浸出毒性不列入鉴别方案。

### 5) 毒性物质含量初步鉴别

根据金属定性及半定量检测结果, GB 5085.6-2007 涉及的元素均为未检出或仅有极微量检出, 因此葡萄糖浆脱色废过滤介质毒性物质含量超标的可能性极低, 因此毒性物质含量相关指标不列入鉴别方案。

## 6) 急性毒性初步鉴别

葡萄糖浆脱色废过滤介质的主要成分为活性炭、硅藻土、葡萄糖浆及葡萄糖浆中的色素，葡萄糖浆为食品，因此葡萄糖浆脱色废过滤介质可排除急性毒性。

综上所述，可排除葡萄糖浆脱色废过滤介质具有急性毒性、浸出毒性、易燃性、反应性、毒性物质含量超标的可能性，后续需对腐蚀性 pH 开展进一步的鉴别检测。

## 5. 危险特性检测和结果分析

葡萄糖浆脱色废过滤介质为间歇产生，压滤机卸料频率 1~2 次/天，每月最大卸料量为 49 吨。确定总采样个数为 15 个，葡萄糖浆脱色废过滤介质达到使用周期卸料时采样，2 天采集一个样品，采样周期为 1 个月，样品份样量不少于 1000 g。

根据检测结果，腐蚀性 pH 的检测结果为 3.74~4.86。固废具有腐蚀性属性判别标准为：按照 GB/T 15555.12-1995 的规定制备的浸出液， $\text{pH} \geq 12.5$ ，或者  $\text{pH} \leq 2.0$ 。因此葡萄糖浆脱色废过滤介质的腐蚀性 pH 超标份样数为 0，因此葡萄糖浆脱色废过滤介质不属于具有腐蚀性的危险废物。

## 6. 鉴别总结论

该企业山梨醇生产项目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，产生的葡萄糖浆脱色废过滤介质不属于危险废物，建议按照一般工业固体废物进行管理。前人的研究通常侧重于危险废物鉴别标准体系[10]、鉴别管理程序[11]、鉴别监测现状[12]、危险废物鉴别现状分析[13]等，具体到脱色废过滤介质的实例鉴别研究极少。同时脱色废过滤介质在各种工业生产中非常常见，不同工艺中产出的脱色废过滤介质污染因子不同，但是危险特性的分析思路和鉴别路径是相似的，本文可以为类似脱色废过滤介质的危险特性鉴别工作及研究提供参考。

## 参考文献

- [1] 全国人民代表大会常务委员会. 中华人民共和国固体废物污染环境防治法[EB/OL]. [http://www.gov.cn/xinwen/2020-04/30/content\\_5507561.htm](http://www.gov.cn/xinwen/2020-04/30/content_5507561.htm), 2020-04-30.
- [2] 罗庆明, 张宏伟, 王雪雪, 任中山, 焦少俊, 胡华龙, 陈瑛. 我国固体废物分类体系构建的原则、方法与框架[J]. 环境工程学报, 2022, 16(3): 738-745.
- [3] 李文文. 危险废物环境管理与污染防治中存在的问题及应对研究[J]. 皮革制作与环保科技, 2022, 3(24): 107-109.
- [4] 李清坤, 闫纪宪. 危险废物鉴别管理程序探析[J]. 皮革制作与环保科技, 2021, 2(6): 128-129.
- [5] 吴晓霞, 孙袭明, 李根强, 等. 危险废物鉴别标准体系的发展与实践研究[J]. 再生资源与循环经济, 2022, 15(2): 15-17.
- [6] 乔光明, 王炜亮. 《国家危险废物名录》在应用管理中存在问题分析[J]. 环境与可持续发展, 2014, 39(3): 105-106.
- [7] 张志华, 刘书盈. 葡萄糖浆颜色发黄与美拉德反应[J]. 淀粉与淀粉糖, 2005(2): 31, 6.
- [8] 徐凡. 木质活性炭自燃特性和机制研究[D]: [硕士学位论文]. 北京: 中国林业科学研究院, 2012.
- [9] 张冬. 硅藻土粉尘对作业人员肺通气功能的影响[J]. 吉林劳动保护, 2013(12): 39-40.
- [10] 岳战林. 中国危险废物鉴别体系完善性研究[J]. 节能与环保, 2009(1): 27-29.
- [11] 李延荣. 危险废物鉴别程序及鉴别工作的开展措施研究[J]. 造纸装备及材料, 2021, 50(10): 99-100.
- [12] 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.
- [13] 邵娟, 茆吉庆, 张洋阳. 我国危险废物鉴别现状浅析及建议[J]. 山东化工, 2022, 51(5): 246-248.