

制定《结晶硫化钠》化工行业标准编制说明

（征求意见稿）

1 任务来源及简要编制过程

1.1 任务来源

根据工业和信息化部办公厅文件工信厅科〔2020〕114号文《关于印发2020年第一批行业标准制修订项目计划的通知》的要求，将于2021年完成《结晶硫化钠》化工行业标准的制定工作，计划编号：2020-0111T-HG。该标准由全国化学标准化技术委员会无机化工分会技术归口。主要起草单位中海油天津化工研究设计院有限公司等。

1.2 标准简要编制过程

1.2.1 标准调研阶段

全国化学标准化技术委员会无机化工分会接到上级部门下达的制定《结晶硫化钠》行业标准的计划后，安排指定了标准起草小组召集人。起草小组按照制修订标准程序，首先查阅了国内外标准及有关技术资料，并向有关单位发函，对结晶硫化钠的生产和使用情况进行调查，并广泛征求对标准修订工作的意见，在此基础上提出了文献小结。

1.2.2 标准制定阶段

2021年1月8~13日通过网络在线形式召开了制定《结晶硫化钠》行业标准工作方案会，与参会企业代表讨论标准指标项目及试验方法等内容。标准起草小组又根据不同厂家的产品质量情况、数据及相关企业标准等技术资料，于3月再次进行线上讨论。确定了标准要求和相应试验方法。在分析收集有关企业产品积累数据的基础上提出了标准征求意见稿草案和编制说明，公开征求意见。

2 目的、意义

结晶硫化钠是在煤还原芒硝法等传统生产工艺生产的工业硫化钠基础上进行除杂深加工后，通过结晶析出的方式生产出的硫化钠产品。是聚苯硫醚（PPS）生产的重要原料之一。聚苯硫醚被广泛用作结构性高分子材料，通过填充、改性后是一种综合性能优异的特种工程塑料。同时，还可制成各种功能性的薄膜、涂层和复合材料，在电子电器、航空航天、汽车运输等领域获得成功应用。此外结晶硫化钠也是橡胶、医药中间体、化学清洗剂等的重要生产原料。

目前尚无适用的结晶硫化钠行业标准。是目前标准体系的一个缺位。结晶硫化钠无论从外观和内在质量与一般工业硫化钠存在明显区别。随着医药、工程塑料等高端领域的发展，对结晶硫化钠的需求量明显在日益增加。通过制定《结晶硫化钠》化工行业标准将解决新材料领域原料质量控制的缺位。更好的满足新材料产业发展需求。

3 产品概况

3.1 产品性质及用途

结晶硫化钠是在煤还原芒硝法等传统生产工艺生产的工业硫化钠基础上进行除杂深加工后,通过结晶析出的方式生产出的高纯度硫化钠产品,产品外观为白色或灰白色结晶状固体,杂质铁含量低于10ppm。是聚苯硫醚(PPS)生产的重要原料之一。此外结晶硫化钠在橡胶、医药中间体、化学清洗剂等的重要生产原料。

3.2 生产工艺

- 1) 煤粉还原硫酸钠工艺制取的粗硫化钠溶液除去杂质,然后经蒸发浓缩、冷却结晶、离心分离即得高纯度无色结晶硫化钠产品。
- 2) 硫酸钡生产中产生的稀粗硫化钠溶液除去杂质,然后经蒸发浓缩、冷却结晶、离心分离即得高纯度无色结晶硫化钠产品。
- 3) 副产 H₂S 净化后,再通过离子膜烧碱吸收反应得硫化钠溶液,然后经蒸发浓缩、冷却结晶、离心分离即得高纯度无色结晶硫化钠产品

