

我国水法不溶性硫黄技术与产品的新水平

蒲启君, 顾铭权, 张建国, 张水英

(上海京海化工有限公司, 上海 201321)

摘要:对水法高温工艺重新进行探讨, 试验内容包括原料、工艺、热稳定性及分散性。提出了产品熔点与热稳定性的一致性、实行多步稳定、用差示扫描量热法(DSC)表征热稳定性等技术新概念。指出改性淬火介质、采用弱机械加工和寻求更有效的热稳定技术是水法工艺的发展方向。IS-HS型和IS-HD型新产品具有较高的分散性和热稳定性, DSC曲线峰温有大幅提高。

关键词:不溶性硫黄; 水法工艺; 热稳定性; 分散性; 差示扫描量热法

中图分类号: TQ330.38⁺5 **文献标识码:** B **文章编号:** 1000-890X(2004)10-0625-06

两年来, 上海京海化工有限公司根据橡胶硫化剂不溶性硫黄应用技术的新要求, 对水法不溶性硫黄的生产工艺进行了全面探讨, 并对水法工艺及其产品做了改进。本文就不溶性硫黄水法高温工艺及其产品作简要介绍。

1 概念

不溶性硫黄简称 IS, 是一种不溶于橡胶和二硫化碳的硫的长链聚合物, 被认为具有不喷霜特点的最优秀的橡胶硫黄硫化剂。通常将不溶性硫黄称作聚合硫, 这在概念上是不准确的。因为聚合硫有几种形态, 比如同样具有长链结构的塑性硫就可溶于二硫化碳, 即使与所谓的稳定剂结合, 仍可溶于二硫化碳, 故塑性硫不可用作不喷霜硫黄硫化剂。因此, 在不溶性硫黄生产过程中应当减少塑性硫组分, 甚至将其迅速返原。

不溶性硫黄的制造方法可以概括为非水工艺和水工艺两类。非水工艺是将过热硫蒸汽骤冷于非水介质中, 或者将二氧化硫与硫化氢发生接触反应。水工艺在这里称为水法, 是将高于 500 ℃ 的过热硫蒸汽淬火于含有化学稳定剂的水介质中, 国内称之为高温法; 或者将低于 400 ℃ 的硫熔体淬火于含有润湿剂或稳定剂的水介质中, 国内称之为低温法。无论是非水工艺还是水工艺, 生

产不溶性硫黄都是十分困难的, 因为它们都要遇到诸如高温、燃烧、爆炸、静电、毒性、腐蚀等技术难题。由于非水工艺在设备与安全方面要求更高, 因此我国生产不溶性硫黄通常采用相对安全的水法工艺。

2 水法工艺再研究

采用水法高温工艺, 淬火一次转化率达到 60% 以上, 可以直接连续化生产中等含量的产品 IS-60。若将 IS-60 作为中间体, 用少量的二硫化碳淋洗出其中质量分数约 0.30 以上的可溶性硫黄, 即可制得不溶性硫黄质量分数高达 0.90 以上的产品 IS-90 或各种充油产品。高温法容易实现较大规模生产, 但产品的颜色深黄, 质地坚硬, 粒子较粗。

采用水法低温工艺, 淬火一次转化率为 32% ~ 42%, 不能直接生产出中等含量的 IS-60 产品。在生产高含量产品时需要较大用量的二硫化碳。由于一次转化率低, 低温法在生产规模上受到了一定限制, IS 产品颜色淡黄, 质地较松, 粒子较细。

在我国, 水法高温工艺的工业化是由北京橡胶工业研究设计院与上海瓦屑化工厂, 即现今的上海京海化工有限公司于 1976 年共同合作完成的, 其后生产工艺及产品品质几度得到改进与提高。实际上, 我国现今水法高温工艺的不溶性硫黄生产技术是在借鉴 20 世纪 50 年代欧美开发不

溶性硫黄的一些初期试验技术的基础上,依靠我国工程技术人员的创造发明实现的,至今国外并没有将这种所谓“水法高温工艺”实现工业化,这是我国不溶性硫黄生产技术的特色。由于早期技术被无控制地扩散,一些企业在无技术支持的情况下盲目仿制,使目前国内高温法 IS 产品的生产进入了技术误区,严重地影响了产品品质。多年来,国内外没有人对这种高温水法工艺从化工原理、过程及其产品品质方面进行技术性再探讨,许多技术盲点依然无人认知,这在很大程度上限制了水法不溶性硫黄制造技术的发展与产品的创新。

