

专论综述

不溶性硫黄发展现状

蒲启君

(化工部北京橡胶工业研究设计院 100039)

不溶性硫黄具有不溶于二硫化碳的性质,学名为硫的均聚物,又称聚合硫,简称IS。IS可以从硫化氢与二氧化硫反应制得,也可以由斜方硫经热聚合制得。IS(S_{∞})与斜方硫(S_8)都是纯粹的元素硫,都用作橡胶硫化剂。斜方硫除用作硫化剂外还有着广阔的应用领域,而IS至今仍是一种单一用途的物质。与斜方硫相比,IS用作橡胶硫化剂的主要优点在于不喷霜、胶料粘性好、节省贴合胶浆或汽油,有利于改善操作环境。因此,尽管IS价格是普通斜方硫的5—15倍,但在钢丝子午线轮胎及其它橡胶复合制品中仍是首选硫化剂。IS对硫化橡胶的力学性能并无特殊贡献,不喷霜性才是真正的商品价值。

1 开发历程

1.1 国外

早在1827年,Dums将硫的熔体喷入水中,得到一种塑性硫,即聚合硫的一种。Berthlot于1857年在电解正硫酸水溶液时也发现了硫的聚合物。早期在实验室得到的这些聚合硫都难以保证其聚合态,容易还原为低分子斜方硫。应当说,只有Smith和Holmes于1906年将硫蒸汽溶入含有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,聚合硫才有可能保证其基本形态供作研究。这实际上成为现今IS生产的试验基础。自本世纪50年代以后的美国、英国和德国,60年代以后的前苏联、日本以及东欧的波兰、罗马尼亚和捷克等国家都对IS进行了研究开发。由于IS生产存在着燃烧、爆炸、静电、腐蚀、毒性等危险,所以至今只有美国

Stauffer公司取得了极大成功,其商品Crystex产品已转手荷兰Akzo公司经营。

1.2 国内

在我国,化工部北京橡胶工业研究设计院于1974年开始了IS制备技术研究,先后用干法(二硫化碳淬火)、湿法(水介质淬火)、熔融法、气化法制出了含量为55%的IS产品,并在上海瓦屑化工厂投产。在“七五”中,为了适应国家引进钢丝子午线轮胎配套需要,上海京海化工总公司与化工部北京橡胶工业研究设计院合作,瞄准Crystex产品水平,开发出“三钱牌”IS系列产品。京海公司已形成 $6000t \cdot a^{-1}$ 的生产能力,开发出新稳定体系,实现了连续化生产。它与南京化工研究院合作制定了IS专业标准,淘汰了含量为58%的低品位产品,中高品位产品品种发展到16个,IS-90含量95%以上,IS-60含量不低于63%,1994年产量为4000t,开始出口德国、巴西和美国。

2 制造技术

IS制造技术从不同概念划分有下列方法。

从原料划分:

(1)气体接触法:俄罗斯用瓦斯矿中的硫化氢与二氧化硫接触反应。低温操作,已经工业化。

(2)斜方硫转化法:将普通斜方硫经热激发生均聚反应。高温操作,是通行的工业化生产方法。

从聚合工艺划分:

(1)熔融法:将 $(400 \pm 20)^\circ C$ 硫熔体进行淬火。产品品位低,IS含量45%。

(2) 气化法: 将 600—800℃ 硫蒸汽进行淬火。产品中 IS 含量 60% 以上。高温操作, 设备腐蚀严重。

从淬火工艺划分:

(1) 非水介质淬火法: 用含有稳定剂的水溶液作淬火介质。IS 含量 70% 以上。危险性大。

(2) 水介质淬火法: 用含有稳定剂的水溶液作淬火介质。IS 含量 58%—61%, 产品品位低, 腐蚀性大, 安全性好。

从萃取工艺划分:

(1) 二硫化碳法: 用二硫化碳作萃取剂, 分离效率高, IS 含量达 95% 以上, 危险性大。

(2) 四氯乙烯法: 用四氯乙烯作萃取剂, IS 含量 75% 以上。产品品位低, 能耗高。

无论是哪种制造方法, 都避免不了 IS 生产的下列危险性。

燃烧与爆炸: 硫是易燃物质, 闪点 207℃, 自燃点 232℃, 空气含硫粉尘达 $35 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$ 时即具可燃性。二硫化碳为一级易燃品, 闪点 -30℃, 自燃点 90℃, 沸点 46.5℃, 其蒸汽与空气混合的爆炸极限为 1.3%—50%, 操作中的振动、摩擦、撞击也会成为爆炸的诱因。

静电: IS 是一种带有静电荷的产品。这是由于自由基热聚合的特点和使用二硫化碳萃取操作所决定的。IS 生产厂的燃烧与爆炸多是由静电诱发产生。

毒性: 无论是熔融法还是气化法生产 IS 产品, 由于硫蒸汽与空气中氧的作用而产生毒性二氧化硫烟雾, 造成对眼睛、皮肤、粘膜的损伤。二硫化碳蒸汽具有麻醉作用, 刺激眼睛、皮肤和呼吸道, 影响神经系统和血液循环系统的健康。

腐蚀: 由于硫、空气和原料中的水分在高温下产生的硫酸能严重腐蚀反应釜, 金属经高温疲劳和腐蚀后强度急剧下降, 所以爆炸多在高温釜发生。由于腐蚀作用溶解下的变价金属作为杂质存留于 IS 产品中, 这不仅提

高了产品的灰分指标, 还会严重影响硫化胶的老化性能, 是优质 IS 产品所不允许的。

产品稳定性: 从硫的热力学性质知道, 斜方硫转化为 IS 速率慢, 即使在 1100℃ 下, 转化率仅为 69%, 因此, 已经热聚合而成的 IS 存在着还原为斜方硫的趋势, 这就是 IS 的不稳定性。实际上, IS 在热激发、化学物质 (尤其是胺) 诱发和储存期中, 这种还原作用始终在进行。因此, 无论是国外还是国内, 热稳定性、化学稳定性、储存稳定性和操作稳定性一直被当作重点开发课题, 并列为产品质量的重要指标。一般地讲, 不管是充油还是非充油产品, IS 含量在元素硫的 63% 以下, 都将给橡胶加工带来喷霜的危险。已经有橡胶厂在这方面蒙受损失。

正因为 IS 生产存在着上述技术难度, 所以 50 年来尽管有若干国家从事 IS 开发, 但最终创出的优质商品唯有 Crystex 产品。日本、俄罗斯及我国虽然已经实现 IS 产品工业化, 但与 Crystex 相比, 尚有明显差距。

3 质量评估

如何检测 IS 商品质量, 怎样配合才能确保生产安全, 除了执行 IS 国家专业标准外, 实际上还有一些理性认识问题。

众所周知, 普通可溶性硫黄常温下在橡胶中的溶解度约为 1%, 即 100 份橡胶烃溶解 1 份硫黄。提高温度时, 如混炼, 可以提高其溶解度。因此, 硫黄配合高于 1 份时, 可以通过混炼溶进胶料中。但是, 降低温度时, 如冷却或存放, 高于 1% 的可溶性硫黄会结晶, 向胶料表面迁移, 形成喷霜。这种喷霜现象, 将造成胶料组分和性能不均一、焦烧、表面粘性差、加工困难, 甚至影响橡胶制品质量。

钢丝子午线轮胎粘合胶料的硫黄配合量一般高达 4 份以上。在这种情况下, 只有选用高质量 IS 才有可能克服喷霜及因喷霜造成的一系列加工或质量问题。应当知道, IS 是一种亚稳态物质, 在常温下也存在向可溶性

硫黄转化的趋势。为了解决 IS 的加工稳定性,京海化工总公司采取两项措施:一是提高 IS 含量,升高技术指标,淘汰低含量产品;二是提高 IS 稳定性,确保橡胶厂在高温加工条件下不发生喷霜现象。

