

# 我国 DSD 酸溶剂法氧化合成工艺 工业化解脱瓶颈制约的建议

戈建华,程德文

(河北华煜化工股份有限公司,河北 沧州 061600)

**摘要:**介绍了国内有关单位用溶剂法氧化合成 DSD 酸的清洁生产工艺研究进展,分析了该工艺目前还未能用于工业化生产的原因:①工业化生产的一些工程技术难题还有待解决;②溶剂法工艺生产的总成本高于传统的水法工艺;③不少地区的环保执法存在“盲区”,地方保护痼疾难除;④政策支持力度不够,企业缺乏积极性;⑤产能过剩竞相降价,企业无力承担科研费用。讨论了溶剂法氧化合成 DSD 酸工业化的瓶颈制约所在,指出了解决途径,提出了发展建议。

**关键词:**DSD 酸;清洁生产;溶剂法氧化;瓶颈

中图分类号:TQ-9

文献标识码:C

文章编号:0253-4320(2005)05-0011-04

## Some advice about breaking bottleneck in industrialization of oxidization technique for producing DSD acid in solvent

GE Jian-hua, CHENG De-wen

(Hebei Huayu Chemical Co., Ltd., Cangzhou 061600, China)

**Abstract:** The progress in clean process of oxidization technique for producing DSD acid in solvent in some certain plants in China is introduced. The reasons that the process can not be industrialized yet are analyzed as follows: ① some difficult problems in industrializing engineering haven't been resolved; ② the total cost of solvent process is higher than conventional hydro-process; ③ many regions have vacuum area of executing the environment protection laws because of "regional protectionism"; ④ enterprises are inactive to implement the solvent process for the reasons of policy; ⑤ the price of the product is cut over and over again for the surplus and enterprises are not able to afford the expense of research. The bottleneck in industrialization of oxidization technique for producing DSD acid in solvent is discussed, the ways of resolving it are pointed out and some suggestions are put forward.

**Key words:** DSD acid; clean production; solvent oxidization; bottleneck

DSD 酸是 4,4'-二氨基二苯乙烯-2,2'-二磺酸(4,4'-Diaminostilbene-2,2'-disulfonic acid)的简称,主要用于纺织印染、造纸、合成洗涤剂等行业。此外还用于生产芪系直接染料、活性染料。这些染料大量用在纺织印染业,其中有部分染料还能用于皮革、纸浆、生物的染色及制造色淀颜料。由于 DSD 酸至今未发现对人体有致癌毒害,是生产环保型染料的重要中间体之一,越来越受到染料界的青睐。

DSD 是通过对硝基甲苯磺化制得对硝基甲苯邻磺酸(简称 NTS 酸),再进行氧化缩合制得 4,4'-二硝基二苯乙烯-2,2'-二磺酸(简称 DNS 酸),最后经还原制得的。其中,氧化缩合工序是 DSD 酸合成过程中最关键的一道工序。目前,国内外采用的氧化

工艺可分为 4 种:氯气法、次氯酸钠法、碱水介质法(简称水法)、非水介质法(简称溶剂法)。前 3 种工艺方法都存在废水排放量大、治理难度大、收率低(氯气法仅为 76%,次氯酸钠法为 86%,碱水介质法为 80%~85%)等缺陷。氯气法和次氯酸钠法反应时间虽然短(0.8~1 h),但存在对反应设备的耐腐蚀性要求特别高的缺点。溶剂法的收率高达 94%,反应时间虽比氯气法和次氯酸钠法长(4~5 h),但比水法(约 8 h)要短得多。溶剂法另一个优势是溶剂可回收循环使用,几乎没有废水排放,能实现清洁生产<sup>[1]</sup>。在国家环保要求日益严格的趋势下,该工艺是最有发展前途的。因此,如何创造条件使该工艺实现工业化,则是业内人士所普遍关注的。

收稿日期:2004-12-08

作者简介:戈建华(1955-),男,大学,高级工程师,河北华煜化工股份有限公司总经理,多年来一直从事 DSD 酸的研究、生产和管理工作,0372-5911913,manager@china.huayu.com。

