

《DSD 酸（4，4' -二氨基二苯乙烯-2，2' -二磺酸）
生产再生硫酸》

编制说明

（征求意见稿）

标准编制组

2023 年 12 月

编制说明

（一）工作简况

1 任务来源

本文件由中国硫酸工业协会接受彩客华煜化学有限公司、河北彩客新材料科技股份有限公司、上格环境科技(上海)有限公司等单位的委托而提出，并在中国硫酸工业协会硫和硫酸团体标准技术委员会的指导下成立工作组，负责标准的制定、编写等工作。

2 标准主要起草单位、协作单位

由彩客华煜化学有限公司、河北彩客新材料科技股份有限公司、河北佳汇化工有限公司、上格环境科技(上海)有限公司、山东彩客新材料有限公司、惠州环安检测技术有限公司负责标准和编制说明的编写，惠州环安检测技术有限公司负责检测方法的建立和确定。

3 制定标准的意义

1、使用未净化的硫酸可使产品抗拉强度提升 0.21Mpa（2.1kg）左右，使产品固化作用更好，也可以节约原料使用成本；

2、彩客华煜化学有限公司现行工艺中每吨再生硫酸净化成本约为 138.3 元，不进行净化处理，每年可节约处理费用约为 330 余万元。

4 主要工作过程和工作内容

1) 2023.11 彩客华煜化学有限公司向中国硫酸工业协会硫和硫酸团体标准技术委员会（以下简称“硫和硫酸标委会”）提交《DSD 酸（4，4′-二氨基二苯乙烯-2，2′-二磺酸）生产再生硫酸团体标准申报项目的总体情况说明》、《DSD 酸（4，4′-二氨基二苯乙烯-2，2′-二磺酸）生产再生硫酸团体标准项目计划汇总表》、《DSD 酸（4，4′-二氨基二苯乙烯-2，2′-二磺酸）生产再生硫酸团体标准项目建议书》等立项材料，通过审核后立项公示；

2) 2023.12 在硫和硫酸标委会的指导下，项目立项审查会暨第一次工作组讨论会在广东珠海召开，会上对标准框架及相应具体内容、指标等进行了讨论，会议对行标制定流程的各个时间节点进行了规划，并对各参编单位的工作内容进行了分工，即会后由彩客华煜化学有限公司、河北彩客新材料科技股份有限公司、河北佳汇化工有限公司、上格环境科技(上海)有限公司、山东彩客新材料有限公司、惠州环安检测技术有限公司着手进行团标工作组讨论稿和编制说明的起草，由惠州环安检测技术有限公司负责检测方法的建立；

3) 2023 年 12 月 25 日 标准编制组召开了标准初稿的讨论会，会上讨论了再生硫酸中

除了对硝基甲苯邻磺酸之外，可能对下游有利的其他物质。根据检测结果，TOC（以 C 计）中主要为原料对硝基甲苯及产物对硝基甲苯邻磺酸，其他硝基苯类物质含量较低，此外灰分对下游生产没有影响，故最终确定将原标准中灰分、TOC（以 C 计）的技术要求删去，增加对硝基甲苯及硝基甲苯邻磺酸的限值要求。

（二）标准编制原则和确定标准主要内容的依据

1 标准编制原则

标准的编制遵循“规范性、一致性、适用性、可操作性”的原则，与国际通行标准接轨，注重标准可操作性。

（1）规范性

本标准严格按照国家标准 GB/T 1.1-2020《标准化工作导则 第 1 部分：标准化文件的结构和起草规则》、GB/T 20001.10—2014《标准编写规则 第 10 部分：产品标准》及相关法规的要求进行编写和表述。

（2）一致性

尽量与现行有效的国家法律、法规、标准保持一致，对 DSD 酸生产再生硫酸的技术指标和要求作出相应的规定。

（3）适用性

制定的再生硫酸产品的技术指标，应满足下游树脂砂的生产要求，得到再生硫酸用户的认可，并且不与其他相同应用的硫酸标准发生冲突，同时最大程度地利用再生硫酸，使资源利用最大化。