上海京海化工有限公司近两年用试验装置对水法高温工艺重新进行了探讨,找出了各个工艺过程中存在的问题,通过引入 IS 技术新概念,设计出水法高温新工艺,提出了提高与稳定产品品质的新方案。

试验在容量为 9 000 g 的不锈钢硫黄汽化炉中进行。采用的汽化温度视目标试验而定,控制在 620~730 ℃之间。

目标试验内容包括以下方面。

(1) 原料

- 不同来源的硫黄及其杂质(金属及极性胶质)对 IS 转化率的影响。
- 填充油油品及其 C_A , C_N 和 C_P 构成比对 IS 稳定性的影响。
- 水及其品质的考察。

(2) 工艺

- 硫汽化温度与 IS 稳定性的关系。
- 淬火速度、淬火温度与 IS 转化率和稳定性的关系。
- 压片机辊距和剪切力及其对 IS 稳定性的影响。
- 脱铁、脱酸操作与 IS 稳定性的关系。
- 硫的气态→液态→塑性态→弹性态→固态的转化过程。
- 水与脱水过程和干燥与热陈化对 IS 稳定性的影响。
- 二硫化碳、淋洗时间对 IS 稳定性的影响。

(3) 稳定性

- 稳定体系的稳定,氧化-还原电位与 IS 稳

定性的关系。

- 淬火稳定——淬火介质中稳定体系配合与 IS 转化率的关系。

- 操作稳定——热、水、铁、可溶性硫黄和二硫化碳对 IS 稳定性的危害。

- 储存稳定——常温储存时间与 IS 稳定性的关系。

- 高温稳定——高温稳定性和物理稳定化与化学稳定剂的关系。

(4) 热稳定性与评价方法

- 空气介质—浴烘箱法,试样受热的正弦衰减热曲线。

- 空气介质—浴烘箱法与测定 IS 热稳定性的不准确。

- 油介质二浴法,试样受热温度频闪值为±0.1 ℃,热稳定性测定值的高度准确性。

(5) 高分散性评价方法

- IS 产品细度与粒径的正态分布。
- 分散剂及其分散功能。
- 白胶片评价方法与分散指数。

(6) 差示扫描量热法(DSC)与 IS 热稳定性

- IS 产品复配及其组分差异的辨识。
- IS 产品组分的化学结构、比热容、热焓与 DSC 曲线峰温。
- IS 产品的粒径分布、密度与 DSC 曲线峰温。
- IS 产品的 DSC 曲线峰温与相转变及热稳定性的认识。

以上考察内容利用了现代不溶性硫黄生产与应用技术的新概念。上海京海化工有限公司运用试验所取得的成果进行了实际批量生产,新型产品 IS-HD 综合了高热稳定性和高分散性的优点,获得了轮胎企业的认同。

3 熔点与热稳定性

任何不溶性硫黄(包括 IS 系列和 Crystex 系列)最终成品都是不溶性与可溶性硫黄的混合物,但因水工艺与非水工艺的不同,产品的熔点和热稳定性具有明显的差异。

3.1 试样

(1) 制样。将富莱克斯公司的热稳定性产品 Crystex-HS-OT20 和高分散性产品 Crystex-HD-

OT20 及日本产品 WE57(充油 10%)分别用二硫化碳充分淋洗,去除可溶性硫黄和油组分,制得相应的高纯度不溶性硫黄试样,分别记为 Crystex-HS-90,Crystex-HD-90 和 WE57-90。

(2)采样。采集国内企业多个水法充油产品,分别用二硫化碳充分淋洗,去除可溶性硫黄和油组分。由于各试样的熔点测定值均落在表 1 所示的区域值之内,因此将制得的多个高纯度不溶性硫黄试样总记为 IS-90*。

(3)目标试样。上海京海化工有限公司按照原料、工艺、稳定性、分散性、DSC 曲线峰温等目标试验内容制得各种高纯度不溶性硫黄试样,统一记为 IS-90** ; 充油的热稳定性和高分散性试样分别记为 IS-HS-7020 和 IS-HD-7020。各目标试样的熔点测定值均落在相应表 1 所示的区域值之内。

