

某企业牛磺酸生产线产生的副产物硫酸铵危险特性鉴别实例分析及研究

王京敏¹, 邢欣¹, 马保民¹, 崔群², 王迪迪¹

¹山东省产品质量检验研究院, 山东 济南

²山东省调水工程运行维护中心, 山东 济南

收稿日期: 2023年6月24日; 录用日期: 2023年7月25日; 发布日期: 2023年8月2日

摘要

某企业采用2-氨基乙醇、硫酸、亚硫酸铵、活性炭等原辅材料, 经成盐反应、酯化反应、还原反应等工序生产牛磺酸, 生产中产生副产物硫酸铵。根据其原辅材料及生产工艺, 结合检测结果对副产物硫酸铵进行危险特性鉴别, 得出鉴别结论, 为副产物硫酸铵的科学合理的资源化利用或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

牛磺酸, 副产物硫酸铵, 危险特性鉴别

Case Analysis and Study on Identification of Hazardous Characteristics of By-Product Ammonium Sulfate from a Taurine Production Line in an Enterprise

Jingmin Wang¹, Xin Bing¹, Baomin Ma¹, Qun Cui², Didi Wang¹

¹Shandong Institute for Product Quality Inspection, Jinan Shandong

²Shandong Water Transfer Project Operation and Maintenance Center, Jinan Shandong

Received: Jun. 24th, 2023; accepted: Jul. 25th, 2023; published: Aug. 2nd, 2023

Abstract

An enterprise uses 2-aminoethanol, sulfuric acid, ammonium sulfite, activated carbon, etc. to produce taurine through salting reaction, esterification reaction, reduction reaction and other processes,

文章引用: 王京敏, 邢欣, 马保民, 崔群, 王迪迪. 某企业牛磺酸生产线产生的副产物硫酸铵危险特性鉴别实例分析及研究[J]. 环境保护前沿, 2023, 13(4): 807-812. DOI: 10.12677/aep.2023.134098

and produces ammonium sulfate as a by-product. According to its raw and auxiliary materials and production process, combined with the test results, the hazardous characteristics of the by-product ammonium sulfate are identified, and the identification conclusion is drawn, which provides technical basis for the scientific and reasonable utilization or disposal of the by-product ammonium sulfate as well as the environmental management of the competent department of ecological environment, and provides reference for the identification of hazardous characteristics of similar solid waste.

Keywords

Taurine, By-Product Ammonium Sulfate, 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

某企业有一条牛磺酸生产线，主要生产工艺为 2-氨基乙醇、硫酸、亚硫酸铵、活性炭等原辅材料，经成盐反应、酯化反应、还原反应等生成含牛磺酸和副产物硫酸铵的反应液。反应液经冷却、粗结晶及离心工序，分离出的粗品牛磺酸和副产物硫酸铵，粗品牛磺酸进入进一步精制工段。副产物硫酸铵属于固体废物的一种，然而是不是危险废物尚不清楚。危险废物是固体废物的一种，是依据废物属性对固体废物做出的分类[1]。我们需要通过危险废物鉴别判定固体废物的危险特性，以对危险废物进行科学合理的处置，避免危险废物不合理的处置对生态环境及人们的身体健康带来严重威胁[2]。危险废物鉴别是危险废物管理和处置的关键环节和技术基础[3]，关于对牛磺酸生产线副产物硫酸铵的危险特性鉴别尚未找到相关文献，为了明确该企业副产物硫酸铵的属性和类别，需开展危险特性鉴别工作，为副产物硫酸铵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. 牛磺酸生产工艺

1) 成盐、酯化

将 2-氨基乙醇、硫酸、纯水加入成盐反应釜，开启搅拌，将硫酸缓慢加入反应釜进行反应。温度降至 28℃~35℃时，滴加 2-氨基乙醇和硫酸，温度控制 80℃ 以下反应 3 小时，生成乙醇胺硫酸酯。

