

轮胎的氮气硫化工艺

Mathur A N 著 涂学忠摘译

为了在竞争激烈的轮胎市场上获得成功,世界各地的轮胎厂都在努力尽可能建立最大的技术和经济优势,同时保持最低的生产成本。许多轮胎公司十分关注的一个领域是将轮胎的蒸汽和过热水硫化改为以氮气为介质的硫化。随着轮胎厂对这项技术的许多优点越来越熟悉,他们开始评价能否在其轮胎硫化中使用氮气。

目前,已有 70 多家轮胎厂使用氮气硫化,而且越来越多的工厂正在试验或评价氮气的应用。已不再限于几家大公司掌握氮气硫化技术诀窍,世界各地已有越来越多的中、小型企业开始应用这一技术。几乎所有新建厂和新建流水线都采用氮气作为硫化介质。

采用氮气硫化工艺最主要的优点是可降低生产成本。过热水硫化需要大量高压热水不断地在厂内循环,与之相比,氮气硫化仅需要少量密闭的气体向胶囊提供高压。另外,使用氮气清洁、安全和简便。

1 背景

传统上使用高压蒸汽有效地硫化轮胎。但是,优质子午线轮胎具有使用高强度带束层的更为复杂的叠层结构,随着这种轮胎的出现,越来越需要在更高的压力下进行硫化,而这种压力是单用蒸汽硫化无法达到的。这导致了許多轮胎转而采用过热水硫化。高压水使轮胎可以在所需高压下硫化,无需相应提高温度。但是,由于需要较多能量和添置经常要维修的泵、加热器等设备,采用过热水会显著提高生产成本。

轮胎工业后来进行的研究开发导致了将放热气体应用于轮胎硫化工艺。这一工艺使用蒸汽和放热气体或惰性气体。这种混合体系在经济上是合理的,但有以下缺点:机械设备易出故障、维修费用高、使用条件有局限性、可能污染环境和设备及管道易被腐蚀。

后来对这种用气体硫化的工艺进行了改

进,使用氮气替代放热气体获得了富有成效的结果。采用在高压下储存的氮气,取消了若干机械设备,提供了一种无氧、无毒、无腐蚀和无反应活性的硫化介质。它操作成本低,而且使用安全。

2 氮气硫化体系

由于氮气具有前面所述的种种优点,世界各地的轮胎公司正在转向或考虑采用这种使用蒸汽和高压氮气的体系。在此体系中,蒸汽是热源,而氮气提供硫化过程中所需的高压。硫化过程非常简单,步骤很少。蒸汽/氮气硫化工艺步骤如下:

- (1) 将胎坯置入模型;
- (2) 将 13.8 ~ 275.6 kPa 低压氮气(或蒸汽)充入胶囊,以便把轮胎均匀定型至完全相同的尺寸;
- (3) 将 1.378 ~ 1.722 MPa 高压蒸汽充入胶囊,以提供硫化所需热量,根据不同的轮胎品种和规格,这一步骤可持续 2 ~ 6 min;
- (4) 充入高压氮气(≥ 2.067 MPa)以提高剩余硫化时间内胶囊的内压;
- (5) 排空胶囊,取出轮胎。

3 氮气硫化工艺的优点

氮气硫化有许多优点,根据轮胎品种、规格、硫化机机型、能源费用、氮气费用、胶囊费用、胶囊使用寿命和操作方式的不同,成本节约多少和所获效益差别很大。因此,在决定采用氮气硫化工艺之前,详细评价贵厂在成本、质量和劳动生产率方面所能获得的改善程度是非常重要的。

(1) 降低生产成本

取消了水加热和泵送,从而减少硫化能量费用 60 % ~ 80 %。用低压氮气定型,取消了定型用低压蒸汽,节省了水处理和排放费用。

(2) 提高了轮胎质量

提高了硫化压力,从而改善了轮胎叠层的整体性。能够监控硫化过程中胶囊的泄漏并调整硫化时间,从而减少了出残次品的概率。

(3) 延长了胶囊的寿命

由于蒸汽、过热水和放热气体中携带着大量氧气,会引起胶囊表面氧化、脆化和早期损坏,因此,使用氧质量分数低于 10×10^{-6} 的高纯度氮气,可以降低介质中的氧质量分数,从而使胶囊寿命提高 25 % ~ 100 %。

