

不溶性硫黄生产技术现状

杜孟成, 王维民, 孙庆刚

(国家橡胶助剂工程技术研究中心, 山东 阳谷 252300)

摘要: 介绍不溶性硫黄 (IS) 的生产技术现状。溶剂连续法工艺具有成本低、热稳定性好、环保压力小等优势, 但对系统自动化水平要求较高, 工艺控制相对严格。国内IS企业多采用溶剂间歇法、高温水法和熔融水法。高热稳定性、高分散性和高含量是IS发展的目标。

关键词: 不溶性硫黄; 溶剂连续法; 溶剂间歇法; 高温水法; 熔融水法; 高热稳定性; 高分散性

不溶性硫黄 (IS) 是硫黄的聚合物, 属于无定形结构, 不溶于二硫化碳。IS具有化学惰性和物理惰性, 能在胶料中均匀分散, 胶料不易焦烧, 起硫速度快, 半成品或橡胶制品表面不喷霜, 对胶料的粘合性能无影响, 且IS用量比普通硫黄用量小。IS被公认为最佳的橡胶硫化剂, 已广泛用于轮胎尤其是子午线轮胎生产中。与用普通硫黄生产的轮胎相比, 用IS生产的轮胎耐磨性提高30%~50%, 使用寿命延长50%, 能耗降低6%~8%。

1 生产工艺

根据硫升温温度和淬冷介质不同, IS的主要生

产工艺有溶剂连续法、溶剂间歇法、高温水法和熔融水法。

1.1 主要方法

1.1.1 溶剂连续法

溶剂连续法IS生产工艺流程见图1。由于使用整体连续化的喷硫淬冷工艺, 产品性能和产品质量稳定性较好; 系统的自动化水平较高, 封闭性较强, 操作环境安全, 污染小; 未聚合的硫黄可以循环使用, 生产成本较低。

但是该工艺对系统自动化水平的要求较高, 工艺控制相对严格。使用该工艺生产IS的代表企业为美国富莱克斯公司。

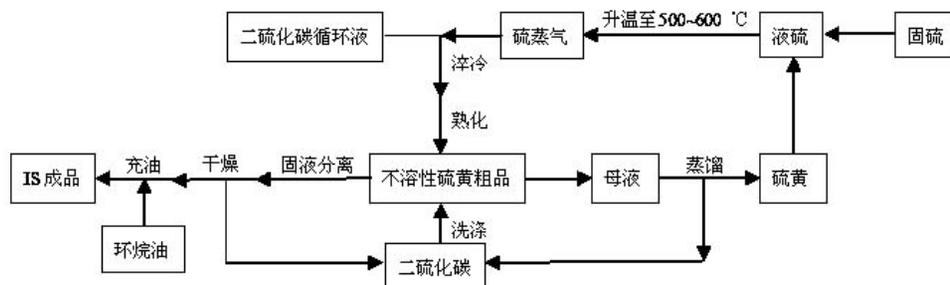


图1 溶剂连续法IS生产工艺流程

1.1.2 溶剂间歇法

溶剂间歇法IS生产工艺流程见图2。溶剂间歇法的喷硫淬冷间隙进行。该工艺的生产过程控制相对简单, 所用生产设备较少, 但产能较低; 与溶剂连续法生产的IS相比, 溶剂间歇法生产的IS粒径不

