

# 技术创新是我国 DSD 酸工业发展的不竭动力

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:**回顾了我国 DSD 酸工业的发展历程,指出我国 DSD 酸工业走新型工业化和循环经济道路还需要持续的技术创新。技术创新的主要内容是:对已取得实验室成果的后续研究工作并结合相关工程技术问题的研究;用现代科学技术改造 DSD 酸生产过程中传统的方法和装置;改造目前生产 DSD 酸过程中有悖于发展循环经济所要求的“减量化、再利用、资源化”原则的薄弱环节。强调不断提高自主创新是重中之重。促进企业成为技术创新的主体需要技术创新人才和产、学、研相结合的技术创新体系。

**关键词:**DSD 酸;技术创新;发展;动力

中图分类号:TQ241.49

文献标识码:C

文章编号:0253-4320(2006)08-0004-04

## Technological innovation: a perpetual impetus for development of DSD acid in China

GE Jian-hua, CHENG De-wen

(Hebei Huayu Chemical Corporation, Cangzhou 061600, China)

**Abstract:** The developing course of DSD acid in China is reviewed, and it is pointed out that the continuous technological innovation is a perpetual impetus for the new-type industrialization and recycling economy in the DSD acid industry in China. The innovation includes: ① continuous research work succeeded for solving related engineering problems left; ② transformation of traditional ways and facilities in producing DSD acid by modern science and technology; ③ eliminating those weakness which goes against decrement, recycle and resource-orientation required by the circular flow of economy, stressing that the most important thing is to keep continuous self-mastered innovation, and keep improving the power of technological innovation. And the key factors in making the enterprises become the main power in technology innovation are the personnel with innovation ability and a system which combines factories, universities and research institutes.

**Key words:** DSD acid; technological innovation; development; perpetual impetus

我国 DSD 酸工业经历了近半个世纪的发展历程,特别是这 20 多年来迅猛发展的实践使我们深刻地认识到,不断的技术创新是我国 DSD 酸工业能蓬勃发展的不竭动力,技术创新将继续推动我国 DSD 酸工业的发展迈向更大、更高、更新、更强。

### 1 技术创新推动了我国 DSD 酸工业的发展

1958 年,天津染化三厂首先工业化生产出我国第一批 DSD 酸,当时年产量还不足百吨、单锅对硝基甲苯投料量仅为 200 kg/批,主要原料对硝基甲苯单耗为每吨 DSD 酸 1 200 ~ 1 230 kg,合成 DSD 酸的主要生产过程——氧化工序所需工艺时间长达 14 h,产品剂型仅有膏状物,尽管产品质量和德国拜耳(Bayer)公司及日本化药(Nippon Kayaka)公司等生

产的世界知名品牌相比有很大差距,但从此结束了我国生产二苯乙烯类型荧光增白剂及苋系直接染料和活性染料必须使用的 DSD 酸要全部从国外进口的历史。经过几十年的努力,特别是近 20 余年的发展,我国 DSD 的工业依靠不断的技术创新,解决一个又一个难题,现在已发展成为世界上生产和出口 DSD 酸的大国,正迈向强国<sup>[1]</sup>。目前全世界 DSD 酸的总生产能力为 6 万余 t/a,我国的生产能力已达 4 万余 t/a,2005 年我国生产 DSD 酸 3.6 万 t,占全世界 DSD 酸总产量 4.8 万 t 的 75%;2005 年我国出口 DSD 酸 2.2 万 t,占全世界 DSD 酸国际贸易量 3.2 万 t 的 69%。我国 DSD 酸的产品质量已能和国际名牌产品相媲美,连世界上最早生产 DSD 酸和生产规模曾经是最大、产品质量最优的德国拜耳公司以及其

收稿日期:2006-06-07

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,长期从事 DSD 酸的研究、生产和管理工作,0372-5911913。

他一些生产DSD酸的国外大公司,经过全面权衡后已停产或减产DSD酸,而改用“中国制造”的DSD酸。我国的DSD酸走向了世界,在世界DSD酸市场上占有举足轻重的地位。

### 1.1 合成工艺的创新

国内外DSD酸的合成工艺路线都是对硝基甲苯磺化生成对硝基甲苯邻磺酸,再氧化制得4,4'-二硝基二苯乙烯-2,2'-二磺酸,最后经还原得到DSD酸,其中氧化工序是最关键的工序。

