

不溶性硫磺的生产和发展现状

王志霞 陈鸣才 刘红波

(中国科学院广州化学研究所, 广东 广州 510650)

摘要: 简要介绍了国内外不溶性硫磺(IS)的发展现状, 阐述了 IS 的形成机理、稳定性、影响因素以及各种主要生产方法, 如接触法、气化法、熔融法、低温液相法、低温常压聚合混合溶剂萃取法等。目前国内 IS 的生产尚未形成规模效益, 缺乏市场竞争力, 建议应加强高新技术的研究开发, 尽快形成我国不溶性硫磺完整的生产技术。

关键词: 不溶性硫磺; 形成机理; 稳定性; 生产技术

中图分类号: TQ125.11

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2004)02-0019-04

Production technology and development of insoluble sulfur

WANG Zhi-xia, CHEN Ming-cai, LIU Hong-bo

(Guangzhou Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510650, China)

Abstract: The technical status of production of insoluble sulfur was summarily described at home and abroad. The formation mechanism, stability and affecting factors of insoluble sulfur were introduced. And the major methods were also introduced, including touching, gasification, fusibility, low temperature liquid-state, polymerization blended solvent at low temperature and ordinary pressure, etc. The present status quo is that the production scale of insoluble sulfur is small and short of the market competitive power currently. It was suggested that the technical renovation for the grade and assortment of products should be strengthened to form the integrated production technologies for insoluble sulfur in China.

Key words: insoluble sulfur; formation mechanism; stability; production technology

硫磺有可溶性硫和不溶性硫两种形态, 其中不溶性硫(IS)属于无定形结构, 不溶于二硫化碳, 是硫磺的聚合物, 故又称聚合硫。IS 是一种高效橡胶硫化剂^[1-4], 具有在胶料中分布稳定性好, 制品硫化交联点均匀, 能克服胶料表面“喷霜”, 增进橡胶与钢丝或化纤帘子线的粘结等优点。用 IS 作硫化剂制成的子午线轮胎, 具有耐磨耗、寿命长、节能等优点。同时, IS 还可用于油罐耐油涂层、化工防腐密封剂以及树脂、水泥、丁腈橡胶改性等。我国的硫磺产量高, 价格低, 生产 IS 的成本低, 售价高, 而且 IS 在高分子材料加工中的用途广泛, 是生产高性能材料必不可少的助剂, 产品附加值非常明显。

不溶性硫磺广泛替代普通硫磺用于子午线轮胎和斜交轮胎的生产, 得到了国际橡胶轮胎业的推崇。1997 年国内轮胎子午化率仅为 14%, 根据国家发展计划要在“九五”计划末达到 35%, 因此国内轮胎子午化已成为轮胎业的发展趋势。根据原化工部“九五”规划, 国内子午线轮胎产量在“九五”末将翻两番, 同时, 轮胎子午化被列为化工业重点发展的七大工程之一和国家近期经济增长点之一。不溶性硫磺

目前已被列为子午线轮胎的专用硫化剂, 子午线轮胎的迅速发展必将大大提高市场对不溶性硫磺的需求。据分析, 国内不溶性硫磺缺口约 2 000 t/a, 市场总容量将达 9 000 ~ 10 000 t/a。

1 不溶性硫磺的发展现状

1827 年 Dums 将硫的熔体喷入水中得到一种塑性硫(聚合硫的一种); Smith 和 Holmes 于 1906 年将硫蒸气溶入含 2% 的碘水中以及 Wigand 于 1911 年将硫熔体骤冷在非氮挥发性气体中或干冰与乙醇的混合物中获得聚合硫^[5-6]。20 世纪 30 年代, 美国 Stauffer 公司首先取得制备中等品位不溶性硫(IS 的质量分数为 50% ~ 60%)的专利, 并于 40 年代实现了工业化生产。

我国从 20 世纪 70 年代开始进行 IS 的研究。1974 年北京橡胶工业研究设计院开始了 IS 制备技术的研究, 先后用干法(二硫化碳急冷)、湿法(水介质急冷)、熔融法、气化法制出了质量分数为 55% 的 IS 产品, 并于 1977 年在上海京海化工总公司中试成功, 对国内发展钢丝子午线轮胎起到了很大的作用。

