

制定《工业碱式硫酸锰》化工行业标准

编制说明

一、任务来源和简要编制过程

1. 任务来源

根据工业和信息化部办公厅发布的《关于印发 2023 年第二批行业标准制修订和外文版项目计划的通知》（工信厅科 [2023]42 号），将于 2024 年完成《工业碱式硫酸锰》化工行业标准的制定工作，项目编号：2023-0624T-HG。本标准由全国化学标准化技术委员会无机化工分会归口。

2. 简要编制过程

a) 标准调研阶段

根据工业和信息化部办公厅发布的《关于印发 2023 年第二批行业标准制修订和外文版项目计划的通知》（工信厅科 [2023]42 号），将于 2024 年完成《工业碱式硫酸锰》化工行业标准的制定工作，项目编号：2023-0624T-HG。全国化学标准化技术委员会无机化工分会接到制定化工行业标准的任务后，首先向科研、生产和使用单位发函，进行调查并广泛征求制定标准的意见，确定起草小组。起草小组对调查情况进行汇总，并查阅国内外标准及相关技术资料，在此基础上编写了文献小结，提出制定标准的设想。

b) 标准工作方案会阶段

2023 年 3 月 12 日在昆明召开了制定标准的工作方案会，与会代表对标准项目的设置、项目的指标及标准涉及到的内容进行了认真仔细的讨论，拟定了标准制定的工作内容、试验方案以及工作进度，通过了文献小结。具体工作安排为：由中海油天津化工研究院根据企业的建议提供标准中各个检测项目的试验方案，由参加起草的各个生产企业根据中海油天津化工研究设计院提供的试验方案进行试验验证工作，同时参加起草的各生产企业提供产品的质量月报数据和试验累积数据。中海油天津化工研究设计院在各起草单位完成试验工作的基础上，对试验数据及试验方法进行分析整理，在此基础上提出标准的征求意见稿、编制说明。

c) 网上征求意见阶段

2023 年 6 月由中海油天津化工研究设计院有限公司负责将标准征求意见稿（草案）、编制说明（草案）发给委员和生产厂家征求意见，并在 www.trici.cn 网上公开征求意见。

二、制标目的意义

本项目为新材料领域重点项目，工业碱式硫酸锰属于《战略性新兴产业分类（2018）》分类中“3.3.6.0 专用化学品及材料制造中的化学试剂和助剂制造（2661*）中的工业助剂”。

工业碱式硫酸锰属于普通碱式硫酸盐中的一种，为氢氧化锰和硫酸锰的混合物，主要由硫酸锰溶液与氨水或氢氧化钠反应制得，根据其制备方法不同，其中氢氧化锰与硫酸锰的比例存在差异，外观颜色呈浅棕色。

工业碱式硫酸锰主要用于新能源材料及高纯硫酸锰生产环节，主要用作中和剂，中和酸溶过程中剩余的硫酸，目前使用范围正在不断扩展中，可用于生产其他锰盐、锰基新能源材料等。

工业碱式硫酸锰是高纯硫酸锰生产过程中的关键助剂，其低杂质及碱性属性，与氢氧化锰有相似的属性，同时比氢氧化锰有更好的稳定性，可有效用于高纯硫酸锰生产过程以及其他锰基新能源材料生产过程，在中和余酸的同时，不会引入其他杂质元素，在高纯硫酸锰及锰基新材料行业得到越来越广泛的应用。

目前国内无工业碱式硫酸锰的国家标准或行业标准，生产企业在生产、质量控制、检验、质量标准方面缺少统一规范，且该产品存在不稳定性，遇空气易氧化为氧化锰，从生产、质量控制、检验、包装、贮存运输都是对技术的极大考验。由于目前无统一标准，使该产品在国内及下游行业的推广和应用遇到了瓶颈，限制了其在相关行业的发展。同时，高纯硫酸锰行业以及下游锰基新能源材料行业，也非常期盼碱式硫酸锰质量标准的统一与规范，稳定原料供应质量，保障供应链安全。所以急需制定统一的标准，规范市场，促进行业有序发展。

制定该项标准，一方面引导国内生产企业规范生产。另一方面提高行业内产品的生产、质量、包装、贮存水平。同时能够满足下游行业，尤其是大型高纯硫酸锰及锰基新能源材料行业，建立碱式硫酸锰行业标准规范的要求。

三、产品概况

1 产品名称：碱式硫酸锰

2 分子式： $x\text{MnSO}_4 \cdot y\text{Mn}(\text{OH})_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$