(4) 提高了劳动生产率

由于取消了热水加压和冷却水循环步骤,硫化时间缩短约 10 %,此外,排空氮气耗时也较短。胶囊寿命延长,从而减少了换胶囊停机时间。

(5) 减少了设备维修保养

实施氮气硫化工艺,可取消一些需要大量维修保养的设备和项目,如热水泵和加热器、水处理和排放、放热气体发生器、管道腐蚀和接头泄漏等。

(6) 提高了灵活性

使用氮气和蒸汽可减轻选择温度和压力范围时的相互影响,因而有可能在接近最佳温度和压力条件下作业。

(7) 降低了废品率

氮气不像蒸汽那样冷凝,因此使用低压氮气定型的轮胎尺寸更精确和稳定。定型尺寸主要取决于胶囊温度和蒸汽压力波动,采用氮气定型使由胎坯定型不当产生的废品率降低 25 % ~ 50 %。

(8) 提高了操作安全性

放热气体含有可能对作业区内人员健康产生危害的有毒气体一氧化碳,热水系统也因部件的腐蚀和泄漏需定期进行安全检修。氮气系统无腐蚀之虞而且是密闭的,因而操作要安全得多。

(9) 有利于环境保护

氮气系统操作简单、清洁。氮气可直接排放大气中,没有有害的化学品或三废要进行处理。

4 氮气供应方式选择

根据所需量、压力、动力成本和工厂位置的不同,可采用不同方式向轮胎厂供应氮气。影

响总经济效益和可靠性的因素如下:

(1) 氮气流(稳态流动、高流动、低流动)

它取决于工厂作业时间的长短、使用氮气硫化机的数量和尺寸。

(2) 压力(最高压力、最低压力)

由于氮气是在 2.067 MPa 以上的高压下使用,因此了解每种供气方式的可靠性和生产高压气的成本是非常重要的。

(3) 纯度

通常氧质量分数应小于 10×10^{-6} 。

有 3 种供应氮气的方法可供选择:商业渠道供应、大型现场制氮厂和小型现场制氮厂。

5 不同氮气供应方式的特点

5.1 商业渠道供应

氮是在液态下用槽罐车运输的。在轮胎厂,它储存于双壁真空隔离的低温罐内,使用蒸发器将液氮转化成加工中使用的氮气。

在靠近大型空气分离厂的地方,或者对氮气需求量为中、低水平的轮胎厂(相当于日产轮胎 1 万条),商业渠道供应是经济的方法。轮胎厂只要为它所用的氮气付钱,储罐和高压氮设备按月付款租借。

采用这种供氮方式有 3 种不同方法可获得高压:

(1) 高压罐

轮胎厂里的液氮储存在压力非常高的罐内(标准罐的压力为 2.756 或 4.134 MPa)。这种高压是通过温度极低的液氮不断蒸发产生的。用地泵将原料氮从槽罐车泵入存储罐。这一系统的可靠性很高,因为无需任何中间机械装置产生高压,轮胎厂随时都能得到高压氮气。

(2) 高压液泵

液氮储存于低压罐内(压力为 1.034 MPa),然后用一特制低温液泵将压力提高到 13.78 MPa 以上,在具有一定温度和压力的蒸汽或电蒸发器中蒸发,将蒸发得到的高压氮气储存于大气罐中。氮气压力下调至轮胎厂所需压力方可使用。该系统具有可调压的灵活性,但是高压低温液泵的维修可能需要特殊部件和技术支持。

(3) 高压氮气压缩

液氮储存于低压下(压力为 1.034 MPa)。

先将液氮蒸发成氮气,然后将氮气在一个压缩机内压缩至所需高压后再输入轮胎厂内管路。如果现场有可靠的压缩机,这种方法将是一个比较好的选择。如果需要添置新压缩机,那么它可能不是最经济的方法。气体压缩机耗能也较大。

