

某双氧水生产线废氧化铝危险特性鉴别实例分析及研究

王京敏¹, 马利民², 王迪迪¹, 刘琪¹, 张娟^{1*}

¹山东省产品质量检验研究院, 山东 济南

²潍坊市安丘生态环境监控中心, 山东 潍坊

收稿日期: 2023年9月10日; 录用日期: 2023年10月12日; 发布日期: 2023年10月19日

摘要

某企业有一条双氧水生产线, 双氧水的生产采用2-乙基蒽醌法, 含2-乙基蒽醌的工作液首先在催化剂作用下, 与氢气经加氢反应生成2-乙基氢蒽醌, 2-乙基氢蒽醌再与空气中的氧气发生氧化反应, 2-乙基氢蒽醌氧化为2-乙基蒽醌, 同时生成双氧水, 再经萃取、浓缩得到70%的双氧水。生产过程中产生废氧化铝, 为了解废氧化铝的危险特性, 通过原辅材料分析、工艺产品及副产物分析及样品检测, 进行危险特性鉴别, 得出鉴别结论, 为后续废氧化铝科学合理的综合利用或处置提供重要技术依据。

关键词

双氧水生产线, 废氧化铝, 危险特性鉴别

Case Analysis and Research on the Identification of Hazardous Characteristics of Waste Aluminum Oxide from a Hydrogen Peroxide Production Line

Jingmin Wang¹, Limin Ma², Didi Wang¹, Qi Liu¹, Juan Zhang^{1*}

¹Shandong Institute for Product Quality Inspection, Jinan Shandong

²Weifang Anqiu Ecological Environment Monitoring Center, Weifang Shandong

*通讯作者。

文章引用: 王京敏, 马利民, 王迪迪, 刘琪, 张娟. 某双氧水生产线废氧化铝危险特性鉴别实例分析及研究[J]. 环境保护前沿, 2023, 13(5): 1173-1178. DOI: 10.12677/aep.2023.135140

Abstract

A certain enterprise has a hydrogen peroxide production line. The production of hydrogen peroxide adopts the 2-ethylanthraquinone method. The working solution containing 2-ethylanthraquinone is first hydrogenated with hydrogen gas under the action of a catalyst to generate 2-ethylanthraquinone. 2-ethylanthraquinone then undergoes an oxidation reaction with oxygen in the air. 2-ethylanthraquinone is oxidized to 2-ethylanthraquinone, and hydrogen peroxide is generated. After extraction and concentration, 70% hydrogen peroxide is obtained. Waste alumina is generated during the production process. In order to understand the hazardous characteristics of waste alumina, hazardous characteristics are identified through analysis of raw and auxiliary materials, analysis of process products and by-products, and sample testing. Identification conclusions are drawn, providing important technical basis for the scientific and reasonable comprehensive utilization or disposal of waste alumina in the future.

Keywords

Hydrogen Peroxide Production Line, Waste Alumina, 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

某企业有一条双氧水生产线，双氧水的生产采用 2-乙基蒽醌法，含 2-乙基蒽醌的工作液首先在催化剂作用下，与氢气经加氢反应生成 2-乙基氢蒽醌，2-乙基氢蒽醌再与空气中的氧气发生氧化反应，2-乙基氢蒽醌氧化为 2-乙基蒽醌，同时生成双氧水，再利用纯水萃取得到双氧水水溶液，经浓缩提纯后得到 70% 的双氧水水溶液。在生产过程中产生废氧化铝，废氧化铝是否属于危险废物尚不清楚，需要通过危险废物鉴别判定固体废物的危险特性[1]，以对危险废物进行科学合理的处置，避免对人体、生态环境带来危害[2]。目前在宏观上危险废物鉴别标准、管理程序、现状的研究之外[3] [4] [5]，也有一些具体到企业废氧化铝危险特性的研究[6] [7]，但是不同企业双氧水生产及废氧化铝的原辅材料、工艺流程及运行也存在一定的差异性，不同氧化铝鉴别中污染因子种类相似，但是不完全相同，浓度上更是存在着较大的差异，因此对具体企业双氧水生产线产生的废氧化铝危险特性的深入研究，了解废氧化铝各项污染物的浓度范围和毒性，对于深度了解氧化铝的危险特性及后续国家危险废物名录的修订具有重要的参考意义。