3 性质、用途

浅棕色粉末，几乎不溶于水，溶于稀硫酸等无机酸。工业碱式硫酸锰主要用于新能源材料及高纯硫酸锰生产环节，主要用作中和剂，中和酸溶过程中剩余的硫酸，也作为原料生产其他锰盐、锰基新能源材料等。。

4 生产方法

硫酸锰溶液与氨水或氢氧化钠溶液，在合适的 pH 条件下发生反应，生成碱式硫酸锰，经固液分离及洗涤后得碱式硫酸锰产品，副产物为硫酸铵或硫酸钠溶液。该工艺绿色环保，收率较高，不产生危废，副产物直接蒸发结晶后出售，达到绿色环保、循环经济的目的。

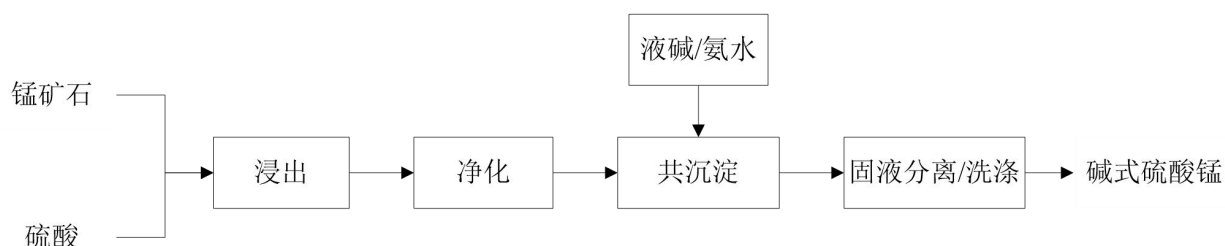


图 1 工业碱式硫酸锰生产工艺简图

四、制标原则

- 1 积极采用国际和国外先进标准的原则；
- 2 有利于促进技术进步，提高产品质量的原则；
- 3 有利于合理利用资源，提高经济效益的原则；
- 4 符合用户的需要，保护消费者利益、促进对外贸易的原则；

5 遵循科学性、先进性、统一性的原则。

五、国内外标准概况

没有搜索到相关国际标准及先进的国外标准，本标准为首次制定，与其他现有标准、制定中的标准无冲突。

六、制定标准依据

1. 生产企业的实际生产情况
2. 用户要求
3. 相关标准
4. 国内生产厂质量月报
5. 编制过程的试验数据。

七、标准技术内容的确定

1. 范围

本标准规定了工业碱式硫酸锰的要求、试验方法、检验规则、标志、标签和随行文件、包装、运输、贮存。

本标准适用于工业碱式硫酸锰。该产品要用于生产锰系新能源材料及硫酸锰生产过程中的中和剂等。

2. 指标的设定

本次制定标准确定指标及要求，具体如下：

项 目	指 标	
	一等品	合格品
锰（Mn，以干基计）w/%	≥ 54.0	53.0
碱度（以干基计）w/%	≥ 26.5	26.0
酸不溶物（以干基计）w/%	≤ 0.5	1.0
铁（Fe，以干基计）w/%	≤ 0.0005	0.001
锌（Zn，以干基计）w/%	≤ 0.0005	0.001
铜（Cu，以干基计）w/%	≤ 0.0005	0.001
镉（Cd，以干基计）w/%	≤ 0.0005	0.001
铬（Cr，以干基计）w/%	≤ 0.0005	0.001
钾（K，以干基计）w/%	≤ 0.01	0.05
钠（Na，以干基计）w/%	≤ 0.01	0.05
钙（Ca，以干基计）w/%	≤ 0.005	0.01
镁（Mg，以干基计）w/%	≤ 0.005	0.01
干燥减量 w/%	≤	1.0

2.1 锰含量

锰含量是产品的主要成分含量，对产品质量的影响十分关键，本次制定标准根据生产企业和用户的需求，规定锰含量不小于一等品 54.0%，合格品不小于 53.0%。

2.2 碱度

碱式硫酸锰主要用于中和反应过程余酸，碱度是主要作用成分，同时也体现主要成分含量，所以本次制定标准根据生产企业和用户要求碱度一等品不小于 26.5%，合格品不小于 26.0%。

2.3 酸不溶物

酸不溶物对产品的质量有直接影响，本次制定标准根据目前生产企业和用户要求设定，酸不溶物含量一等品不大于 0.5%，合格品不大于 1.0%。

2.4 杂质含量（铁、锌、铜、铬、镉、钾、钠、钙、镁）

碱式硫酸锰一般用于锰基材料制备中间过程（如高纯硫酸锰），对杂质要求较高，需要严格控制，所以本次制定标准根据生产企业和用户的要求，规定铁、锌、铜、镉、铬均为一等品不大于 0.0005%，合格品不大于 0.001%；钾、钠一等品不大于 0.01%，合格品不大于 0.05%；钙、镁一等品不大于 0.005%，合格品不大于 0.01%。

