

不溶性硫黄的生产技术进展

崔小明

(中国石化北京北化院燕山分院, 北京 102500)

摘要:介绍不溶性硫黄的生产方法,对比气化法和熔融法2种主流方法的优缺点。介绍不溶性硫黄的生产工艺过程中淬冷、固化、萃取提纯、充油等步骤。按用途和类型归纳不溶性硫黄用稳定剂的研究进展,展望我国不溶性硫黄的发展前景并提出建议。

关键词:不溶性硫黄;气化法;熔融法;稳定剂

不溶性硫黄简称IS(Insoluble Sulfur),亦称 μ 型硫,是由可溶于二硫化碳、结构为8元环状的普通硫黄经过特殊加工聚合而成的,分为充油型和未充油型2类。不溶性硫黄外观为淡黄色粉末,属于无定型结构,不溶于二硫化碳、甲苯等有机溶剂,多数为充油型产品。不溶性硫黄是单质硫的开环聚合物,其或多或少含有未聚合的单质硫,按不溶硫含量可分为高品位不溶性硫黄(不溶硫含量 $>90\%$)和中品位不溶性硫黄(不溶硫含量约 60%)。不溶性硫黄具有化学和物理惰性,能在胶料中均匀分散,有效降低硫黄的聚集,减少胶料存放过程的焦烧倾向,使橡胶半成品和橡胶制品表面不喷霜,从而提高粘合力以及保证浅色制品的外观质量。不溶性硫黄广泛应用于轮胎,尤其是子午线轮胎的生产中。用不溶性硫黄制成的轮胎耐磨性能好(比普通轮胎提高 $30\%\sim 50\%$),使用寿命长(为普通轮胎的1.5倍),节能(可节油 $6\%\sim 8\%$),且在高速行驶时具有安全、舒适、经济等优点。不溶性硫黄也被广泛应用于制造胶管、胶带、内胎、胶鞋、电线、电缆、绝缘胶件、汽车用橡胶零部件、家庭橡胶制品、乳胶制品和浅色制品。此外,不溶性硫黄还可用于化工防腐密封剂、树

脂、水泥、染料、杀虫剂生产以及重金属和废水治理等方面,应用十分广泛。

1 不溶性硫黄的生产方法

不溶性硫黄的制备方法一般分为高温法和低温法。高温法包括气化法和熔融法2种,低温法包括低温常压聚合混合溶剂萃取法、低温常压法和低温液相等。目前国内外普遍采用气化法或者熔融法聚合工艺。

1.1 气化法

在密闭的反应釜内将硫黄熔化后继续升温至 $500\sim 700\text{ }^{\circ}\text{C}$,产生过热的硫蒸气,硫蒸气再依靠其自身的压力直接喷入含有稳定剂的冷却介质中,得到可溶性硫黄与不溶性硫黄的塑性混合物,待其固化后用二硫化碳萃取出其中的可溶性硫黄,过滤或离心分离去除二硫化碳,余下的颗粒物即为多孔性的不溶性硫黄。气化法工艺成熟,国内外许多厂家均采用该法,其优点是产品中不溶性硫黄的含量相对较高,缺点是整个反应过程处于高温高压的条件下,对反应设备的要求比较苛刻,生产过程中安全隐患大。采用气化法可以直接获得不溶性硫黄含量 60% 以上的产品,并且在

生产不溶性硫黄含量90%的产品时,循环回用的硫黄未转化为普通硫黄的部分含量小,后续处理费用少。该法工艺成熟,单程转化率高,但同时具有能耗高、设备和管路腐蚀严重、操作不安全、工艺过程较复杂、投资大等缺点。总之,采用气化法生产不溶性硫黄较为经济,是国外采用的主流方法,国内主要有上海京海化工有限公司采用该法进行生产。

1.2 熔融法

熔融法是在130~150℃下使硫黄熔融,再添加一定量的稳定剂,然后将该混合物温度提高到180~210℃。在搅拌下保持一定时间,使可溶性硫黄最大限度地转化为不溶性硫黄,然后用水迅速冷却,并将水分离,在空气中固化。块状物经过粉碎后加入溶剂、添加剂进行研磨、过滤,得到粉状的不溶性硫黄。与气化法相比,熔融法由于反应温度较低,设备常压操作,无三废产生,可以降低生产成本,减少能源消耗,具有投资少、见效快、操作安全等优点。但熔融法生产不溶性硫黄只能使普通硫黄的转化率最高达到30%左右,同时由于很难找到合适的稳定剂以保证液体硫在低温聚合时有较好的淬冷效果,因此目前国内的工艺研究大多仍停留在实验室阶段或工业模拟试验阶段,在实现工业化方面还存在较大的难度。