（4）可操作性

标准编制标准既要充分考虑到本行业的发展现状与特点，又要有一个适宜的范围与程度，提高标准贯彻实施的可操作性。

2 确定标准主要内容的依据

确定标准主要内容的依据有：

（1）参考现有的 GB/T 534-2014《工业硫酸》、GB/T 20001.4—2015《标准编写规则 第 4 部分：试验方法标准》及部分化工企业制定的再生硫酸企业标准，据此确定 DSD 酸生产再生硫酸的检验方法、检验规则，及标志、包装、运输、贮存、安全等方面的要求；

（2）采用 DSD 酸生产再生硫酸的企业及第三方检测机构对再生硫酸样品的各项技术

指标的检测结果，以及下游客户的具体采购要求、下游客户产品的国家及行业标准等，据此确定再生硫酸的技术指标具体要求、数值、范围等。

3 国内 DSD 酸生产再生硫酸生产工艺及下游使用情况说明

3.1 DSD 酸生产再生硫酸生产工艺

再生硫酸生产工艺：将液硫通过焚硫系统转化为三氧化硫，然后在硫酸介质中与对硝基甲苯进行连续磺化反应，待反应到达终点后，将物料打入降温釜、稀释釜进行降温稀释处理，控制稀释后的硫酸浓度在 55%左右。待稀释后的物料降温至一定温度，进行真空抽滤，得到对硝基甲苯邻磺酸固体，滤液硫酸再经静置、沉淀处理后即为质量浓度约 55%左右的再生硫酸；将 55%左右的再生硫酸按定量打入反应釜，同时加入适当比例氧化剂，然后升温至一定温度，继续滴加适量的氧化剂进行反应，直至过程硫酸外观为无色至淡黄色，经保温、过滤，得到质量浓度约为 50%左右再生硫酸。工艺流程图如图 1：