2.5 干燥减量

本次制定标准根据生产企业和用户的要求，干燥减量不大于 1.0%。

3. 试验方法的设定

3.1 锰含量的测定

采用硫酸亚铁铵滴定法，即试料经盐酸、硝酸、磷酸溶解后，在磷酸介质中，加入高氯酸将锰氧化成三价，以 N-苯代邻氨基苯甲酸为指示剂，用硫酸亚铁铵标准滴定液滴定，根据硫酸亚铁铵标准滴定溶液的消耗量计算锰含量。该方法是生产企业和用户均认可的方法，所以本次制定标准采用该方法。

3.2 碱度的测定

采用酸碱滴定法，即使用已知浓度硫酸与碱式硫酸锰反应，在确保硫酸过量的前提下，用标准氢氧化钠滴定溶液滴定剩余硫酸，计算得出样品中碱度。该方法是生产企业和用户均认可的方法，所以本次制定标准采用该方法。

3.3 酸不溶物含量的测定

试样加入水及盐酸溶液后，加热溶解，用水稀释，过滤后采用重量法测定。该方法经典，是通用方法，生产企业和用户均认可该方法。

3.4 金属杂质含量的测定

采用电感耦合等离子体光谱仪测定金属离子，该方法目前应用十分广泛，具有可以一次性检测多个金属元素的含量的特点，而且目前业界也都是采用该方法检测金属离子，即试样以硝酸溶解，采用电感耦合等离子体发射光谱仪测定待测元素（铁、锌、铜、镉、铬、钾、钠、钙、镁）特征谱线的强度，以工作曲线法定量。该方法是生产企业和用户均认可的方法，所以本次制定标准采用该方法。

3.5 干燥减量

采用重量法，试样在规定温度的电热恒温干燥箱中干燥至质量恒定，根据试料干燥前后的质量变化测定干燥减量。该方法是生产企业和用户均认可的方法，所以本次制定标准采用该方法。

八、检验规则

1 本文件规定的所有指标项目为出厂检验项目，应逐批检验。

2 生产企业用相同材料，基本相同的生产条件，连续生产或同一班组生产的同一等级的工业碱式硫酸锰为一批。每批产品不超过 30 t。

3 按 GB/T 6678 的规定确定采样单元数。固体产品采样时，将采样器自袋的中心垂直插入至料层深度的 3/4 处采样。将采出的样品混匀，用四分法缩分至不少于 500 g。将样品分装于两个清洁、干燥的容器中，密封，并粘贴标签，注明产品名称、等级、批号、采样日期和采样者姓名等信息。一份供检验用，另一份保存备查，保存时间根据生产企业需求确定。

4 采用 GB/T 8170 规定的修约值比较法判定检验结果是否符合本文件。

5 检验结果如有一项指标不符合本文件要求时，应重新自两倍量的包装中采样进行复验，复验结果即使只有一项指标不符合本文件的要求时，则整批产品为不合格。

九、标志和随行文件

1 工业碱式硫酸锰包装上应有牢固清晰的标志，内容包括：生产厂名、厂址、产品名称、等级、净含量、批号或生产日期、本文件编号。

2 每批出厂的工业碱式硫酸锰产品都应附有质量证明书。内容包括：生产厂名、厂址、产品名称、等级、净含量、批号或生产日期、产品质量符合本文件的证明和本文件编号。

十、包装、运输、贮存

1 工业碱式硫酸锰采用双层包装。内包装采用聚乙烯塑料薄膜袋；外包装采用塑料编织袋，包装内袋用维尼龙绳或其他质量相当的绳扎口，或用与其相当的其他方式封口；外袋采用缝包机缝合，缝合牢固，无漏缝或跳线现象。每袋净含量为 25 kg、1000 kg。也可根据用户要求进行包装。

2 工业碱式硫酸锰运输过程中应有遮盖物，防止雨淋、受潮和暴晒。

3 工业碱式硫酸锰应贮存于阴凉、干燥的仓库内，防止雨淋、受潮。

十一、标准属性

本标准为你推荐性化工行业标准。

十二、标准水平分析

本标准制定根据国内实际生产和使用情况进行，指标项目和要求设置合理，试验方法采用经典、通用的分析方法以及仪器分析方法，可操作性强，从而使测定结果更加稳定、精确、可靠，综上所述，本标准达到国内先进水平。