## 1 国内生产企业氧化工艺现状

目前,我国有 DSD 酸生产企业 10 余家,主要分布在河北、山西、山东、河南等省,总生产能力 3 万 t/a,2003 年共生产 DSD 酸 2.5 万 t,出口 1.8 万 t,内销 0.7 万 t,产量、贸易量都居世界第一位。氧化工艺全部采用水法工艺。每生产 1 t DSD 酸要排放 20 余吨“三高一差”(色度高达 25 000 倍、COD 含量高达 18 700 mg/L、含盐量高达 21 g/L,难降解、可生化性极差)的废水。对这种重污染源,河北华煜化工股份有限公司投资 1 000 余万元,采用耗能高的四效蒸发器单独处理,再回收浓缩液中残留的 DNS 酸和硫酸钠,实现资源化处理,弥补废水处理装置高额运行费用。有些企业采用处理费用高但处理效果并不理想的中和、絮凝、氧化、吸附、微电解等综合处理后再排放的方法。甚至相当部分企业将氧化废水直接排入河道或往地下渗漏,使该地区的地表水、地下水受到严重污染。

## 2 我国溶剂法氧化工艺的研究进展

为了从源头上减少或消除污染物排放,实现清洁生产,从 20 世纪 90 年代开始,国内一些大专院校和科研院所对溶剂法氧化合成 DSD 酸的新工艺进行了研究,取得了一些成果,有的成果还进行过工业化试生产。

(1)沈阳化工研究院李彬等人于 1995 年研究出以二甲基亚砜为反应介质,醋酸锰作催化剂,30%液碱作碱剂,在 15~18℃通空气氧化的新工艺。小试氧化收率平均可达到 92%,回收率为 85%~90%的溶剂可回收循环使用,单位 DSD 酸溶剂消耗(简称溶剂消耗)仅 350 kg/t,消除了氧化废水排放<sup>[1]</sup>。

该工艺曾在原山东招远化工总厂计划进行工业化试生产,后因多种原因而终止。此后沈阳化工研究院又和原江苏淮河化工总厂合作,建成了一套 500 t/a DSD 酸非水介质法氧化生产装置,于 1996 年试运转。经过 2 年的试运行,基本达到工业化生产的要求<sup>[2]</sup>,通过了原国家石油和化学工业局、国家环保总局、国家科委组织的专家鉴定。该装置氧化收率达到 85%(以对硝基甲苯计),溶剂消耗 $\leq$ 350 kg/t,氧化反应时间 4~5 h<sup>[3]</sup>。遗憾的是不久这项成果又夭折。参与合作研究并投入 1 500 万元巨资(含试生产费用)的江苏淮河化工总厂停止采用此项技术,恢复采用水法工艺,并于 2002 年又新建了一条产能为 2 000 t/a 的水法工艺生产线。

(2)沈阳化工研究院周明昊等人对溶剂法氧化工艺的设备进行了改革,采用液体喷射环流反应器代替传统的釜式反应器,使质量传递过程得到了强化,氧化反应时间由 5 h 缩短到 25 min,目的产物的质量分数由 52%提高至 97%,耗碱量降低了 50%,能耗降低了 20%<sup>[4]</sup>,降低了 DSD 酸的生产成本。该研究成果为溶剂法氧化合成 DSD 酸工艺注入了新的活力,为其工业应用提供了依据。未见有关工业化试验的报道。

(3)沈阳大学谢兰漪等人通过对液体喷射式环流反应器进行冷模实验,考察该反应器的传质特性,研究观察引射器的喷嘴、喉管以及扩散管直径和操作条件对传质系数的影响规律,并在此基础上建立了一套热模实验装置,进行了溶剂法氧化合成 DSD 酸的工艺研究。这套反应器的传质效率高,气液混合均匀。同传统的釜式反应器相比,DSD 酸氧化工艺反应时间由 5 h 缩短至 25 min,碱用量减少 50%,提高了目的产物在氧化液中的浓度<sup>[5]</sup>。但未见有后续研究进展的报道。