在我国生产DSD酸的初期,氧化工艺时间长达14 h,氧化收率仅为66%~69%,产品质量也较差。这些年来通过对氧化反应机理<sup>[2]</sup>和氧化反应动力学<sup>[3]</sup>的研究,参照国外先进生产技术并结合我国的实际情况,河北华煜化工股份有限公司先后几次对氧化工艺进行了改进并优选了催化剂,目前普遍采用的工艺路线是在碱-水介质中通空气进行“低温高碱、低碱高温”两段氧化法,并采用新型催化剂。通过这些技术创新,已使DSD酸的氧化工艺时间缩短为8 h左右,氧化收率已提高到近90%,主要原料对硝基甲苯的单耗已降为950 kg/t,在DSD酸中所含主要有机杂质4,4'-二氨基联苯-2,2'-二磺酸的含量最低的已降到0.2%左右,经济技术指标及产品质量均已达到世界先进水平。

### 1.2 工艺设备的创新

经过多年研究,我国成功解决了氧化反应时在气液传质效率及大型搅拌装置传动方面存在的难题,使氧化及还原工序的设备实现了大型化。单锅对硝基甲苯投料量从最初的200 kg/批扩大到1 200~1 300 kg/批<sup>[1]</sup>。降低了能耗、物耗,扩大了生产能力,大大提高了劳动生产率。

### 1.3 粉状剂型DSD酸的加工工艺和设备的创新

目前,我国已成功地将国外先进的闪蒸干燥技术代替了传统的烘箱干燥并将其用于粉状剂型DSD酸的加工<sup>[1]</sup>。闪蒸干燥是气流干燥和沸腾干燥形式的组合,集干燥、粉碎与分级于一体。该项技术创新大大节约了能源,据测算闪蒸干燥的能耗仅为烘箱干燥能耗的1/3;干燥和粉碎一次完成,提高了劳动

生产率;干燥系统在负压条件下运行且省去粉碎工序,消除操作现场的粉尘污染,改善了劳动条件,降低了劳动强度,实现了清洁生产。由于干燥过程是瞬间完成,可以防止DSD酸被氧化而影响产品质量,干燥和粉碎都是在密封系统内进行,避免了其他杂质的混入,使粉状剂型DSD酸的品质大大提高,能和国外知名品牌相媲美。

### 1.4 产品标准化工作的创新

2000年6月,原国家石油和化学工业局颁布了经过第2次修订的DSD酸化工行业标准,标准编号改为HG/T 2279—2000,这个2000版的DSD酸化工行业标准等效采用日本工业标准JISK 4158—1995,参考了英国Hichson公司的产品规格,是结合我国的实际而修订的。该标准的一些技术指标值均优于他们的水平,如DSD酸粉状剂型总氨基值含量、DSD酸粉状剂型的技术指标值、DSD酸中有机杂质4,4'-二氨基联苯-2,2'-二磺酸的含量、DSD酸粉状剂型的水分含量等。同时还增加了为满足DSD酸最大的消费群——荧光增白剂行业生产高品质产品的要求而制订的DSD酸中色度的检测项目。这项产品标准化工作的创新大大推动了我国DSD酸产品质量的整体提升<sup>[4]</sup>。

近年来,我国一些DSD酸的出口骨干企业更瞄准了国际市场对产品标准化工作不断提升的趋势,又制订了优于HG/T 2279—2000化工行业标准的企业内控标准,增添了一些检验项目,提高了一些检验项目技术指标的水平,使产品标准化工作的创新又登上一个新台阶,使DSD酸产品质量处于世界领先地位,在世界DSD酸市场上获得了更多的市场份额。

### 1.5 氧化工序产生的废水处理方法的创新

采用在碱-水介质中通空气氧化的合成工艺会产生一多(每生产1 t DSD酸要产生22 t氧化废水)、三高[色度高(25 000倍)、COD含量高(15 000 mg/L)、含盐量高(10%)]、一差(可生化性极差)、一难(治理难度极大)的废水,这个重污染源是制约我国DSD酸工业健康持续发展的瓶颈,原化工部及后来的国家石油和化学工业局曾多次组织有关部门研

(上接第3页)

[7] 杜德斌,盛奎. 创意产业:现代服务业新的增长点[J]. 经济导刊, 2005(8): 78-82.

[8] 尚永胜. 我国现代服务业的发展现状、问题及对策[J]. 山西师范大学学报:社会科学版, 32(5): 25-28.

[9] 王焕强,陈海广. 现代生产性服务业:山东省制造业实现战略升级的捷径[J]. 山东经济, 2005(6): 56-58.

[10] 王元京. 加快新型服务业发展的思路[J]. 财经问题研究, 2004(4): 23-30.