附件 1：指标参数和分析方法对比表

指标参数对比表

项 目		指 标		分析方法
		一等品	合格品	
锰（Mn，以干基计）w/%	≥	54.0	53.0	硫酸亚铁铵滴定法
碱度（以干基计）w/%	≥	26.5	26.0	酸碱滴定法
酸不溶物（以干基计）w/%	≤	0.5	1.0	重量法
铁（Fe，以干基计）w/%	≤	0.0005	0.001	电感耦合等离子体光谱法
锌（Zn，以干基计）w/%	≤	0.0005	0.001	电感耦合等离子体光谱法
铜（Cu，以干基计）w/%	≤	0.0005	0.001	电感耦合等离子体光谱法
镉（Cd，以干基计）w/%	≤	0.0005	0.001	电感耦合等离子体光谱法
铬（Cr，以干基计）w/%	≤	0.0005	0.001	电感耦合等离子体光谱法
钾（K，以干基计）w/%	≤	0.01	0.05	电感耦合等离子体光谱法
钠（Na，以干基计）w/%	≤	0.01	0.05	电感耦合等离子体光谱法
钙（Ca，以干基计）w/%	≤	0.005	0.01	电感耦合等离子体光谱法
镁（Mg，以干基计）w/%	≤	0.005	0.01	电感耦合等离子体光谱法
干燥减量 w/%	≤	1.0		重量法

附件 2：企业质量数据

贵州金瑞工业碱式硫酸锰质量数据

以干基计

月份	锰	碱度	酸不溶物	铁	锌	铜	镉	铬	钾	钠	钙	镁	干燥减量
1	54.20	26.25	0.68	0.0007	0.0002	0.0003	0.0002	0.0009	0.0008	0.026	0.0061	0.0053	0.65
2	54.17	26.13	0.65	0.0006	0.0003	0.0003	0.0008	0.0007	0.0013	0.043	0.0045	0.0043	0.84
3	54.19	26.09	0.38	0.0004	0.0009	0.0006	0.0004	0.0006	0.0009	0.019	0.0086	0.0076	0.76
4	54.06	26.56	0.91	0.0003	0.0008	0.0005	0.0004	0.0009	0.0015	0.028	0.0074	0.0084	0.74
5	54.29	26.46	0.69	0.0009	0.0009	0.0005	0.0005	0.0007	0.0016	0.037	0.0059	0.0046	0.95
6	53.96	26.03	0.46	0.0008	0.0006	0.0006	0.0006	0.0009	0.0008	0.035	0.0073	0.0096	0.48
7	54.13	26.15	0.47	0.0004	0.0007	0.0005	0.0007	0.0004	0.0015	0.019	0.0091	0.0083	0.43
8	53.87	26.19	0.80	0.0008	0.0008	0.0008	0.0009	0.0009	0.0011	0.011	0.0065	0.0073	0.34
9	54.16	26.32	0.68	0.0003	0.0007	0.0007	0.0008	0.0004	0.0012	0.0093	0.0029	0.0035	0.87

广西锰华工业碱式硫酸锰质量数据

以干基计

序号	锰/%	铁/ppm	锌/ppm	铜/ppm	镉/ppm	铬/ppm	钾/ppm	钠/ppm	钙/ppm	镁/ppm	干燥减量/%
1	55.13	6.21	0.58	2.01	1.05	2.15	25.32	45.1	25.13	35.63	0.8
2	54.58	5.32	0.56	2.13	1.04	2.14	23.41	43.21	29.31	39.25	0.51
3	55.61	4.18	0.98	1.03	1.07	2.1	27.12	48.32	27.65	36.21	0.35
4	54.74	3.19	1.2	1.05	1.22	2.41	28.14	48.21	31.54	39.54	0.61
5	54.32	4.18	2.1	1.33	1.65	3.02	25.31	50.32	29.51	34.21	0.84
6	55.01	7.08	0.88	2.10	1.33	1.89	25.61	47.18	28.49	36.28	0.25
7	54.67	6.11	0.95	1.01	1.02	2.05	29.12	46.21	35.21	39.12	0.18
8	54.85	2.89	1.02	2.14	1.24	2.05	24.11	47.32	36.13	40.28	0.16
9	55.62	1.99	1.03	2.01	1.34	2.35	25.12	49.22	34.61	41.35	0.18
10	55.24	7.06	1.52	2.08	1.65	2.18	28.12	46.31	34.19	36.21	0.21