3.2 熔点测试方法与终点判断

熔点测试采用毛细管法和显微镜法两种方法。所测试样 IS-90* 和 IS-90** 的熔点值均为区域值。

毛细管法的终点判断方法是观察试样黄色变深后,边沿收缩至断裂时的温度为熔点值。如果试样全透明,熔点测定值会偏高。

显微镜法的终点判断方法是在相同倍数观察视场中,微粒外形变圆而透明时的温度为熔点始值,中至大粒(聚集态)外形变圆而透明、中心固体变浑浊时的温度为熔点终值。注意大小粒子外形变圆而透明是油外渗过程,外形因张力而变成圆

形。当然,所测数值都是相对的,因为仪器精度、升温速率、自动或手动操作都会对测试结果产生影响。如果大粒子中心变透明,则熔点测定值会偏高。

3.3 热稳定性测试

国内大多采用石蜡油一浴烘箱法测试不溶性硫黄的热稳定性,烘箱温度精确度为±1℃。烘箱法的操作误差较大,放入试样时需两次开关门,从而引起烘箱内的环境温度发生剧烈变化。第 1 次开关门取油样杯时,烘箱已经恒温的 105℃会下降,严重的可降至 101℃;第 2 次开关门放试样杯时,约在 4~5 min 内烘箱温度又上升,严重的可升至 109℃。完成第 1 个升降温周期后,温差最大可达±4℃。然后周期温差逐次衰减,约至 40 min 后,箱内温度又才回复到 105℃。烘箱法就是按这样一条正弦衰减温度-时间曲线工作。由于 IS 的热稳定性测试条件为 105℃×15 min,试样受热是极不恒定的,可见一浴烘箱法所测 IS 热稳定性是不真实的,有很大的误差。

上海京海化工有限公司采用石蜡油(试样浴)和硅油(系统浴)相结合的二浴法,与 Flexsys 法相似。系统浴温度频闪值为±0.1℃,试样浴与系统浴的温差和两试样浴的温差均为±0.5℃。操作过程中试样受热恒定,受热的温度-时间曲线近于直线。

各种高温水法不溶性硫黄试样的熔点和热稳定性测定结果见表 1。

表 1 各种不溶性硫黄试样的熔点与热稳定性测试结果

试 样	油+添加剂 质量分数	熔点/℃		IS 质量分数 (室温)	热稳定性/%		
		毛细管法	显微镜法		一浴法	二浴法	
					(A)	A	B
IS-90 *	0	105.5~107.5	105.0~107.1	0.957 0	76.04	mb	
IS-90 **	0	106.5~108.0	106.7~107.5	0.952 8	82.18	rp	mb
Crystex-HS-90	0	115.0	109.1~113.9	0.956 6	93.25	89.68	54.21
Crystex-HD-90	0	111.8	110.7~112.6	0.953 2	92.98	85.13	mb
WE57-90	0	111.6	109.7~111.8	0.962 0	93.15	87.73	mb
IS-HS-7020	0.20	108.4	109.7~112.5	0.945 3	84.52	65.87	mb
IS-HD-7020	0.20	108.1	109.0~113.6	0.954 0	83.25	65.42	mb
Crystex-HS-OT20	0.20	115.0	110.9~118.3	0.938 5	92.39	87.28	47.85
Crystex-HD-OT20	0.20	111.8	111.4~116.8	0.941 0	91.80	78.71	mb
WE57	0.10	111.6	112.9~116.4	0.975 2	87.22	84.56	mb

注:A—105℃×15 min;B—110℃×25 min;mb 表示试样呈全熔并结硬块状;rp 表示试样呈松块加干粉状。

3.4 结果分析

在硫的同素异形体中,理化性质载明 α -S熔点为112.8℃, β -S为119.3℃, γ -S为119℃, μ -S为119℃。其中前三者均可溶于二硫化碳。 μ -S为不溶性硫黄,其真熔点应当为119℃。不溶性硫黄热稳定性的测定条件为105℃×15 min,是根据橡胶高温混炼的加工时间和时间的实际需要而决定的,同时也合乎不溶性硫黄的理化性质。即使采用控温精确度为 ± 1 ℃的一浴烘箱法,在所谓120℃×15 min的条件下测定不溶性硫黄的热稳定性也几乎是不可能的。当温度为120℃时,Crystex-HS-OT20在12~13 min内熔融,WE57在9~10 min内熔融,水法生产的IS-HS-9010在8~10 min内熔融。

