

高温高压动态脱硫新技术

马淑敏

(天津市橡胶工业研究所 300010)

沈考权 凌国华

(上海市环保设备总厂 200237)

摘要 介绍了高温高压动态脱硫罐的工作原理和结构,列举了不同种类再生橡胶的工艺配方。与传统的油法、水油法脱硫工艺相比,高温高压动态脱硫工艺具有工艺简单、效率高、适用范围广等优点,还可使进行再生的胶粉细度从28目降至20目左右,降低了成本,按生产1t再生橡胶计算,大约可节电150~200kW·h,节水40~50t,节汽0.5t,降低成本10%~15%。高温高压动态脱硫工艺中的导热油式又比电加热式年能耗费用低,若以年产3000t再生橡胶计算,可节约能耗费用30万元左右。用高温高压动态脱硫工艺生产的再生橡胶产品全部达到GB/T 13460-92优级质量标准。

关键词 再生橡胶,动态脱硫罐,动态脱硫工艺

随着汽车工业的飞速发展,以报废轮胎为主的废旧橡胶生成量正以惊人的速度增加,据统计全世界的轮胎废弃量每年约为900万t。1992年美国轮胎废弃量为2.5亿条,日本废旧橡胶生成量约为140万t。1994年中国废旧橡胶生成量约为88万t。

面对如此大量的废旧橡胶,人们越来越清楚地认识到回收利用废旧橡胶是关系到保护环境、节省资源的重大问题。近年来,世界各国政府都在制定相应政策鼓励回收再利用废旧橡胶,从而有力地促进了废旧橡胶的综合利用再资源化。

中国是再生橡胶生产第一大国,年产量约为30万t。主要生产方式有油法、水油法及近几年研制的高温高压动态脱硫法3种。上海环保设备总厂在国内最先研制成功高温高压动态脱硫罐(简称动态脱硫罐),并最早投入批量生产。这种动态脱硫罐已在许多再生橡胶厂得到推广应用。由于设备和工艺上

的改进,再生橡胶的质量、产量及消除二次污染等都有了长足的进步。本文对目前国内具有代表性的先进高温高压动态脱硫法作了介绍。

1 高温高压动态脱硫设备

1.1 工作原理

废旧橡胶的再生,是通过化学、热和氧及机械作用使硫化橡胶脱硫实现的。在此过程中,硫化橡胶的网状结构受到破坏、发生降解,大部分硫化橡胶生成线性低分子的橡胶烃,小部分变为含有结合硫的分子碎片。在高温、高压条件下,胶粉可迅速溶胀,而且溶胀的程度较低压条件下要大得多。上海环保设备总厂研制的动态脱硫罐正是基于这一理论基础,在高温、高压和再生剂的作用下,通过动量与热量的传递,完成脱硫过程,制备再生橡胶。

1.2 设备结构

动态脱硫罐整体为卧式,分为导热油加热式(ZF型)和电加热式(DZF型)两种,各自均由传动装置、加热反应组件和搅拌器3大部分组成。设备参数见表1。

作者简介 马淑敏,女,43岁。高级工程师。1977年毕业于天津大学化工系高分子专业。承担的“模拟人头振动仪用人工头皮”项目荣获化工部科技成果二等奖。曾在《橡胶工业》刊物上发表论文1篇。

表1 动态脱硫罐参数

项 目	DZF-I	ZF-II	ZF-III
处理量/kg	1 500	800	1 500
设计压力/ MPa	2.0	2.0	2.0
设计温度/℃	300	300	300
容积/m ³	6.2	5.4	6.2
装机容量/kW	18.5	12.0	18.5
搅拌转速/ (r·min ⁻¹)	36	36	36
设备尺寸/mm			
<i>D</i>	—	1 600	1 600
<i>D</i> ₁	1 400	1 400	1 400
<i>L</i>	6 000	5 500	6 000
<i>H</i>	2 300	2 575	2 575
<i>L</i> ₁	1 260	1 430	1 430
<i>A</i>	2 480	2 000	2 480
<i>K</i> ₁	1 050	1 180	1 180
<i>K</i> ₂	130	130	130
<i>b</i>	250	250	250
外形尺寸/ (mm×mm)	6 000×2 300 5 500×2 575 6 000×2 575		
整机质量/kg	5 400	6 300	8 500

注:*D*—脱硫罐夹套直径;*D*₁—脱硫罐自身直径;*L*—设备总长度;*H*—设备总高度;*L*₁—设备支座底板长度;*A*—设备支座间距;*K*₁—支座固定孔纵向间距;*K*₂—支座固定孔横向间距;*b*—设备支座底板宽度。

1.2.1 ZF型动态脱硫罐

(1)传动装置。ZF型动态脱硫罐传动装置的减速方式有两种:一种是通过减速机和链传动进行二级减速;另一种是使用直联式行星减速机减速。前一种的优点是传动平稳,对安装要求不高,但联接部件多。后一种结构简单,传动效率高,但安装要求较高。