[11] 孟伟庆,李洪远,鞠美. PPPUE模式及在中国的应用前景探讨[J]. 环境保护科学, 2005, 31: 63-66. ■

究解决,国家科委也把治理 DSD 酸氧化废水列入国家自然科学基金研究项目、国家“九五”科技攻关子专题,许多 DSD 酸生产企业也积极研究经济有效的治理方法。

河北华煜化工股份有限公司和有关大专院校、科研院所合作,经过长期研究试验不断探索、不断改进,采用蒸发器处理氧化废水,回收的蒸馏水用于锅炉给水,回收废水中所含的硫酸钠除部分自用外剩余部分作为商品外售,探索出了一条资源化处理氧化废水的新路,现已成功用于工业化大生产<sup>[1]</sup>。这样既使这个极难治理的重污染源得到有效的治理,消除了对环境的污染,又回收了废水中有用的资源,变废为宝,回收所得弥补了处理废水的运行费用,这种按“循环经济”理论运行的模式保证了这套系统能长期有效运转。这项创新解决了长期以来困扰我国 DSD 酸工业不能全面落实可持续发展战略的难题。

## 2 我国 DSD 酸工业的发展仍然需要持续的技术创新

### 2.1 重视对实验室成果并结合工程技术问题的研究

经过多年的努力,我国不少科研部门和大专院校采用新技术对 DSD 酸生产过程中的各工序的研究工作已取得许多实验室成果,主要有<sup>[5]</sup>:①磺化工序。采用  $\text{SO}_3$  作磺化剂代替现在使用的发烟硫酸磺化,可以消除废硫酸的产生。②氧化工序。采用溶剂法氧化代替现在使用的在碱-水中通空气氧化,用液体喷射环流反应器代替传统的釜式反应器用于溶剂法氧化和溶剂回收,可消除氧化废水的产生;后者的技术创新可将氧化反应时间由 5 h 缩短至 25 min,目的产物含量由 52% 提高至 97%,耗碱量降低了 50%,能耗降低了 20%,大大降低了成本<sup>[6]</sup>。③还原工序。采用催化加氢还原代替现在使用的铁粉还原,可消除铁泥产生。这些实验室成果部分已进行过中试,但效果不理想,没有达到预期的目标,至今还未能能在工业化大生产中得到应用。

从实验室的研究成果到工业化大生产是一道难以逾越的鸿沟,工业化大生产中生产装置、操作人员的综合素质、工艺控制条件的最优化、外界气候及温度等自然条件随季节的变化等多种因素都不同于实验室,工业化大生产又是连续作业的。因此工业化大生产不是实验室的各项生产装置和操作的简单几

何放大,它是在实验室研究成果的基础上进行升华和再创造,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问题<sup>[7]</sup>。实验室研究成果的最终目的是能用于工业化大生产,创造更多的效益(经济效益和社会效益),实验室成果的后续研究工作以及相关的工程技术问题的研究自然也是技术创新的研究课题。

### 2.2 用现代科学技术改造 DSD 酸生产过程中传统的方法和装置

现代科学技术的发展日新月异,如计算机自动控制技术、新型分离技术、新型催化技术等,这些新技术在其他某些化工产品的生产中已有工业化应用的实例。如何用这些新技术来改造目前在 DSD 酸生产中仍然在使用的传统方法和装置,进一步提升我国 DSD 酸的生产技术水平是技术创新需要研究的课题。

可能探索的课题主要有:

(1)采用模拟酶催化剂代替目前使用的锰盐、铁盐类 DSD 酸氧化催化剂,据称可提高氧化反应的收率,使反应在较为温和的条件下进行。模拟酶催化剂通常为具有四苯并四氮卟吩结构的金属卟啉络合物。

(2)采用电化学氧化及电化学还原的方法制备 DSD 酸。电化学方法氧化对硝基甲苯邻磺酸制备 4,4'-二硝基二苯乙烯-2,2'-二磺酸,可以实现反应物料的循环使用,提高产品的收率,减少污染物的排放。

(3)利用膜分离特别是纳滤膜技术,从 DSD 酸还原反应液中分离提纯 DSD 酸,实现 DSD 酸与反应液中的副产物及无机盐的彻底分离,从而大幅度提高 DSD 酸产品的质量。

(4)实行 DSD 酸生产的连续化和自动控制。生产装置和工艺的连续化是实施自动控制的基本条件,因此开发 DSD 酸的连续生产工艺具有重要的实际意义。

### 2.3 按发展循环经济的原则确定技术创新的研究课题

“减量化、再利用、资源化”是发展循环经济的 3 项原则,针对我国 DSD 酸工业目前的现状还有不少环节有悖于上述原则:磺化工序仍是用发烟硫酸作磺化剂,会产生 50% 左右的废硫酸,目前对其综合利用的附加值还较低;氧化工序仍是采用在碱-水