由表1可见,即使是近于精品的Crystex-HS-90,Crystex-HD-90和WE57-90,无论是采用毛细管法还是显微镜法,它们的熔点均未达到119℃,这或许是测试条件和终点判断的差异所致。尽管如此,它们的熔点仍比国产水法高温工艺试样IS-90*和IS-90**高4~5℃,这是水法传统工艺影响的必然结果。与此同时,在二浴法105℃×15 min条件下的热稳定性测试结果表明,Crystex-HS-90,Crystex-HD-90和WE57-90的热稳定性分别为89.68%,85.13%和87.73%,特别是Crystex-HS-90在二浴法110℃×25 min条件下IS质量分数仍保持在0.542 1,而且均呈粉体状。与之相比,我国传统水法高温工艺的IS-90*试样经二浴法受热后全熔并结硬块,说明已全部转化为可溶性硫黄。经改进的目标试样IS-90**在该条件下则表现为松块加干粉状态,在性状上有明显改善。

在充油型产品的测试中,无论是采用毛细管法还是显微镜法,Crystex-HS-OT20和Crystex-HD-OT20的熔点分别比相应的水法产品高3~5℃,在二浴法105℃×15 min条件下的热稳定性分别为87.28%和78.71%,其中以Crystex-HS-OT20的热稳定性最佳,在110℃×25 min条件下还保存质量分数为0.478 5的粉状物。当然,Crystex-HD-OT20在具备了高分散性的同时,也丧失了一定的热稳定性。可以注意到,目标试样IS-HS-7020和IS-HD-7020可以经受二浴法加热

试验,且均呈干粉状,热稳定性可达65%以上。

无容置疑,高熔点不溶性硫黄一定具有较高的热稳定性。表1中水法高温工艺试样的熔点和热稳定性均与Crystex产品存在一定的差异,这应归因于水法工艺固有的原因。上海京海化工有限公司将对水法工艺继续进行深入的研究开发,有望获得更高品质的产品。

4 水法工艺存在的问题与开发现状

4.1 水介质与氧化-还原稳定体系

水被用作高温过热硫黄蒸汽的淬火介质,具有操作安全性。溶解于水介质中的稳定体系 $\text{FeCl}_3\text{-HNO}_3$ 组分在有效的氧化-还原电位支持下,产生的微量氯可以使硫的长链双端自由基达到耦合封端,使不溶性硫黄的分子长链结构获得相对稳定,产品的常温储存期可达1年。但经这种水法稳定处理的产品经受不住热作用,发生脱氯作用的IS分子容易解聚,还原为可溶性硫黄。铁质(特别是二价铁)是聚合硫发生解聚作用的催化剂,会在高于常温的条件下加快不溶性硫黄的还原反应。

4.2 机械作用与不溶性硫黄分子结构

高温硫黄蒸汽的淬火是一个非常复杂的物理-化学过程。在这个过程中要发生多重的物态变化:过热硫黄蒸汽→液态→塑性态→弹性态→固态。该过程可以在2 h内完成。在液态向塑性态的转化过程中,有一些水、酸和铁质被包存于塑性态硫黄中;在塑性态向弹性态的转化过程中,必须经制片机反复辊压、脱水、脱酸、脱铁。因为完成塑性态向弹性态的转化是很快的,特别是已经处于弹性态的片料经多次折叠,在强大机械剪切力作用下会造成硫的长链分子破断,这是对不溶性硫黄稳定性的极大破坏。

由于水的极性大、潜热高,在淬火的瞬间,不溶性硫黄与可溶性硫黄分子相混,最后熔铸一体,成为坚硬的物料。这种物料要在制粉机中经受强力的机械打击才能制成粉体,不溶性硫黄的长链分子再一次经受强烈的劈裂。

经过如此机械破断的硫的长链结构,实际上又会形成新的链式自由基。由于自由基的不稳定性,会自行继续解聚和环化,形成 S_8 环的低分子

硫,即发生 IS 的返原。因此应在加工过程中实施新的稳定技术,阻止这种返原。当然,部分链式结构的 IS 组分也许已成为可溶于二硫化碳的塑性硫。

根据以上试验与分析,认为要生产出像 Crystex 那样具有高熔点和高热稳定性的产品,必须对水法工艺进行更加深入的研究与改进。水法工艺的发展方向主要表现在改性淬火介质、采用弱机械加工和寻求更有效的稳定技术等方面。上海京海化工有限公司在这方面已提出了研究开发计划。