同, 但具有较高的热稳定性。国内溶剂法IS生产企业均采用溶剂间歇法生产工艺。

1.1.3 高温水法

高温水法IS生产工艺流程见图3。高温水法用水作为淬冷介质, 硫黄气化后喷入水中, 生产安全

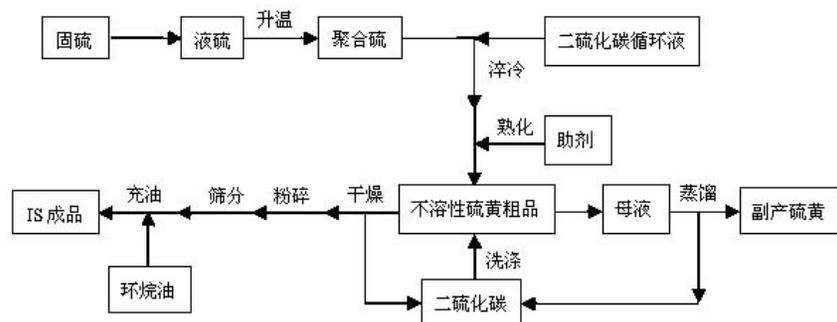


图2 溶剂间歇法IS生产工艺流程

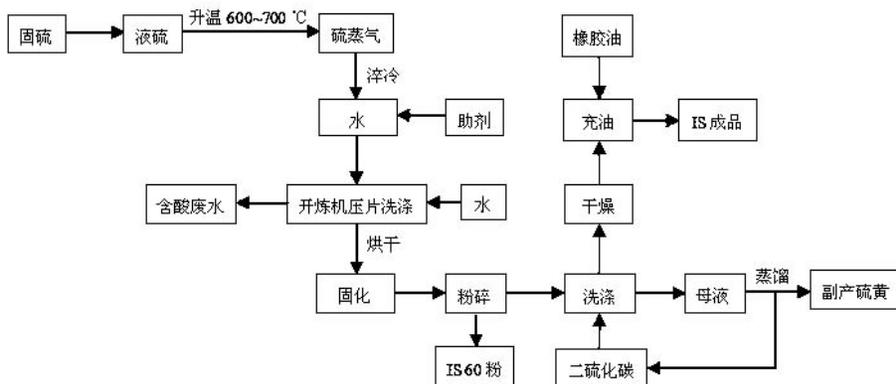


图3 高温水法IS生产工艺流程

性明显提高。由于气化温度较高，硫黄转化率较高。但是，与溶剂法相比，高温水法生产的IS热稳定性较差，120 °C × 15 min条件下的热稳定性一般小于20%。另外，在生产过程中需要对产品进行压片洗涤，产生一定量的工艺废水。高温水法IS生产工艺的技术源头为上海京海化工

有限公司。

1.1.4 熔融水法

熔融水法IS生产工艺流程见图4。熔融水法IS生产工艺相对简单，产品品质较低，市场竞争力较弱。由于生产线多为早期建设，企业生产规模一般较小。

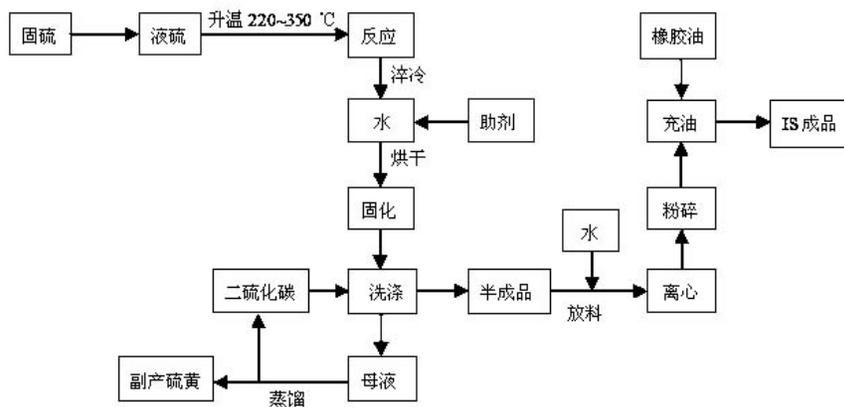


图4 熔融水法IS生产工艺流程

1.2 发展方向

4种IS生产工艺的优缺点比较见表1。

国内外主要IS生产企业及其采用的生产工艺见表2。

表1 4种IS生产工艺的优缺点比较

| 生产工艺 | 优点 | 缺点 |
|-------|-----------------------------|------------------|
| 溶剂连续法 | 产品质量稳定, 生产安全性高, 污染小, 生产成本较低 | 工艺复杂, 条件苛刻 |
| 溶剂间歇法 | 产品热稳定性好, 生产过程控制相对简单, 设备较少 | 产能较低, 生产成本较高 |
| 高温水法 | 产品转化率较高, 生产安全性好 | 产品热稳定性较差, 产生工艺废水 |
| 熔融水法 | 生产安全性好, 生产成本低 | 产品品质差, 产生工艺废水 |

