

某企业硫酸钙污泥危险特性鉴别 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7月6日; 录用日期: 2023年8月7日; 发布日期: 2023年8月18日

摘要

某企业生产乙酰舒泛钾产生废酸, 废酸处理过程中产生硫酸钙污泥。根据污泥产生涉及原辅材料、生产工艺及检测结果, 对硫酸钙污泥的危险特性进行鉴别, 并提出了相关建议及要求, 为硫酸钙污泥科学处置提供技术依据, 为同类型污泥危险特性的鉴别工作提供参考。

关键词

乙酰舒泛钾, 硫酸钙污泥, 危险特性鉴别

Case Analysis and Research on Identification of Hazardous Characteristics of the Calcium Sulfate Sludge from an Enterprise

Yanlai Jia, Jingmin Wang

Shandong Institute for Product Quality Inspection, Jinan Shandong

Received: Jul. 6th, 2023; accepted: Aug. 7th, 2023; published: Aug. 18th, 2023

Abstract

An enterprise produces waste acid from the production of acesulfame potassium, which generates the calcium sulfate sludge from the waste acid treatment process. According to the raw and auxiliary materials and production process involved in the sludge production, combined with the test results, the hazardous characteristics of calcium sulfate sludge are identified, and the relevant suggestions and requirements are put forward, which provides a technical basis for the scientific dis-

posal of calcium sulfate sludge and reference for the identification of hazardous characteristics of the similar types of sludge.

Keywords

Acesulfame Potassium, Calcium Sulfate Sludge, 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

某企业使用三乙胺、二氯甲烷等原料, 生产乙酰舒泛钾, 生产过程中产生废酸, 企业使用氢氧化钙对废酸进行处理, 回收三乙胺并产生硫酸钙污泥。硫酸钙污泥为固体废物, 固体废物尤其是危险固废不合理的利用、处置, 会危害人体健康和生态环境[1]。目前硫酸钙污泥多来源于废气脱硫等环保处理过程, 国内外已有硫酸钙污泥用于胶凝材料、除氟、重金属固化及无害化处理等实例或技术研究[2]-[11], 同时国家已有较完善的鉴别体系、标准[12], 可以依据鉴别标准及体系, 明确硫酸钙污泥的危险特性、类别, 为硫酸钙污泥的管理及科学合理处置提供技术依据。

2. 生产工艺

目前报道的硫酸钙污泥多来源于废气脱硫等环保处理过程, 如用熟石灰处理酸性废气二氧化硫等产生, 鲜有乙酰舒泛钾生产过程产生硫酸钙污泥鉴别的研究。乙酰舒泛钾生产主要包括中间体合成、环化反应、水解反应、萃取工序、水洗工序、中和、糖水浓缩及糖结晶精制等。水解反应中产生了废酸, 经过萃取工序, 有机相进水洗工序等乙酰舒泛钾后续生产工序, 而含有废酸的水相经预处理回收二氯甲烷后, 然后经氢氧化钙处理, 产生三乙胺及硫酸钙污泥。现简要介绍与硫酸钙污泥产生相关的合成、环化等工序, 乙酰舒泛钾后续水洗、中和等工序不再赘述。

1) 中间体合成: 原料双乙烯酮、氨基磺酸、三乙胺按比例加入合成反应釜内, 经合成、酰化生成乙酰氨基磺酸三乙胺。

2) 环化反应: 乙酰氨基磺酸三乙胺在环化反应釜内与三氧化硫反应, 生成环化三氧化硫加合物及硫酸三乙胺等环化液。

3) 水解反应: 环化反应釜环化液进入水解反应釜内, 与酸水发生水解反应, 反应完成后, 产生的硫酸等水解物料由水解反应釜进入水解分层槽, 静置分层后下层有机相去乙酰舒泛钾后续生产工序, 上层含硫酸水相去水解酸相槽。

4) 萃取工序: 水解酸相槽内废酸经萃取塔萃取, 进一步提取废酸中的有机相, 有机相进去乙酰舒泛钾后续生产工序, 萃取后的废酸经加热冷凝预处理后, 回收二氯甲烷。

经过预处理后的废酸进入蒸馏釜中, 通过蒸汽夹套加热, 调节加入氢氧化钙乳液速度, 使废酸、硫酸三乙胺等充分与氢氧化钙反应, 产生三乙胺回用于生产, 并同时产生硫酸钙污泥。