(4)天津理工学院卢俊瑞等人和天津大学汤翠祥等人对 DSD 酸合成过程中的氧化工艺进行了系统的研究,用高效液相色谱和核磁共振氢谱跟踪测定了在溶剂二甲基亚砜中 NTS 酸氧化缩合反应结果,推证了反应历程,研究了原料及产物的分子结构与电子效应关系,实验证实了溶剂法的反应条件较水法缓和,可降低碱及催化剂的用量,DNS 酸的收率可达 94%<sup>[6]</sup>。在此基础上进一步优化了工艺条件:催化剂为  $MnCl_2$ ,控制  $MnCl_2$ /对硝基甲苯-2-磺酸的摩尔比大于 0.0035;用碱为 NaOH 混醇溶液或乙醇溶液,碱质量浓度为 0.06~0.08 g/mL,NaOH/对硝基甲苯-2-磺酸钠摩尔比为 0.10~0.15;溶剂/对硝基甲苯-2-磺酸钠质量比为 4.5~5.5;反应温度为 10~20℃;反应时间 220~300 min。制得的产品纯度可达 98%以上,收率可达 94.5%~98.0%,溶剂二甲基亚砜可回收套用,回收率可达 96.3%,溶剂消耗 314 kg/t。此后又进行了从对硝基甲苯用发烟硫酸磺化,再用本方法氧化,最后用铁粉还原制备 DSD 酸全过程的试验,产品总收率为 82%~87%<sup>[7-8]</sup>。

(5)大连理工大学周海滨等人进行了以水-甲醇-乙二醇单乙醚混合溶剂为反应介质,在强碱条件下,以氧气作氧化剂制备 DNS 酸的研究,实验确定了溶剂配比为  $V(\text{水}):V(\text{甲醇}):V(\text{乙二醇单乙醚})=2:1:1$ ,物料质量分数为 18%,碱量 6.0 g,氧气

量为0.5 L/h,反应时间为9.0 h,DNS酸的收率达到95%,纯度达到99%<sup>[9]</sup>。未见有后续研究的报道。

(6)泰山学院吴仁涛等人以二甲基亚砷为溶剂,醋酸锰等为复合催化剂,搅拌下通入一定流量的空气,滴加含有少量分散剂的NaOH-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH-H<sub>2</sub>O溶液,控制温度在15~20℃,氧化反应6~7 h制得DNS-Na,经盐析精制回收母液中的溶剂,洗涤抽滤后用硫酸经酸析制得DNS酸,收率为91%(干基)<sup>[10]</sup>。未见有后续工业化试验的报道。

(7)沈阳化工研究院郑玉安等对用二甲基亚砷作溶剂的非水介质氧化法进行了改进,并于2002年将改进后的新工艺和河北华煜化工股份有限公司合作投资300万元进行工业化中试,经过几个月的试生产未能达到预期的效果,后不得不停止继续试验。

### 3 新工艺工业化瓶颈制约因素

结合原江苏淮河化工总厂及河北华煜化工股份有限公司对溶剂法氧化工艺在工业化试生产中的实践,从技术、设备、成本、市场、政策等方面进行了初步分析。

#### 3.1 工艺放大不完善

溶剂法氧化工艺用于工业化生产的工程技术和工艺装备方面的技术问题尚未全部解决,还有待完善。工业化生产在设备、操作人员的素质、工艺控制条件的最优化、外界气候条件的变化等多种因素都不同于实验室。工业化生产是连续作业的,不是全部等同于实验室的各项操作及装置的简单几何放大,要解决物料的动量传递、质量传递、热量传递等多项工程技术和工艺装备方面的问题以适于连续生产的需要。

通过工业化试生产的实践,发现一些传统设备的性能不能很好地满足溶剂法氧化工艺的要求,其中问题较多的是溶剂回收过程中料液的固-液相分离设备性能不理想。要分离的液相(二甲基亚砷)易挥发、易燃,要求分离过程在全密封系统中自动化操作完成。要求分离出的滤饼(DNS酸)中残留的溶剂量越少越好,以提高DNS酸的质量和尽可能多地回收溶剂,降低生产成本,改善操作环境。但是,这种全密封、全自动操作、具有高分离效果的固-液相分离设备目前国内还没有。另外,回收的溶剂经蒸馏再精制的技术还有待完善。由于这些原因,使上述2家企业工业化中试的某些指标尚未达到在实验室小试的水平。原江苏淮河化工总厂工业化中试的收率(以对硝基甲苯计)仅为85%(小试收率92%)。