介质中通空气氧化,对氧化废水采用资源化处理的方法已初见成效,回收的硫酸钠的质量还有再进一步提高的必要和可能;还原工序仍是用铁粉作还原剂,所生成的铁泥用作炼铁的原料,其附加值太低。国内已有科研部门研究出用铁泥制取氧化铁红,但其质量档次低,不能用于高档涂料,低档质量的氧化铁红市场已过剩,有关资料介绍了国外先进技术已能用铁泥作原料制取高档质量的氧化铁红、氧化铁黑和氧化铁黄。

### 3 结语

当今世界已进入知识经济时代,依靠资源、资本、劳动力为主导的传统发展模式正在转向依靠科技知识和掌握先进科学技术的人才为主导的创新发展模式。尽管我国已是生产和出口DSD酸的大国,并正迈向强国,但应清醒地认识到目前我们的优势还要靠廉价的劳动力、较低的环境治理要求和自然资源条件。生产过程中还有不少操作单元的技术装备仍停留在20世纪60年代的水平,一些工序的操

作还未实现机械化或半机械化,基本靠人力完成,具有自主知识产权的核心技术还很少。我国必须进一步促进企业成为技术创新的主体,努力培育技术创新人才,不断提高自主创新能力,进一步完善产、学、研相结合的技术创新体系,使我国真正成为DSD酸的生产和出口强国。

### 参考文献

- [1] 戈建华,程德文.我国DSD酸工业发展历程回顾及前景展望[J].精细与专用化学品,2006(2):1-5.
- [2] 王韬,赵永江,熊晖.NTS氧化制备DNS的反应机理分析[J].天津化工,2002(5):9-11.
- [3] 金发根,王琪.对硝基甲苯磺酸氧化反应的动力学研究[J].精细石油化工,2004(2):17-19.
- [4] 戈建华,程德文.我国DSD酸产品标准化工作的回顾和展望[J].上海染料,2005,33(4):17-21,30.
- [5] 戈建华.我国DSD酸行业推行清洁生产工艺的思考[J].精细与专用化学品,2003(5):3-5.
- [6] 周明昊,张军,王宏梅,等.液体喷射环流反应器的研究[J].染料工业,2001,38(3):14,30-31.
- [7] 戈建华,程德文.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[J].现代化工,2005,25(5):11-14. ■

## 空气产品公司为青藏铁路上列车的富氧设备提供PRISM®膜分离器

空气产品公司2006年7月18日宣布,其全资子公司柏美亚(中国)有限公司为中国青藏铁路上的列车车厢内的富氧设备提供PRISM®膜分离器,以确保旅客旅途舒适。

世界上最长、海拔最高的高原铁路——青藏铁路于7月1日全线通车。从青海的格尔木至西藏的拉萨间的铁路长达1142 km,其中穿越海拔4000 m以上的铁路长达960 km(占该段铁路总长的4/5左右),最高点的海拔为5072 m。

随着海拔升高,空气中的含氧量就会下降,从而引起呼吸困难。空气产品公司提供的PRISM®膜分离器能产生富氧的空气,与列车旅客车厢中原有的空气混合后,使空气中的总体含氧量比例达到23%,从而确保乘客在高原的旅途中仍能较舒适地呼吸。青藏铁路是目前首条且唯一在高原行驶的长途列车上应用协助解决呼吸困难的铁路。

柏美亚中国公司总经理冯启铿表示:“我们的PRISM®膜分离器之所以能入选该项目是因其具有可靠性、简单易用和质量轻等特点”。

空气产品公司PRISM®膜系列是一种可靠且耐用的膜分离系统,能将气体中的纯氧和氮通过渗透分离出来。气

体生成系统的PRISM®生产线为全球30多个国家的1500多个客户提供生成的氮气和氧气,目前所涉足的全球市场包括电子和半导体、食品、冶金工艺、化学和能源工艺等。(王怿峰)

## 空气产品公司在中国为亚洲最大的玻璃纤维制造商新建制氧工厂

空气产品公司2006年7月24日宣布其位于中国浙江省桐乡市的新空分工厂正式建成投产,该工厂将为巨石集团有限公司供应气态氧气。巨石集团是全球领先,亚洲排名第一的玻璃纤维制造商。2005年11月,空气产品公司很荣幸地与之签署了长期供氧合同。此外,新工厂还将每天生产300 t的液态气体产品供给本地市场,来满足华东地区不断增加的液态气体产品需求。

巨石集团位于浙江省桐乡经济开发区内,目前已建成世界上最大的玻璃纤维熔炉。空气产品公司提供的氧气将用于其玻璃熔化工艺中,从而有助于巨石集团环保且节能高效地生产。

空气产品公司是首批进入中国市场的全球性工业气体制造公司之一,早在1987年就进入中国市场并成立了合资公司,并在中国主要的工业气体市场占据了领先地位。(王怿峰)