

新产品 新技术

环保型不溶性硫黄填充油的研制

王 菁, 刘亚娟, 熊良铨

(中国石油克拉玛依石化分公司炼油化工研究院, 新疆 克拉玛依 834000)

1 概述

不溶性硫黄是一种性能优异的橡胶硫化剂, 分为充油型和未充油型两类。未充油型的不溶性硫黄产品呈粉末状, 易飞扬, 运输不便, 同时在使用过程中也不易均匀地分散于橡胶中, 对环境有一定影响, 因此一般要进行充油处理。

精制的芳烃油、环烷烃油对不溶性硫黄有良好的分散性和相容性, 是良好的橡胶软化剂。某些小厂使用一般的芳烃油, 油中的碱性物质等杂质含量较高, 对不溶性硫黄的稳定性有较大影响。随着炼油工艺的提高以及环保等多方面因素的影响, 芳烃油的使用和供应受到越来越多的限制, 试验证明, 同样具有良好相容性能, 同时对环境具有良好亲和性的环烷基油成为最佳替代品种之一。

橡胶工业中使用的不溶性硫黄, 99%为充油型, 充油量一般为 10% ~ 33%。随着国内橡胶工业的发展, 特别是国内全钢子午线轮胎生产的快速发展, 不溶性硫黄填充油作为不溶性硫黄的生产原料之一, 其质量水平也应该随之发展提高, 以适应国内对橡胶制品日益严格的环保要求。为此, 中国石油克拉玛依石化公司充分利用环烷基油的资源优势, 将高品质的环烷基油应用于系列不溶性硫黄中, 研制开发了专用于不溶性硫黄的环保型填充油。

2 不溶性硫黄填充油的发展现状及技术要求

目前国内不溶性硫黄生产厂家有近 30家, 装置生产能力不一, 质量水平也参差不齐, 有代表性的厂家是上海京海化工有限公司、无锡市钱桥橡胶助剂厂等。高热稳定性不溶性硫黄主要依靠进口。

据了解, 石油系填充油可作为生产不溶性硫黄的原料之一, 但目前国内不溶性硫黄所用的填

充油没有统一的标准。国内不溶性硫黄生产厂家的生产工艺最初来自国外, 后来在生产过程中进行了一些创新, 原材料基本延用了国外的指标。一般国内对不溶性硫黄填充油的颜色要求色度不大于 3 但对与健康、安全密切相关的多环芳烃 (PCA) 含量、极性化合物含量、芳烃含量等关键指标都没有提出要求。根据国际通行的做法, 有关人体健康和标准采用的是目前世界上大多数国家普遍认可、颇具代表性的 欧盟 (EU) 基准。该基准规定: 根据初馏点 300℃ 以上基础油中 PCA 的含有率来判断安全性程度, 即定义含有 3% 以上 PCA 的基础油有致癌嫌疑。而且国外对不溶性硫黄填充油的 PCA 含量, 极性化合物含量、芳烃含量都有严格要求, 且要求油品颜色相对要浅, 色度不大于 1。

不溶性硫黄填充油的理化性质不仅关系到不溶性硫黄品质的优劣, 对橡胶产品的质量也有举足轻重的作用。鉴于不溶性硫黄自身特有的颜色, 填充油的颜色越浅越好, 可避免使用深色不溶性硫黄填充油与生产浅色橡胶制品之间的矛盾。同时要求填充油的粘度小而闪点高, 确保不溶性硫黄的流动性和安全性。硫、氮杂质低, 以保证不溶性硫黄具有良好的稳定性。

3 克拉玛依石化不溶性硫黄填充油的生产情况

3.1 克拉玛依环烷基稠油特性

克拉玛依稠油具有密度大、粘度高、蜡含量低、倾点低、以及低硫、低凝点、低残碳的特点。以稠油经常减压蒸馏所得的馏份油, 其凝点都很低, 碳型结构分析中环烷碳原子百分数值都很高, 显示了正构烷烃含量很低, 环烷烃含量很高, 与橡胶相容性良好的特征, 是生产不溶性硫黄填充油的

良好原料和宝贵资源。

3.2 克拉玛依不溶性硫黄填充油的特性

我国橡胶助剂行业已基本能满足橡胶工业的需求,并有一定量出口,但与国际先进水平相比还存在差距,特别是清洁生产方面,随着人们环保意识的日益增强,对橡塑制品的质量要求也越来越高,使用无毒、无污染的绿色橡胶助剂是一种必然发展趋势。