(2)加热反应组件。加热反应组件是整个设备的核心,容器内部容积为6.2 m³,来自导热油炉的热载体通过夹套向脱硫罐中的胶粉加热。可一次性投入胶粉1 300 kg,并能在300℃温度、不大于2.0 MPa的压力下工作。

(3)搅拌器。搅拌器是动态脱硫罐的关键部件,其结构的合理性会直接影响脱硫的效果。该设备采用双螺旋桨叶搅拌器。在桨叶的搅拌作用下,胶粉在整个脱硫过程中始

终处于运动状态,搅拌很充分,无死角,且出料快。

(4)错齿形快开结构进出口。由于脱硫反应是在高温、高压条件下进行的,而且生产过程全部是连续的,因此对脱硫罐进出口的要求很高。该设备采用了平面错齿形结构,手动旋转12°即可关闭密封或开启放料。另外,还带有安全联锁控制装置,只有罐内压力降至“零”时,才能开启进出口;相反,只有安全联锁控制装置达到预定位置时,才能加压、升温,使脱硫罐开始运转。这种结构的进出口具有操作简便、密封可靠、安全等特点。

1.2.2 DZF型动态脱硫罐

DZF型动态脱硫罐为电加热式,选用经过严格设计、且功耗寿命经过筛选的优质电热元件,采用定向导热传递,这种方式热效率和可靠性高,产品机电自控性能良好,可实现生产过程机电控制一体化。另外,由于采用PT联锁带时间比例保护控制,选用可靠性高的一、二次仪表,因此其性能超过其它同类产品。

与ZF型动态脱硫罐一样,DZF型电加热式动态脱硫罐也为卧式双支承固定,并采用带有安全联锁控制装置的错齿形快开结构进出口,因此,该设备保持了ZF型动态脱硫罐的长处,且其成本比外厂同类产品低4万~6万元。

上海环保设备总厂设计制造的DZF型动态脱硫罐容积为6.2 m³,处理量为1 500 kg·罐⁻¹。电热功率为120 kW。经性能测试和用户使用证明,这种设备完全达到设计要求。

2 再生工艺

2.1 脱硫工艺

动态脱硫工艺不同于油法和水油法,其特点之一是提高了脱硫温度(比油法提高了近70℃,比水油法提高了40℃)。温度的升

高,提高了再生剂向硫化胶粉网状分子间浸润的能力,使这一降解过程缩短,节省了时间。

2.2 工艺配方

(1)轮胎类再生橡胶。配方:胶粉 100;软化剂 8~15;松香 2~5;双戊烯 2~4;活化剂 0.2~0.5;水 12~15。

(2)鞋类再生橡胶。以雨鞋和球鞋底为原料(一般各占50%)制备再生橡胶。配方:胶粉 100;软化剂 5~12;松香 1~4;双戊烯 1~3;活化剂 0.15~0.20;水 10~12。

(3)以NBR为例的SR类再生橡胶。以各种废弃NBR制品为原料制备再生橡胶。配方:NBR胶粉 100;软化剂 20~30;活化剂 1;水 10~15。

2.3 与传统再生方法的比较

动态脱硫工艺是一种不同于油法和水油法的再生方法。脱硫罐为卧式,间接加热,罐内设有搅拌装置,罐体上面和下面有快开进料口和排料口。将胶粉及再生剂等投入罐内,在高温、高压状态下进行脱硫再生,脱硫工艺条件为 $2\text{ MPa}\times 2.5\text{ h}$ 。与传统的油法、水油法再生工艺相比,动态脱硫工艺具有如下特点:

(1)升温快,温度高。可使胶粉与再生剂在很短的时间内升至反应温度,并且不使脱硫程度过深。

(2)物料搅拌均匀,不产生死角。

(3)可使粗胶粉进行再生。例如,用细度为18目的胶粉生产出的再生橡胶质量接近于水油法28目胶粉生产的再生橡胶水平。

用不同方法生产的再生橡胶的物理性能比较见表2。

3 动态脱硫法的技术与经济分析

3.1 与现有脱硫方法的比较

与传统的油法、水油法相比,高温高压动态脱硫具有工艺简单、效率高、适用范围广等

表2 不同方法生产的再生橡胶物理性能比较

方法	细度/目	拉伸强度/扯断伸长		塑性值
		MPa	率/%	
油法	32	8.4	280	3.0
水油法	28	11.2	370	3.8
动态法	20	12.0	280	4.2

优点,还可使进行再生的胶粉细度从28目降至20目左右,降低了能耗。按生产1t再生橡胶计算,大约可节电150~200kW·h,节水40~50t,节汽0.5t,降低成本10%~15%。

3.2 动态脱硫不同加热方法的比较

导热油法是国内最成熟的工艺,加热炉以煤、轻油等为燃料,以导热油为载体,利用循环泵使液体循环,将热能输送至脱硫罐,然后再使其返回重新加热的直流式特制工业炉。该设备的特点在于能够在低压状态下运行,并获得较高的工作温度,即能在 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下输送液体;导热油的饱和蒸汽压比水小83%~86%,比蒸汽节能50%,而且在运行过程中,可以做到完全自动控制。

