

# 不溶性硫黄工艺尾气爆炸下限氧含量的研究

郭庆飞<sup>1,2</sup>, 桑广泉<sup>1</sup>, 王维民<sup>1,2</sup>, 魏承磊<sup>1,2</sup>

(1. 山东阳谷华泰化工股份有限公司, 山东 阳谷 252300; 2. 国家橡胶助剂工程技术研究中心, 山东 阳谷 252300)

**摘要:**不溶性硫黄生产过程产生的工艺尾气中含有大量的二硫化碳气体。通过研究不同冷凝温度下不溶性硫黄工艺尾气中各气体组分的比例, 模拟冷凝后二硫化碳尾气的气体组成, 测试不同冷凝温度下尾气的爆炸极限, 得到各爆炸下限氧含量。试验结果可以为不溶性硫黄安全生产, 特别是涉及二硫化碳尾气的生产流程、安全设计和生产监控提供参考。

**关键词:**不溶性硫黄; 二硫化碳; 爆炸极限; 氧含量; 安全生产

**中图分类号:** TQ330.38<sup>+</sup>5; TQ330.9

**文章编号:** 2095-5448(2022)05-0253-04

**文献标志码:** A

**DOI:** 10.12137/j.issn.2095-5448.2022.05.0253



OSID开放科学标识码  
(扫码与作者交流)

二硫化碳是生产不溶性硫黄的重要原料。聚合态的硫黄因不溶于二硫化碳而被称为不溶性硫黄<sup>[1-2]</sup>。二硫化碳对普通硫黄(S<sub>8</sub>)的溶解度非常大, 25℃时100 g二硫化碳可溶解50.4 g硫黄<sup>[3]</sup>。因聚合态硫黄与普通硫黄的溶解度差异, 二硫化碳作为萃取剂一直被广泛应用于不溶性硫黄生产。二硫化碳是一种易挥发液体, 其闪点和自燃点很低, 爆炸温度范围很广, 即使在-30℃的严寒条件下, 瞬间与火星接触也会导致严重爆炸; 在无明显火的条件下, 与90℃左右的物体接触也可能发生爆炸, 这增加了二硫化碳的危险性, 给二硫化碳的使用安全带来严重威胁。同时, 二硫化碳的挥发温度很低, 在-30℃已开始挥发, 并且可以通过呼吸道及皮肤侵害人体, 容易引起神经系统疾病, 对人身健康有很大隐患<sup>[4-7]</sup>。

不溶性硫黄生产过程由于二硫化碳的存在以及充油处理前的不溶性硫黄本身存在一定的易燃易爆性, 所以在整个生产过程中通常加入氮气进行系统惰性化保护, 将系统的氧含量降至爆炸极限范围以外。因此不溶性硫黄生产过程会产生大

量尾气, 其中主要成分为氮气、二硫化碳和少量的氧气。

目前处理不溶性硫黄工艺尾气的主要方式是将尾气多级冷凝后回收二硫化碳, 然后对尾气进行压缩回用或者深度冷凝再经活性炭处理合格后排放到大气中<sup>[8]</sup>。多级冷凝对应不同的冷凝温度, 不同冷凝温度冷凝后尾气中的二硫化碳浓度是不同的, 尾气的二硫化碳爆炸极限也不相同。因为研究针对的是冷凝后的二硫化碳尾气, 爆炸下限的测定相对更具有生产指导价值。在采用氮气进行防爆抑爆的生产过程中, 必须考虑氧含量对二硫化碳尾气爆炸下限的影响。

本工作通过研究不同冷凝温度下不溶性硫黄工艺尾气中各气体组分的比例, 模拟二硫化碳尾气的气体组成, 测试不同冷凝温度下尾气的爆炸极限, 得到各爆炸下限对应的氧含量, 以期在不溶性硫黄安全生产, 特别是涉及二硫化碳尾气的生产流程、安全设计和生产监控提供参考。

## 1 不同冷凝温度下二硫化碳尾气的组分测定

在不溶性硫黄生产过程中, 经常使用处于不同温度区间的冷媒, 以兼顾经济性和冷凝效率。常用的冷媒温度为5~15℃, -5~0℃和-30~-20℃, 相应的冷凝后的二硫化碳尾气温度基本

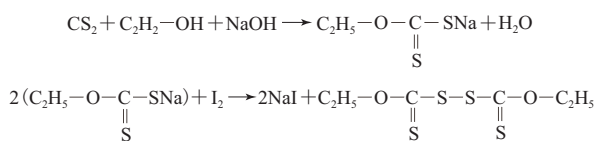
**作者简介:**郭庆飞(1987—), 男, 山东聊城人, 山东阳谷华泰化工股份有限公司助理工程师, 学士, 主要从事橡胶助剂生产管理及新品开发工作。