表2 主要IS生产企业及其生产工艺

| 序号 | 生产企业 | 生产工艺 |
|----|-------------------|-------|
| 1 | 富莱克斯公司 | 溶剂连续法 |
| 2 | 日本四国化学公司 | 溶剂连续法 |
| 3 | 印度OCCL公司 | 溶剂间歇法 |
| 4 | 阳谷华泰化工股份有限公司 | 溶剂间歇法 |
| 5 | 山东尚舜化工有限公司 | 溶剂间歇法 |
| 6 | 阿克思福化工有限公司 | 溶剂间歇法 |
| 7 | 江西恒兴源化工有限公司 | 溶剂间歇法 |
| 8 | 四川领邦科技有限公司 | 溶剂间歇法 |
| 9 | 广西贵港东荣化工有限公司 | 溶剂间歇法 |
| 10 | 无锡华盛橡胶新材料科技股份有限公司 | 高温水法 |
| 11 | 江苏宏泰橡胶助剂有限公司 | 高温水法 |
| 12 | 潍坊嘉鸿化工有限公司 | 高温水法 |

由于水法生产工艺产生废水, IS品质存在差异, 水法生产工艺面临的压力不断加大。

国内溶剂间歇法IS产品在热稳定性方面与溶剂连续法IS产品的差距已不明显, 但分散性水平仍参差不齐。与连续法工艺相比, 溶剂间歇法工艺的设备产能较低, 二硫化碳消耗量偏大, 生产中仍存在一定的安全隐患。阳谷华泰对此采取了一系列的措施, 如对设备改造以提高产能, 加大尾气回收力度以降低溶剂消耗, 采用惰性气体保护以提高生产安全性, 逐渐缩小溶剂间歇法与溶剂连续法生产工艺的差距。目前国内溶剂间歇法IS产品的热稳定性已接近国外高品质溶剂连续法IS产品的水平。

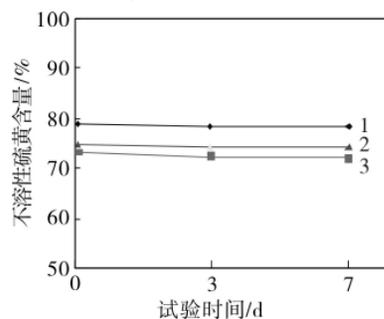
无论从产品品质, 还是从溶剂消耗、安全等角度考虑, 溶剂连续法都是目前最先进的IS生产工艺。目前国内几家规模型助剂生产企业正在开展溶剂连续法工艺的研究工作。

2 产品性能

“三高”仍是IS的发展必然趋势。“三高”指高热稳定性、高分散性和高含量。

2.1 高热稳定性

IS在常温下较为稳定, 即使在50℃下分解速率也相当慢, 选取国内外部分厂家的高热稳定性IS进行50℃恒温试验, IS含量变化见图5。



1—富莱克斯; 2—阳谷华泰; 3—国内某厂家。

图5 50℃恒温试验的IS含量变化

根据GB/T 18952—2003《橡胶配合剂 硫黄 试验方法》和HG/T 2525—2011《橡胶用不溶性硫黄》推荐的方法, 同时参考ISO 8332—2011《橡胶配方配合剂 硫的试验方法》, IS热稳定性测定一般采用恒温石蜡油浴过滤法。该法除了测试仪器的温度准确性外, 石蜡油的粘度和密度对IS热稳定性测试结果也会产生影响。在搅拌条件下, 较高的石蜡油粘度和密度能够保证IS在石蜡油中处于较均匀的悬浮状态, 比较接近于IS在橡胶中的分散状态。