2 不溶性硫黄的生产工艺过程

不管是采用气化法还是熔融法生产,经过釜式反应后,不溶性硫黄后续工艺的处理方式也十分重要,它关系到产物中不溶性硫黄含量的大小、提纯的繁简和使用时应该注意的事项。

2.1 淬(急)冷

若将熔融硫从448℃缓慢冷却,最后只能得到不溶硫含量为1.8%的不溶性硫黄,要获得常温下不溶硫含量较高的不溶性硫黄,通常采用淬冷操作,将高温硫熔体或蒸气所存在的化学平衡冻结,即把不溶性硫黄与可溶性硫黄在高温下的质量比固定在常温下。淬冷是不溶性硫黄生产过程中的关键工序,直接影响产品中不溶性硫黄的含量。淬冷的作用是瞬间终止可逆反应的进行,

使产物保持在含有较高不溶硫的状态。硫蒸气淬冷比液硫淬冷的效果好,蒸气易于分散在淬冷液中并迅速冷却,使硫粒子团聚的热量快速转移,可避免产物中的不溶硫在高温下还原,所以气化法获得的不溶硫含量比熔融法高。在淬冷工艺中,淬冷液的选择也十分重要。按冷却用的介质,淬冷法可分为非水介质淬冷法和水淬冷法。淬冷液主要有水、酸性水溶液、二硫化碳、四氯化碳、苯、甲苯、丁烷、氯化烃等,其中水最为廉价,被广泛认为是理想的淬冷介质。

专利CN1552619发明了一种低温熔融-气体淬冷制备不溶性硫黄的方法。该方法以硫黄为原料,经低温熔融聚合,低温空气和/或惰性气体淬冷、固化、萃取、干燥、充油、粉碎,制得不溶性硫黄。本发明与现有以水为淬冷液的方法相比较,具有干燥能耗低,固化时间短,丝体细度容易控制,而有利于萃取、研磨等优点,可大幅度地降低不溶性硫黄生产成本,提高不溶性硫黄生产效率,且所得产品的品质较好。

2.2 固化

淬冷后不溶性硫黄为玻璃态的黏弹性体,为非晶形无定形态。从热力学看,玻璃态物质具有较大的内能,处于介稳态,可自发放热转变为稳定态晶体,以保持最低能量状态。从动力学看,任何种类的玻璃态物质在低于熔点的温度下保持足够长的时间都能形成晶体,温度高,固化时间短,反之亦然。因此固化(也称为老化、熟化)就是在一定温度下的热处理过程。不溶性硫黄分子发生重排、侧链转移等增加了分子链的规整性,也就是提高聚合物耐热性的第3个途径——结晶。利用差热技术检测不溶性硫黄固化进度时,固化完全样品的差热图谱在60~90℃之间无放热峰出现,未固化完全的样品在60~90℃之间有1个明显的放热双峰。该结果也充分证实了这个结论。固化处理主要是为了提高最终产品的热稳定性,固化效果对提高最终产品的热稳定性非常重要。目前水法主要采用烘箱(固化箱)进行热风升温固化处理。溶剂法采用的固化方法主要有常压升温、真空状态下升温、带溶剂密封升温以及其他方式等。

2.3 萃取提纯

淬冷后生成不溶性硫黄与可溶性硫的混合物,需经过有机溶剂萃取后方可获得中高品位不溶性硫黄产品,现在有机萃取剂主要有二硫化碳、二氯化烯、二氯甲烷、苯、甲苯和二甲苯等,虽然大多数的萃取剂相对安全,且性能要好于二硫化碳,但实际萃取过程中消耗过多。尽管可能有混合溶剂对硫黄的溶解度与二硫化碳等同,但混合溶剂的分离和回收难度增大。因此,多数生产厂家仍采用二硫化碳为萃取剂。混合溶剂作为萃取剂有望取代二硫化碳,此外一种不燃、不爆的萃取剂 TE 也正在得到应用。