收稿日期: 2003-07-14; 修回日期: 2003-11-13

作者简介: 王志霞(1978-), 女, 硕士生; 陈鸣才(1954-), 男, 研究员, 博士生导师, 主要从事超临界流体中高分子合成与材料制备, 通讯联系人, 020-85231381, mcchen@mail.gic.ac.cn。

在国家“七五”计划期间,上海京海化工总公司与北京橡胶工业研究设计院合作,已经能批量生产高含量的不溶性硫磺 IS95、高温稳定性不溶性硫磺 IS-HS、高分散性不溶性硫磺 IS-HS-AS 等“三高”产品^[5-9],技术指标基本达到美国 Stauffer 公司的 Crystex 同类产品水平,部分产品开始出口德国、巴西和美国。

在不溶性硫磺的工业生产中,存在易燃、易爆、静电、腐蚀、毒性等技术难题。50 多年来,尽管有若干国家从事 IS 的研究开发,但只有美国 Stauffer 公司取得了极大的成功,其 Crystex 产品已转手荷兰 Akzo 公司经营。70 年代后出现了高品位不溶性硫磺(IS 的质量分数在 90% 以上),并进一步形成充油型 IS 系列产品。我国虽然已经实现了 IS 产品的工业化,但是与 Crystex 产品相比,质量上尚有明显差距。

2 不溶性硫磺的生产技术

2.1 形成机理

硫磺由固体变为气体,其结构变化非常复杂。固体硫磺加热熔化后,温度低于 159℃ 时的液硫为浅黄色液体,黏度随温度升高略有降低,基本结构单元仍是 S_8 环。通常将 160℃ 称为液硫的转变温度,温度超过 160℃ 则颜色变暗,黏度迅速增大(约增 100 倍),液硫的黏度随温度的变化见图 1。液硫出现上述黏度巨变的原因是:受热激发 S_8 环打开,形成两端带不饱和硫原子的链状自由基单体,此自由基单体再进行可逆的聚合反应,生成长度不等的长链聚合物,长链聚合物即为不溶性硫磺的主体^[10],在 190℃ 左右时其 n 值(n 为硫的原子数)可达到 10^6 ,此时的液硫黏度很大;随着温度的升高, n 值很大的聚合物断裂成 n 值较小的聚合物,其黏度随之急剧下降。

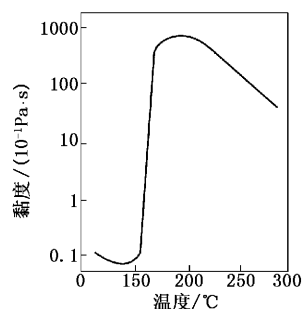


图 1 硫磺受热时的黏度变化

上述温度变化较为缓慢时,可视为可逆变化过程,平衡状态时硫磺的组成情况主要受温度控制。由上描述可见,不溶性硫磺主要在超过转变点温度的液态硫中形成。硫磺的形态转变如图 2 所示。

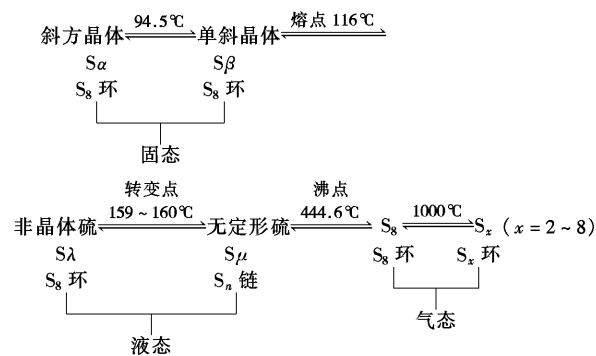


图 2 硫磺形态转变过程示意图

2.2 主要生产方法

2.2.1 接触法

以硫化氢和二氧化硫为原料,将其分别通过有酸性介质的反应器进行接触反应^[11],即可制得不溶性硫。反应产物为可溶性硫与不溶性硫的混合物,该混合物经过洗涤、干燥、粉碎、萃取等工序得到 IS。前苏联和东欧一些国家在这方面所做的研究工作较多,但是工业生产中很少用该法。