电加热法是将电热元件包在脱硫罐外部,通过电能的转换进行加热。该方法的特点是升温较快,可减少辅助设备,一次性投资少。

两种方法能耗比较见表3。

表3 导热油法和电加热法能耗比较

方法	耗电量 ¹⁾ /	耗煤量 ¹⁾ /	能耗费用 ²⁾ /
	(kW·h)	kg	万元
导热油法	106.4	250	41.652
电加热法	346.5	125	73.620

注:1)按3.5h完成1500kg胶粉脱硫,年产3000t再生橡胶折算成的每生产1t胶粉的能耗;2)年产3000t再生橡胶能耗费用。煤价格为 $300\text{元}\cdot\text{t}^{-1}$;电价格为 $0.60\text{元}\cdot(\text{kW}\cdot\text{h})^{-1}$ 。

采用导热油法的一次性投资虽然比采用电加热法高5万元左右,但从年能耗费用角度分析,前者远远低于后者:每生产1t再生橡胶,导热油法的年能耗费用比电加热法低100元左右,若以年产3000t再生橡胶计算,则可节约能耗费用30万元左右。而且,

以导热油热载体作为脱硫罐的热源, 热效率利用最高, 运行中不存在漏油等危险情况, 非常安全可靠。但是, 在电力资源丰富、电价格低廉的地区可以采用电加热法。

4 结语

高温高压动态脱硫技术由于具有诸多优点而受到国内再生橡胶行业的欢迎, 同时也引起国外同行的关注。这种技术已列为国家科委“八五”重点推广应用科技项目。以动态脱硫再生工艺替代油法、水油法脱硫再生工艺势在必行。目前上海环保设备总厂开发的动态脱硫设备及工艺已在国内 80 多个生产厂家使用, 均取得较好的经济效益。实践证明, 高温高压动态脱硫技术具有如下特点:

(1) 工艺简单。动态脱硫没有混合、挤水、干燥等工序, 缩短了再生时间。

(2) 生产效率高。单位容积处理量大, 脱硫时间比水油法缩短了 2/3, 能耗降低 20% 以上。

(3) 适用范围广。除对一般的轮胎、胶鞋废旧橡胶脱硫再生外, 还适用于 NBR、CR 和乳胶杂胶的脱硫再生。

(4) 作业环境好。由于动态脱硫罐是封闭结构, 生产过程中不会产生有害气体, 更没有废水。

(5) 产品质量好。用动态脱硫法生产的再生橡胶产品全部达到 GB/T 13460—92 优级质量标准。

收稿日期 1997-08-29

天齐公司研制 NYCO 辊包皮获得成功

由济南天齐特种平带有限公司承担的“NYCO 辊包皮”项目日前通过了山东省经贸委组织的技术鉴定。辊包皮主要用于纺织等行业不同工序的牵引, 如用在各种喷气、喷水、剑杆、片梭、无梭织机及验布印染设备的导布辊上, 以增大其摩擦因数。长期以来, 我国纺织机械制造业和纺织企业每年需大量进口高质量的辊包皮, 以满足新机装配和老机更换所用。天齐公司为解决国内纺织行业的急需, 利用德国和意大利进口设备研制成功原材料立足于国内的 NYCO 辊包皮。经国家纺织器材质量监督检验中心对天齐公司、意大利齐里诺公司和日本 KUREHA 公司产品进行对比试验证明, 天齐公司辊包皮的物理性能已达到国际同类产品水平。该产品经青岛、沈阳、苏州、咸阳、广州等几十家纺织机械企业使用, 取得了满意的效果和明显的经济效益。

青 岛 橡 胶 工 业 研 究 所 马 培 瑜
济 南 天 齐 特 种 平 带 有 限 公 司 邹 爱 华

供稿

欧洲胶管耗胶量 万 t

国 家	1996 年	1995 年	1994 年	1993 年
意大利	6.440	7.121	5.938	5.002
德国	不详	不详	4.949	4.671
法国	2.186 0	2.377 6	不详	2.069 0
英国	不详	不详	不详	不详
西班牙	不详	不详	4.949	4.671

涂学忠摘译自 ERJ, 178[9], 13(1997)

欧洲非轮胎橡胶制品耗胶量

万 t

国 家	1996 年	1995 年	1994 年	1993 年
德国	49.17	53.20	51.00	47.27
意大利	34.58	35.35	32.37	24.55
法国	32.59	32.35	30.54	28.00
西班牙	18.68	18.50	15.72	14.90
英国	不详	不详	不详	29.40
比荷卢	11.00 ¹⁾	11.20	11.30	11.00
BLIC ²⁾ 总计	146.02	150.60	140.93 ³⁾	—

注: 1) 估计数; 2) 欧洲经济共同体橡胶工业联络事务局; 3) 英国数据不包括在内。

涂学忠摘译自 ERJ, 178[9], 13(1997)