河北华煜化工股份有限公司工业化中试的收率为90%。

#### 3.2 生产总成本偏高

##### 3.2.1 初期建设投资

溶剂法工艺要求先对原料NTS酸进行预处理,还要对溶剂进行有效的回收,再循环使用。需要增加原料预处理装置和溶剂的回收、蒸馏、精制装置。为防止溶剂挥发,整个系统必须是闭路循环,需要良好的密封。为满足工艺需要,一些设备是在高真空负压下运行的,系统的残压不高于96.0 kPa。而水法工艺不需要这些附加设备,氧化反应釜为常压设备。

溶剂法工艺中要求设备的材质要选用价格昂贵的不锈钢,而水法工艺对设备材质无特殊要求,普通碳钢即可。

由于溶剂法工艺需要对反应物料进行多次固-液相分离、洗涤滤饼、重结晶、回收再蒸馏、精制溶剂,所需厂房面积要比水法工艺大一倍多,土建投资大。

虽然就“三废”处理装置而言,溶剂法工艺是对少量滤渣采用焚烧法处理,焚烧装置投资少;水法工艺是对大量处理难度很大的废水进行处理,处理装置投资大。溶剂法工艺总的建设成本高于水法工艺。

##### 3.2.2 原料成本

近年来对水法氧化工艺进行过不断改进完善,已使氧化收率提高到82%左右,对硝基甲苯单耗已降到980 kg/t。溶剂法工业化生产的收率仅为85%~90%,比水法工艺高3~8个百分点。但溶剂的价格十分昂贵,近期二甲基亚砷售价为9 500~10 000元/t,且有波动。工业化生产时溶剂消耗为350 kg/t,折合价值3 500元左右。这个价值比水法工艺消耗的对硝基甲苯、发烟硫酸、液碱等原料的总价值要高得多。因此原料成本溶剂法要高于水法。

##### 3.2.3 动力成本

溶剂法工艺要对NTS酸进行预处理,并需要对反应物进行多次固-液相分离、洗涤滤饼、重结晶,该工艺生产流程长、辅助工序多、传料频繁、动力电消耗高;对回收的溶剂需要蒸馏精制,蒸汽耗量大;反应温度为15~18℃,需要热媒(冬季)和冷媒(夏季)强制传导控制温度。水法工艺的反应温度是阶段升温,达到74℃,反应周期比溶剂法工艺长3 h,仅为蒸汽消耗。溶剂法动力消耗总成本要比水法工艺高出近50%。

### 3.2.4 “三废”处理成本

水法工艺“三废”处理成本要高于溶剂法工艺,但目前国内的实际情况是相当一部分 DSD 酸生产企业对氧化废水假处理或根本就不处理,“三废”处理费用很低。

4 项成本加和,溶剂法工艺生产的总成本要高出水法工艺 2 000 元/t,这个差额相当于 DSD 酸平均售价的 10%,可见溶剂法工艺在经济上显然没有竞争力。

### 3.3 地方环保执法长期存在盲区

目前,确有相当一部分地区的企业为了降低生产成本,对生产中产生的废水假治理或根本就不治理,直接排放到河道或渗入地下。这些企业往往是当地的利税大户。当地政府重经济发展,轻环境保护,成了这些乱排污企业的保护伞。环保执法部门以罚代管,企业交了少量罚金后便可明目张胆排污,“违法成本”大大低于“守法成本”。这些现象在很多地区都存在,在经济欠发达的地区尤为严重。生产成本暂时还较高的溶剂法工艺自然不会被企业采用。

### 3.4 政策支持力度不够

《清洁生产促进法》已于 2003 年 1 月 1 日正式实施,但缺少配套的法规和实施细则,可操作性较差。溶剂法工艺要用于工业化生产还有许多研究工作要做,特别是工程技术方面有问题需要解决,生产成本有待降低,需要继续投入人力、物力、财力。采用溶剂法氧化工艺的主体是企业,调动参与的积极性是关键,这必须靠政策来引导、支持。