(上接第 18 页)

- [8] Mitsui Toatsu Chemicals Inc. Process for preparing alkanolamines [P]. EP 0690043, 1996-01-03.
- [9] Huntsman Spec Chem Corp. Production of diethanolamine [P]. US 6063965, 2000-05-16.
- [10] Nippon Catalytic Chem Ind. A process for producing dialkanolamines [P]. EP 0941986, 1999-09-15.
- [11] Melder Johann-Peter, Schulz Gerhard. Process for the preparation of ethanolamines [P]. US 20020115890, 2002-08-22.
- [12] Dow Chemical Co. Ammonation of trialkanolamines [P]. US 4328370, 1982-05-04.

- [13] Anon. [J]. Chemical & Engineering News, 1996, 74(38): 42.
- [14] BASF AG. Process and apparatus for preparing or reacting alkanolamines [P]. US 4567303, 1986-01-28.
- [15] Ruider Gunther, Robeta Karl-Heinz, Melder Johann-Peter, et al. Process for the preparation of alkanolamines having improved color quality [P]. US 20010031897, 2001-10-18.
- [16] BASF AG. Method of purifying triethanolamine [P]. US 6388137, 2002-05-14.
- [17] Brun-Buisson Daniel, Villegier Philippe. Process for manufacturing triethanolamine and product obtained [P]. US 20030100798, 2003-05-29. ■

2.2.2 气化法

硫磺加热至沸点,使硫蒸气过热至 500~700℃,依靠其过热蒸气压力高速直接喷入含有某种稳定剂的冷却介质中^[10],得到可溶性硫与不溶性硫的可塑性混合物,其中含有 30%~50%不溶于二硫化碳的无定形硫。待其固化后用二硫化碳萃取其中的可溶性硫,通过过滤或离心分离除去二硫化碳,余下的颗粒物即为多孔性的不溶性硫磺,然后用二硫化碳冲洗这些颗粒物,除去其中残余的可溶性硫磺,经干燥后即是 IS。在改进后的工艺中,注入了一定量的硫化氢,其目的在于使生产过程中原料的黏度降低,改善 IS 产品的稳定性。

该法的优点是产品中不溶性硫磺的含量很高,缺点是二硫化碳毒性高、易爆、工艺过程较复杂,用二硫化碳作萃取剂的产品成本高。

2.2.3 熔融法

熔融法与气化法大致相同,只是参与反应的硫是过热硫磺熔融物而无须升华^[11-13]。其生产过程为:在 130~150℃下使原料硫磺熔融,添加 1%~3.5%的稳定剂(六氯对二甲苯),然后将该混合物温度提高到转变点温度 180~210℃,并在搅拌下保持 30~40 min。此时可溶性硫转化为不溶性硫比较完全,所得之熔融物用水迅速冷却,将水分离,熔融物在空气中固化,得到质量分数为 30%~40%不溶性硫磺的块状物,在经过老化后将该物料在粉碎机中粉碎,得到粉状的 IS。

2.2.4 低温常压聚合混合溶剂萃取法

国外大多采用高温(>750℃)气化法生产中等品位的不溶性硫磺。1974年以来,国内生产不溶性硫也一直采用高温气化法。为了提高其品位,再用二硫化碳萃取,生产高品位 IS^[14-16]。高温聚合法生产 IS 的能耗大,操作欠安全,用二硫化碳萃取污染严重,易燃易爆,溶剂回收也很困难^[17]。针对上述问题,太原工业大学化工系研究开发了低温常压聚合及混合溶剂萃取生产 IS 的新工艺^[10],即首先采用低温常压熔融聚合法生产中等品位 IS,再用混合溶剂萃取以生产高品位 IS,克服了传统工艺的严重缺点。

