

聚苯硫醚生产中产生的氯化钠盐危险特性鉴别及效益分析

金鑫(天津港石油化工码头有限公司, 天津 300452)

高玉平(天津环科瞻云科技发展有限公司, 天津 300191)

摘要:某化工企业采用硫化钠法生产聚苯硫醚, 生产期间产生氯化钠盐, 根据资料分析、样品采集及检测结果, 依据国家危险废物鉴别规范和标准, 对该企业聚苯硫醚生产过程中产生的氯化钠盐进行危险特性鉴别, 并根据鉴别结果指导后续氯化钠盐的管理和处置工作。通过对该化工企业生产中产生的氯化钠盐危险特性鉴别, 不仅有效提升了企业固体废物精细化管理水平, 同时实现了环境效益和经济效益双增长。

关键词:聚苯硫醚; 氯化钠盐; 危险特性鉴别; 环境效益; 经济效益

某企业建设一条聚苯硫醚(PPS)生产线, 采用硫化钠法生产纤维级PPS, 同时副产低聚物(涂料级PPS)、氯化锂及氯化钠盐等。该工艺流程包括合成工序、过滤洗料工序、干燥工序、低聚物回收工序、溶剂回收工序、盐和助剂回收工序。氯化钠盐产生于盐和助剂回收工序, 在溶剂回收工序中处理后的干盐输送至焚烧装置进行焚烧, 去除其中夹杂的有机物; 焚烧后的干盐加酸溶解, 再进行板框过滤, 过滤液加碱进行絮凝, 通过板框压滤机得净化盐水, 净化盐水根据不同温度下溶解度不同原理, 通过蒸发浓缩将氯化钠和氯化锂分离, 从而产生氯化钠盐, 其中氯化锂返回至合成工序重复利用。

根据《中华人民共和国固体废物污染环境防治法》和《固体废物鉴别标准 通则》(GB 34330-2017)规定, 氯化钠盐属于生产过程中产生的副产物, 可能具有危险特性。按照《国民经济行业分类》(GB/T 4754-2017), 聚苯硫醚生产所属行业类别及代码为初级形态塑料及合成树脂制造C2651, 盐和助剂回收过程中产生的氯化钠盐属未列入《国家危险废物名录》(2021年版)内的固体废物, 应按照危险废物鉴别标准和鉴别方法进行危险废物鉴别^[1-4], 为进一步明确氯化钠盐的固废属性, 提升企业精细化管理, 因此本文对聚苯硫醚工业生产过程中盐和助剂回收工序产生的氯化钠盐开展危险特性鉴别。

1 氯化钠盐成分来源分析

聚苯硫醚生产工序涉及的原辅料及生产工艺分析, 原辅料包括: 氯化锂、1,4-二氯苯、N-甲基吡咯烷酮、硫化钠、纯碱、片碱、稻壳、盐酸、烧碱。根据原辅料的主要成分及可能引入的杂质分析, 结合《危险废物鉴别标准》(GB 5085.1-2007~GB 5085.7-

2007), 原辅料的使用可能引入的污染物有: 重金属(钡)、硫化物、1,2-二氯苯、1,3-二氯苯、1,4-二氯苯、石油溶剂、酸碱性质物质。其中, 1,4-二氯苯为生产原料, 列为特征污染因子; 其余物质均为原辅料使用可能引入的痕量杂质。

生产工艺过程可能引入的污染物包括: 重金属(铬、锰、镍、钛、钡)、硫化物、氰化物、氟化物、氯苯类、苯酚、苯硫酚、甲酚、氯酚、苯系物和多环芳烃类。其中, 1,4-二氯苯为生产原料, 苯硫酚为反应副产物, 列为特征污染因子; 其余物质均为可能存在的污染物。

2 氯化钠盐危险特性初筛

通过理论分析、实验分析及其相结合综合分析, 对正常工况下产生的氯化钠盐样品进行危险特性初筛。

2.1 腐蚀性分析

根据GB 5085.1-2007规定, 开展氯化钠盐腐蚀性检测, 氯化钠盐初筛样品浸出液的pH为6.36~8.62, 均不在GB 5085.1-2007范围内, 氯化钠盐初筛样品腐蚀速率为0.123mm/a~0.146mm/a, 均低于GB 5085.1-2007限值要求, 可排除氯化钠盐腐蚀性危险特性。