3. 硫酸钙污泥固废属性判定及危险废物属性初筛

硫酸钙污泥的固废属性判定: 根据《固体废物鉴别标准通则》(GB 34330-2017)中“4 依据产生来源的固体废物鉴别”, 硫酸钙污泥符合 4.3 项“环境治理和污染控制过程中产生的物资, 包括以下种类:

n)在其他环境治理和污染修复过程中产生的各类物质”同时,硫酸钙污泥不属于“6 不作为固体废物管理的物质”,依此判定硫酸钙污泥属于固体废物。

硫酸钙污泥为危险废物废酸 HW34 (900-349-34)处置工程产物,废酸具有腐蚀性危险属性,根据废酸的产生工艺及原辅材料,废酸的产生过程中可能会引入毒性成分,废酸可能具有毒性危险属性,经过理论分析及检测、分析排除废酸的毒性属性,其次,废酸不是医疗机构或医疗活动中产生的固体废物,废酸不具有感染性危险特性。废酸不是感染性废物,且排除了废酸的毒性属性情况下,硫酸钙污泥不属于 HW49 其他废物环境治理 772-006-49 处理或处置毒性或感染性危险废物。根据《危险废物鉴别标准通则》(GB 5085.7-2019)中“6 危险废物利用处置后判定规则”中“6.1 仅具有腐蚀性、易燃性、反应性中的一种或一种以上危险特性的危险废物利用和处置后产生的固体废物,经鉴别不再有危险特性的,不属于危险废物”,结合《国家危险废物名录(2021 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,硫酸钙污泥需进行危险特性鉴别。

4. 硫酸钙污泥危险特性初步判别

硫酸钙污泥危险特性初步判别基于危险特性理论分析及辅助检测分析。

4.1. 危险特性理论分析

与硫酸钙污泥产生相关工序主要为中间体合成、环化反应、水解反应、萃取工序等,涉及的物料主要为双乙烯酮、乙酸、三乙胺、二氯甲烷、氨基磺酸、三氧化硫、硫酸、氢氧化钙等,现分析如下:

1) 乙酸:根据乙酸质量标准,乙酸的质量分数 $\geq 98.5\%$,甲酸的质量分数 $\leq 0.30\%$,乙醛的质量分数 $\leq 0.10\%$,铁的质量分数(以 Fe 计) $\leq 0.0004\%$,铅 $\leq 1 \text{ mg/kg}$,砷 $\leq 3 \text{ mg/kg}$,重金属 $\leq 5 \text{ mg/kg}$,蒸发残渣的质量分数 $\leq 0.03\%$,乙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)的因子有 pH、乙醛、铅、砷。

2) 三乙胺:根据三乙胺质量标准,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 $\leq 1 \text{ mg/kg}$,砷 $\leq 3 \text{ mg/kg}$,重金属 $\leq 5 \text{ mg/kg}$,三乙胺可能带入的有害物质中涉及《危险废物鉴别标准》(GB 5085.1-7)的检测因子有急性毒性、铅、砷。

3) 二氯甲烷:二氯甲烷是生产乙酰舒泛钾的溶剂和萃取剂,根据二氯甲烷质量标准,纯度 $\geq 99.20\%$,水分 $\leq 0.030\%$,酸度(以 HCl 计) $\leq 0.0008\%$,铅 $\leq 1 \text{ mg/kg}$,砷 $\leq 3 \text{ mg/kg}$,重金属 $\leq 5 \text{ mg/kg}$,二氯甲烷可能带入的有害物质中涉及《危险废物鉴别标准》(GB 5085.1-7)的检测因子有二氯甲烷、三氯甲烷、四氯化碳、铅、砷。

4) 氨基磺酸:氨基磺酸是生产乙酰舒泛钾主要原料,根据产品标准,氨基磺酸含量 $\geq 99.5\%$,硫酸盐 $\leq 0.05\%$,干燥失重 $\leq 0.1\%$,水不溶物 $\leq 0.02\%$,铁含量 $\leq 0.005\%$,铅 $\leq 1 \text{ mg/kg}$,砷 $\leq 3 \text{ mg/kg}$,重金属 $\leq 5 \text{ mg/kg}$,氨基磺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)的检测因子有 pH、铅、砷、硫离子。