**E-mail:** 15964781078@163.com

也处于上述温度区间。从上述温度区间中分别选取10, -3, -25℃3个冷凝温度,对冷凝后二硫化碳饱和尾气的组分进行测试,以便于在此基础上测定3个冷凝温度下二硫化碳饱和尾气的爆炸极限。

通过滴定法测定尾气中的二硫化碳含量,测试原理如下:从采集的尾气样品中提取出二硫化碳,然后用氢氧化钠和乙醇的混合溶液吸收,形成的乙基磺酸盐采用碘量滴定法测定。

反应方程式如下:



滴定操作步骤为:(1)将样品放入洗涤瓶A中,将定量的氢氧化钠/乙醇混合溶液放在洗涤瓶B中;(2)将洗涤瓶A放置在(40±2)℃的恒温油浴槽内,使用聚氯乙烯管组装各仪器,确保仪器的密封性;(3)将氮气入口连接到洗涤瓶的软管上,调整氮气流速,确保每个洗涤瓶中都出现气泡;(4)继续加热保温,并通氮气一定时间;(5)关闭氮气阀门,将混合溶液从洗涤瓶B倒入锥形瓶中,用少量去离子水将软管和瓶子彻底清洗几次,稀释至一定体积,冷却至室温,加入淀粉溶液,用碘溶液进行滴定,直到淀粉颜色发生变化。

二硫化碳含量计算公式为

$$C = 76.14 \times 10^6 T(V_1 - V_0) / 10^3 p$$

式中: $C$ 为二硫化碳含量, $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ;76.14为二硫化碳的摩尔质量, $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ;  $T$ 为碘溶液的浓度, $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ;  $V_1$ 为测试样用碘溶液体积, $\text{mL}$ ;  $V_0$ 为空白样用碘溶液体积, $\text{mL}$ ;  $p$ 为测试样的质量, $\text{g}$ 。

二硫化碳尾气中的氧气含量采用在线式氧分析仪进行测试。

在10, -3, -25℃冷凝温度下二硫化碳饱和尾气的组分测定结果如表1所示。

表1 不同冷凝温度下二硫化碳饱和尾气的组成

| 冷凝温度/℃ | 组分体积分数/% |      |     |
|--------|----------|------|-----|
|        | 氮气       | 二硫化碳 | 氧气  |
| 10     | 74.9     | 24.8 | 0.3 |
| -3     | 84.9     | 14.9 | 0.2 |
| -25    | 94.7     | 5.1  | 0.2 |

从表1可以看出,不溶性硫黄工艺尾气的组分为氮气、二硫化碳和氧气,二硫化碳含量随冷凝温度的降低而明显减小。

## 2 不同浓度二硫化碳尾气爆炸极限试验

为保障安全生产,通过大量高纯氮气或液氮对不溶性硫黄生产系统进行置换、惰性化,尽可能降低系统中的氧含量,但会产生大量的资源以及能源消耗。根据上述试验得到的不溶性硫黄工艺尾气组分及其占比,通过人工控制气体爆炸极限测试仪中氮气、二硫化碳和氧气3种组分的比例,测试不同浓度二硫化碳尾气的爆炸下限氧含量。

### 2.1 原材料

二硫化碳(纯度≥99.5%),天津市申泰化学试剂有限公司产品;氮气(纯度99.999%)、氧气(纯度99.99%),聊城市辰星气体有限公司产品。

### 2.2 主要设备和仪器

FL1200型气体爆炸极限测试仪,西安夏溪电子科技有限公司产品;流量计,余姚市银环流量仪表有限公司产品;电子秤,瑞士梅特勒-托利多公司产品。

### 2.3 极限氧含量测试

不同浓度二硫化碳尾气的制备及爆炸极限测试步骤如下。

(1)测量大气压:在系统参数里设置测量的实时大气压。

(2)抽真空:设置抽真空次数(即空气清洗容器及管路的次数)为5,点击抽真空按钮,在真空度达到系统设置的最低真空度要求时,自动停止抽真空。

(3)样品制备:计算出需要的二硫化碳液体质量,称取二硫化碳,用针管将二硫化碳从测试仪上方的橡胶塞处注射进去,打开腔体的电磁阀,监测腔体压力,待压力稳定后,打开氮气瓶进样口1的电磁阀,根据计算出的氮气质量,失重计量氮气,待压力稳定后,打开氧气瓶进样口2的电磁阀,当压力达到大气压时关闭样品1和2及测试腔体的电磁阀。