2.2 反应性分析

氯化钠盐主要成分为氯化钠和少量水分, 结合工艺及原辅料分析, 氯化钠盐不涉及爆炸物质, 同时与水或酸接触不产生易燃气体, 因此氯化钠盐不存在GB 5085.5-2007中爆炸性质和遇水反应的性质, 同时氯化钠盐不属于废弃氧化剂或有机过氧化物。根据氯化钠盐成分来源分析结果, 氯化钠盐中可能含有硫化物和氰化物, 在酸性条件下可能释放出硫化氢或氰化氢, 对初筛样品进行了遇酸反应性实验, 结果表明初

筛样品在酸性条件下最多能释放出的硫化氢和氰化氢气体均远低于 GB 5085.5-2007 标准中的浓度限值, 因此可排除氯化钠盐的反应性危险特性。

2.3 易燃性分析

氯化钠盐通过离心脱水所得, 主要成分为氯化钠和少量水分, 结合原辅料及工艺分析, 氯化钠盐不含易燃性的物质及化学成分, 不存在 GB 5085.4-2007 中固体废物易燃可能性, 可排除氯化钠盐的易燃性危险特性。

2.4 急性毒性分析

氯化钠盐在常温常压下稳定, 不易发生剧烈变化, 无蒸汽、烟雾和粉尘的产生, 不考虑蒸气、烟雾或粉尘吸入毒性; 选择经口摄取进行判定。根据 GB5085.2-2007 规定, 经口摄取 (青年白鼠) 固体 $LD_{50} \leq 200\text{mg/kg}$ 的固体废物属于危险废物。对初筛样品进行经口毒性试验, 结果表明氯化钠盐初筛样品的经口 LD_{50} 均大于 2000mg/kg , 不在 GB 5085.2-2007 规定的毒性水平范围内, 可排除氯化钠盐的急性毒性危险特性。

2.5 浸出毒性分析

根据污染物成分来源分析, 氯化钠盐中可能含有多种无机元素、氟化物、氰化物, 为进一步筛查其它识别外无机元素及其化合物所引入的浸出毒性, 因此, 将 GB 5085.3-2007 表 1 中无机元素及其化合物作为浸出毒性初筛无机检测项目。氯化钠盐中有机浸出毒性物质包括: 氯苯类 (氯苯、1,2-二氯苯、1,4-二氯苯)、苯酚、氯酚类 (五氯酚及五氯酚钠、2,4-二氯苯酚、2,4,6-三氯苯酚)、苯系物 (苯、甲苯、乙苯、二甲苯) 和多环芳烃类 (苯并 [a] 芘), 将上述项目作为浸出毒性初筛有机检测项目。

根据初筛样品浸出毒性结果, 在污染物检测项目中, 铜、镉、铅、总铬、铬 (六价)、汞、铍、镍、总银、砷、硒、氰化物、烷基汞、五氯酚及五氯酚钠、苯酚、2,4-二氯苯酚、2,4,6-三氯苯酚、苯并 [a] 芘、苯、甲苯、乙苯、二甲苯、氯苯和 1,2-二氯苯检测结果均低于方法检出限, 且远低于对应危险浓度限值, 结合污染物成分来源分析结果, 可不考虑上述物质引入的毒性影响。锌、钡、无机氟化物有检出, 其可能来源于原辅料的使用或生产工艺过程痕量杂质的引入, 结合原辅料及生产工艺分析, 1,4-二氯苯为生产原料及特征污染物, 不排除上述物质引入的毒性影响。因此, 需在鉴别阶段将锌、钡、无机氟化物和 1,4-二氯苯作