5) 三氧化硫:三氧化硫是生产乙酰舒泛钾的原料,根据产品标准,液体三氧化硫含量 $\geq 99.5\%$,三氧化硫含量 $\leq 0.40\%$,灰分 $\leq 0.40\%$,铁含量 $\leq 0.030\%$,铅 $\leq 1 \text{ mg/kg}$,砷 $\leq 3 \text{ mg/kg}$,重金属 $\leq 5 \text{ mg/kg}$,通过查阅文献[13][14][15],目前三氧化硫的生产主要以硫磺、硫铁矿等燃烧产生的二氧化硫通过接触法完成,除了上述的铅、砷、硫离子外,还含有痕量元素 Cr、Cd、铜、Zn、硒、Mn 等。

6) 双乙烯酮:根据双乙烯酮产品标准,双乙烯酮除主要成分双乙烯酮外,双乙烯酮可能带入的有害物质中涉及《危险废物鉴别标准》(GB 5085.1-7)的检测因子有急性毒性。

7) 硫酸: 工业硫酸中含有砷、硒、汞、铁等金属杂质元素[16], 硫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)的检测因子有 pH、砷、硒、汞。

8) 氢氧化钙: 通过查阅工业氢氧化钙质量标准(HG/T4120-2009)及食品添加剂氢氧化钙国家标准(GB 25572-2010), 氢氧化钙除主要成分氢氧化钙外, 其他可能含有少量的镁、砷、铅等元素。与此同时, 通过查阅文献, 氢氧化钙的生产目前主要是石灰石经过清洗, 高温煅烧后得到生石灰[17], 后由生石灰经干法或者湿法生成氢氧化钙, 石灰石除主要元素 Ca、Mg、Si、Al、Fe、K 外[18], 含有痕量元素 Mn、Ti、Cd、Cr、Zn、Cu 等[19]。

硫酸钙污泥产生相关工序主要为中间体合成、环化反应、水解反应、萃取工序等, 根据其主副反应产物分析, 相比物料分析, 主副反应新增涉及附录物质丙酮。

综上所述, 结合原辅材料及工艺分析, 硫酸钙污泥可能含有的污染因子主要有腐蚀性 pH、三氯甲烷、四氯化碳、汞、铅、锌、砷、硒、六价铬、铜、铬、镉、硫化物、二氯甲烷、乙醛、丙酮等。

4.2. 危险特性初步判别

为了对理论分析进行佐证和补充, 采集硫酸钙污泥及废酸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危险特性进行初步判别。

4.2.1. 废酸毒性属性分析

根据硫酸钙污泥危险特性属性初筛分析, 需排除分析废酸的毒性属性, 根据废酸产生过程, 基于理论分析, 废酸特征污染因子与硫酸钙污泥一致, 采集初筛样品分别对废酸涉及 GB 5085.3-2007 浸出毒性物质三氯甲烷、四氯化碳、汞、铅、锌、砷、硒、六价铬、铜、铬、镉等和涉及 GB 5085.6-2007 毒性物质含量物质二氯甲烷、乙醛、石油溶剂、汞、铅、锰、锌、砷、硒、丙酮、六价铬、铜、铬、镉进行了定量检测, 口服毒性半数致死量 LD_{50} 检测以及结合 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, 基于风险最大化原则, 根据检测结果及折算结果, 废酸浸出毒性、毒性物质含量结果均不超标, 定量分析检测项目和定性、半定量分析项目占标率合计为 0.5687, 小于 1, 大鼠经口 LD_{50} 大于 2000 mg/kg, 表明废酸不具有毒性。

4.2.2. 硫酸钙污泥危险特性分析

1) 易燃性初步鉴别

硫酸钙污泥含水率较高, 主要成分为硫酸钙, 还含有少量的碳酸钙、氢氧化钙等, 硫酸钙熔点 1450°C 、碳酸钙熔点 825°C , 氢氧化钙熔点 582°C 。硫酸钙污泥在标准温度和压力下(25°C , 101.3 kPa)下性质稳定, 不可能因摩擦或自发性燃烧而起火, 也不能点燃, 不具有易燃性。

