

不溶性硫黄的连续气化溶剂法生产工艺

单鑫

(山东尚舜化工有限公司, 山东 单县 274300)

摘要:提出一种连续气化溶剂法新工艺,并对其反应机理、工艺流程、工艺设计特点及预期效果等方面进行介绍。新工艺主要包括硫黄气化、预处理、均聚、精制、分离、充油和包装工序,从原料硫黄投料至半成品出料,全过程连续化;设置联锁控制点,可实现自动化控制;主要原料实现循环利用,无三废污染,绿色环保;全过程氮气保护,安全性强。采用新工艺有利于充分发挥设备产能,提高生产效率,降低制造成本。

关键词:不溶性硫黄;连续气化溶剂法;生产工艺

中图分类号:TQ330.38⁺5

文献标志码:B

文章编号:1000-890X(2019)04-0304-03

DOI:10.12136/j.issn.1000-890X.2019.04.0304

不溶性硫黄(IS)是一种无毒、可燃的黄色粉末,因其不溶于二硫化碳而得名。IS经普通硫黄热聚合制得,具有高聚物的粘弹性和相对分子质量分布,因此也称为弹性硫或聚合硫,属于无机高分子化合物,主要用于橡胶制品生产。与普通硫黄相比,IS具有如下优点:(1)胶料在存放期内不喷霜;(2)在相邻胶层中无迁移现象;(3)在胶料混炼和存放过程中焦烧现象减少;(4)缩短硫化时间;(5)有利于橡胶与其他材料的粘合。IS是子午线轮胎生产中不可缺少的助剂。

IS的生产工艺有多种^[1],通常可以按照淬冷时硫黄形态分为气化法和熔融法,也可以按照淬冷介质分为溶剂法和水法。

目前伊士曼公司为全球最大的IS生产商,总产能约为20万t·a⁻¹,处于高端市场垄断地位。国内IS主要生产企业均采用相似的生产工艺,即间歇溶剂法生产工艺。经过不断改进,近些年我国IS产量和整体质量有所提高,但由于生产工艺所限,与进口产品还有明显差距,对于国内企业来说,改变这种垄断状况仍然较为困难。改进IS的生产工艺,使其达到国际先进水平,是提升产品竞争力、拓宽销路的最根本途径。长远来看,采用连续气化溶剂法生产IS是行业发展的必然趋势。

为此,本工作借鉴聚合反应工程理论,结合IS特点,提出一种连续气化溶剂法新工艺。本文从反应机理、工艺流程、工艺设计特点及预期效果等方面对该新工艺进行介绍。

1 工艺概述

(1)反应机理。第1步为链引发,在一定条件(加热+引发剂)下普通硫黄S₈开环断裂,生成小分子自由基;第2步为链增长,这些长短不一的小分子自由基在反应条件下发生碰撞,迅速键合生成链自由基;第3步为链终止,长链自由基与体系中的封端剂结合,形成稳定的聚合硫大分子,即IS。

(2)工艺流程。主要包括硫黄气化、预处理、均聚、精制、分离、充油和包装工序,其中均聚工序为反应工序,链引发、链增长和链终止均在该工序中完成。充油前的半成品称为90粉(即IS90,其中IS质量分数不小于0.9),90粉充油后即可得到各种规格的IS^[2]。

(3)原料有硫黄、二硫化碳、环烷油和助剂等。

2 工艺设计特点

(1)流程设计:从原料硫黄投料至90粉出料,全过程连续化;设置联锁控制点,可实现自动化控制;主要原料实现循环利用;无粉碎工序;无三废

作者简介:单鑫(1984—),男,山东单县人,山东尚舜化工有限公司工程师,硕士,主要从事橡胶助剂的清洁生产工作。

E-mail:shanxinwo@163.com

污染,绿色环保;全过程氮气保护,安全性强。

(2) 设备设计:关键设备进行优化设计,结构合理;减少腐蚀和防止产品降解,对设备和管道材质提出特殊要求。

(3) 配方设计:设计新型反应助剂配方,有利于提高90粉质量。

(4) 工艺操作:针对不同的产品质量要求(如IS含量、稳定性、分散性等),设计相应的工艺解决方案;对于关键工序,设计最佳操作条件。

3 预期效果

3.1 产量

(1) 采用新工艺有利于充分发挥设备产能,提高生产效率。

(2) 在现有工艺下产量依赖于多功能罐数量;新工艺可通过调节进料量、循环量等参数灵活调节产量。

(3) 在现有工艺下装置多为平面化布局,且粉碎工序占地面积大,单位面积土地提供的产能不高;新工艺可以更加充分合理地利用空间,且省去了粉碎工序,显著提高土地利用率。

3.2 质量

(1) 目前受生产工艺限制,产品质量相对较差,虽通过调整助剂等方式改善了热稳定性,但由于液相淬冷,产品微观形态不规整,导致分散性与进口产品相比仍有较大差距;新工艺采用气相淬冷,产品微观形态呈规则球形,粒径小且均匀(平均粒径不大于10 μm),IS的含量、分散性和热稳定性均可达到国际先进水平。

(2) 在现有工艺下为追求高热稳定性和分散性,往往会添加较多的助剂,一些酸性助剂如果添加量过大或混合不均,会导致产品外观颜色发红,酸度相对较高;新工艺可提高90粉质量,相对减小助剂添加量,改善产品外观和降低酸度。