为充分发挥新疆克拉玛依油田独特的环烷基稠油资源的特性,满足市场需求,我们根据国内对不溶性硫黄填充油的要求,结合国外不溶性硫黄填充油的质量指标,采用加氢工艺技术生产不溶性硫黄专用环烷油。

克拉玛依石化公司生产的环保型不溶性硫黄专用环烷油产品,外观清亮,硫、氮含量低,颜色浅;环烷烃含量高,芳烃、胶质、沥青质含量低,具有优良的橡胶相溶性,较低的挥发性以及优良的使用安全性和环保性能。稠环芳烃 PCA含量小于 3%,满足欧盟 EU 基准要求。使用该填充油生产的不溶性硫黄产品符合健康安全要求。

表 1 克拉玛依石化公司不溶性硫黄填充油的典型值

名称	1号油	2号油	3号油	试验方法
密度(20℃)/ (g·cm ⁻³)	0.8979	0.8980	0.8986	ASIM D4502
外观(20℃)	清亮	清亮	清亮	目测
运动粘度(40℃)/ (mm ² ·s ⁻¹)	21.10	23.05	20.15	ASIM D445
闪点(开口)/℃	180.0	179.0	179.0	ASIM D92
颜色/号	0	<0.5	<0.5	ASIM D1500
倾点/℃	<-42	<-42	-35	ASIM D97
白土 硅胶 极性物%	0.00	0.14	0.68	ASIM D2007
PCA/%	0.30	2.08	2.51	IP346-92

3.3 应用情况

不溶性硫黄产品系粉末状,易飞扬,运输不便,作为一种精细粉料,含量越高的不溶性硫黄越难以在橡胶胶料中分散。由于在混炼过程中不溶性硫黄会产生静电积聚,从而形成聚集体并导致分散不良。不溶性硫黄加入填充油,一方面是防止硫形成粉尘,同时也提高对粉料分散起关键作用的剪切力,使硫在同有机物相混合时更易分散在其中,同时保证胶料的配比准确性。使用克拉玛依石化公司研制的不溶性硫黄填充油,充油不溶性硫黄产品颜色浅,在橡胶制品中的分散性及流动性良好。

国内大部分橡胶生产厂家使用的橡胶填充油均产自克拉玛依石化公司。公司所生产的环烷基橡胶油既克服了芳香基橡胶油的污染性,具有良好的安全性;又比石蜡基橡胶油具有更好的相溶性。采用我公司的环烷基不溶性硫黄填充油生产的不溶性硫黄产品,不影响橡胶产品的品质。克拉玛依石化公司生产的不溶性硫黄填充油完全能满足充油不溶性硫黄的使用要求。

表 2 不溶性硫黄填充油的性能评价

不溶性硫黄名称	IS-7020
填充油名称	克拉玛依油
外观	黄色粉末
元素硫含量 /w%	79
不溶性硫含量 /w%	70
油含量 /w%	20.47
酸度[以 w(H ₂ SO ₄)计] /%	0.05
加热减量(60℃) /w%	0.50
灰分 /w%	0.30
150 ^μ m筛余物 /w%	0.30

表 3 不溶性硫黄填充油的性能评价

不溶性硫黄名称	IS-HS-7020		
填充油名称	克拉玛依油进口参比油	国产参比油	
外观	黄色	黄色	黄色
元素硫含量 /w%	80.1	79.9	80.2
不溶性硫含量 /w%	93.5	93.7	93.5
油含量 /w%	19.9	20.1	19.8
酸度[以 w(H ₂ SO ₄)计] /%	0.02	0.02	0.02
加热减量(80℃) /w%	0.18	0.18	0.18
灰分 /w%	0.15	0.15	0.15
150 ^μ m筛余物 /w%	0.1	0.1	0.1

4 结论

1. 克拉玛依石化公司生产的环保型不溶性硫黄填充油,适用于不溶性硫黄系列产品。可改善不溶性硫黄的高温稳定性能。具有良好的分散性和流动性。

2. 由克拉玛依环烷基馏份油经过深度精制制得的环保型不溶性硫黄专用油具有颜色浅、光热稳定性良好、低温性能好、挥发损失小、低芳烃、稠环芳烃 PCA含量小于 3%的特点,使用该填充油生产的不溶性硫黄产品符合人体接触的健康安全要求。

3. 克拉玛依石化公司生产的环保型不溶性硫黄填充油可以应用在对颜色要求严格的高档白色橡胶制品中。