由于 IS 品种很多,来源不同,究竟怎样评价 IS 质量和合理配用,是个常见的技术问题。这里提出一个 IS 加工安全含量的概念及配合选择的方法。

设定: C_0 为 IS 初始含量(酸浓度),即配合前 IS 进厂检测含量; C_h 为 IS 热稳定含量(酸浓度),即在 105℃ 经 15min 热处理后的含量; C_p 为 IS 加工安全含量(酸浓度),这是 IS 组分、稳定性、储存、配合剂、热加工诸因素综合作用之后胶料中最后存留的 IS 含量,这里 $C_p = C_0 C_h$; $1 - C_p$ 为诸因素综合作用之后胶料中最后存留的可溶性硫黄含量(酸浓度)。

含 IS 的胶料产生喷霜往往是由于 IS 产品中 IS 含量不高、稳定性不好或向可溶性硫黄转化率高,最后存留在胶料中可溶性硫黄的浓度显著高于 1%。这就是说,评价 IS 产品质量,最终是评价加工后胶料中的可溶性硫黄含量。

基于以上认识,通过 C_0 , C_h 和 C_p 的测定,对配入 m 份 IS 的胶料热加工后存留的 n 份可溶性硫黄,可以用公式(1)或(2)进行计算:

对于非充油的 IS 产品:

$$\begin{aligned} n &= m(1 - C_p) \\ &= m(1 - C_0 C_h) \end{aligned} \quad (1)$$

对于充油 $x\%$ 的 IS 产品:

$$\begin{aligned} n &= m(1 - x\%)(1 - C_p) \\ &= m(1 - x\%)(1 - C_0 C_h) \end{aligned} \quad (2)$$

评价 1:京海非充油产品 IS-60

$$C_0 = 36\%, C_h = 69\%, C_p = 43.5\%$$

按式(1),当 $m = 2$ 份时, $n = 1.13$ 份,超量 0.13 份;当 $m = 3$ 份时, $n = 1.69$ 份,超量 0.69 份。

对于低品位非充油产品:

$$C_0 = 58\%, C_h = 50\%, C_p = 29\%$$

按式(1),当 $m = 2$ 份时, $n = 1.42$ 份,超量 0.42 份;当 $m = 3$ 份时, $n = 2.13$ 份,超量 1.13 份。

评价表明,京海非充油产品 IS-60 最低含量不低于 63%,热稳定含量不低于 69%,具有良好的不喷霜性。低品位非充油产品配入 2 份时就有喷霜的危险。

评价 2:京海充油产品 IS-7520

$$C_0 = 75\%, C_h = 69\%, C_p = 51.8\%$$

按式(2),当 $m = 3$ 份时, $n = 1.16$ 份,超量 0.16 份;当 $m = 4$ 份时, $n = 1.54$ 份,超量 0.54 份。

对于低品位充油产品:

$$C_0 = 70\%, C_h = 50\%, C_p = 35\%$$

按式(2),当 $m = 3$ 份时, $n = 1.56$ 份,超量 0.56 份;当 $m = 4$ 份时, $n = 1.33$ 份,超量 0.33 份。

评价表明,Crystex HS-OT-20 具有高含量和热稳定的特点,能够绝对确保胶料不喷霜。

当然,对于 IS 产品质量综合评价,一方面是按技术标准全面检测;另一方面,对其热加工后的胶料中的 IS 保留量或可溶性硫黄的存留量作评估,应当是一个关键性的措施。

4 技术目标

对 Crystex 产品作质量分析知道,该系列所以取得国际声誉,主要表现在“高含量”和“高热稳定性”两个方面。所谓高含量,就是无论充油或非充油产品,Crystex 含量均不低于元素硫的 98%,京海 IS 产品达 95% (60-型产品除外)。所谓高热稳定性,就是充油产品在 105℃ 经 15min 热处理后,IS 含量不低于 75%,京海 IS 产品目前为 69%。这就是说,Crystex 产品的元素硫几乎是纯粹的 IS 组分,而且具有优异的高热稳定性,完全能够保证 Crystex 产品在橡胶高温加工中的