(4)搅拌:进样完成后点击“搅拌”按钮,搅拌5 min后停止,静置2 min。

(5)点火:手动按下主机上的点火保护开关,再在软件工具栏点击“点火”,点火会延迟10 s。

(6) 爆炸现象判断: 试验中如出现以下现象均可认为发生了爆炸: (a) 火焰非常迅速地传播至管顶; (b) 火焰以一定的速度缓慢传播; (c) 如在电极周围出现火焰, 然后熄灭, 则需至少重复试验5次, 其中应有1次出现火焰传播(见图1)。同时软件也会根据压力上升的程度判断是否爆炸。

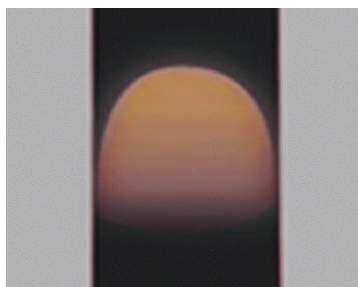


图1 点火后出现火焰并在测试管路中传播

(7) 数据记录: 重复操作, 测得最接近的火焰传播和不传播两点的气体组分含量, 取5次测试的平均值。

#### 2.4 测试结果及分析

不同浓度二硫化碳尾气的爆炸极限测试结果如表2所示。

从表2可以看出: 当冷凝温度为10℃时, 二硫化碳尾气的爆炸下限氧含量为8.471%; 当冷凝温度为-3℃时, 尾气的爆炸下限氧含量为7.529%;

表2 不同浓度二硫化碳尾气的爆炸极限测试结果

| 项    目     | 组分体积分数/% |        |        | 爆炸<br>情况 |
|------------|----------|--------|--------|----------|
|            | 氧气       | 二硫化碳   | 氮气     |          |
| 模拟10℃冷凝尾气  |          |        |        |          |
| 第1次        | 8.643    | 22.839 | 68.518 | 是        |
| 第2次        | 8.500    | 22.905 | 68.595 | 是        |
| 第3次        | 8.532    | 22.867 | 68.601 | 是        |
| 第4次        | 8.380    | 23.002 | 68.618 | 否        |
| 第5次        | 8.298    | 22.926 | 68.777 | 否        |
| 模拟-3℃冷凝尾气  |          |        |        |          |
| 第1次        | 7.600    | 13.860 | 78.540 | 是        |
| 第2次        | 7.566    | 13.865 | 78.569 | 是        |
| 第3次        | 7.624    | 13.840 | 78.536 | 是        |
| 第4次        | 7.397    | 13.891 | 78.712 | 否        |
| 第5次        | 7.458    | 13.881 | 78.661 | 否        |
| 模拟-25℃冷凝尾气 |          |        |        |          |
| 第1次        | 3.999    | 4.765  | 91.236 | 是        |
| 第2次        | 3.817    | 4.793  | 91.390 | 是        |
| 第3次        | 3.932    | 4.803  | 91.265 | 是        |
| 第4次        | 3.783    | 4.885  | 91.333 | 否        |
| 第5次        | 3.801    | 4.810  | 91.389 | 否        |

注: 测试压力 97 kPa, 测试温度 288 K。

当冷凝温度为-25℃时, 二硫化碳尾气的爆炸下限氧含量为3.866%; 随着冷凝温度的降低, 尾气的爆炸下限氧含量降低。

#### 3 不溶性硫黄工艺尾气氧含量的控制

不溶性硫黄工艺尾气中二硫化碳的含量与尾气的冷凝温度直接相关。随着冷凝温度的降低, 尾气中二硫化碳的含量明显减小, 爆炸下限氧含量也相应降低。当尾气中二硫化碳含量较小时, 对尾气中氧含量的控制提出更高的要求。当生产企业采用深冷方式减少废气排放和降低溶剂消耗时, 需要对尾气系统的氧含量进行严格的控制。

通过对不溶性硫黄工艺尾气进行在线式氧含量检测, 并与新鲜氮气补充装置连锁, 检测到氧含量超出限定范围时应及时补充氮气。补充的氮源可以是高纯液氮或者高纯度的制氮机制氮, 推荐使用高纯液氮。高纯液氮不仅可以提供新鲜氮气, 还能提供冷媒介质, 对不溶性硫黄工艺尾气进行多级冷凝。

#### 4 结语

本工作研究了不同冷凝温度下不溶性硫黄工艺尾气的气体组成, 并测试了不同浓度二硫化碳尾气的爆炸极限, 得到爆炸下限氧含量。相应数据可为不同冷媒冷却操作系统的尾气氧含量控制、安全设计和运行提供参考。