国内IS行业标准规定了IS的105℃热稳定性指标, 要求105℃×15 min热稳定性大于75%。同时国内部分轮胎厂根据自身轮胎生产工艺实际温度情况, 提出了不同的IS热稳定性指标, 见表3。

值得注意的是: 120℃已经基本达到或超过目前IS产品的熔点(见表4), 国内IS产品的初熔点

表3 国内部分轮胎企业对IS热稳定性的特殊要求

| 轮胎企业 | IS热稳定性指标 |
|--------------|----------------------------|
| 山东玲珑轮胎股份有限公司 | ≥76%~78% (110 °C × 15 min) |
| 杭州中策橡胶有限公司 | ≥40% (120 °C × 15 min) |
| 凤神轮胎股份有限公司 | ≥55% (120 °C × 15 min) |

表4 部分IS产品的熔点¹⁾

| IS产品名称 | 初熔点/°C |
|---------------|--------|
| 国外某公司HD OT 20 | 121.6 |
| 国内某厂家HD OT 20 | 115.4 |
| 阳谷华泰HD OT 20 | 118.5 |

注：1) 用差示扫描量热法 (DSC) 测试，升温速率为10 °C · min⁻¹。

一般低于120 °C，国外IS产品的初熔点也未超过122 °C。因此120 °C热稳定性测试结果受操作条件影响极大。

2.2 高分散性

与普通硫黄相比，IS易产生静电，且粒径越小，越容易产生静电，从而引起粒子之间团聚，导致IS在橡胶中分散困难，影响橡胶制品的物理性能。

对于橡胶用IS，国内IS行业标准和多数IS生产企业标准均规定超过150 μm的筛余物含量小于0.3%。根据这一规定，可以认为IS粒径小于150 μm时，如果能够良好分散，IS不会因粒径问题对橡胶制品的物理性能产生可见的影响。

对IS在橡胶中分散性的评价主要采用硫化胶物理性能评价方法。不同厂家IS硫化胶物理性能的比较见表5。可以看出：富莱克斯和阳谷华泰的IS均表现出良好的分散性，而国内某厂家的IS分散性较差，说明目前国内IS产品的分散性参差不齐。

表5 不同厂家IS对硫化胶物理性能的影响

| 项目 | 富莱克斯 | 国内某厂家 | 阳谷华泰 |
|----------------------------|------|-------|------|
| 拉伸强度平均值/MPa | 23.6 | 23.2 | 23.5 |
| 标准偏差 | 1.0 | 1.3 | 1.0 |
| 拉伸强度平均值/标准偏差 ¹⁾ | 23.6 | 17.8 | 23.5 |

注：1) 拉伸试验试片20个，拉伸强度平均值/标准偏差数值越大，说明IS在胶料中分散性越好。

2.3 高含量

高含量一般是指产品中IS的含量不低于90%。IS含量提高后，产品的热稳定性相应提高。试验发

现，普通硫黄的存在对较高温度如120 °C条件下的IS热稳定性不利 (见表6)。可以看出：普通硫黄对105 °C条件下的IS热稳定性没有影响，而对120 °C条件下的IS热稳定性的影响比较显著。因此，提高IS含量有助于提高120 °C条件下的IS热稳定性。

表6 国外某公司高分散型IS HD OT 20中普通硫黄对热稳定性的影响

| 测试条件 | 热稳定性/% |
|----------------------|--------|
| 105 °C × 15 min | |
| 正庚烷去油 ¹⁾ | 92.1 |
| 二硫化碳去油 ²⁾ | 92.0 |
| 120 °C × 15 min | |
| 正庚烷去油 ¹⁾ | 52.0 |
| 二硫化碳去油 ²⁾ | 60.2 |