5 DSC 热稳定性的新表征

5.1 DSC 概念

DSC 是一种物质的能量吸收和释放的测量技术,被定义为“将试样和参比物处在以一定速率加热或冷却的相同温度状态环境中,记录下试样和参比物之间建立零温差时所需要的能量,并对时间或温度作图”。DSC 图的纵坐标表示试样相对于参比物能量吸收的比率,它取决于试样的比热容。因此 DSC 图形的面积表征物质吸收或释

放的能量。由此可见,DSC 可以用作物质耐热性的评价方法。

按照 DSC 定义,对于不溶性硫黄产品,如充油型产品,其组分有不溶性硫黄、可溶性硫黄、不同碳型(C_A , C_N 和 C_P)含量和结构的同系物的油品以及必要的各种功能性添加剂。这些组分都有各自特征的比热容。因此不同工艺和复配的不溶性硫黄的 DSC 曲线峰温不同,DSC 曲线峰温越高,说明产品的耐热性越好。

5.2 DSC 目标试验数据

将不同含量和粒径的 IS-90、不同碳型(C_A , C_N 和 C_P)含量和结构的油品和特种添加剂配制成不同的试样,分别测定其 DSC 曲线峰温。

仪器:4000 型热分析仪 2910DSC 部件(美国 TA 公司产品)。

试验条件为:空器;氮气;升温速度为 $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$;峰温为 DSC 对比值;实际温度为外延起点温度。

方法:EVAL 装样。

DSC 曲线峰温测定结果见表 2。

表 2 上海京海化工有限公司 IS 目标试样与 Crystex 产品 DSC 测定结果

序号	试样	粒径/ μm				装样质量/ mg	峰温/ $^{\circ}\text{C}$	外延起点 温度/ $^{\circ}\text{C}$	外延起点能量吸 收值/ $(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$
		常规	149~100	74~61	<44				
1	IS-60	✓				5.900 0	101.92	94.67	69.44
2	IS-90-1	✓				5.800 0	111.62	99.05	87.93
3	IS-90-2		✓			5.600 0	111.90	98.47	84.49
4	IS-90-3			✓		5.800 0	112.20	99.50	86.49
5	IS-90-4				✓	5.600 0	112.63	102.56	74.50
6	Crystex-90				*	5.200 0	124.84	116.80	110.40
7	IS-7020	✓				5.300 0	111.50	99.36	78.58
8	IS-HS-7020	✓				5.000 0	121.14	111.00	89.40
9	IS-HD-7020	✓				5.700 0	121.43	108.97	97.29
10	Crystex-HS-OT20				*	5.200 0	124.75	117.16	88.05
11	Crystex-HD-OT20				*	5.200 0	124.86	115.09	78.84

注: * 超细度 Crystex 产品,粒径 $2.5\text{ }\mu\text{m}$ 。

5.3 DSC 评价

由表 2 可以看出,在装样质量几乎相近的条件下进行对比,可以得到如下结论。

- (1)IS-60 由于可溶性硫黄质量分数在 0.30 以上,其 DSC 曲线峰温最低,能量吸收值最小。
- (2)试样 2~5 由于不溶性硫黄质量分数都在 0.90 以上,其 DSC 曲线峰温和能量吸收值均比

- IS-60 明显提高。可以认为,可溶性硫黄是不溶性硫黄 DSC 曲线峰温降低的主要因素。如果将不溶性硫黄制成精品,其 DSC 曲线峰温和热稳定性应当是最高的。从试样 2~5 还可以看出,随着粒径的减小,产品的 DSC 曲线峰温升高。
- (3)Crystex-90 的 DSC 曲线峰温高达 $124.84\text{ }^{\circ}\text{C}$,比水法 IS-90 约高 $12\text{ }^{\circ}\text{C}$,其能量吸收值也最

大。与水法不溶性硫黄相比, Crystex 产品具有高熔点、高 DSC 曲线峰温、高能量吸收值和高热稳定性等特点, 因制造工艺不同, 其产品具有合乎这些高性能的化学结构和形态特征。

