

不溶性硫黄生产工艺的探讨

黄洛娟 党新雪 常太华

(洛阳瑞录石化助剂有限公司 洛阳 471012)

摘要:本文从产品质量、安全生产、经济效益等方面,对高温气相法和低温液相法两种不溶性硫黄工艺进行了全面分析和对比。介绍了洛阳瑞录石化助剂有限公司的生产工艺特点。

关键词:不溶性硫黄,高温气相法,低温液相法,抗热稳定值,萃取,稳定剂

1 前言

不溶性硫黄,英文名为 Insoluble Sulfur(简称 IS),属硫的同素异形体,也称弹性硫或者聚合硫(Sn)。普通的斜交轮胎和胶鞋、胶管等橡胶制品,大都用普通硫黄作硫化剂。而在生产子午线轮胎时必须使用不溶性硫黄,才能确保胶料分散稳定,制品硫化交联均匀,不喷霜,增进橡胶与钢丝的粘合性能。

全钢或半钢子午线轮胎具有耐磨性强、弹性好、安全可靠的特点,已经成为轿车和大型载重汽车的首选,应用领域迅速扩展。西方发达国家汽车子午线轮胎的使用率已经超过 90%,而我国目前仅有 35%左右。如此悬殊的差距,也预示着我国子午线轮胎的发展具有广阔的空间。据 3 月 20 日中国化工报报道,2002 年全钢子午线轮胎生产销售 650 万条,比 2001 年提高 60%,预测到 2005 年可达到 3000 万条,而且在今后 5~10 年内仍呈上升趋势。我国汽车拥有量的迅速增加,对子午线轮胎的需求必然增加,也必将推动不溶性硫黄的发展。但在不溶性硫黄生产工艺上还有很多尚待解决的问题。目前国内有代表性的生产工艺有两种:一种是北京橡胶工业研究设计院和上海京海公司联合开发的高温气相工艺,一种是河南富华公司开发的低温液相工艺。两种工艺各有特点。

2 高温气相工艺

2.1 优点

普通硫黄转化为聚合硫黄的转化率比较高(50%~60%);所用的稳定剂成本低;IS 的热稳定性较好。

2.2 缺点

生产过程是在高温高压下进行的,所以对气化釜的材质,生产过程控制都有较高的要求。

建厂投资高。要建成一个年产 1000 吨规模的不溶性硫黄厂,最少需要 1000 万元左右(人民币)。

能耗高,安全系数小。把硫黄加热到 600~700℃,再急速冷却到 10~15℃,才能得到粗产品,不管升温还是降温都需要消耗大量的能量;而且硫蒸气一旦泄漏,就会自燃,甚至爆炸。

3 低温液相工艺

低温液相工艺的突出优点是:常压低温聚合(200 度左右),对设备材质要求较低,安全系数大,一次性投资小。建一个同等规模的不溶性硫黄厂,投资还不到高温气相工艺的一半。另外萃取后的不溶性硫黄纯度可高达 95~97%,这就为生产高纯度不溶性硫黄奠定了基础。但低温液相法生产过程中所用的稳定剂,属有机聚合物,价格较贵,聚合过程中硫黄转化率偏低(40~45%)。

4 两种工艺共同存在的问题

4.1 萃取溶剂的消耗和安全

作者简介:常太华(1936-),男,教授级高工,原任洛阳石油化工总厂研究所所长,现任瑞录石化总经理。

目前国内外采用最广泛的萃取溶剂仍然为 CS₂。其沸点仅为 46.3℃,若不采用低温冷冻措施很难把 CS₂ 消耗降下来,而且残留在不溶性硫黄中的 CS₂,在萃取烘干、粉碎、运输过程中,会因静电引起燃爆,成为安全隐患。

4.2 粉碎过程中 IS 值下降

目前橡胶轮胎行业对不溶性硫黄的纯度要求越来越高,ISOT-33,ISOT-20(相当于国产传统的 IS-6033,IS-7020)已经满足不了工艺要求,美国富莱克斯公司现在已经很少用 OT-33 和 OT-20 了,他们趋向用国产 75-20 产品,然而目前国内许多厂家仍采用涡轮粉碎机或雷蒙磨来粉碎不溶性硫黄,一般粉碎后 IS 值要降 4~8 个百分点。

4.3 不能实现连续化生产,产能难扩大

不管高温气相工艺还是低温液相工艺,目前仍然是间隙式批量生产,中间环节多,劳动强度大,生产规模不易扩大。

4.4 不溶性硫黄的抗热稳定值差

提高硫化温度是提高轮胎产量的主要手段之一,因此对不溶性硫黄的抗热稳定值和熔点也提出了更高的要求。现在国外已经把不溶性硫黄抗热稳定值的测定温度由原来的 105℃ 提高到 115℃,已经接近硫黄本身的熔点(114~119℃),这就要求企业在提高产品抗热稳定值和熔点上下大功夫。

5 洛阳瑞录石化的生产特点

洛阳瑞录石化是中日合资企业,位于洛阳国家高新技术开发区吉利园区。瑞录石化借鉴国外先进工艺,在原低温液相工艺基础上加以改进,创

新而建成了自己特有的新工艺。它将高温气相法和低温液相法两种工艺有机地结合起来,扬长避短。

5.1 简化操作工艺,实现半连续化生产

洛阳瑞录石化正在投入大量的人力,物力同国外专家一起开展新工艺的研究,现在已经建成了一套半连续化中型试验装置,并在该装置上获取了全套实际生产依据,为扩大产能奠定了坚实的基础。

5.2 改进 IS 粉碎工艺

IS 粉碎工艺中如何确保安全,并且避免 IS 的抗热值下降,一直是该工序中比较棘手的问题。瑞录公司投巨资与北京圣嘉华科技有限公司合作开发不溶性硫黄专用粉碎机。该机是在综合了德国一种炸药粉碎磨机的基础上研发出来的。机体外壳靠夹套冷却水冷却,通过-20℃ 的氮气控制不溶性硫黄温度,由氧气自动检测仪监控系统含氧量,用电机转速调节产品细度,整个过程都在电脑监控下完成。工业应用结果证明,用该机粉碎的不溶性硫黄,其 IS 值仅仅下降零点几个百分点,这样就从根本上解决了粉碎不溶性硫黄时,IS 值下降,因 CS₂ 静电引起的燃爆问题。

5.3 借鉴两种工艺优点,开发高抗热稳定性的产品

轮胎加工厂向高温硫化工艺发展的趋势已势不可挡,作为不溶性硫黄的生产厂家只能想方设法来满足轮胎加工新工艺需要,瑞录石化正在开发无机、有机复合型稳定剂,旨在最大限度地提高不溶性硫黄的抗热稳定值和熔点。希望得到各位专家学者的支持。

(上接第 11 页)

情况,发现钢砂表面粘附油污严重,要及时除油或更换新砂。

4 喷砂后骨架的表面清洗

骨架经喷砂后,表面易被油污污染(骨架冲制时带有油污),表面吸附细粒粉末若不清洗会影响粘合而造成质量问题。清洗剂可根据骨架的油污

情况确定,表面油污较重可用三氯乙烯、二氯乙烷、丁酮、丙酮等除油溶剂。油污很轻或无油可用乙醇清洗(主要洗去细料粉末)。清洗过程是将喷砂后的骨架倒入旋转的鼓内,以每分钟 20~30 的转速浸泡在清洗液内旋转离心清洗,清洗时间应根据骨架的数量和表面油污状态确定,一般是 5~10min,铸件可用空压机、冷风吹净,清洗后的骨架应立即涂粘合剂,以防生锈。