专利 CN101337659 发明了一种利用四氢萘萃取聚合不溶性硫黄粗品获得 IS-90 产品的萃取方法,其特征在于,对普通硫黄聚合后不溶性硫黄含量在 40%~80% 的产物,用四氢萘做萃取溶剂,在温度为 70~90 ℃、溶剂质量比为(2.3~9):1、时间为 10~45 min 条件下进行萃取,可获得不溶性硫黄含量大于 90% 的高纯度产品。四氢萘溶剂具有萃取效果好、毒性低、不易挥发、安全性好的特点,可以替代二硫化碳、四氯乙烯成为安全、环保、高效的新型不溶性硫黄萃取溶剂,适用于从普通硫黄聚合后的产物中获得高纯度不溶性硫黄产品的萃取分离工艺。采用该专利技术将大大降低设备投资费用,提高操作过程的安全性。

2.4 充油

普通的不溶性硫黄产品为粉末状、易飞扬,在橡胶混炼过程中不易均匀分散于橡胶中而吸附于炼胶机上,因此一般需要充橡胶油处理。其次,充油也可防止在橡胶硫化过程中形成静电效应,杜绝爆炸;同时,橡胶油对硫化过程中高温所引起的不溶性硫黄解聚还原也起到一定的抑制作用。一般来说,精制的芳烃油和环烷烃油具有良好的分散功能和相溶性,值得注意的是,油品中的杂质有可能加速不溶性硫黄的还原。

专利 CN101037191 发明了一种充油型不溶性硫黄的制备方法。其步骤如下,以普通硫黄为原料,添加复合稳定剂,加入到带有加热控温和搅拌装置的反应釜内,充氮气保护,熔融聚合反应在 200~300 ℃,保温 25~120 min,淬冷,固化,干

燥,粉碎,筛分。采用混合溶剂作萃取剂对上述筛分后的产物进行萃取,萃取后的料液离心分离,残渣流化干燥,即可制得不溶性硫黄,不溶性硫黄充油后可制得高稳定性充油型不溶性硫黄。该方法工艺操作连续性强,萃取剂的回收能耗低,产品的热稳定性高。

3 不溶性硫黄用稳定剂的研究进展

3.1 稳定剂的作用

硫元素位于元素周期表的第 3 周期 VI_A 族,其外层电子数为 6 个,属于非常稳定结构元素。硫原子聚合形成不溶性硫黄后,位于线性聚合链中间的硫原子,通过与相邻硫原子共享 2 个共价键,使其外层电子数目达到 8 个而形成稳定结构,这种聚合长链两端仍然为自由基,如果不经过稳定化处理,将从两端开始以较快的速度断裂,最终转变为常温下稳定的斜方晶体硫结构。不溶性硫黄热稳定性的优劣将对加工过程中橡胶表面状况及制品性能产生较大的影响。为了抑制降解反应的发生,在不溶性硫黄生产过程中的聚合、淬冷、萃取和充油等环节中往往都需要添加少量不同类型的稳定剂进行稳定化处理,使其两端硫原子外层电子数也达到 8 个,以形成稳定结构,抑制聚合硫长链断裂的速度,延缓向可溶性硫的转化。

目前,不溶性硫黄产品生产中使用的稳定剂大多为卤素给予体、烯烃、氧化还原体三大系列。添加的稳定剂不同,即与不溶性硫黄分子链两端硫原子成键的物质不同,不溶性硫黄的稳定性也会有明显差异。因此,稳定剂的选择是不溶性硫黄生产过程中的关键环节。

3.2 常用的稳定剂类型及其应用

稳定剂按其作用机理可分为:聚合时用的封端剂(反应终止剂),如六氯对二甲苯;淬冷、萃取时用的自由基抑制剂,如水相淬冷用的硝酸加上三氯化铁、过氧化氢等水溶性物质,非水相溶剂,淬冷添加的活泼性单质或化合物(常见的有卤素及其化合物、防老剂、促进剂、光稳定剂、过氧酸类、烯烃类化合物等);最终产品处理剂,如提高熔点的热屏蔽剂二氧化硅,提高热稳定性的高温稳定剂 PEF,增加分散性的液体橡胶,减少摩擦电

荷积累的抗静电剂及大量提高热稳定性的类物质等。稳定剂可以单独添加也可以混合添加,混合添加时(复合稳定剂)其协同作用更加明显。稳定剂的用量通常为硫黄用量的0.1%~0.3%,可以在聚合、淬冷、萃取后(干燥前)、充油等环节引进,也可在多个环节同时引进。稳定剂可以单独加入,也可以借助二硫化碳、丙酮、庚烷等低沸点溶剂加入,然后加热到40~60℃蒸除溶剂,还可以在充油时和填充油一起掺混加入。具体的稳定剂主要有卤素给予体、烯烃类化合物、氧化还原体系三大系列。稳定剂中的卤素原子、氢原子等与不溶性硫黄分子链两端的硫原子成键,起到稳定不溶性硫黄的作用。