2) 反应性初步鉴别

硫酸钙污泥产生过程中已经与水充分接触, 主要成分为硫酸钙、氢氧化钙, 不属于废弃氧化剂或者有机过氧化物, 可排除爆炸特性及与水反应性。根据物料分析, 硫酸钙污泥可能含有硫离子, 经检测, 硫化物含量在 $0.334\sim 0.469\text{ mg/kg}$, 酸性条件下, 风险最大化原则, 折算硫酸钙污泥分解产生硫化氢气体的最大量为 0.50 mg/kg , 远小于《危险废物鉴别标准反应性鉴别》(GB5085.5-2003) 4.2.3 中 500 mg/kg 的限值要求, 超标概率很低。

综上, 硫酸钙污泥不具有反应性危险特性。

3) 腐蚀性初步鉴别

硫酸钙污泥是利用过量的氢氧化钙中和酸相中的三乙胺盐及废硫酸产生, 理论上硫酸钙污泥呈碱性。对初筛样品进行了 pH 检测, pH 检测结果在 $8.74\sim 9.11$ 之间, 不超标, 腐蚀性 pH 为硫酸钙污泥的特征污染因子, 需进一步分析。

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。定量检测元素锌、汞、Cd、Cr、Cu、六价铬、硒浸出定量辅助性检测结果很低, 均明显低于 GB5085.3-2007 限值要求, 予以排除。铅最大值 0.44 mg/L, 砷最大值 0.09 mg/L, 三氯甲烷、四氯化碳均为硫酸钙污泥特征性污染因子, 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 GB5085.3-2007 浸出毒性物质镍, 须进一步分析。综上硫酸钙污泥浸出毒性检测项目为三氯甲烷、四氯化碳、铅、砷、镍。

5) 毒性物质含量初步鉴别

根据定量监测项目二氯甲烷、乙醛、汞、铅、锰、锌、砷、硒、丙酮、六价铬、铜、铬、镉等检测结果, 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, 选取二氯甲烷、丙酮、石油溶剂、铅、砷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, 相比定量检测项目, 并未新增涉及 GB 5085.6-2007 附录物质。综上, 硫酸钙污泥毒性物质含量检测项目为二氯甲烷、丙酮、石油溶剂、铅、砷。

6) 急性毒性初步鉴别

按最不利暴露途径, 对硫酸钙污泥进行口服毒性半数致死量 LD₅₀ 检测, 检测 LD₅₀ 值均大于 2000 mg/kg, 硫酸钙污泥不具有急性毒性的危险特性。

综上所述, 可排除废酸毒性属性, 排除硫酸钙污泥具有急性毒性、易燃性、反应性超标的可能性, 后续需对硫酸钙污泥腐蚀性 pH、浸出毒性、毒性物质含量开展进一步的鉴别检测。

5. 危险特性检测和结果分析

硫酸钙污泥为连续产生, 在硫酸钙污泥生产工艺稳定的情况下, 确定总采样个数为 100 个, 3~4 次/天, 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 8.42~8.79, 均不超标, 表明硫酸钙污泥不具有腐蚀性的危险特性, 浸出毒性检测指标三氯甲烷、四氯甲烷均未检出, 铅最大值为 0.12 mg/L、砷最大值为 9.21×10^{-3} mg/L、镍最大值 0.10 mg/L, 均不超标, 表明硫酸钙污泥不具有浸出毒性的危险特性, 毒性物质检测指标二氯甲烷、丙酮、石油溶剂、铅、砷, 根据折算 GB 5085.6-2007 附录相关物质结果, 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占比和为 0.014, 小于限值 1, 表明硫酸钙污泥不具有毒性物质含量的危险特性。

6. 结论

该企业生产工艺及原辅材料不发生变化、生产运营稳定、废酸不具有毒性的情况下, 废酸处理产生的硫酸钙污泥不属于危险废物, 为一般固废。

目前具体到乙酰舒泛钾生产过程中废酸处置产生的硫酸钙污泥危险特性鉴别研究实例极少, 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, 同时为类似企业处置乙酰舒泛钾生产过程中的废酸提供参考。

硫酸钙污泥处置及利用须满足《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] 王春晨, 孙松, 程立娜, 等. 固废危废的危害及处理方法探讨[J]. 区域治理, 2023(5): 154-157. <https://doi.org/10.3969/j.issn.2096-4595.2023.05.039>