5.2 大型现场制氮厂

对于需求大量氮气的轮胎厂(日产轮胎2万条),在它旁边建一个空气分离厂可能是最经济的方法。制氮厂使用压缩机和骤冷器将空气冷凝,然后在分馏柱里分馏,以得到纯净的氮气流。制氮厂规模可按能够连续生产轮胎所需氮气量的要求设计。

氮气经由制氮厂输送至轮胎厂厂内管道的一条管路供给轮胎厂。但是,这种方法只对氮气连续需求量非常大的轮胎厂才是经济的。目前,世界上只有两家大型轮胎厂设立了这种制氮厂。

如果证明现场制氮厂是最佳选择,氮气供应商则将按轮胎厂需要的规模设计、建造和经营一个制氮厂。轮胎厂只需为供应的氮气按月付费、提供公用工程设施和一块适宜建厂的场地。

制氮厂将来自大气的空气过滤、压缩、净化和液化。从分馏柱中分馏纯液氮,然后再压缩至所需压力。尽管这种现场制氮厂非常可靠,但通常仍需要储备备用液氮,以确保液氮供应不会间断。

5.3 小型现场制氮厂

吸附器、隔膜和小型空气低温分离装置等技术的涌现,为这种新方法用于轮胎硫化铺平了道路。采用上述技术,都需要保持氮的纯度。一些制氮设备可能需要辅助除氧装置以达到氧质量分数低于 10×10^{-6} 。小型现场制氮厂可以采取固定月租租借,也可以完全买断。

(1) 压力变动吸附装置

压力变动吸附装置(PSA)是根据用优选气体吸附工艺从空气中分离和回收氮气这一先进技术制造的。使用一种专利的碳分子筛有选择地捕获空气中的氧,而氮分子自由通过分子筛到达使用的地方。

对于日产量在2万条以下的轮胎厂,采用PSA供应氮气是经济的方法。PSA提供的氮

气压力为826.8 kPa。这种气体需用辅助压缩机进一步压缩,以满足轮胎硫化工工艺的要求。此外,大多数PSA装置生产的氮气,其氮质量分数为0.950~0.995,需要采用净化步骤除去残氧,达到所需氮纯度。

在由于当地动力费用高或需要长途运输造成液氮价格较贵的地方,采用这种供氮方式是十分经济的。

(2) 隔膜装置

新的高性能隔膜装置是新型高效低成本隔膜材料最新进展的产物。这种聚合物隔膜有选择地区分不同气体,因而可以有效地把空气中的各种气体分离开来。隔膜基本起一个过滤器作用,仅让氧气透过而留下氮气,这样就产生了纯氮气流。

采用隔膜装置的优点包括投资少,安装、操作和维修简便,设备关、启快,可靠性高。

由于隔膜装置生产的氮纯度不能满足氮气硫化的需要,因此需要安装辅助除氧装置将氧的质量分数降到 10×10^{-6} 以下。另外,所得氮气还要使用辅助压缩机压缩后才能输入轮胎厂内管道。在液氮价格比较高的地方,这种供氮方式才是经济的。

(3) 高纯度氮制备厂

从某种意义上来说,高纯度氮(HPN)供应装置是一个小型化的空气分离厂。它利用分馏柱将冷凝氧与氮分离开,但它采用小流量的液氮,以取消耗能多的骤冷器。

与PSA和隔膜装置相比,HPN制备厂的主要优点是可在小型厂生产高纯度(氧质量分数小于 10×10^{-6})的氮气。在送至硫化机使用前,氮气还需要压缩,但不再需要进行辅助纯化。

对于日产轮胎4500条的轮胎厂,采用HPN制备厂供应氮气可能是经济的。

6 采用氮气硫化要注意的问题

采用氮气硫化有若干要注意的问题。如果在计划和安装的初期阶段没对这些问题给予足够的注意,那么采用这种硫化工工艺就会增加生产成本,而且不断出现操作问题。

6.1 气体泄漏

气体泄漏可能发生在硫化机管道、阀门、中

心机构或胶囊里。无论发生在何处,高压氮气的泄漏造成的损失都要包括泄漏气体本身的价值和损失了宝贵的硫化能量使硫化周期延长。此外,氮气泄漏降低了周围环境空气中的氧质量分数,危害操作人员身体健康。