#### 参考文献:

- [1] 蒲启君. 不溶性硫黄发展现状[J]. 轮胎工业, 1996, 16(4): 195-198.
- [2] 单鑫. 不溶性硫黄的连续气化溶剂法生产工艺[J]. 橡胶工业, 2019, 66(4): 304-306.
- [3] 刘光启. 化学化工物性数据手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002: 267-268.
- [4] 孟庆文. 浅谈二硫化碳生产安全[J]. 山西化工, 1995(3): 36-37.
- [5] 王新军, 臧传近, 宋成斌, 等. 二硫化碳安全使用浅析[J]. 山东化工, 2019, 48(20): 130-131.
- [6] 李峰, 陶凌, 张会杰, 等. 二硫化碳对神经系统影响的研究进展[J]. 中国煤炭工业医学杂志, 2004(5): 392-393.
- [7] 黄莎, 何琼. 二硫化碳储罐区事故后果定量模拟分析[J]. 湖南安全与防灾, 2017(7): 44-45.
- [8] 张颂, 郑怀玉, 张怀坤, 等. 液氮深冷处理有机废气的技术进展[J]. 山东化工, 2019, 48(3): 55-57.

收稿日期: 2021-12-09

## Study on Explosion Limit Oxygen Content of Tail Gas of Insoluble Sulfur Process

GUO Qingfei<sup>1,2</sup>, SANG Guangquan<sup>1</sup>, WANG Weimin<sup>1,2</sup>, WEI Chenglei<sup>1,2</sup>

(1. Shandong Yanggu Huatai Chemical Co., Ltd, Yanggu 252300, China; 2. National Engineering Research Center for Rubber Additives, Yanggu 252300, China)

**Abstract:** The process tail gas produced in the production of insoluble sulfur contained a large amount of carbon disulfide gas. By studying the proportion of gas components in the insoluble sulfur process tail gas at different condensation temperatures, simulating the gas composition of carbon disulfide tail gas after condensation, and testing the explosion limit of the tail gas at different condensation temperatures, the oxygen content corresponding to each explosion limit was obtained. The test results could provide reference for the safe production of insoluble sulfur, especially for the production process, safety design and production monitoring involving carbon disulfide tail gas.

**Key words:** insoluble sulfur; carbon disulfide; explosion limit; oxygen content; safe production

### 美国轮胎市场反弹

据美国轮胎制造商协会(USTMA)2021年统计摘要显示,2021年美国替换轮胎市场强劲反弹,出货量实现了两位数增长,恢复到新冠肺炎疫情爆发前即2019年的水平。原配轮胎出货量尽管比2020年有所增长,但仍未达到2019年的水平,这与北美汽车行业供应链问题有关。

USTMA的统计数据显示,2021年美国主要种类轮胎的产量都有所增长,但乘用车轮胎和中型载重轮胎的产量仍未恢复到2019年的水平。美国乘用车轮胎产量在2020年跌至20世纪50年代以来的最低水平,2021年产量虽然比2020年增长了10.3%,但比2019年产量依然减少了1 600万条。2021年美国轻型载重轮胎产量为2 610万条,比2020年增长25.0%,比2019年增长1.6%。2021年美国中型载重轮胎产量为1 350万条,比2020年增长15.7%,但比2019年降低了8%。

2021年替换乘用车轮胎出货量同比增长10.3%至2.248亿条;替换轻型载重轮胎出货量同比增长16.8%至3 850万条;替换中重型载重轮胎出货量同比增长19.3%至2 280万条。

2021年原配乘用车轮胎出货量同比增长0.7%至3 740万条;原配轻型载重轮胎出货量同比增长4.9%至560万条;原配中重型载重轮胎出货量同比增长25%至590万条。

据美国商务部统计,2021年美国轮胎进口量以创纪录的水平反弹,增幅达到两位数:乘用车轮胎进口量同比增长10.4%至1.559亿条;轻型载重轮胎进口量同比增长19.8%至3 340万条;中型载重轮胎进口量同比增长31.8%至1 730万条。

泰国仍然是美国第一大进口轮胎来源地,在3个主要种类轮胎中均排名第一,利润率高于第二大出口国。墨西哥是进口贸易国家中的后起之秀,2021年对美国的乘用车轮胎和轻型载重轮胎出口量分别同比增长52.8%和55.9%。中国台湾的轮胎制造商因受到美国提高进口关税的严重打击,2021年对美国出口的乘用车轮胎和轻型载重轮胎分别同比降低了56.5%和59.4%。

(朱永康)

### 普利司通扩大高端乘用车轮胎产能

普利司通公司计划在3年内将其日本4家工厂的高端乘用车轮胎产能提高10%,到2025年,4家工厂高端乘用车轮胎新增的日产能将达到6 200条。

普利司通公司指出,这项投资旨在强化高端轮胎业务。该项目不仅生产更大尺寸的轮胎,还将利用Enliten轮胎轻量化技术确立“全新高端”的战略以及实现碳中和、循环经济、生产力和创造价值目标的商业模式。

(朱永康)