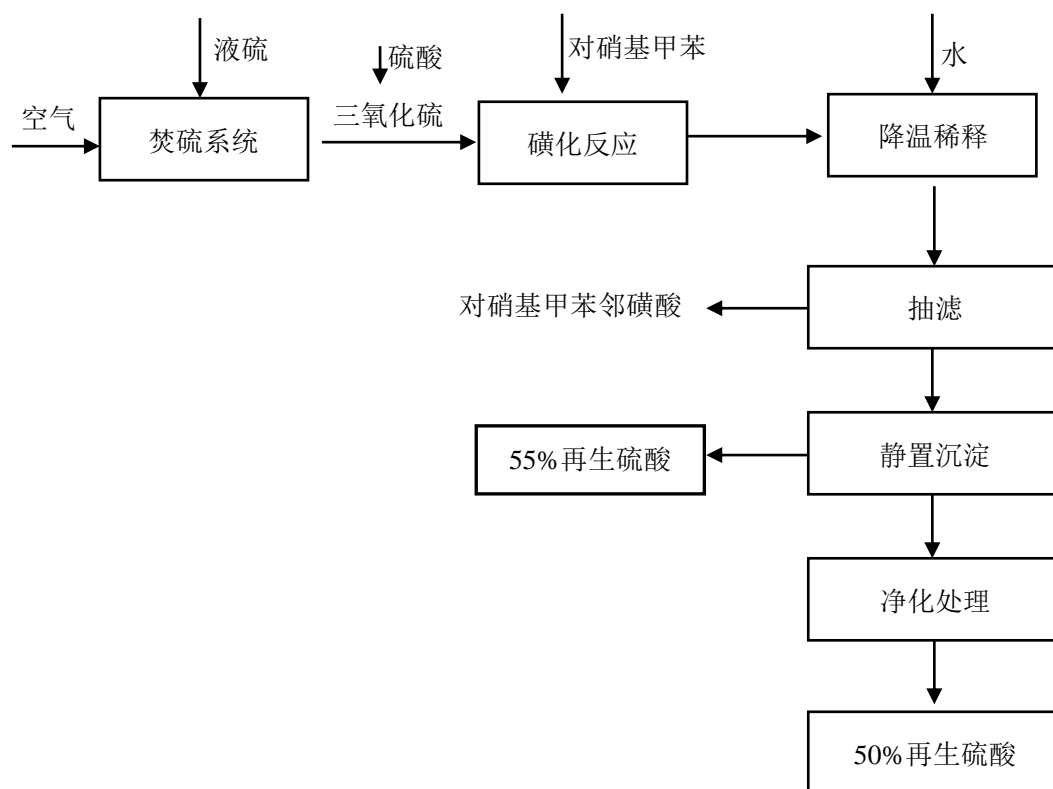


图 1 再生硫酸生产工艺流程图

3.2 下游使用情况说明

(1) 固化剂工艺：由再生硫酸加入一定比例的水、助剂配制成，生产吨固化剂大概需要 0.6 吨再生硫酸；

(2) 下游固化剂生产企业调研情况：经试用，彩客华煜化学有限公司 DSD 酸生产的再

生硫酸中的硫酸、对硝基甲苯邻磺酸均为下游固化剂生产厂家必备原材料，且性能指标完全能够满足下游生产固化剂的要求，并且在应用过程中无安全、环保方面的问题。通过走访附近几家铸造企业了解到，下游企业生产铸件用到的原料为：固化剂、呋喃树脂、原砂、铁水。氮元素由呋喃树脂中原料尿素带入，含量一般为5-8%，按5%计算，砂型含氮量为0.09720%，经1400°C铁水浇筑，通过环保治理设施后，尾气氮氧化物的排放浓度为4mg/m³（排放标准≤240mg/m³），二氧化硫排放浓度几乎为零（排放标准≤550mg/m³），均可实现达标排放。由此可以看出，使用硫酸在下游应用过程中，环保方面几乎没有影响。

4 DSD 酸生产再生硫酸行业现状

DSD 酸是行业内用于替代致癌物联苯胺类物质的最佳产品，国内外尚无比 DSD 酸安全性更高的可替代中间体。自 1994 年德国政府发布禁止使用以联苯胺为首的 22 种芳香胺和 118 种染料的规定后，其代用染料的研究非常活跃。选用非联苯胺的二氨基化合物来代替联苯胺中间体，避免了联苯胺母体结构而受到更多重视。用二氨基二苯乙烯及其磺酸衍生物制得的环保型染料，具有良好的牢固性能，色泽包括绿、棕、橙、黄、蓝、紫等。由此在近代染料合成中，DSD 酸合成的染料受到人们的欢迎。DSD 酸是合成荧光增白剂的主要原材料，最终应用于造纸、合成洗涤剂、纺织印染等行业，其中造纸和合成洗涤剂行业 DSD 酸消费量占总量的 80%，是影响 DSD 酸市场需求的关键因素。由于国内各地的可支配收入增加、生活水平以及经济状况整体改善，DSD 酸下游产品与其他纸张、纺织物、塑料及消费品的运用需求将会日益增加。

全球 DSD 酸产能 7 万吨，彩客公司 DSD 酸产能是 3.5 万吨，实际产销量全球第一。国内产能 5.5 万吨，都是采用磺化法生产 DSD 酸并产生再生硫酸，每生产 1 吨 DSD 酸，大约产生 1.6 吨再生硫酸，那么整个行业产生再生硫酸约 9 万吨。

再生硫酸可以用来生产固化剂，固化剂与呋喃树脂用于生产呋喃树脂砂，是铸造工业中理想的砂(型)芯粘结剂，沧州市泊头是中国八大铸造之乡之一，汽车模具企业占全国汽车模具企业总量的 25%。与河北省周边呋喃树脂生产厂家、铸造形成了产业链。

目前国内固化剂的需求量约 50 万吨，吨固化剂需要 0.6 吨以上的再生硫酸，总计有 30 万吨再生酸的需求量，所以 9 万吨再生硫酸完全可以被消化掉。

目前国内 DSD 酸行业产生的再生硫酸浓度在 50~55%之间，完全满足下游生产固化剂用户对再生硫酸的使用要求。

（三）标准制定的主要内容

1 范围

本文件规定了 DSD 酸生产再生硫酸的技术要求、试验方法、检验规则、标志、标签和随行文件、包装、运输和贮存、以及安全等方面的要求。

本文件适用于 DSD 酸生产过程中再生的硫酸。本产品适用于生产树脂砂铸造所需的固化剂。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