4 制标原则

- 4.1 有利于促进技术进步,提高产品质量的原则;
- 4.2 满足用户要求,保护消费者利益的原则;
- 4.3 遵循科学性、先进性、统一性的原则。

5 制标依据

- 5.1 国内生产企业及用户要求。
- 5.2 搜集到的国内相关企业企标。
- 5.3 生产厂家近两年的产品质量月报。
- 5.4 编制过程中的试验验证数据。

6 标准内容的确定

6.1 范围

根据产品的实际应用进行了概括。本产品主要用于工程塑料、橡胶、医药中间体、化学清洗剂等行业。

6.3 指标项目的确定

综合国内企业标准和用户需要确定的指标见下表。

技术要求

指标项目	指标
------	----

		优等品	一等品	合格品
外观		白色结晶颗粒 或粉末	白色结晶颗粒 或粉末	白色结晶颗粒 或粉末
硫化钠(Na_2S) w/ %	\geq	45.0	44.5	44.0
亚硫酸钠 (Na_2SO_3) w/ %	\leq	0.4	0.8	1.2
硫代硫酸钠 ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) w/ %	\leq	0.5	1.0	1.5
碳酸钠 w/ %	\leq	1.0	1.5	2
铁(Fe)w/ %	\leq	0.0005	0.001	0.001
水不溶物 w/ %	\leq	0.01	0.03	0.05

6.4 指标参数的确定

6.4.1 硫化钠

收集到的企业产品数据基本在 44.5 以上。企业标准最低要求为 43.0，最高规定为 45.0。因此本文件规定的 3 个等级最高规定为不小于 45.0%，其余依次相差 0.5%。

6.4.2 亚硫酸钠

收集数据基本在优等品和一等品。本文件规定的 3 个等级最高规定为不大于 0.4%，其余依次放宽 0.4%，属于企标中平均水品，比企标中最宽的略严。

6.4.2 硫代硫酸钠

本文件规定优等品为不大于 0.5%，其余依次放宽 0.5%，比企标中平均水平偏严。企标中较宽的，收集数据基本在优等品和一等品，略宽于企标要求

6.4.3 碳酸钠

本文件规定优等品为不大于 1.0%，其余依次放宽 0.5%。企标规定的限值在优等品和一等品，更严的指标可能基于不同的方法，并不可靠。收集的企业产品数据基本能达到优等品。

6.4.4 铁

本文件规定优等品为不大于 0.0005%，考虑到本产品铁含量在 0.001%以下颜色才能为白色，所以其他等级均规定为不大于 0.001%。为企标中最宽要求（高于该指标产品将明显带色，企标中最严要求为 0.0003），收集数据基本在该指标附近。

6.4.5 水不溶物

本文件规定优等品为不大于 0.01%，其他等级分别为不大于 0.03%不大于 0.05%（企标中规定的最宽指标，部分收集的数据接近该指标）。企标中规定最严的为 0.001，部分收集的数据接近该指标。

6.5 试验方法的确定

6.5.1 外观的测定

在自然光下，于白色衬底的表面皿或白瓷板上用目视法判定外观即可满足一般产品外观的检验。也是区别与普通硫化钠的最直观的判断。

6.5.2 硫化钠、亚硫酸钠、硫代硫酸钠、铁、水不溶物的测定

经试验验证，GB/T 10500-2009 《工业硫化钠》中的对应方法均能满足当前指标下的试验要求。因此上述项目本标准直接采用 GB/T 10500-2009。

7.5.3 碳酸钠含量的测定

碳酸钠含量的测定，近些年各方反映 GB/T 10500-2009 中规定的碳酸钠含量的测定方法问题较多。本标准选择了在企业标准使用多年的沉淀分离滴定法，经试验验证，方法的稳定性和准确性都满足使用要求。

6.6 其他标准内容

6.6.1 检验规则

根据最新要求编写。

6.6.2 标志、标签

结晶硫化钠与工业硫化钠在危险性质上属于同类。因此标志标签的要求与工业硫化钠要求一致。

6.6.3 包装

结晶硫化钠与工业硫化钠同样采用 II 类包装。由于产品纯度较高，为防止被污染，增加一层内包装。

7 标准属性

本标准为你推荐性化工行业标准。

9 标准水平的分析

本标准根据国内外产品质量收集分析试验验证，结合用户要求确定了结晶硫化钠的技术要求、试验方法。指标分等合理，方法成熟可靠。指标综合设置比国内企业规定明显提高。也为企业标准领航留出充足空间。标准综合水平达到国际先进水平。