2) 还原

一水亚硫酸铵缓慢投入还原反应釜中，再投入乙醇胺硫酸酯。开蒸汽加热，使釜内温度缓慢上升，温度达到 85℃ 后关闭蒸汽和搅拌，釜内温度逐渐升高，釜内温度达到 108℃ 后，进行第一次降温，控制温度下降不低于 80℃。继续缓慢升温至 100℃~120℃ 之间进行还原反应，生成反应液。

3) 分离

反应液经冷却、粗结晶及离心工序，分离出的粗品牛磺酸结晶进入牛磺酸的热溶等进一步精制工段，硫酸铵经离心工序进入粗品母液中，粗品母液打入浓缩釜，通过蒸汽加热及负压抽滤约 3 h 进行浓缩，经离心分离由下料口排出副产物硫酸铵，离心产生的母液回用到还原工段。

3. 副产物硫酸铵固废属性判定及危险废物属性初筛

首先，需进行副产物硫酸铵的固体废物属性判定。根据《固体废物鉴别标准通则》(GB 34330-2017)

副产物硫酸铵符合 4 依据产生来源的固体废物鉴别 4.2 项“生产过程中产生的副产物，包括以下种类：m)其他生产过程中产生的副产物。”[4]因此，副产物硫酸铵属于固体废物。

其次，需根据《国家危险废物名录(2021 版)》对副产物硫酸铵进行危险废物属性初筛。产品牛磺酸是一种含硫的非蛋白氨基酸，在体内以游离状态存在，不参与体内蛋白的生物合成，是人体生长发育所必需的氨基酸，对促进儿童，尤其是婴幼儿大脑等重要器官的生长发育有很重要的作用[5]。该企业生产的产品满足《食品安全国家标准食品添加剂牛磺酸》(GB 14759-2010)要求，牛磺酸生产项目的国民经济行业类别为 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，名录中没有 149 相关的危险废物。另外，名录中其它种类废物中也没有与副产物硫酸铵相匹配的。

4. 副产物硫酸铵危险特性初步判别

副产物硫酸铵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

与牛磺酸生产及待鉴别副产物硫酸铵产生相关的原辅材料主要有：2-氨基乙醇、硫酸、亚硫酸铵、活性炭。

1) 2-氨基乙醇

2-氨基乙醇，无色粘稠液体，呈强碱性，25%水溶液 pH 为 12.1，小鼠经口 LD50 为 700 mg/kg。2-氨基乙醇质量标准执行《工业用一乙醇胺》(HG/T 2915-1997)，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、急性毒性。

2) 硫酸

硫酸，无色粘稠状液体，有强腐蚀性，有刺激性气味，易溶于水，具有强烈的腐蚀性和氧化性。硫酸大鼠经口 LD50 为 2140 mg/kg。硫酸质量标准执行《工业硫酸》(GB/T 534-2014)，可能含有的杂质成分为铅、砷、汞。因此硫酸可能带入的有害物质有 pH、铅、砷、汞。

3) 亚硫酸铵

亚硫酸铵为无色单斜晶系结晶，易溶于水，其水溶液呈弱碱性，在空气中易被氧化成硫酸铵。亚硫酸铵质量标准执行《工业用亚硫酸铵》(HG/T 2784-2012)。企业内控标准为亚硫酸铵含量 $\geq 90.0\%$ ，砷盐 ≤ 2 ppm，重金属 ≤ 10 ppm，因此亚硫酸铵可能带入的有害物质有 pH、砷及其它重金属成分。

4) 活性炭

活性炭是具有极大比表面积及很强吸附和脱色能力的一种碳素材料，具有吸附性质。企业使用的活性炭为药用炭，质量标准执行《中国药典》2010 年版二部，活性炭中可能含有杂质成分有锌，重金属含量不得超过 30 ppm。因此活性炭可能带入的有害物质有锌及其它重金属成分。