2. 双氧水生产工艺流程介绍

含 2-乙基蒽醌的工作液首先在催化剂作用下，与氢气经加氢反应生成 2-乙基氢蒽醌，2-乙基氢蒽醌再与空气中的氧气发生氧化反应，2-乙基氢蒽醌氧化为 2-乙基蒽醌，同时生成双氧水，再利用纯水萃取得到双氧水水溶液，经浓缩提纯后得到 70% 的双氧水水溶液。工作液经白土(氧化铝)吸附净化后，循环使用，定期补充损失的工作液。

(1) 工作液配置

芳烃定量加入工作液配制釜内，将 2-乙基蒽醌、磷酸三辛酯加入，加热至一定温度后，促使物料混合均匀并净化得到工作液。

(2) 氢化反应

工作液送入装填钨触媒的氢化流化床内，氢气过滤后连续通入反应器内。控制反应器压力 0.6 MPa、温度 40℃~50℃进行 2-乙基蒽醌加氢反应，蒽醌加氢生成 2-乙基氢蒽醌(HEAQ)，加氢后工作液称为氢化液。

(3) 氧化反应

氢化液与预先在磷酸贮槽内配制好的磷酸水溶液混合，然后进入氧化塔上部，在一定温度下与压缩空气逆流接触，氢蒽醌被空气中的氧气氧化成蒽醌，同时得到双氧水。

(4) 萃取工序

氧化液进入萃取塔底部，在萃取塔内，控制温度 60℃~70℃、压力 0.08 MPa，采用水为萃取剂，双氧水在水中溶解度远远大于在氧化液中的溶解度，实现氧化液与双氧水的分离，自塔底流出的粗双氧水称为萃取液。

(5) 精馏浓缩

将萃取单元产出的 43% 的双氧水浓缩到 70%。精馏塔添加稳定剂，精馏塔采用填料塔，控制塔顶温度 41℃，压力 0.01 MPa，大部分水分从塔顶蒸出，塔内液体逐渐被浓缩，成为最终 70% 产品。塔底得到 70% 双氧水，通过管道输送至罐区；塔顶气相物质主要是水、双氧水和芳烃，经两级冷凝器冷凝后输送至萃取塔回用。

前人的研究通常是生产工艺中同时存在氢化白土床与后处理白土床两套工作液处理系统，而该企业仅设有一套白土吸附床，氢化液与氧化液均再此白土吸附床中进行再生和循环利用。

3. 废氧化铝的产生

在双氧水生产过程中，工作液循环使用，生产中存在各种副反应，生成一些不具有双氧水生产能力的蒽醌降解物，包括：六氢蒽氢醌、八氢蒽氢醌、2-乙基羟基蒽醌、2-乙基蒽醌、四氢-2-乙基蒽醌环氧化合物、六氢-2-乙基羟基蒽醌等。蒽醌降解物的产生降低了工作液中有效蒽醌的浓度，使生产效率下降，产品质量降低。为了减少工作液中蒽醌降解物的浓度，使工作液中的蒽醌含量稳定在一定范围内，在白土吸附床中采用活性氧化铝促进蒽醌降解物再生为有效蒽醌，减少蒽醌的添加量，节约生产运行成本，同时吸附了工作液中夹带的有害杂质，提高产品质量。但随着双氧水生产的进行，蒽醌降解物逐渐增多，活性氧化铝长时间使用后，会出现内部孔道的坍塌、孔容的下降，逐渐软化、掉粉、失去活性，无法满足使用要求，成为废氧化铝，因此活性氧化铝需要定期更换，产生废氧化铝。更换时先断开该白土床与生产系统的连接，把白土床内的工作液用氮气压出，通蒸汽蒸煮 10 小时，再通氮气冷却 10 小时，冷却降至常温后卸出废氧化铝。1 个白土吸附床使用周期约为 50 天，1 次卸料产生废氧化铝的最大量为 60 吨。