附表

附表 1 部分国内企业标准指标要求

指标项目	贵州红星发展	中宇合成材料
硫化钠(Na_2S) w/ % \geq	44.0	45.0/44.0/43.0
亚硫酸钠(Na_2SO_3) w/ % \leq	0.15	0.5/—/—
硫代硫酸钠 ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) w/ % \leq	0.5	0.8/—/—
碳酸钠 w/ % \leq	—	—
铁(Fe) w/ % \leq	0.0003	0.0005/0.0007/0.0010
水不溶物 w/ % \leq	0.001	0.05
铬	—	—

附表 2

指标项目	陕西富化化工有限 责任	铜陵铜冠神虹化工	山西鑫诚顺化工
硫化钠(Na_2S) w/ % \geq	44.0	43	45.0
亚硫酸钠 (Na_2SO_3) w/ % \leq	0.5	0.3	1.0
硫代硫酸钠 ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) w/ % \leq	1.0	0.36	1.0
碳酸钠 w/ % \leq	1.5	0.0005	1.0
铁(Fe) w/ % \leq	0.001	0.0007	0.001
水不溶物 w/ % \leq	0.05	0.002	0.02

附表 3 贵州红星发展 2020 年结晶硫化钠产品质量

月份	$\text{Na}_2\text{S}\%$	$\text{Na}_2\text{SO}_3\%$	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3\%$	$\text{Na}_2\text{CO}_3\%$	$\text{Na}_2\text{SO}_4\%$	Fe ppm	水不溶物%
1 月	45.45	0.25	0.34	0.84	0.45	1.06	0.000
5 月	45.75	0.41	0.42	0.87	0.26	1.9	0.0049
6 月	46.01	0.33	0.38	0.76	0.24	2.12	0.0002
7 月	45.80	0.33	0.45	0.8	0.42	1.55	0
8 月	45.56	0.43	0.37	0.75	0.36	1.44	0.0006
9 月	46.38	0.26	0.32	0.86	0.15	0.95	0.0043
10 月	45.99	0.24	0.40	0.79	0.20	1.11	0.0004
11 月	46.32	0.2	0.56	0.77	0.14	0.87	0

附表 4 铜陵神虹 2019 年结晶硫化钠产品质量

月份	$\text{Na}_2\text{S}\%$	$\text{Na}_2\text{SO}_3\%$	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3\%$	Na_2CO_3	$\text{Na}_2\text{SO}_4\%$	Fe ppm	水不溶物%
1 月份	46.42	0.49	0.49	0.97	/	3.4	0.017
2 月份	46.41	0.48	0.47	0.94	/	3.5	0.019

3 月份	46.34	0.49	0.44	0.86	/	3.2	0.018
4 月份	46.26	0.48	0.46	0.92	/	4.1	0.019
5 月份	46.21	0.48	0.47	0.83	/	3.3	0.018
6 月份	45.93	0.47	0.43	0.88	/	3.8	0.017
7 月份	45.89	0.45	0.39	0.84	/	3.4	0.016
8 月份	45.64	0.44	0.42	0.83	/	3.7	0.012
9 月份	46.07	0.45	0.44	0.87	/	3.5	0.016
10 月份	45.75	0.41	0.37	0.96	/	3.1	0.014
11 月份	45.52	0.43	0.41	0.91	/	2.9	0.015
12 月份	46.02	0.47	0.42	0.85	/	3.8	0.019

