

氯化橡胶干燥技术与设备

高琦¹, 杨磊¹, 钟杰平², 符新²

(1. 中国热带农业科学院农产品加工研究所, 广东 湛江 524001; 2. 农业部橡胶加工重点开放实验室, 广东 湛江 524001)

摘要:介绍国内氯化橡胶常用的沸腾干燥、气流干燥技术和设备流程、新式的脉冲式气流和薄膜蒸发干燥技术及国外红外干燥和组合干燥的新进展, 指出干燥技术的发展趋势主要为有效利用能源、提高产品质量和产量、减少环境污染、操作安全、易于控制和一机多用等。

关键词:氯化橡胶; 干燥技术; 气流干燥; 薄膜蒸发干燥; 沸腾干燥

中图分类号: TQ330.4⁺2; TQ332.5 **文献标识码:** B **文章编号:** 1000-890X(2004)09-0559-04

氯化橡胶(CNR)是由 NR 在水或溶剂中氯化制得的一种精细有机氯产品, 具有优异的成膜能力和粘附性能。它的研究最早始于 1859 年^[1], 1915 年 Peachey S T 第一次获得工业化生产 CNR 的专利, 1917 年 United Alkali 公司实现 CNR 工业化生产^[2]。

我国从 20 世纪 60 年代开始研制 CNR, 首先由上海电化厂实现工业化生产。随着我国交通、能源、建筑等行业的发展, 对 CNR 的需求不断增加。我国现已成为世界航运和造船大国, 船舶涂料对 CNR 的需求量为 $4 \text{ 万 t} \cdot \text{a}^{-1}$, 而我国实际年产量仅为 $2\,000 \sim 3\,000 \text{ t}$ ^[3], 缺口很大。

CNR 生产工艺主要有传统的溶液法及新兴的胶乳法和水相法。

(1) 溶液法。先塑炼降解 NR, 使其相对分子质量从约 100 万降至 6 万~7 万, 然后将塑炼后的胶片切成长宽分别约为 40 和 60 mm 的小块, 投入装有四氯化碳的溶解罐中, 加入质量分数约为 0.01 的引发剂, 在一定的温度下, 搅拌溶解成质量分数约为 0.05 的胶液。将胶液送至氯化釜, 在一定的温度下通氯气氯化, 直至不再产生氯化氢且产品中氯质量分数达 0.63 以上为止。氯化完成后, 将胶液放至贮藏罐, 然后进水洗塔通热水水析, 析出的 CNR 悬浮液离心脱水分离出 CNR

湿料, 经气流或沸腾干燥即得 CNR 成品。

(2) 胶乳法。室温下在反应釜中加入一定量的酸性水, 然后在通氯气的情况下, 边搅拌边滴加已稳定化处理的天然胶乳, 在表面活性剂的存在下, 调成橡胶细小颗粒分散均匀的水分散液, 继续通氯气, 并加入引发剂, 在紫外光照射下进行初步氯化反应。此时, 胶乳不会凝结, 制备出初步氯化的细粉状中间物, 然后逐步升温, 进行深度氯化, 反应至一定的时间结束, 过滤分离出微粒状的 CNR, 水洗干燥, 成品中氯质量分数约为 0.65。

(3) 水相法。将经计量的橡胶水乳液、水、表面活性剂和质量分数为 0.35 的盐酸一同加入氯化釜, 先在 30℃ 无光条件下边搅拌边从釜底通入氯气进行氯化反应约 5 h, 待吸收氯气速度明显减慢时, 开启高压水银灯照射反应物料, 同时升温至 60℃, 通氯 8 h 得到氯化液, 氯化液经脱水和干燥得 CNR。

所有生产工艺中干燥工艺对 CNR 的色度、挥发分等均有重要影响, 尤其是 CNR 为热敏性材料, 且吸附性很强, 对干燥工艺及设备要求较苛刻。国内 CNR 生产技术的难点主要是干燥技术。

1 国内干燥技术和最新进展

1.1 国内干燥技术

国内最早使用真空耙式干燥机干燥 CNR, 干燥后物料中水分质量分数可达 0.001, 干燥效果好, 但由于间接操作, 因此产量低, 设备结构复杂

基金项目:国家自然科学基金资助项目(50063001)

作者简介:高琦(1974-), 男, 内蒙古呼和浩特人, 中国热带农业科学院农产品加工研究所读硕士研究生, 主要从事橡胶加工的研究工作。

且造价高。由于 CNR 吸附性强,因此生产中经常要停机清理,产品质量达不到国际标准。随后国内采用卧式振动床干燥 CNR,但它只适于 100 目以下物料干燥,CNR 细粉细度均在 200 目以上,极易产生漏料和扬析现象。