4. 固废属性判定及危险废物属性初筛

4.1. 固废属性判定

活性氧化铝的作用为促进工作液中蒽醌降解物转化为有效蒽醌，同时吸附了工作液中夹带的有害杂质，活性氧化铝长时间使用后，会出现内部孔道的坍塌、孔容的下降，逐渐软化、掉粉、失去活性，无法满足使用要求，成为废氧化铝。因此废氧化铝属于 4.1 丧失原有使用价值的物质中 c) 款“因为沾染、掺入、混杂无用或有害物质使其质量无法满足使用要求，而不能在市场出售、流通或者不能按照原用途使用的物质”，属于固体废物。

4.2. 《国家危险废物名录》鉴别

《国家危险废物名录(2021 版)》中与废氧化铝球相关的危废名录相关的代码及符合性分析如下。

(1) “HW37 有机磷化合物废物中 261-062-37 其他有机磷化合物生产、配制过程中产生的废过滤吸附介质”相符性分析:

双氧水的生产中用到磷酸三辛酯,磷酸三辛酯属于有机磷化合物,但是废氧化铝并不产生于磷酸三辛酯的生产、配制过程,而是产生于工作液的再生过程,因此废氧化铝不属于 HW37 261-062-37 中“其他有机磷化合物生产、配制过程中产生的废过滤吸附介质”。

(2) “HW49 其他废物中 900-041-49 含有或沾染毒性、感染性危险废物的废弃包装物、容器、过滤吸附介质”相符性分析:

废氧化铝是产生于工作液再生处理产生的废过滤介质,工作液是生产过程中的中间物料,不属于固体废物,因此也不属于毒性、感染性危险废物,因此废氧化铝不属于 HW49 中 900-041-49 “含有或沾染毒性、感染性危险废物的废弃包装物、容器、过滤吸附介质”。

(3) HW50 废催化剂中“261-182-50 过氧化法生产环氧丙烷过程中产生的废催化剂”相符性分析:

项目双氧水生产线属于 30 万吨/年环氧丙烷项目,双氧水生产工段中钨触媒催化剂及环氧丙烷生产工段中环氧化反应器、加氢处理器中催化剂均属于“261-182-50 过氧化法生产环氧丙烷过程中产生的废催化剂”,作为危险废物处置,但是废氧化铝属于工作液净化过程中的过滤吸附介质,不属于生产过程中的催化剂,因此废氧化铝不属于 HW50 废催化剂中 261-182-50 “过氧化法生产环氧丙烷过程中产生的废催化剂”。

(4) HW06 废有机溶剂与含有机溶剂废物中 900-405-06 “900-401-06、900-402-06、900-404-06 中所列废有机溶剂再生处理过程中产生的废活性炭及其他过滤吸附介质”相符性分析:

废氧化铝是工作液再生处理产生的过滤介质,氧化铝所起的作用主要是把工作液中的蒽醌降解物转化为有效蒽醌,工作液为生产过程中需要进入下一个生产工段的中间物料,工作液处理后直接返回生产系统,不属于“废有机溶剂”,属于 GB34330 第 6.1 条不按照固体废物管理的物质中的 a)款“在产生点经过修复加工后满足行业通行质量标准并用于原始用途的物质”。因此工作液不属于固体废物,也不属于 HW900-404-06 中所列的“900-401-06、900-402-06、900-404-06”类废有机溶剂。因此废氧化铝不属于 900-405-06 “900-401-06、900-402-06、900-404-06 中所列废有机溶剂再生处理过程中产生的废活性炭及其他过滤吸附介质”。

因此,《国家危险废物名录(2021 版)》中没有与废氧化铝相匹配的,废氧化铝需进行危险特性鉴别。

5. 危险特性识别和筛选

危险特性鉴别方案检测因子通过原辅材料分析、初筛检测等过程确定,具体筛选方式、筛选过程及筛选结果见表 1。

6. 危险特性检测和结果分析

活性氧化铝达到使用周期时,在废氧化铝卸料口样品,采样前预先清理卸料口,并排出部分废氧化铝,出料期间以等间隔采集 20 个样品。

6.1. 浸出毒性检测结果及分析

废氧化铝采样及检测份样数为 20 份,根据检测结果(表 2),苯并[a]芘、甲苯、砷的浸出毒性检测结果均未超标,超标份样数为 0,因此废氧化铝不具有浸出毒性的危险特性。