- [2] 孙胤涛, 李玲, 程兴, 等. 硫酸钙污泥基胶凝材料的制备及性能研究[J]. 新型建筑材料, 2022, 49(2): 30-32, 52. <https://doi.org/10.3969/j.issn.1001-702X.2022.02.007>
- [3] 童华美, 黄正文, 周瑞健, 等. 硫酸钙污泥在某光伏企业废水处理站除氟工艺中的运行评价[J]. 成都大学学报(自然科学版), 2022, 41(3): 331-336. <https://doi.org/10.3969/j.issn.1004-5422.2022.03.016>
- [4] 南京工业大学. 一种硫酸钙污泥制备胶凝材料的工艺[P]. 中国, CN202010341162.7. 2020-08-18.
- [5] 黄蓉, 刘立恒, 何东薇, 等. 热解条件对硫酸钙/污泥基生物炭中 Pb、Ni 形态分布及生态风险的影响[J]. 环境污染与防治, 2020, 42(7): 849-853. <https://doi.org/10.15985/j.cnki.1001-3865.2020.07.009>
- [6] 李榛, 冯云, 张文涛, 等. 工业污泥替代脱硫石膏作水泥调凝剂试验研究[J]. 水泥工程, 2017(1): 71, 73. <https://doi.org/10.13697/j.cnki.32-1449/tu.2017.01.032>
- [7] 潘祖超, 焦芬, 覃文庆, 等. 烟气脱硫石膏与冶炼行业石膏渣综合利用研究进展[J]. 中国有色金属学报, 2022, 32(5): 1391-1402. <https://doi.org/10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-36670>
- [8] Smith, L.L., Fortney, M.L., Morris, C.E., et al. (1984) Resource Recovery from Wastewater Treatment Sludge Containing Gypsum.
- [9] Ahn, J.W., Eun, H.T., Kim, H.S., et al. (2001) Preparation of Calcium Sulfate Hemihydrate Using Stainless Steel Refinery Sludge and Waste Sulfuric Acid. *Geosystem Engineering*, **4**, 71-76. <https://doi.org/10.1080/12269328.2001.10541170>
- [10] Faust, S.D. and Orford, H.E. (1958) Reducing Sludge Volume with Crystal Seeding in Disposal of Sulfuric Acid Waste. *Industrial & Engineering Chemistry*, **50**, 1537-1538. <https://doi.org/10.1021/ie50586a032>
- [11] Liu, L.H., et al. (2021) Immobilization of Heavy Metals in Biochar Derived from Co-Pyrolysis of Sewage Sludge and Calcium Sulfate. *Journal of Hazardous Materials*, **403**, Article ID: 123648. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.123648>
- [12] 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.
- [13] 高希青. 三氧化硫磺化技术讲座——第二讲三氧化硫的发生[J]. 日用化学工业, 1985(3): 43-46. <https://doi.org/10.13218/j.cnki.csd.1985.03.014>
- [14] 硫酸工业污染物控制标准研究[J]. 化工矿产地质, 2019, 41(2): 105. <https://doi.org/10.3969/j.issn.1006-5296.2019.02.010>
- [15] 刘慧琳. 硫磺矿废弃地复垦土壤重金属含量特征分析[D]: [硕士学位论文]. 淮南: 安徽理工大学, 2019.
- [16] 彭天胜. 浓硫酸的化学性质和检验的探讨[J]. 科技风, 2012(20): 12-13. <https://doi.org/10.19392/j.cnki.1671-7341.2012.20.006>
- [17] 邓长征, 邓金营, 杨雷. 氢氧化钙在新材料领域中应用[J]. 广东化工, 2019, 46(18): 86, 90. <https://doi.org/10.3969/j.issn.1007-1865.2019.18.041>
- [18] 曲月华, 王翠艳, 王一凌, 等. 熔融制样-X 射线荧光光谱法测定石灰石中 5 种组分[J]. 冶金分析, 2013, 33(12): 29-33.
- [19] 刘江斌, 曹成东, 赵峰, 等. X 射线荧光光谱法同时测定石灰石中主次痕量组分[J]. 岩矿测试, 2008, 27(2): 149-150. <https://doi.org/10.3969/j.issn.0254-5357.2008.02.016>