在设备安装或定期检修中都要检验所有管道和阀门是否漏气。只有有软阀座的高压、高温阀门才能使用。硫化机的所有密封圈、垫都应选用专为使用高压氮气而设计的密封圈、垫。应制定适宜的胶囊成型程序,以确保不发生泄漏。

6.2 温差

在硫化周期的初始加热升温阶段,蒸汽发生冷凝,冷凝水聚集到模型下半侧,使下半侧温升放慢。模型上半侧只接触蒸汽,因而其温升不受影响。这一现象造成了模型上、下两侧的温差。

过热水往往有利于减轻导致温差的初始冷凝现象,与蒸汽/过热水硫化不同,采用蒸汽/氮气硫化将使温差增大。在硫化时间较长的硫化中,如载重轮胎硫化中的温差特别大(大于11.11)。在这种情况下,必须采取措施降低模型上、下两侧之间的温差。

通过设计喷射蒸汽和氮气的专用喷嘴,以把冷凝水从模型下侧排出,温差有可能大幅度降低(小于2.77)。一些专利采用这一原理解决了冷凝水引起的温差问题。

6.3 温度下降

采用氮气硫化,在开始导入蒸汽后,再没有其它热能导入胶囊。对于硫化时间长的轮胎,这会引起在硫化的后半段时间里温度下降,从而降低硫化速度,延长硫化时间。

温度下降的效应可以通过在硫化后半程再次导入蒸汽来解决,导入的蒸汽可使橡胶保持硫化所需的温度。

6.4 氮气流量和压力

为满足最大流量要求而设计供氮装置以及输送管道和阀门是非常重要的,因为所有氮气都必须在10 s以内充满胶囊,而且不得有大的波动。由于有许多台硫化机,流量在大多数情况下是一个平均值,尽管偶而可能也有几台硫化机同时需要氮气致使短时间内流量变得很大的情况出现。对此大流量的计算将提供最大流

量的判据。还需要专门设计的氮气压力调节器,以便在出现大的流量波动时能保持高压。

6.5 安全性

氮气是一种窒息性气体,可以置人于死地。因此,氮气硫化装置的设计要防止氮气在密闭或不通风的区域里聚集是至关重要的。硫化机排放的氮气必须收集并排放到室外。包括输送管道在内的供氮装置应定期检查是否有泄漏。

氮气管道不得设置在狭小密闭的地方,如管道沟内。在一些密闭的场所,可能需要设置氧气检测仪。强烈推荐在使用氮气的场所设置通风装置。通常轮胎厂的硫化车间面积很大,房顶很高,空气比较流通,因此通风可能不成问题。但是,事先应对此进行考察。

特别重要的是,所有操作人员应受过安全使用氮气的培训,明了可能发生的危险和操作人员的责任。

7 经济效益问题

经济效益问题取决于许多不同的因素,每个轮胎厂采用氮气硫化的经济效益不尽相同。因此,在改用或安装氮气装置前,仔细分析总的经济效益是非常重要的。下面列举了一些影响成本的主要因素。

7.1 氮气费用

氮气费用是对氮气硫化经济性影响最大的单一因素。此项费用由两个因素组成,即单位体积氮气的价格和氮气利用效率。

(1) 氮气价格

氮气价格取决于所用的氮气的量、供应方式、当地动力费用和与最近供液氮厂之间的距离。通常大量供应的氮气,如由现场氮气厂供应的氮气费用最低。但是,目前北美液氮价格非常有竞争力,大大低于欧洲或亚洲的价格。

(2) 氮气利用效率

氮气硫化工艺的总成本在很大程度上受到氮气利用效率的影响。由于单位氮气成本比蒸汽或过热水都高得多,因此始终保持氮气的高利用效率是至关重要的。这意味着要保证在硫化开始以及进行过程中,整个氮气硫化系统没有任何泄漏,因此定期检查是否有泄漏是很重要的。否则,氮气泄漏可能不会被察觉,而氮气费用将提高。

虽然每月氮气总耗量可以提供平均氮气耗量指标,但用此数据去估计或监控泄漏可能要发生误差。氮气流量随着轮胎产量的变化随时发生着波动。此外,氮气耗量还随着生产轮胎的规格,更经常地随着所用硫化机的不同发生变化。