为浸出毒性检测因子。

2.6 毒性物质含量分析

根据 GB5085.6-2007 及污染物成分来源分析, 将汞、砷、硒、铊、钒、锰、钛、铍、锑、铅、镍、锡、钡、钴、铬、六价铬、氰根离子、氟作为初筛无机检测因子, 氯苯类 (1,2-二氯苯、1,3-二氯苯、1,4-二氯苯、2,4/2,5-二氯甲苯、3,4-二氯甲苯、1,2,4-三氯苯)、苯硫酚、甲酚 (2-甲基苯酚、3/4-甲基苯酚)、氯酚 (2-氯苯酚、3/4-氯苯酚)、苯、多环芳烃类 (苯并 [a] 蒽、苯并 [b] 蒽、苯并 [j] 蒽、苯并 [k] 蒽、二苯并 [a,h] 蒽、苯并 [a] 芘) 和石油溶剂作为初筛有机检测因子, 开展氯化钠盐初筛样品毒性物质含量检测。

检测结果表明, 硒、铊、钒、钛、铍、锑、铅、钡、钴、铬、六价铬、氰根离子、1,2-二氯苯、1,3-二氯苯、1,4-二氯苯、2,4/2,5-二氯甲苯、3,4-二氯甲苯、1,2,4-三氯苯、苯硫酚、甲酚 (2-甲基苯酚、3/4-甲基苯酚)、氯酚 (2-氯苯酚、3/4-氯苯酚)、苯、苯并 [a] 蒽、苯并 [b] 蒽、苯并 [j] 蒽、苯并 [k] 蒽、二苯并 [a,h] 蒽和苯并 [a] 芘检测结果均低于方法检出限, 石油溶剂检测结果在方法检出限附近, 对累计毒性计算贡献小, 同时结合污染物成分来源分析, 可不考虑上述物质所引入的毒性影响。

初筛样品检测出了汞、砷、镍、锰、锡和氟毒性物质, 检出物质可能来源于原辅料的使用或生产工艺过程痕量杂质的引入, 1,4-二氯苯为生产原料、苯硫酚为反应副产物, 均为特征污染物, 不排除其引入的毒性影响, 因此需将汞、砷、镍、锰、锡、氟、1,4-二氯苯和苯硫酚作为氯化钠盐毒性物质含量检测因子。

3 氯化钠盐危险特性检测与鉴别

根据氯化钠盐危险特性初筛结果, 确定对其进行浸出毒性和毒性物质含量的检测和鉴别。

3.1 样品采集

根据《危险废物鉴别技术规范》(HJ 298-2019)[12] 中固体废物采集份样数要求和近两年内氯化钠盐每月产生量 (最大月产量为 1020t) 情况, 在原辅料消耗稳定、产品产量稳定、PPS 生产工艺稳定工况下, 在一个月等时间间隔在离心机卸料口处采集样品 100 份, 每份样品采集量为 2000g, 并在采样过程中采集 10% 的平行样品。

3.2 浸出毒性检测

通过对 100 份氯化钠盐样品中锌、钡、无机氟化物和 1,4-二氯苯浸出毒性进行检测, 结果表明, 1,4-

二氯苯未检出；锌检出浓度范围为 0.01 ~ 0.15mg/L；钡检出浓度范围为未检出 ~ 0.35mg/L；无机氟化物检出浓度范围为未检出 ~ 0.12mg/L，因此，100 份氯化钠盐样品按照《浸出毒性浸出方法 硫酸硝酸法》HJ/T 299-2007 制备的固体废物浸出液中危害成分含量均未超过 GB 5085.3-2007 浓度限值，因此氯化钠盐不具有浸出毒性的危险特性。

3.3 毒性物质含量检测

依据 GB 5085.6-2007 和 HJ 298-2019 规定，“在进行毒性物质含量危险特性判断时，当同一种毒性成分在一种以上毒性物质中存在时，以分子量最高的物质进行计算和结果判断”，即在开展氯化钠盐样品中汞、砷、镍、锰、锡、氟、1,4-二氯苯和苯硫酚毒性物质含量检测时，无机毒性物质（汞、砷、镍、锰、锡和氟）含量鉴别均以元素的形式进行检测，在鉴别时需将检测结果中元素含量转化为无机毒性化合物含量。因此氯化钠盐毒性物质含量鉴别物质为氯化汞、砷酸钠、硫化镍、锰、锡、氟化锌、1,4-二氯苯和苯硫酚，检测结果见表 1。