### 3.5 产能过剩,企业只能维持简单的再生产

前些年国内外市场对 DSD 酸的需求旺盛,国内部分地区多种经济成分(国有、集体、个人)一哄而上,纷纷投资建立新的 DSD 酸生产线。1998 年,国内有 50 余户企业生产 DSD 酸,产能迅速扩大到 2 万 t/a,产能过剩引发价格大战。1998 年初,DSD 酸内销价 2.8 万元/t,到年底降到 2.4 万~2.5 万元/t,出口价从 4 美元/kg 降到 3.2 美元/kg。价格战的结果是使一些劣势企业被淘汰,一些有实力的企业则扩建或改建大投料量水法工艺生产线(每批对硝基甲苯投料量从 600~800 kg 扩大到 1 000~1 200 kg),以降低生产成本。到 2002 年末,全国 DSD 酸生产企业还剩 15 户,产能却扩大到 2.5 万 t/a 左右,2001 年内销价降到 1.8 万元/t,最低曾降到 1.65 万~1.70 万元/t,2002 年一直在 1.75 万~1.80 万元/t 徘徊。

在国际市场上 DSD 酸售价比印度要低 10% 左右。2003 年,DSD 酸价格因主要原料对硝基甲苯售价上涨而略有回弹,在 1.9 万~2.0 万元/t。企业只能维持简单的再生产,没有合理的利润,很难筹措更多的资金用于科技投入。溶剂法工艺工业化生产技术还有待完善,生产成本还较高,企业自然不愿采用。

## 4 建议

(1) 政府要充分利用经济杠杆,通过税收、资金贴息、奖励等多种手段建立和完善采用这项清洁生产工艺的激励机制,从政策上引导继续研究、改进、完善这项技术。

(2) 组织力量进行科技攻关,课题重点是降低溶剂法氧化工艺的生产成本。从小试已取得的成果看,采用液体喷射环流反应器代替传统的釜式反应器,是降低溶剂法氧化工艺生产成本的突破口,应该继续完善这项研究,尽快实现工业化中试,最终用于工业化大生产中。科技攻关的另一项重要课题是研制适合溶剂法氧化工艺使用的一些关键设备,首先是溶剂回收必须使用的高分离性能、全封闭、全自动操作的固-液相分离设备及高效节能型溶剂蒸馏精制装置等。

(3) 要把地方政府的环保责任制也作为考核政绩的“硬指标”。从法律上要制定和完善有关法规,大大提高违反环保法的成本,使违法者得不偿失。

(4) 制定相关的优惠政策及规定应承担的义务,在 DSD 酸生产企业中通过招标、专家审核,确定溶剂法工业化示范试点单位。取得成熟的经验后,将此技术列入《国家清洁生产技术导向目录》,并将水法工艺列入限制淘汰的技术。

## 参考文献

- [1] 李彬,杨薇,才宝荣,等.[J].染料工业,1995,32(6):23-25.
- [2] 李彬,才宝荣,龙飞,等.[J].染料市场信息,2000,(50):1-3.
- [3] 李彬.[J].染料工业,2000,37(2):40.
- [4] 周明昊,张军,王宏梅,等.[J].染料工业,2001,38(3):30-31.
- [5] 谢兰漪,刘斌,姜燕,等.[J].沈阳化工学院学报,2003,17(2):118-122.
- [6] 卢俊瑞,张春雪,李淑艳,等.[J].染料工业,1999,36(6):28-31.
- [7] 卢俊瑞,李淑艳,张春雪,等.[J].染料工业,2000,37(1):20-22.
- [8] 卢俊瑞,尹宁,王口鹏,等.[J].染料工业,2002,39(5):43-45.
- [9] 周海滨,李斐,陈宏博,等.[J].染料工业,2002,39(5):41-42.
- [10] 吴仁海,何国芳,张海霞,等.[J].青岛科技大学学报,2003,24(4):358-361. ■