注：1) 正庚烷为硫黄饱和的正庚烷溶液，正庚烷去油后的产品中普通硫黄含量约为4%；2) 二硫化碳去油后的产品中普通硫黄含量约为1%。

虽然高温水法先粉碎再洗涤的工艺路线有助于提高IS含量，但是产品的热稳定性较差，已无法辨识普通硫黄对120 °C条件下热稳定性的影响 (见表7)。出于橡胶加工安全考虑，提高IS含量必须以提高热稳定性为前提。

表7 高温水法IS产品中普通硫黄对热稳定性的影响

| 测试条件 | 热稳定性/% |
|----------------------|--------|
| 105 °C × 15 min | |
| 正庚烷去油 ¹⁾ | 83.8 |
| 二硫化碳去油 ²⁾ | 83.4 |
| 120 °C × 15 min | |
| 正庚烷去油 ¹⁾ | 13.2 |
| 二硫化碳去油 ²⁾ | 14.2 |

注：同表6。

3 结语

目前世界IS市场仍是富莱克斯的产品份额和价格较高，而国内大部分IS生产企业规模较小，设备落后。富莱克斯、日本四国化学和印度OCCL公司纷纷扩增产能，国内新建IS装置陆续投产，将使国内IS生产企业面临不断加大的生存压力和更加激烈的技术竞争。溶剂连续法生产工艺具有成本低、热稳定性高、环保压力小等优势，是IS生产工艺的必然发展方向。

Production Technology Status of Insoluble Sulfur

Du Mengcheng, Wang Weimin, Sun Qinggang

(National Engineering Technology Research Center for Rubber Chemicals, Yanggu 252300, China)

Abstract: The current status of production technology of insoluble sulfur (IS) is introduced. The continuous process by using solvent possesses the advantages such as low cost, good thermal stability of the product and less environmental pressure, but it requires a higher level of automation and process control. Most domestic companies use batch process with solvent, high temperature process or melt process with water. The future trend is to develop the IS with higher thermal stability, higher dispersibility and higher insoluble sulfur content.

Keywords: insoluble sulfur; continuous process with solvent; batch process with solvent; high temperature process with water; melt process with water; high thermal stability; high dispersibility

信息·资讯

印度轮胎需求量年均增长率将达14%

印度市场研究机构Bharatbook公司发布《2017年：印度轮胎市场预测与机会》报告，随着汽车销量逐年提高，到2017年印度轮胎市场需求量将以14%的年均增长率快速增长。

报告中称，汽车普及率低和居民可支配收入上涨将会推动印度轮胎销量快速增长。由于

市场竞争激烈，以低廉的价格即可买到优质轮胎的翻新轮胎市场将最为活跃。

目前MRF有限公司、阿波罗轮胎公司和JK轮胎工业公司是印度轮胎行业的领军企业，与汽车制造商合作密切。预计未来印度轮胎市场排名可能会发生变化。

艾迪

全球热塑性弹性体需求将稳定增长

美国Transparency 市场研究机构发布报告，预计2012-2018年全球热塑性弹性体(TPE)需求量及市值的复合年增长率将分别达到5%和6.4%。报告显示，到2018年，全球TPE的消费量将会增至488万t，市值将达到153亿美元。

苯乙烯类嵌段共聚物是TPE中最主要的品种，但是其市场已接近于成熟，预计未来5年

苯乙烯类嵌段共聚物需求增长会停滞不前。到2018年热塑性硫化胶的需求量将以年均6.6%的速率快速增长。未来5年汽车行业对轻量化和高性能材料需求的日益增长将拉动TPE的市场需求，TPE将逐渐替代聚氯乙烯。但是预计原材料价格的剧烈波动和因环保问题引发的监管将会减缓TPE市场的增长速度。

朱永康