- GB 190 危险货物包装标志
- GB/T 534 工业硫酸
- GB/T 601 化学试剂 标准滴定溶液的制备
- GB/T 603 化学试剂 试验方法中所用制剂及制品的制备
- GB/T 6680 液体化工产品采样通则
- GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法
- GB/T 8170 数值修约规则与极限数值的表示和判定
- GB 13392 道路运输危险货物车辆标志
- GB 15258 化学品安全标签编写规定
- GB 15603 常用化学危险品贮存通则
- HJ 716 水质 硝基苯类化合物的测定 气相色谱-质谱法
- Q/320723 LYS004-2016 对硝基甲苯邻磺酸

3 技术要求

3.1 评价指标的选取

DSD 酸的生产过程包括焚硫、磺化、缩合、还原等工序，再生硫酸在磺化工段产生。理论上，再生硫酸中重金属元素可能来自原料代入，有机杂质的来源可能为磺化工段中使用的原料对硝基甲苯、磺化工段中生成的产物对硝基甲苯邻磺酸。为了准确了解 DSD 酸生产再生硫酸的质量情况，由检测机构惠州环安检测技术有限公司对再生硫酸样品进行了全项或分项检测，其中外观的检测方法为自然光下目视观察，硫酸（ H_2SO_4 ）、灰分的检测方法按照 GB/T 534—2014 中的规定，样品中的金属元素的检测方法用电感耦合等离子体质谱法，

砷和汞用原子荧光光度法；TOC（以C计）、对硝基甲苯、对硝基甲苯邻磺酸采用非分散红外吸收法/气相色谱法/紫外吸光光度法进行定性定量分析。

检测结果分别见表1、表2和表3。

表1 外观、硫酸、灰分、TOC、对硝基甲苯邻磺酸、对硝基甲苯的含量

检测项目 样品编号	外观	硫酸/%	灰分/%	TOC/ g/L	对硝基甲苯邻磺酸/%	对硝基甲苯/g/L
净化前副产硫酸 2023.10.19 ^a	深棕色	/	0.104	5.080	/	/
净化前副产硫酸 2023.10.19 ^a	深棕色	/	0.0499	4.840	/	/
净化前副产硫酸 2023.11.1 ^b	棕褐色	55.6	0.245	3.3	0.55	4.018
净化前副产硫酸 2023.11.7 ^b	棕褐色	55.7	0.235	3.1	0.54	6.999
净化前副产硫酸 2023.11.13 ^b	棕褐色	55.4	0.241	3.4	0.55	3.355
净化前副产硫酸 2023.11.4 ^b	棕褐色	55.4	0.248	3.2	0.5	5.722
净化前副产硫酸 2023.11.10 ^b	棕褐色	56.0	0.239	3.1	0.52	2.906
净化前副产硫酸 2023.11.16 ^b	棕褐色	55.4	0.242	3.3	0.57	4.343
净化后副产硫酸 2023.11.1 ^b	微黄色	53.8	0.194	2.5	0.28	ND
净化后副产硫酸 2023.11.4	微黄色	53.4	0.191	2.4	0.28	ND
净化后副产硫酸 2023.11.7	微黄色	53.4	0.197	2.3	0.27	ND
a: 数据来源: 深圳准诺检测有限公司						
b: 数据来源: 惠州环安检测技术有限公司						

从表1可以看出,各样品再生硫酸外观颜色有一定差异,介于微黄色至棕褐色之间;硫酸含量在53.4%~56%、灰分为0.0499%~0.248%,根据调研,目前该产品硫酸含量、灰分完全能够满足下游固化剂的生产要求;有机物检测结果显示,总有机碳TOC(以C计)含量在2~6 g/L,对硝基甲苯邻磺酸的含量在0.2~0.6%,对硝基甲苯含量在3~7 g/L。TOC中绝大多数为原料对硝基甲苯和产物对硝基甲苯邻磺酸,只要将二者控制在合理范围内,可不增对TOC的限值,故将对硝基甲苯和对硝基甲苯邻磺酸纳入本次标准的指标范围,一方面可确保DSD酸生产再生硫酸的下游应用,同时也有利于生产企业提高反应转化率和分离