附表 5 铜陵神虹 2020 年结晶硫化钠产品质量

月份	Na ₂ S%	Na ₂ SO ₃ %	Na ₂ S ₂ O ₃ %	Na ₂ CO ₃	Na ₂ SO ₄ %	Fe ppm	水不溶物%
1 月份	46.04	0.41	0.47	0.98	/	3.5	0.019
2 月份	46.07	0.49	0.48	0.96	/	3.3	0.018
3 月份	45.81	0.44	0.44	0.96	/	3.2	0.019
4 月份	45.86	0.45	0.41	0.85	/	3.1	0.016
5 月份	45.71	0.43	0.43	0.93	/	2.8	0.017
6 月份	45.87	0.47	0.38	0.84	/	3.6	0.017
7 月份	46.12	0.43	0.47	0.87	/	3.2	0.016
8 月份	45.56	0.47	0.43	0.91	/	3.5	0.015
9 月份	45.67	0.45	0.46	0.97	/	2.9	0.013
10 月份	45.73	0.46	0.48	0.98	/	3.1	0.016
11 月份	46.09	0.45	0.46	0.96	/	3.4	0.018
12 月份	45.98	0.48	0.45	0.84	/	3.7	0.019

附表 6 陕西富化 2019 结晶硫化钠产品质量

月份	Na ₂ S, %	Fe, %	Na ₂ SO ₃ , %	Na ₂ S ₂ O ₃ , %	水不溶物, %	优等品%	一等品, %	合格品, %
一月	45.08	0.0005	0.30	0.48	0.048	85.0	14.2	0.8
二月	45.06	0.0004	0.29	0.51	0.042	82.5	16.3	1.2
三月	44.98	0.0005	0.31	0.48	0.045	82.2	16.2	1.6
四月	45.11	0.0005	0.28	0.52	0.042	85.6	13.6	0.8
五月	45.01	0.0005	0.29	0.47	0.048	84.8	14.0	1.2
六月	45.08	0.0004	0.30	0.52	0.046	85.6	13.5	0.9
七月	45.12	0.0004	0.27	0.56	0.047	84.5	14.5	1.0
八月	44.98	0.0005	0.32	0.58	0.042	83.6	15.9	0.5
九月	45.08	0.0005	0.33	0.55	0.039	81.5	17.6	0.9
十月	44.95	0.0005	0.31	0.54	0.045	86.8	12.1	1.1
十一月	45.15	0.0004	0.29	0.57	0.043	89.7	9.4	0.9
十二月	45.07	0.0005	0.30	0.55	0.045	90.5	8.3	1.2

附表 7 陕西富化 2020 结晶硫化钠产品质量

月份	Na ₂ S, %	Fe, %	Na ₂ SO ₃ , %	Na ₂ S ₂ O ₃ , %	水不溶物, %	优等品%	一等品, %	合格品, %
一月	44.77	0.0005	0.33	0.60	0.041	85.0	14.5	0.5
三月	44.96	0.0004	0.30	0.50	0.042	79.2	20.4	0.4
四月	45.05	0.0005	0.29	0.41	0.040	79.8	19.1	1.1
五月	45.12	0.0004	0.25	0.38	0.045	85	14.2	0.8
六月	45.08	0.0004	0.30	0.45	0.041	85.5	13.8	0.7
七月	45.28	0.0005	0.28	0.52	0.039	86.8	12.4	0.8
八月	45.19	0.0004	0.30	0.45	0.047	88.5	11	0.5
九月	45.12	0.0005	0.32	0.48	0.046	90.2	9.2	0.6
十月	45.05	0.0005	0.31	0.45	0.043	90.5	8.3	1.2
十一月	45.01	0.0004	0.28	0.49	0.045	92.1	7.4	0.5