综上所述，原辅材料引入的特征污染因子包括：pH、锌、铅、砷、汞及其它重金属成分、急性毒性。

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

副产物硫酸铵中硫酸铵含量大于 99%。硫酸铵 250℃以下基本是稳定的，500℃恒温 0.5 小时分解完全[6]，分解产物氮氧化物、硫氧化物和氨烟雾也不易燃。其它杂质成分主要为产品牛磺酸、其它原辅材料及其杂质成分，牛磺酸熔点大于 300℃ (分解)，对热稳定。因此可认为副产物硫酸铵不具有易燃性。

2) 反应性初步鉴别

硫酸铵不燃，未列入《易制爆危险化学品名录(2017年版)》，常温常压下稳定，不具有爆炸性。待鉴副产物硫酸铵来源于粗品母液，粗品母液中本身就含有水，因此不具有遇水反应性。牛磺酸生产原辅材料及其杂质中均不含氰化物与硫化物，因而副产物硫酸铵在酸性条件下不可能产生超过上述限值要求的氰化氢及硫化氢气体，不具有遇酸反应性。副产物硫酸铵也不含废弃氧化剂或者有机过氧化物，因此不具有反应性。

3) 腐蚀性初步鉴别

待鉴副产物硫酸铵生产过程使用了硫酸呈酸性，2-氨基乙醇呈碱性，pH 为其特征污染因子。对初筛样品的 pH 进行了检测，8 个初筛样品的 pH 检测结果在 5.84~6.13 之间，均未达到腐蚀性的标准限值，但是考虑到 pH 为其特征污染因子，将 pH 列入正式检测方案。

4) 浸出毒性初步鉴别

根据浸出毒性定量分析检测结果，汞、铅未检出，砷最大检测结果为 2.15×10^{-3} mg/L，锌最大检测结果为 0.03 mg/L，远低于汞 100 mg/L、砷 5 mg/L 的限值要求。但由于汞、铅、砷、锌来源于反应体系主要原辅材料，存在累积超标的可能性，所以将汞、铅、砷、锌作为特征因子列入正式检测方案。根据定性及半定量扫描，初筛样品中扫描出与浸出毒性相关的元素有镍、银、铬，根据最大检测结果，假设其全部浸出，估算其最大浸出毒性，分别为铬(0.48 mg/L，限值 15 mg/L)、六价铬(0.48 mg/L，限值 5 mg/L)、镍(0.32 mg/L，限值 5 mg/L)、银(0.005 mg/L，限值 5 mg/L)。估算结果远低于限值要求，因此镍、银、铬、六价铬不列入正式检测方案。综上所述，列入鉴别方案的浸出毒性检测指标为：汞、铅、砷、锌。

5) 毒性物质含量初步鉴别

根据最可能存在形式结合风险最大化原则估算毒性物质含量，含铅、砷、汞的毒性物质计算占标率均低于 2%，但由于铅、砷、汞为原辅材料中主要含有的杂质成分，存在累积超标的可能性，因此铅、砷、汞列入正式检测方案。其它定性及半定量扫描出的元素铝、铬、镍、锑含量很低，其涉及的毒性物质不列入正式检测方案，将相应毒性物质按初筛最大占标率计入最终计算结果。

6) 急性毒性初步鉴别

由于待鉴副产物硫酸铵为固体，其经蒸气、烟雾或粉尘吸入途径很少，因此不对其 LC50 进行分析。经皮肤接触 LD50 与经口 LD50 以经口毒性风险更大，因此以经口 LD50 为分析对象。待鉴副产物硫酸铵的 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 的含量大于 99%，硫酸铵的大鼠口服 LD50 为 3000 mg/kg。其它杂质成分主要为产品牛磺酸、其它原辅材料及其杂质成分，牛磺酸为人体内天然存在的一种氨基酸，小白鼠经口 LD50 大于 10,000 mg/kg，根据检测结果，重金属杂质成分含量非常低，因此推测副产物硫酸铵不具有急性毒性。初筛样品开展了口服毒性半数致死量 LD50 检测，检测结果显示，副产物硫酸铵不具备危险废物的急性经口毒性特征。