效率。

表 2 DSD 酸生产再生硫酸中金属元素含量

项目 编号检测	净化前副产硫酸 2023. 11. 1	净化前副产硫酸 2023. 11. 7	净化前副产硫酸 2023. 11. 13	净化后副产硫酸 2023. 11. 1
砷 (%)	0.0000001	0.0000001	0.0000001	0.0000005
汞 (%)	0.0000005	0.0000004	0.0000004	0.0000005
铁 (%)	0.003	0.001	0.002	0.003
铅 (%)	0.000003	0.000003	0.000006	0.000002
镉 (%)	0.00000014	0.00000007	0.00000014	0.00000003
铬 (%)	0.00007	0.00004	0.00006	0.00010
锰 (%)	0.00007	0.00002	0.00003	0.00005
铝 (%)	0.0006	0.0002	0.0004	0.0007
数据来源：惠州环安检测技术有限公司				

表 2 为 DSD 酸生产再生硫酸各金属含量的检测结果，砷、镉、汞质量分数小于 10^{-6} ，铅质量分数均小于 10^{-5} ，锰、铬质量分数均小于 10^{-4} ，虽然铁、铝含量相对偏高，但是对下游用户生产固化剂没有影响，并且铁也是下游生产固化剂的原料之一，故这几种金属均不纳入本次标准的指标范围。

表 3 DSD 酸生产再生硫酸中硝基苯类含量

编号 检测项目	净化前副产硫酸 2023.11.1	净化前副产硫酸 2023.11.7	净化前副产硫酸 2023.11.13	净化前副产硫酸 2023.11.4	净化前副产硫酸 2023.11.10	净化前副产硫酸 2023.11.16	净化后副产硫酸 2023.11.1	净化后副产硫酸 2023.11.4	净化后副产硫酸 2023.11.7
硝基苯 (ug/mL)	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
邻-硝基甲苯 (ug/mL)	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
间-硝基甲苯 (ug/mL)	135.375	256.531	117.618	184.269	109.163	126.432	ND	ND	ND
对-硝基甲苯 (ug/mL)	4017.651	6999.777	3354.561	5721.901	2906.285	4343.222	ND	ND	ND
间-硝基氯苯 (ug/mL)	ND	ND	ND	ND	ND	ND	1.0964	ND	1.8356
对-硝基氯苯 (ug/mL)	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.8452	ND	ND
邻-硝基氯苯 (ug/mL)	1.862	ND	ND	ND	ND	ND	0.8524	ND	ND
对-二硝基苯 (ug/mL)	ND	ND	ND	ND	ND	ND	5.854	33.2964	31.8892
间-二硝基苯 (ug/mL)	14.687	ND	ND	9.249	ND	ND	2.8508	22.8832	18.7088
2,6-二硝基甲苯 (ug/mL)	ND	ND	ND	7.718	ND	ND	ND	4.7976	3.3882
邻-二硝基苯 (ug/mL)	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
2,4-二硝基甲苯 (ug/mL)	39.737	115.456	209.988	74.693	119.972	254.994	8.9792	90.976	54.7496
2,4-二硝基氯苯 (ug/mL)	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	4.3484	ND
3,4-二硝基甲苯 (ug/mL)	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
2,4,6-三硝基甲苯 (ug/mL)	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	16.2424	10.7808

备注：检测数据单位：ug/mL，ND 代表数据未检出或者低于检出限；数据来源：惠州环安检测技术有限公司

表 3 为 DSD 酸生产再生硫酸中硝基苯类含量，从表中可以看出，硝基苯含量很低。本次已对对硝基甲苯邻磺酸和对硝基甲苯的含量进行限值，不再要求硝基苯类含量。

3.2 指标基准值的确定

本标准中再生硫酸技术指标的限定数值的确定，是根据 DSD 酸生产再生硫酸的浓度特点，结合下游用户对再生硫酸杂质情况的要求，参考 GB/T 534-2014《工业硫酸》国家标准，以及第三方检测机构对再生硫酸样品各项技术指标的检测结果的基础上形成的。标准中具体指标基准值的确定依据如下：

(1) 外观、硫酸含量含量基准值

此项内容主要根据 DSD 酸生产再生硫酸的外观、浓度特点，结合下游用户对再生硫酸杂质情况的要求确定。

(2) 对硝基甲苯邻磺酸基准值

对硝基甲苯邻磺酸为 DSD 酸生产过程中磺化工段的产物，同时也是下游生产固化剂的原料之一，再生硫酸中对硝基甲苯邻磺酸含量在 0.2~0.6%。由于该物质为再生硫酸中的特征物质，故需对该物质进行限值，又考虑到对下游生产有利，故基准值定为 $\geq 0.2\%$ 。