Table 1. Identification scheme detection factor screening process table**表 1.** 鉴别方案检测因子筛选过程表

危险特性类别	原辅材料分析	反应产物分析	辅助检测分析	最终鉴别方案监测因子
GB 5085.1-2007 腐蚀性	pH	/	根据初筛检测结果, 结合理论分析, 排除腐蚀性 pH。	/
GB 5085.2-2007 急性毒性	急性毒性	/	理论分析结合初筛各污染因子、经口急性毒性检测结果排除。	无
GB 5085.3-2007 浸出毒性	苯、甲苯、乙苯、二甲苯、苯并[a]芘、砷	/	根据初筛检测结果, 结合理论分析, 排除苯、乙苯、二甲苯。	苯并[a]芘、甲苯、砷
GB 5085.4-2007 易燃性	理论分析排除	/	/	无
GB 5085.5-2007 反应性	理论分析排除	/	/	无
GB 5085.6-2007 毒性物质含量	砷、苯、苯并[a]芘、苯并[a]蒽、苯并[k]荧蒽、二苯并[a,h]蒽、苯并[b]荧蒽、苯并[j]荧蒽、石油溶剂	/	根据理论分析结合初筛检测结果排除苯、苯并[a]蒽、苯并[k]荧蒽、二苯并[a,h]蒽、苯并[b]荧蒽、苯并[j]荧蒽。	苯并[a]芘、石油溶剂、砷

Table 2. Extraction toxicity test results and analysis**表 2.** 浸出毒性检测结果及分析

样品名称	样品数	检测因子	最大值(mg/L)	标准限值(mg/L)	超标份样数	允许超标份样数
		苯并[a]芘	ND	0.0003	0	6
废氧化铝	20 个	甲苯	ND	1	0	6
		砷	9.9×10^{-4}	5	0	6

6.2. 毒性物质含量检测结果及分析

正式采样毒性物质含量定量检测结果见表 3, 待鉴废氧化铝采样及检测份样数为 20 份, 根据砷、石油溶剂、苯并[a]芘检测结果及毒性物质总量核算结果, 毒性物质含量超标份样数为 0, 因此废氧化铝不属于毒性物质含量超标的危险废物。

Table 3. Toxic substance content test results**表 3.** 毒性物质含量检测结果

样品名称	样品数	检测项目	检测最大值(mg/kg)
废氧化铝	20 个	砷	ND
		石油溶剂	217
		苯并[a]芘	ND

待鉴废氧化铝采样及检测份样数为 20 份, 根据砷、石油溶剂、苯并[a]芘检测结果及毒性物质总量核算结果, 毒性物质含量超标份样数为 0, 因此废氧化铝不属于毒性物质含量超标的危险废物。

7. 鉴别总结论

根据危险废物鉴别相关法律法规和标准对废氧化铝危险特性等进行鉴别,该企业双氧水生产线白土吸附床废氧化铝不属于危险废物,建议按照一般工业固体废物进行管理。对具体企业双氧水生产线产生的废氧化铝危险特性的深入研究,对于广泛、深度了解氧化铝的危险特性具有重要的意义,也为废氧化铝进一步的综合利用提供重要的数据支撑[8]。

参考文献

- [1] 再协. 危险废物处置需依法而为[J]. 中国资源综合利用, 2016, 34(2): 60.
- [2] 李鹏. 对于危险废物利用处置的研究与分析[J]. 资源节约与环保, 2018(8): 54.
- [3] 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.
- [4] 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.
- [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] 孙潇, 李文锋, 钟晶晶. 蒽醌法双氧水生产中废氧化铝球危险特性探究[J]. 生物化工, 2023, 9(2): 137-139+143.
- [7] 张朝安, 张惠平, 曹国平, 等. 双氧水生产中废活性氧化铝的危废界定[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2017, 15(2): 63-64+91.
- [8] 范广能. 废分子筛、废氧化铝的综合利用[J]. 化学世界, 1997(6): 330-333.