3.2.1 卤素及卤化物

卤素及卤化物作为稳定剂时,其中的卤素原子或卤素离子与不溶性硫黄分子链两端硫原子成键,起到稳定不溶性硫黄的作用,因此,在不溶性硫黄中加入少量卤素可大大降低不溶性硫黄向可溶性硫黄转化的转化率。作为稳定剂的卤素主要有氯、溴和碘。在不溶性硫黄中添加卤素类稳定剂的方法包括:(1)将卤素蒸气通过干不溶性硫黄,可直接将卤素加入到不溶性硫黄中;(2)将卤素的溶液加入到含有不溶性硫黄的浆液中,可部分去除其中的可溶性硫黄;(3)在将不溶性硫黄中可溶性硫黄去除的过程中,进行最后一次洗涤时,在洗涤液中加入卤素。实验证明,碘作为稳定剂时,不溶性硫黄的稳定性最好。卤化物稳定剂包括无机卤化物和有机卤化物两大类,常用的无机卤化物有三氯化铁、三氯化磷、五氯化磷、四氯化硅、二氯化硫、一氯化硫、二氯氧硫、三氯氧磷、三氯化钛、四氯化钛等。常用的有机卤化物有烯丙基氯、烯丙基溴、六氯对二甲苯等,这些稳定剂适宜的质量分数(相对于不溶性硫黄)一般为0.01%~0.1%。

3.2.2 烯烃类化合物

常见的烯烃类稳定剂主要包括1-十二(碳)烯、1-十八碳烯、十四碳烯、 α -甲基苯乙烯、苯并环丙烷、异戊二烯、乙烯基甲苯、丙烯基苯、丁二烯、苯乙烯、氯丁二烯、二乙烯基苯、1-乙烯基-3-环己烯、2,5-二氯苯乙烯、对乙烯基联苯、对甲基苯乙

烯、松节油、松节醇、松脂油、萜烯等,从使用效果来看,萜烯的效果相对较好。

3.2.3 氧化还原体系

当采用氧化还原体系作为稳定剂时,氧化还原体系可兼作淬冷液。例如,使用质量分数0.4%三氯化铁+质量分数2%硝酸水溶液的氧化还原体系作为稳定剂,不仅可减轻对反应容器的腐蚀,减少产品杂质,而且稳定剂廉价易得,产品无需后处理,不溶性硫黄含量高,稳定性好。由于氧化还原体系的稳定作用与其氧化还原电位有关,因此,不同氧化还原体系对不溶性硫黄的稳定性影响存在一定的差异。此外,在不溶性硫黄生产过程中进行充油处理时,加入橡胶促进剂可制得具有高温稳定性的充油型不溶性硫黄产品。或者在生成不溶性硫黄的反应过程中加入烯烃高聚物或充油中加入改性石蜡油,也可大幅度改善不溶性硫黄的高温稳定性。

3.2.4 复合稳定剂

虽然卤素、卤化物、烯烃化合物等作为稳定剂有一定的作用,但效果均不太理想。近年来在研究和应用中发现,使用复合稳定剂可使不溶性硫黄的稳定性大幅度提高。

专利 CN1462721 采用由稳定剂 A 及稳定剂 B[质量比为1:(20~180)]组成的复合稳定剂,在50~80℃对不溶性硫黄产品加热0.5~3.0 h进行稳定化处理时,可得到不溶性硫黄质量分数为97%~98%,并且在110℃下加热15 min,不溶性硫黄质量分数仍可达到85%~89%。在复合稳定剂中,稳定剂 A 是有机金属盐,为含 Pb, Ba, Li, Zn, Al, Sn 金属离子的有机盐(1种或多种);稳定剂 B 是烯烃类化合物,为1-十二碳烯、1-十八碳烯、苯并环丙烯、丙烯基苯、 α -甲基苯乙烯、对甲基苯乙烯、松节油、萜烯等(1种或多种)。

专利 CN1769162 发明了一种高质量不溶性硫黄的制备方法。将普通硫黄加热到150~400℃时,由其8元环状结构断裂为长短不一的线形分子,当分子链达到某一长度时,分离出双端自由基,此时用一种特殊的二硫化碳/丁基基磺胺/磷酸钠[质量比1:(0.01~0.4):(0.01~0.1)]复合稳定剂封闭链端,使其在100~115℃下无返