不喷霜性质。因此,高含量和高热稳定性是我国 IS 产品继续攻关的技术方向,这既是现代橡胶高温加工技术的要求,也是我国 IS 拓展市场的根本途径。

5 市场分析

国内市场:由于 IS 产品是一种单用途产品,这就大大限制了它市场狭小。IS 市场与橡胶工业,特别是轮胎工业息息相关。尽管我国橡胶工业近年来的年耗硫黄量(作为硫化剂)约 3 万 t,但由于 IS 售价为普通硫黄的 5—15 倍,这样,IS 产品就被限制在那些加工和使用性能要求很高的橡胶制品中,如钢丝子午线轮胎。在“七五”中,国家引进子午线轮胎给 IS 生产带来了发展机会。预计 1995 年国产 IS 将达 5000t,占橡胶加工硫黄消耗量的 16%。到 2000 年,IS 产量可望达到 10000t,占 20%。如果中高品位 IS 产品售价控制为普通硫黄的 3—8 倍,IS 产品可望取得更大的市场。但是,从国际市场看,IS 消耗量占普通硫黄的 50%是极其困难的。

出口市场:经过技术和营销人员多年努力,我国京海公司“三钱牌”产品 1994 年出口约 1000t。如果在高含量和高稳定性两个方面都有进一步突破,出口势头看好。

6 存在问题

尽管 IS 产品在我国已有 20 年生产历史,但从技术和市场看,它都属于发展中产品。因此,80 年代以来,国内开发 IS 积极性与日俱增。据不完全统计,全国已有 24 个省 32 个化工厂、研究院所和高等学校在进行 IS 开发,差不多建有 30 套生产装置,每套装置(或连同厂房)投资 80 万—1000 万元,开发

历时 3—13 年不等,至今尚未拿出符合专业标准的产品。在这种不可抗拒的开发势头中,下列问题应当引起注意。

(1)可行性研究不充分。同任何新项目一样,开发 IS 产品首先要研究其技术经济可行性,即应当考察本地区的原料构成、橡胶工业布局与水平、技术来源及可靠性、交通条件、能源状况、信贷政策、经济承受能力、竞争力、环境和总体政策条件等各方面因素。目前现状是,一些边远山区、缺水缺电地区、交通不畅地区、橡胶工业薄弱地区都在上 IS 项目,甚至一省有 4 个点,一镇有 2 个点,一个橡胶厂搞 1 个点。这种不考察技术经济可行性、不考察规模效益、闻风而上、盲目投入、难求产出的现象造成好多单位产品不达标、借贷难清的被动局面,应当引起重视。

(2)技术未吃透。IS 的生产条件是化工技术中最为苛刻的,除了深刻理解硫化学及其化工过程并有效用于指导生产的基本科学条件外,对防爆技术、高温技术、抗静电技术、防腐技术以及材料选用、原料处理、三废治理、中间控制、检测系统、应用技术和故障排除等各方面都要具备一定水平。现在一些单位的试用品品位低,达不到国家标准。

(3)盲目的市场观。前面的分析中,一要看到 IS 在我国客观上属于发展中的产品,市场看好;二要看到 IS 是用途单一的产品,市场有,但并不大,在橡胶工业中,替代 50%普通硫黄几乎不可能;三要看到 IS 产品技术含量高,分割市场难度大。只看到 IS 产品具有活力的一面,未看到市场有限的一面,容易产生市场误导,造成决策上的失误。

收稿日期 1995-10-05

现书出售

“橡胶原材料及其配方”现已出版发行,单价 20 元。有需要此书的读者请向温桂春女士索取订单。邮编:100039;地址:北京西郊半壁店化工部北京橡胶工业研究设计院情标室。