附表 8 贵州红星结晶硫化钠连续 10 批次平行试验结果

编号	次数	Na ₂ S%	Na ₂ SO ₃ %	Na ₂ S ₂ O ₃ %	Na ₂ CO ₃ %	Na ₂ SO ₄ %	Feppm	水不溶物%
1	1	46.47	0.18	0.24	0.72	0.36	1.0	未检出
	2	46.56	0.14	0.21	0.70	0.35	1.1	未检出
2	1	46.47	0.14	0.16	0.53	0.31	0.9	未检出
	2	46.62	0.16	0.16	0.51	0.29	0.9	未检出
3	1	45.76	0.17	0.33	0.90	0.38	0.3	未检出
	2	45.84	0.18	0.33	0.88	0.40	0.4	未检出
4	1	46.51	0.10	0.28	0.68	0.32	1.0	未检出
	2	46.52	0.10	0.27	0.66	0.34	1.1	未检出
5	1	46.70	0.10	0.18	0.50	0.25	1.2	未检出
	2	46.62	0.10	0.20	0.50	0.26	1.1	未检出
6	1	46.52	0.28	0.22	0.99	0.21	0.5	未检出
	2	46.47	0.14	0.32	0.98	0.19	0.5	未检出
7	1	46.76	0.065	0.20	0.75	0.15	0.8	未检出
	2	46.78	0.065	0.21	0.74	0.17	0.7	未检出
8	1	46.28	0.14	0.28	0.84	0.32	0.7	未检出
	2	46.30	0.12	0.28	0.83	0.33	0.7	未检出
9	1	46.45	0.14	0.18	0.88	0.19	1.7	未检出
	2	46.44	0.12	0.22	0.90	0.21	1.6	未检出
10	1	45.94	0.25	0.30	0.86	0.38	1.3	未检出
	2	45.93	0.40	0.34	0.88	0.37	1.2	未检出

附表 9 神虹结晶硫化钠连续 15 批次平行试验结果

序号	次数	Na ₂ S%	Na ₂ SO ₃ %	Na ₂ S ₂ O ₃ %	Na ₂ CO ₃	Fe ppm	水不溶物%
1	第 1 次	45.19	0.37	0.48	0.82	4.2	0.015
	第 2 次	45.23	0.39	0.48	0.83	4.2	0.015
2	第 1 次	44.93	0.34	0.41	0.91	3.6	0.012

	第 2 次	44.89	0.34	0.41	0.91	3.6	0.012
3	第 1 次	45.77	0.35	0.50	0.84	4.3	0.016
	第 2 次	45.72	0.35	0.50	0.85	4.3	0.016
4	第 1 次	46.04	0.41	0.47	0.98	3.5	0.019
	第 2 次	45.97	0.41	0.47	0.99	3.5	0.019
5	第 1 次	45.62	0.43	0.46	0.96	3.2	0.014
	第 2 次	45.66	0.43	0.46	0.96	3.2	0.014
6	第 1 次	45.71	0.34	0.43	0.83	2.8	0.011
	第 2 次	45.77	0.34	0.43	0.83	2.8	0.011
7	第 1 次	46.12	0.43	0.47	0.87	5.6	0.016
	第 2 次	46.04	0.43	0.47	0.88	5.6	0.016
8	第 1 次	45.67	0.42	0.46	0.76	2.9	0.013
	第 2 次	45.72	0.42	0.46	0.78	2.9	0.013
9	第 1 次	46.09	0.45	0.46	0.96	3.4	0.008
	第 2 次	46.15	0.45	0.46	0.96	3.4	0.008
10	第 1 次	46.03	0.49	0.48	0.63	3.3	0.017
	第 2 次	45.99	0.49	0.48	0.64	3.3	0.017
11	第 1 次	45.86	0.35	0.41	0.85	6.1	0.016
	第 2 次	45.82	0.35	0.41	0.85	6.1	0.016
12	第 1 次	45.35	0.27	0.48	0.84	5.6	0.006
	第 2 次	45.39	0.27	0.48	0.84	5.6	0.006
13	第 1 次	44.76	0.47	0.43	0.71	7.5	0.015
	第 2 次	44.81	0.47	0.43	0.71	7.5	0.015
14	第 1 次	45.73	0.26	0.48	0.78	5.1	0.016
	第 2 次	45.77	0.26	0.48	0.79	5.1	0.016
15	第 1 次	44.98	0.38	0.45	0.64	6.7	0.012
	第 2 次	45.04	0.38	0.45	0.64	6.7	0.012