2.2.5 低温液相法

针对传统生产方法的缺点,重庆大学化工学院与第三军医大学预防医学系合作,采取低温液相法制备 IS,并以不燃、不爆的浸取剂 TE 进行浸取,即先用低温液相法^[18]制取 IS 粗粉料,将片状硫与稳定剂按比例加入反应锅内,逐渐搅拌升温至指定温

度,在此温度下恒温搅拌一定时间,缓缓放料于急冷液中骤冷,取出用清水洗净,得到含可溶性硫和不溶性硫的透明弹性体。在 40~50℃烘房中固化 48 h,粉碎得 IS 粗粉料,将粗粉料与浸取剂 TE 按比例加入浸取釜中,搅拌,升温至设定温度,恒温 1.5 h,离心分离后干燥得 IS。低温液相法不溶性硫磺的各项理化指标均达到 HG/T 2525—93 标准要求;在 105℃下热处理 15 min 后不溶性硫的质量分数超过 80%,具有较好的高温稳定性。采用低温液相法以浸取剂 TE 浸取制备高品位 IS,产品中 IS 质量分数 > 92%,其主要性能优于英国 DUNLOP 标准,且具有能耗低、毒性小、操作简便安全、无“三废”排放等优点。

2.3 急冷的作用

不溶性硫的生产是可逆过程,急冷是生产过程中很关键的工序,直接影响产品中不溶性硫磺的含量。急冷的作用是终止可逆反应的进行,使产物保持在含有较高的不溶性硫磺状态,经急冷得到的不溶性硫磺都属于无定形结构。

硫蒸气急冷比液硫急冷的效果好,所以气化法得到的不溶性硫磺含量比熔融法高。在急冷工艺中,按冷却用的介质,可分为非水介质急冷法和水急冷法。非水介质急冷法是用含稳定剂的非水溶液作急冷介质,产品中 IS 的质量分数在 70%以上,但是危险性大。水急冷法是用含稳定剂的水溶液作急冷介质,产品中 IS 的质量分数为 58%~61%,品位低,腐蚀性大,但是安全性好。急冷液温度应低于 60℃,否则不溶性硫可能部分转变为可溶性硫。

2.4 稳定性

不溶性硫磺的稳定性是衡量产品质量优劣的重要指标之一,其热稳定性的优劣对橡胶加工过程各部件的表面状况及制品性能都有较大影响。四川省天然气研究所将制得的不溶性硫磺产品用二硫化碳浸泡,溶解掉其中的可溶性硫,得到纯度较高的不溶性硫产品,并且给出了不同的稳定剂下可溶性硫产品的稳定性,使用 ST1、ST2、ST3 稳定剂不仅 IS 含量高,而且产品的稳定性也好,半年后分析 IS 的质量分数仅降低 3 个百分点左右^[19]。产品中的不溶性硫含量随贮存时间延长而减少,因此在实际应用时应注意将不溶性硫贮存在阴凉、干燥、通风的环境中,且尽量缩短不溶硫的存放时间。

硫原子聚合后,位于线性聚合硫链中间的硫原子,通过与相邻硫原子共享 2 个共价键,使其外层电子数达到 8 个而成为稳定结构。但聚合链两端的硫原子的外层电子数只有 7 个(包括一对共用电子

对),为带自由基的非稳定结构。此时加入某种稳定剂与长链双端自由基反应,使链端基自由基封闭,就可得到分子质量不同的长链分子结构。因此,稳定剂的选择成为不溶性硫磺生产过程中的关键环节。

据文献报道,卤素及其衍生物、稀酸、硫化氢、硫化物、烃油、烯烃、一些路易斯酸碱体系等都可作为不溶性硫的稳定剂。近年来,围绕稳定剂的开发进行了大量的工作,如程红等^[1]采用三氯化铁的硝酸溶液,赵水斌等^[20]开发的异丁醇,都使不溶性硫磺的稳定性大幅度提高。