表 1 氯化钠盐样品毒性物质含量结果

毒性物质	物质分类	限值 /%	毒性物质含量范围 /%	同类毒性物质合计 /%	累计毒性
氯化汞	剧毒	0.1	未检出	未检出 ~ 3.21×10^{-4}	0.0282 ~ 0.0517
砷酸钠	剧毒		未检出 ~ 3.21×10^{-4}		
苯硫酚	剧毒		未检出		
锰	有毒	3	未检出 ~ 4.10×10^{-4}	8.45×10^{-2} ~ 1.55×10^{-1}	
锡	有毒		6.00×10^{-5} ~ 4.30×10^{-4}		
氟化锌	有毒		8.43×10^{-2} ~ 1.55×10^{-1}		
1,4-二氯苯	有毒		未检出		
硫化镍	致癌性	0.1	未检出 ~ 2.33×10^{-4}	未检出 ~ 2.33×10^{-4}	

根据检测结果得出，100 份氯化钠盐样品中剧毒物质总含量最大值为 0.000321%，低于限值 0.1%；有毒物质总含量最大值为 0.155%，低于限值 3%；致癌性物质总含量最大值为 0.000233%，低于限值 0.1%。100 份样品的累计毒性在 0.0282 ~ 0.0517 之间，均小于限值 1，因此氯化钠盐不具有毒性物质含量的危险特性。

在鉴别过程中，采用的主要质量控制措施有空白试验、准确度和精密度控制，质控结果均符合相关标准要求。

3.4 鉴别结论

根据该企业聚苯硫醚生产中产生的氯化钠盐成分来源分析、危险特性检测和综合分析结果可以判断，氯化钠盐不具有反应性、易燃性、腐蚀性、浸出毒性、毒性物质含量、急性毒性，因此，在生产使用的原辅料来源、生产工艺等不发生重大变化且生产工艺正常稳定运行情况下，聚苯硫醚生产过程中产生的氯化钠盐不属于危险废物，建议按照一般固体废物进行管理。

4 要求及建议

根据氯化钠盐的产生情况和处置去向，对其管理提出以下建议：①要求企业按照《中华人民共和国固体废物污染环境防治法》（2020 年修订）中相关条款的规定，如实记录产生的氯化钠盐等固体废物数量、流向、贮存、利用、处置等信息，严格执行日常生产、运营、管理、处置及相关台账的管理制度，实现固体废物可追溯、可查询，将固体废物的流向、用途等报告生态环境主管部门；②企业在日常生产中，应加强对固体废物的管理，采取防扬散、防流失、防渗漏或者其他防止污染环境的措施，不得擅自倾倒、堆放、丢弃、遗撒固体废物；③委托第三方运输、利用、处置固废的，应当对受托方的技术能力进行核实，依法签订书面合同，在合同中约定污染防治要求；④按照《固体废物再生利用污染防治技术导则》（HJ 1091-2020）的相关要求制定有效可行的综合利用方案。

5 效益分析

通过对生产过程中产生的氯化钠盐危险特性鉴别，明确了氯化钠盐固体属性，对氯化钠盐可进行有效利用和处置。通过处置方式的不同，可减少在处置过程中产生的环境污染，从而降低对环境的破坏；氯化钠盐的有效利用，能够减少污染物排放，改善环境质量，同时降低废物的风险性，减少对环境 and 人类健康的潜在威胁，从而实现环境效益的增长。

氯化钠盐不属于危险废物，而是一般固体废物，可实现资源化有效利用，不仅降低处理费用，而且增加产品销售收入，实现变“废”为“宝”，因此经济效益得到增长。

参考文献：

[1] 孙绍锋, 胡华龙, 郭瑞, 等. 我国危险废物鉴别体系分析[J]. 环境与可持续发展, 2015, 40(02): 37-39.

作者简介：

金鑫（1982，11-）男，汉族，籍贯天津，本科学历，研究方向：主要从事环境保护工作。