(3) 对硝基甲苯含量基准值

根据检测报告，再生硫酸中 TOC（以 C 计）中主要为磺化工段的原料对硝基甲苯和产物对硝基甲苯邻磺酸，其他有机物占比较小，故只要将对硝基甲苯和对硝基甲苯邻磺酸这两种物质进行限值即可控制总有机碳含量。由于对硝基甲苯为原料，为更好控制反应转化率，其基准值取上限，即 $\leq 7 \text{ g/L}$ 。

综上所述，依据国内 DSD 酸生产再生硫酸的产品质量情况以及用户对产品的使用要求，同时经过 DSD 酸生产再生硫酸厂家及相关企业的协商和讨论，拟定 DSD 酸生产再生硫酸技术要求见表 4。

表 4 DSD 酸生产再生硫酸技术要求

项 目	要 求
外观	淡黄色液体至棕褐色液体
硫酸(H ₂ SO ₄) ω /%	≥ 50
对硝基甲苯邻磺酸 ω /%	≥ 0.2
对硝基甲苯 (g/L)	≤ 7.0

（四）标准技术论证及预期的社会、经济效果

1 技术论证

生产再生硫酸工艺路线为三氧化硫在硫酸介质中与对硝基甲苯进行磺化反应，反应物稀释、过滤，得到固体产品对硝基甲苯邻磺酸和滤液硫酸，滤液硫酸再经静置、沉淀处理后即为质量浓度约 55%左右的再生硫酸；将 55%左右的再生硫酸按定量打入反应釜，同时加入适当比例氧化剂，然后升温至一定温度，继续滴加适量的氧化剂进行反应，直至过程硫酸外观为无色至淡黄色，经保温、过滤，得到质量浓度约为 50%左右再生硫酸。磺化反应采用了连续化工艺自动控制，降低了反应风险，产品品质稳定，再生硫酸质量分数稳定在 50%以上。

2 预期社会、经济效果

目前全国有 5 家 DSD 酸生产企业，生产过程中每年约产生 9 万吨左右再生硫酸。再生硫酸浓度约 50~55%，尚有很大的利用价值，可用于生产呋喃树脂砂，再生硫酸标准的建立，有利于规范化经营及市场的拓展，以 90 元/吨计，潜在经济效益可达 810 万元/年。

同时，再生硫酸标准的建立使得原先的副产物有了合理的去处，既避免了化学废弃物公司处理所造成的极大的资源浪费，也减轻了生产企业的负担；同时废硫酸排放的减少，符合国家绿色环保、可持续发展的政策，资源再利用的实现，又能够满足下游用户的要求，降低下游产品的成本。

（五）采用国际标准和国外先进标准的程度，以及与国际、国外同类标准水平的对比情况

化工行业团体标准《DSD 酸（4, 4' -二氨基二苯乙烯-2, 2' -二磺酸）生产再生硫酸》中产品的技术指标符合我国的实际生产情况，能够满足国内 DSD 酸生产再生硫酸的市场需要，其全部项目的检测方法均不同程度地采用了国家标准或国内先进标准。综合考量，该标准达到了国内先进水平。

（六）与有关的现行法律、法规和强制性国家标准的关系

与现行有关法律、法规和强制性国家标准等并无冲突。

（七）重大分歧意见的处理经过和依据

本次制定《DSD 酸（4，4'-二氨基二苯乙烯-2，2'-二磺酸）生产再生硫酸》团体标准未出现重大分歧意见，对于标准内容的制定部分，起草单位和其他各相关单位均通过函电、会议等方式达成了一致意见。

（八）贯彻标准的要求和措施建议

自公布实施之日起，建议 DSD 酸生产再生硫酸的生产和使用单位、质检机构及生产许可证审查办公室等行政部门按本团体标准的规定执行，本标准的使用者应同时遵守本标准的规范性引用文件。

（九）废止现行有关标准的建议

现行标准《DSD 酸（4，4'-二氨基二苯乙烯-2，2'-二磺酸）生产再生硫酸（T/CSAIA 002—2021）》需要更新。

（十）其他应予以说明的事项

无。