附件 3 平行性试验数据

贵州金瑞工业碱式硫酸锰平行性试验数据

以干基计

序号	锰	碱度	酸不溶物	铁	锌	铜	镉	铬	钾	钠	钙	镁	干燥减量
1	54.16	26.16	0.86	0.0006	0.0006	0.0006	0.0005	0.0008	0.0012	0.036	0.0075	0.0068	0.56
2	54.23	26.14	0.85	0.0006	0.0005	0.0004	0.0005	0.0008	0.0013	0.035	0.0073	0.0069	0.53
3	54.09	26.23	0.86	0.0005	0.0006	0.0005	0.0006	0.0009	0.0012	0.038	0.0076	0.0063	0.56
4	54.13	26.16	0.83	0.0008	0.0006	0.0005	0.0006	0.0010	0.0011	0.033	0.0075	0.0065	0.52
5	54.16	26.13	0.91	0.0006	0.0004	0.0006	0.0005	0.0009	0.0013	0.035	0.0076	0.0064	0.53
6	54.03	26.28	0.92	0.0006	0.0008	0.0004	0.0004	0.0008	0.0013	0.036	0.0078	0.0063	0.54
7	54.19	26.30	0.88	0.0005	0.0007	0.0005	0.0006	0.0009	0.0014	0.039	0.0079	0.0065	0.56
8	54.20	26.11	0.86	0.0007	0.0006	0.0006	0.0005	0.0009	0.0009	0.033	0.0079	0.0063	0.59

广西锰华工业碱式硫酸锰平行性试验数据

以干基计

序号	锰/%	铁/ppm	锌/ppm	铜/ppm	镉/ppm	铬/ppm	钾/ppm	钠/ppm	钙/ppm	镁/ppm	干燥减量/%
1	54.32	4.18	2.10	1.33	1.65	3.02	25.31	50.32	29.51	34.21	0.84
2	54.58	4.08	2.11	1.32	1.62	3.04	25.14	51.22	29.35	35.24	0.85
3	54.59	4.32	1.90	1.35	1.64	3.08	25.41	51.09	28.95	35.20	0.80
4	54.68	4.19	1.90	1.30	1.60	3.10	25.60	5.10	29.16	35.44	0.82

附件 4：试验累计数据

贵州金瑞 工业碱式硫酸锰试验累积数据

以干基计

序号	锰	碱度	酸不溶物	铁	锌	铜	镉	铬	钾	钠	钙	镁	干燥减量
1	53.16	26.19	0.36	0.0006	0.0004	0.0006	0.0004	0.0009	0.0009	0.036	0.0076	0.0068	0.68
2	53.65	25.93	0.86	0.0009	0.0003	0.0009	0.0004	0.001	0.0016	0.050	0.0068	0.0056	0.69
3	54.62	26.43	0.46	0.0002	0.0008	0.0008	0.0005	0.0011	0.0009	0.043	0.0096	0.0086	0.35
4	53.19	26.09	0.41	0.0006	0.0009	0.0005	0.0006	0.0006	0.0013	0.036	0.0056	0.0073	0.76
5	54.76	26.17	0.52	0.0008	0.0004	0.0006	0.0007	0.0007	0.0013	0.033	0.0064	0.0071	0.82
6	54.24	26.01	0.19	0.0007	0.0010	0.0005	0.0003	0.0008	0.0012	0.047	0.0082	0.0086	0.93
7	53.09	25.86	0.93	0.0005	0.0007	0.0008	0.0008	0.0012	0.0007	0.038	0.0073	0.0069	0.46
8	55.07	26.33	0.85	0.0006	0.0008	0.0004	0.0007	0.0008	0.0008	0.029	0.0046	0.0056	0.56

广西锰华工业碱式硫酸锰试验累积数据数据

以干基计

序号	锰/%	铁/ppm	锌/ppm	铜/ppm	镉/ppm	铬/ppm	钾/ppm	钠/ppm	钙/ppm	镁/ppm	干燥减量/%
1	55.13	6.21	0.58	2.01	1.05	2.15	25.32	45.1	25.13	35.63	0.62
2	54.58	5.32	0.56	2.13	1.04	2.14	23.41	43.21	29.31	39.25	0.51
3	55.61	4.18	0.98	1.03	1.07	2.1	27.12	48.32	27.65	36.21	0.35
4	54.74	3.19	1.2	1.05	1.22	2.41	28.14	48.21	31.54	39.54	0.61
5	54.32	4.18	2.1	1.33	1.65	3.02	25.31	50.32	29.51	34.21	0.84
6	55.01	7.08	0.88	2.10	1.33	1.89	25.61	47.18	28.49	36.28	0.25
7	54.67	6.11	0.95	1.01	1.02	2.05	29.12	46.21	35.21	39.12	0.18
8	54.85	2.89	1.02	2.14	1.24	2.05	24.11	47.32	36.13	40.28	0.16