(3) 采用新工艺可避免现有工艺下不同批次产品之间的质量差异,提高产品的质量稳定性和均一性,使其更具市场竞争力。

3.3 消耗

原料消耗和能耗预计均低于现值,吨产品生产成本低于现有成本。

(1) 新工艺原料硫黄单程转化率高,且未反应

的硫黄经过特殊处理回收后可循环使用,大大提高硫黄的总体转化率(接近100%)。

(2) 新工艺的系统密闭性良好,二硫化碳跑冒损失减小。

(3) 新工艺采用自动化控制,减少单位产品人工劳动量,降低人工成本。

(4) 在现有工艺下多功能罐喷料后需要较长时间的旋转操作,既影响了生产效率,又增大了设备损耗和能耗;新工艺可以解决这一问题,提高生产效率,降低制造成本。

(5) 新工艺充油工序添加助剂可在现有基础上进行调整,减少助剂种类和用量。

3.4 安全

(1) 新工艺采用分布式控制系统(DCS)自动控制,设置关键控制点并予以监控,有效降低安全风险,比现有工艺更为安全可靠。

(2) 现有工艺中包含粉碎工序,该工序常发生爆鸣、爆燃等安全事故,隐患较大;新工艺则不需要粉碎工序,可大幅提升现场整洁度,同时大大降低安全隐患。

(3) 在现有工艺下多功能罐出料后需运送至粉碎工序,硫黄及少量二硫化碳长时间暴露在外,既增大了二硫化碳的消耗,又具有潜在安全和职业健康隐患;新工艺采用密闭式连续化操作,消除这一隐患。

(4) 在现有工艺下多功能罐喷料管需经常拆卸清理,操作繁琐且存在一定安全隐患;新工艺则无需此操作。

3.5 环保

(1) 新工艺无粉碎工序,粉尘大量减少,现场环境明显改善。

(2) 新工艺采用连续溶剂法,无工艺废水;无硫黄粉尘,现场整洁;全封闭系统,二硫化碳跑冒减少,异味减小。

(3) 新工艺采用先进技术,在最大程度回收利用硫黄的同时,可以有效解决结晶硫的问题,改善现场环境,降低环保风险。

3.6 其他

橡胶助剂企业同时生产多种助剂产品,整个工厂联结成一个有机的整体,有些情况下对一个产品的改进会影响到其他产品。在现有工艺下

部分副产物的结晶硫可能被用作其他产品的原料,因其杂质较多,会对其他产品质量造成影响;新工艺可以化解结晶硫问题,从而消除了这种不良影响,对于多种产品的质量提升都有积极作用。

4 结语

目前,国内IS产品销售量增长的最大制约因素是产品质量的稳定性。现在几乎任何一家IS生产企业都能生产出合格的IS产品,但问题是有时提供给用户企业的质量会有较大波动,而且波动的原因很难查清,因此后续的产品质量波动无法避免。硫黄成本在轮胎原材料成本中的占比非

常小,因使用廉价IS而导致胶料分散性不良或喷霜所产生的损失价值远远大于IS本身的价值。因此很多轮胎企业对国内生产的IS产品还是持谨慎态度。连续气化溶剂法新工艺有利于推动国产IS生产和质量实现创新突破,同时符合橡胶助剂行业的发展趋势,即绿色化、连续化和自动化要求,具有很强的现实意义。

参考文献:

- [1] 李俊娟,梁信嘉. 国产不溶性硫黄OT20的生产工艺及性能[J]. 橡胶科技, 2014, 12(6): 24-28.
- [2] GB/T 18952—2017, 橡胶配合剂 硫磺及试验方法[S].

收稿日期: 2018-11-07

• 国内外动态 •

固特异推出新的超高性能轮胎——Eagle Exhilarate 美国《现代轮胎经销商》(www.moderntiredealer.com) 2019年1月28日报道:

固特异轮胎和橡胶公司的年度经销商会议在达拉斯举行,会上发布了新产品。首先推出的Eagle Exhilarate是一款超高性能(UHP)全天候轮胎,如图1所示。



图1 Eagle Exhilarate超高性能全天候轮胎

固特异关注着装配其新Eagle Exhilarate轮胎的车型:福特野马、雪佛兰卡马罗、宝马3系、保时捷开曼、道奇挑战者、奥迪A6、凯迪拉克CTS、宝马5系、马自达6、保时捷卡宴、梅赛德斯E级和雷克萨斯LC。

Eagle Exhilarate轮胎具备以下优点:

- 优异的牵引性能和操纵性能使加速更快;
- 转向精确;
- 在湿地操纵性能、湿地制动性能和湿地转向

抓着性能方面实现极限控制。

Eagle Exhilarate轮胎将取代Eagle F1 Asymmetric全天候轮胎。

北美轿车轮胎业务首席客户官Mike Dwyer说:“凭借所用的领先技术及在湿滑条件下的卓越性能,Eagle Exhilarate轮胎展示了整个固特异Eagle系列产品的整体优势。”

固特异花费了3年多时间研究和测试这款新超高性能全天候轮胎,它将有36个规格,W或Y速度等级。固特异表示,目标消费者是充满激情和见多识广的人,该款轮胎的大胆设计能够匹配这类重要群体驾驶的车辆。

Eagle Exhilarate轮胎的特点为:

- 新的内置磨损测量工具位于轮胎周向的8个位置;
- 采用高性能聚合物和有利于提高牵引性能的树脂优化组合的新全天候胎面胶,在湿滑、干燥和雪地条件下提供卓越的操纵性能和牵引性能;
- ActiveGrip技术为优异操纵性能提供额外的牵引力;
- ActiveBraking技术能缩短在湿滑和干燥路面上的制动距离;
- ActiveStrength技术强化轻量化结构,赋予稳定的操纵性能。

Eagle Exhilarate轮胎于2019年4月上市。

(赵 敏摘译 吴秀兰校)