2.5 充油处理

普通的不溶性硫磺产品为粉末状,易飞扬,运输不便,同时在使用过程中不易均匀分散于橡胶中。因此一般采用充油处理,以防止形成粉尘,也使不溶性硫磺在与油品混合后更易分散于橡胶中。方法是含有 30% ~ 40% 的不溶性硫磺粉碎,并用石蜡-环烷油抽提^[11],以除去可溶性硫。一般来说,精制的芳烃油和环烷烃油具有良好的分散功能和相容性。但是对芳烃油和环烷烃油进行精制,会造成油品成本提高,从而提高了充油不溶性硫磺的价格。目前,不溶性硫磺充油品种大都为一般的芳烃油,其中油品中所含的杂质、碱性物质对不溶性硫的稳定性有较大影响。

3 发展建议

20 世纪 80 年代以来,国内开发 IS 的积极性与日俱增。据不完全统计,全国已有 20 多个省市进行 IS 开发,建有 30 多套生产装置,每套装置(包括厂房)投资 80 万 ~ 100 万元,开发历时 3 ~ 13 年不等,但是至今尚未生产出符合国外专业标准的产品^[6-7]。而且这些厂家大多是孤军作战,各自为阵,尚未形成规模效益,在国际市场上不具备竞争能力。

究其原因,主要是可行性研究不够充分,片面考虑本地区的原料资源,忽略工业布局、技术来源、技术可靠性、交通和经济等方面的因素;其次是对制造

技术掌握不够,缺乏对制造技术过程中涉及到的化工过程、防爆技术、防静电技术、高温技术、原材料的预处理和控制系统等的深刻理解和掌握,这是近年来未形成规模经济的主要原因,对此应引起高度的重视。一方面,政府部门要强调对不溶性硫磺生产的协调,制定相关政策加以引导;另一方面加强高新技术研究开发和储备,尽快形成我国不溶性硫磺完整的生产技术。

参考文献

- [1] 程红,阳爱军.[J].湖北化工,1999,16(1):27-28.
- [2] 常宏岗.[J].石油炼制与化工,1994,25(7):24-27.
- [3] 刘成岑,施凯,韩生.[J].太原理工大学学报,2003,34(2):126-128.
- [4] 胡文斌,高淑美,郝国阳,等.[J].精细石油化工,2000,(5):227-230.
- [5] 李正西.[J].硫磷设计与粉体工程,2001,(1):15-19.
- [6] 武与,施凯.[J].太原理工大学学报,2003,34(1):33-36.
- [7] 李正西.[J].化肥设计,2002,40(3):26-28.
- [8] 李正西.[J].硫磷设计与粉体工程,2001,(2):17-22.
- [9] 李正西.[J].江苏化工,2000,28(9):32-33.
- [10] 施凯,陈秉铨.[J].化工学报,1996,47(2):254-258.
- [11] Stauffer Chemical Company. Method for oil - treating insoluble sulfur [P]. US 4238470, 1980 - 12 - 09.
- [12] 常太华,王明录,黄洛娟,等.[J].轮胎工业,2003,122(5):50-53.
- [13] 李正西.[J].化工设计,2002,12(3):44-48.
- [14] Saynad Corporation, The Brands Family Illinois Limited Partnership. Method of Achieving Superior Dispersions of Insoluble Sulfur and Products thereof [P]. US 6359109, 2002 - 03 - 19.
- [15] Saynad Corporation, The Brands Family Illinois Limited Partnership. Method of achieving superior dispersions of insoluble sulfur [P]. US 6423819, 2002 - 07 - 23.
- [16] Stauffer Chemical Company. Process for the production of insoluble sulfur [P]. US 4359452, 1982 - 11 - 16.
- [17] 童仕唐,毛磊,梁文懂,等.[J].钢铁研究,2001,122(5):50-53.
- [18] 叶进春,蔺辉,李国平.[J].精细化工,1997,14(3):30-32.
- [19] 常宏岗.[J].广东化工,1995,(2):18-20.
- [20] 赵水斌,赵喜赢.[J].炼油设计,1997,27(5):13-15. ■

欢迎订阅 2004 年《现代化工》月刊,全年 12 期,定价 120 元。全国各地邮局均可订阅,邮发代号 82-67。有漏订者也可直接向编辑部订阅。