5. 危险特性检测和结果分析

正式采样总份样数为 50 次，最小份样量为 1000 g，采样周期为 1 个月，每天采集 1~2 个样品，同时采集 5 个平行样品。

1) 腐蚀性检测结果及分析

根据检测结果，腐蚀性 pH 的检测结果为 5.26~5.81。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 $\text{pH} \leq 2.0$ 。因此副产物硫酸铵的腐蚀性 pH 超标份样数为 0，因此副产物硫酸铵不属于具有腐蚀性的危险废物。

2) 浸出毒性检测结果及分析

根据下表 1 检测结果, 铅、砷、汞、锌的浸出毒性检测结果均未超标, 超标份样数为 0。因此待鉴副产物硫酸铵不具有浸出毒性的危险特性。

Table 1. Analysis and evaluation table of leaching toxicity test results

表 1. 浸出毒性检测结果分析评价表

检测因子	单位	最大值	标准限值	超标份样数
铅	mg/L	未检出	5	0
砷	mg/L	9.9×10^{-4}	5	0
汞	mg/L	未检出	0.1	0
锌	mg/L	0.21	100	0

3) 毒性物质含量检测结果及分析

根据检测结果, 根据《危险废物鉴别标准毒性物质含量鉴别》(GB 5085.6-2007)标准, 估算相应毒性物质总量结果, 附录 A 剧毒物质名录中相应毒性物质加和估算最大值为 1.402 mg/kg, 远小于 1000 mg/kg 的限值要求; 附录 B 有毒物质名录中相应毒性物质加和估算最大值为 8.5 mg/kg, 远小于 30000 mg/kg 的限值要求; 附录 C 致癌物质名录中相应毒性物质加和估算最大值为 14.1 mg/kg, 远小于 1000 mg/kg 的限值要求; 附录 D 致突变性物质名录中相应毒性物质加和估算最大值为 15 mg/kg, 远小于 1000 mg/kg 的限值要求; 附录 E 生殖毒性物质名录中相应毒性物质加和估算最大值为 3.6 mg/kg, 远小于 5000 mg/kg 的限值要求; 各附录毒性物质占比的加和最大为 0.03, 小于 1 的限值要求。综上所述, 副产物硫酸铵毒性物质含量超标份样数为 0, 因此不属于毒性物质含量超标的危险废物。

6. 鉴别总结论

在该企业牛磺酸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, 产生的副产物硫酸铵不属于危险废物, 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宏观的危险废物鉴别标准、管理程序、现状等[7] [8] [9] [10], 具体到牛磺酸生产工艺副产物硫酸铵的实例鉴别研究极少。牛磺酸生产工艺副产物硫酸铵来源广泛, 本文可以为类似牛磺酸生产线副产物硫酸铵的危险特性鉴别工作及研究提供参考。

7. 环境管理建议

1) 建议企业做好副产物硫酸铵的日常管理工作, 副产物硫酸铵的后续利用应符合《固体废物再生利用污染防治技术导则》(HJ 1091-2020)的要求, 确保副产物硫酸铵的妥善、安全和无害化处置或利用。

2) 企业在将副产物硫酸铵外售利用前, 应按照《工业硫酸铵》(HG/T 5744-2020)或其它可行的国家标准, 对副产物硫酸铵进行检测, 在符合标准要求的条件下, 按照标准规定的利用途径进行利用。

参考文献

- [1] 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. <https://doi.org/10.12030/j.jcee.202112030>
- [2] 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.
- [3] 吴晓霞, 孙黎明, 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.

- [4] 中国环境科学研究院. GB 34330-2017. 固体废物鉴别标准通则[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2017.
- [5] 钟凡, 张淑华, 蒋毅民, 等. Cu(II), 牛磺酸, 邻菲咯啉配合物的合成及晶体结构[C]//中国化学会第八届多元络合物会议论文. 2002.
- [6] 刘科伟, 陈天朗. 硫酸铵的热分解[J]. 化学研究与应用, 2002, 14(6): 737-738.
- [7] 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.
- [8] 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.
- [9] 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.
- [10] 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.