(4) 试样 7~11 均为充油产品, 其中试样 7 为普通充油产品 IS-7020, 因未经热稳定和高分散处理, 其 DSC 曲线峰温只有 111.50 °C, 是最低的。试样 8 为经热稳定处理的 IS-HS-7020, 其 DSC 曲线峰温为 121.14 °C, 升高了约 10 °C。如果再经高分散处理成试样 IS-HD-7020, 其 DSC 曲线峰温为 121.43 °C, 与 IS-HS-7020 试样基本相同。试样 10 和 11 分别为 Crystex-HS-OT20 和 Crystex-HD-OT20, 它们的 DSC 曲线峰温分别为 124.75 和 124.86 °C。可以看出, IS-HS-7020 和 IS-HD-7020 的 DSC 曲线峰温分别比 Crystex 产品约低 3 °C, 而 5 年前的产品约低 7 °C。

6 IS-HS 型和 IS-HD 型产品

上海京海化工有限公司早期推出的 IS-HS 热稳定型产品, 其热稳定性和 DSC 曲线峰温均比普通型不溶性硫黄有较大提高。公司近年推出的高分散型 IS-HD 产品除保留了较高的热稳定性和 DSC 曲线峰温外, 通过加入特性添加剂, 增大了 IS 粒子与橡胶之间的扩散性, 从而加快了 IS 粒子在短时间混炼中的分散作用。在电子显微镜下观察, IS 粒子间附聚现象显著减少。这对橡胶厂大容量和高速密炼加工来说是十分重要的性质。

不溶性硫黄的分散性应包含以下两重含意。

(1) 不溶性硫黄的细度, 即粒径分布。IS 粒子的正态分布越窄, 平均粒径越小, IS 粒子的原态分散越好, 这是由于 IS 粒子容易在机械作用下弥散于橡胶介质中。与之相反, 如果 IS 粒子的正态分布宽, 粒子粗, 在胶料中容易造成不均匀分布, 即 IS 粗粒子堆积的现场胶料会形成高硫区, 橡胶硫化时容易过硫, 在高硫区之间又形成了低硫区, 硫化时容易欠硫, 因此研究不溶性硫黄的粒径及其分布是十分重要的。对电子显微镜观测结果统计表明, Crystex 产品粒径为 2.5~4 μm 的粒子约占 16%, 粒径小于 2.5 μm 的粒子占 84%,

产品粒子是极其细微的, 容易在胶料中达到均一分散。水法高温工艺 IS 产品的粒子粒径分布为: 10~20 μm 的占 49%, 20~30 μm 的占 46%, 30~70 μm 的占 3%, 大于 70 μm 的占 2%, 可见高温法 IS 产品粒子粗, 在胶料中的分散性差, 这是应当努力解决的问题。这也证明了即使用强力机械制粉, 也得不到高细度的粒子。

(2) 不溶性硫黄粒子在橡胶中的分散性。在不溶性硫黄的生产过程中经自由基聚合和二硫化碳淋洗加工, 产品会带有较多的静电荷, 容易使 IS 粒子结团, 或在胶料中产生附聚, 难以在胶料混炼的有限时间内迅速分散, 造成 IS 在胶料中的不均一分布, 最终影响硫化质量。IS 分散不好, 势必延长高温混炼时间, 随之带来不溶性硫黄转化的危险。对于水法高温工艺产品, 因粒子较粗并发生附聚, 应当尽量避免这种因静电造成分散不良现象的发生。

基于上述原因, 解决高温法 IS 产品的分散性问题是十分必要的。上海京海化工有限公司用化学方法对 IS 产品进行预分散处理, 进一步提高其粒子的流动和扩散性质, 推出了分散性良好的 IS-HD 型产品。经白胶片试验, 分散指数小, 几乎观察不到 IS 的“斑迹”出现。预分散于油中的分散剂 HD 可以减少 IS 粒子间的附聚现象, 改善了 IS 粒子向橡胶相的扩散, 同时并不降低其热稳定性。

7 结语

我国不溶性硫黄从研制到今天的产业化和工业化已整整 30 年。对高温水法不溶性硫黄技术的再研究表明, 尽管水法不溶性硫黄产品质量与富莱克斯公司的 Crystex 产品仍存在明显差距, 但是通过深入研究与改造是可以继续提高的。本文是对高温水法不溶性硫黄再研究的技术概述。应当指出, 我国水法不溶性硫黄的过时的低水平技术仍然在行业间盲目重复, 将经验当成科学, 是很难提高我国不溶性硫黄质量水平的。上海京海化工有限公司将继续对包括硫化学和硫的化学工程技术的的水法不溶性硫黄的制造技术进行研究。