原现象,故生产出的不溶性硫黄产品收率高,质量好。

3.2.5 其他稳定剂

除上述几类稳定剂外,还有一些具有特殊性能的稳定剂。如上海京海化工有限公司已经开发出 PEF 高温稳定剂,经 PEF 处理后的不溶性硫黄 IS-HS 系列产品在 105℃ 下经过 25 min 热处理后不溶性硫黄质量分数均在 90% 以上。俄罗斯在 20 世纪 90 年代中期研制出一种高温稳定剂,该稳定剂原系有机光稳定剂,使用该稳定剂具有添加量小(质量分数为 0.03%),处理过的不溶性硫黄产品热稳定性好等特点。山西省化工研究院以二氯乙烷和硫代硫酸钠为原料合成出后硫化高性能稳定剂六亚甲基-1,6-双硫代硫酸钠二水化物(HTS)。

4 发展前景及建议

子午线轮胎的耐磨性能比普通轮胎高 30%~50%,使用寿命是普通轮胎的 1.5 倍,节油 6%~8%,且在高速下行驶具有安全、舒适、经济等优点,已经成为轮胎工业发展的必然趋势。当前国家也把大力发展子午线轮胎作为我国轮胎工业产品结构调整的重点,有关部门规定到 2015 年全国乘用车轮胎子午化率将达到 100%,同时对子午线轮胎生产实施免收消费税的扶持政策。近年来,国内子午线轮胎产量平均增长速度达到近 30%,轮胎的子午化率也呈现逐年提高的趋势。未来几年国内全钢子午线轮胎产量仍将继续保持超高速增长态势,这必将大大刺激高温稳定性不溶性硫黄需求量的快速增长。而我国能满足全钢子午线轮胎生产的高性能不溶性硫黄的产量还远远不能满足国内实际生产的需求,每年都要大量进口,因此其发展前景十分广阔。

目前国内外不溶性硫黄的工业生产方法主要是气化法,熔融法基本上停留在实验室探索或工业模拟试验阶段。无论是气化法还是熔融法,其技术关键主要是稳定剂、萃取剂的选取,淬冷液以及淬冷方式的确定,过滤研磨设备的选型等。

由于高热不溶性硫黄尤其是高热稳定不溶性

硫黄生产条件较为苛刻,防爆技术、抗静电技术、高温技术、原料选用与处理、稳定剂添加技术、控制系统等还需进一步改进,因此生产出来的产品质量参差不齐,许多设备装置腐蚀严重,并存在安全隐患及环境污染问题。对今后的发展提出以下建议。

(1)提升合成技术。目前不溶性硫黄的工业化生产主要有高温法和低温法,高温法对安全性要求非常高。低温法尽管条件比较温和,但是产品高热稳定性性能较差。目前国内许多科研机构针对高温法、低温法存在的缺点,开发出利用特殊的混合溶剂替代二硫化碳在低温下制备不溶性硫黄的工艺,在一定程度上解决了高温生产安全性和低温产品热稳定性的问题。今后应该重点完善高温法单元设备的制备和控制技术,加快非二硫化碳作溶剂的低温法合成技术的开发。

(2)开发高效稳定剂。添加热稳定剂是生产高热稳定剂不溶性硫黄的关键。生产高热稳定性不溶性硫黄一般要添加数十种热稳定剂,卤素及其衍生物、稀酸、硫化物、烃油、路易斯酸等都可以作为生产不溶性硫黄的稳定剂,如国内研究报道的三氯化铁硝酸溶液、异丁醇等都可以大幅度提高不溶性硫黄的热稳定性。今后的重点是根据原料、合成工艺、产品用途和牌号等开发出不同的高效热稳定剂。

(3)加强复配技术的开发。研究发现,以高品质不溶性硫黄为主要原料,与高分散性树脂和助分散剂进行复配,经过混合造粒,制成的不溶性硫黄母粒既方便应用,提高分散性,又能降低成本,在市场上具有较强的竞争力。我国应该加大不溶性硫黄复配技术、预分散体及母粒的开发研究,以提高产品的附加值。

▲益阳橡胶塑料机械集团有限公司以“百日营销”竞赛活动为契机,掀起生产热潮。益阳橡机 2011 年第 1 季度实现营业收入 22520 万元、利润 694 万元,分别比上年同期增长 17.94% 和 26.87%;新产品产值同比增长 152.53%,出口交货值同比增长 40.35%。益阳橡机超额完成第 1 季度计划,实现生产经营开门红。 李中宏