每条轿车轮胎硫化用氮气耗量为 283.2 ~ 991.2 L,而每条载重轮胎硫化用氮气耗量为 2 832 ~ 4 248 L。BOM 硫化机的氮气消耗量低于 Bagwell 硫化机。

7.2 硫化机条件

某些硫化机,尤其是较老式的硫化机,没有使用氮气所需的适宜密封圈、垫或密闭配合公差,这可能导致氮气不断地泄漏。对这类硫化机内的泄漏,很难判明其准确位置并加以密封。因此,审查硫化机的中心机构,与硫化机生产厂共同检查是否要更换部件以适应采用高压氮气

是十分重要的。由于经常查漏工作繁重,堵漏需要高额费用,因此应避免在老式硫化机上采用高压氮气硫化工艺。

8 结语

氮气硫化工艺向轮胎厂提供了诱人的经济和技术优越性,其中包括降低成本,改善轮胎质量,延长胶囊的使用寿命,提高劳动生产率,减少维修保养,提高灵活性,降低废品率,使生产更安全,环境更清洁。这些方面的节约是巨大的,可能要占这种硫化介质费用的 20% ~ 50%。

在改用氮气硫化工艺以前,必须考虑一些要注意的问题。如果不能预先解决这些问题,那么可能导致提高成本并出现硫化质量问题和增加维修工作量。

译自“ITEC'96 论文选”,P211 ~ 214

1998 年三季度轻载轮胎及充气内胎 国家监督抽查结果揭晓

日前,国家质量技术监督局公布了 1998 年三季度对轻型载重汽车轮胎及充气轮胎内胎等部分化工品的监督抽查结果,其中轻型载重汽车轮胎抽样合格率为 88.5%。

对于轻型载重汽车轮胎及充气轮胎内胎,本次共抽查了北京、天津、上海、重庆、河北、山西、辽宁、吉林、江苏、浙江、安徽、山东、河南、湖北、四川、贵州、云南等 17 个省市的 41 家企业 78 个样品,32 家企业的 69 个样品合格,样品合格率为 88.5%,企业合格率为 78.0%。其中,抽查轻型载重汽车斜交轮胎 6.50 - 16 生产企业 39 家 39 个样品,35 家企业 35 个样品合格,样品合格率和企业合格率均为 89.7%;抽查 5 家企业轻型载重子午线轮胎 6.50R16 和充气轮胎内胎的 5 个样品,样品合格率和企业合格率均为 100%;抽查 34 家充气轮胎内胎生产企业的 34 个样品,29 家企业 29 个样品合格,样品合格率和企业合格率均为 85.3%。

在抽查的 41 家轮胎生产企业中,大型企业 25 家,其中合格企业 19 家,企业合格率为 76.0%;中型企业 13 家,其中合格企业 12 家,

企业合格率为 92.3%;小型企业 3 家,其中合格企业 1 家,企业合格率为 33.3%。

本次监督抽查共有 9 家企业 9 个样品不合格。其中,6.50 - 16 内胎抽样不合格的占抽样不合格总数的 55.6%,外胎抽样不合格的占抽样不合格总数的 44.4%。这些不合格产品存在的问题主要有:在胎面挤出过程中,胶料滞流过大以及温度太高,致使胎面半成品致密性不好,质量偏小;在硫化过程中,后充气不好;使用应该淘汰的老模具;原材料进厂只是批检,单根帘线的强度不稳定;因电力增容及架设专线,电压波动较大,造成电压不稳;胶料混炼不均匀,胎面接头压不实;由于手工操作,造成切头坡度不一致以及成型时为了增大粘合力,刷胶浆太多或不均匀,未等挥发干就上了胎面等原因,致使部件出现微孔。

内胎样品暴露的问题主要有:挤出工序没能严格控制返回胶掺用比例;内胎挤出后存放时间长,接头隔离剂太多,胶料的流动性不好;部分企业胶垫半成品采购控制不好,使胶垫与胎体胶料的相容性不佳,影响了粘合强度。

(摘自《中国化工报》,1998-10-31)