目前国内主要采用沸腾床干燥和气流干燥方式,干燥设备流程分别如图 1 和 2 所示。CNR 主要生产厂家和所采用的干燥设备如下。

(1)青岛化工厂采用一段气流管和一段沸腾床进行干燥。

(2)广州化工厂采用一段气流管干燥。

(3)上海电化厂采用一段预热器、一段气流管和一段沸腾床进行干燥。

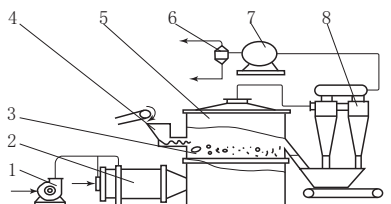


图1 圆筒形沸腾床干燥装置流程

- 1—鼓风机;2—燃烧室;3—螺旋加料器;4—料斗;
5—沸腾床干燥器;6—雾末分离器;
7—洗涤器;8—旋风除尘器组。

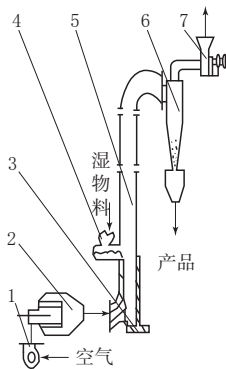


图2 气流干燥器装置流程

- 1—鼓风机;2—燃烧室;3—积料排除口;4—加料器;
5—气流干燥器;6—旋风除尘器;7—抽风机。

气流干燥时由于物料颗粒与热载体接触时间短(5~7 s),挥发分含量不能降得很低,而沸腾干燥时由于接触时间长,最终挥发分含量能降得很低。气流干燥进口温度一般为 145℃ 左右,沸腾床温度为 80℃ 左右。温度太高或太低都会使产

品色度变化,如果一次气流干燥挥发分含量指标不合格,可以进行更多次干燥^[4]。

1.2 最新进展

1.2.1 脉冲式气流干燥

由山东省干燥技术中心开发的脉冲式气流干燥工艺是一种连续高效固体流态化干燥方法,它将粉粒状湿物料送入热气流中并流得到分散或粒状的干燥产品,具有干燥强度大、干燥时间短、热效率高、处理量大和设备简单等优点,同时可以把干燥、粉碎、筛分及输送等单元一体化,操作简单,易于控制。

CNR 干燥后最终水分的质量分数小于 0.005,因此一般采用双级气流干燥以达到干燥要求。干燥设备及流程见图 3。由热风炉提供热源,一部分用于一级气流,中间干燥物料经一级旋风分离器收集后落入二级气流,最终产品经二级旋风分离器收集装袋,干燥废气由一二级旋风分离器排出后进入布袋除尘器,并由引风机排空。为防止设备污染 CNR,与物料接触的设备均选用不锈钢制作^[5]。

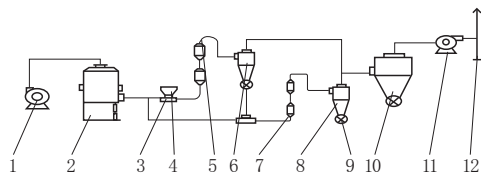


图3 脉冲式双级气流干燥装置流程

- 1—鼓风机;2—热风炉;3—文丘里加料器;4—螺旋绞龙;
5—一级干燥管;6—一级旋风分离器;7—二级干燥管;
8—二级旋风分离器;9—关风器;10—布袋分离器;
11—引风机;12—烟囱。

该设备经试用后,产品质量和产量符合要求,改善了工人的操作环境,节约了劳动力,取得了良好的经济效益和社会效益。

1.2.2 薄膜蒸发干燥器

薄膜蒸发干燥器具有干燥时间短、传热效率高、设备投资少和特别适用于干燥热敏性和高粘度物质的特点,可用于 CNR 干燥^[6]。干燥设备流程如图 4 所示。

其干燥原理为:经过洗涤的胶浆按一定流速沿切线方向进入薄膜蒸发器头盖室,由马达带动的刮板在紧靠圆柱形的传热表面上形成液膜,液

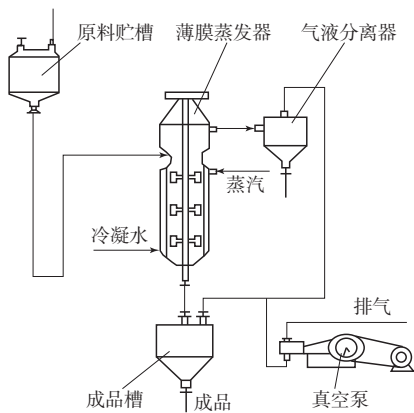


图 4 薄膜干燥装置流程

膜受刮板不停地搅拌,不断地再分配,在离心力、重力及刮板作用下,连续不断地在内壁形成下降液膜,水分迅速在液膜上汽化形成二次蒸汽,用真空泵迅速将二次蒸汽经冷凝及气液分离器排出,干燥产品则从蒸发器底部流入成品槽,从而使胶浆得到迅速干燥。刮板线速度和进料速度对蒸发效率都有较大影响;胶浆含水量对干燥效率也有影响;加热温度与干燥效率呈线性关系,随着加热温度升高,成品水分含量急剧下降;系统真空度对干燥效率无明显影响。由于膜式干燥物料受热时间短,从而避免了物料在干燥过程中的副反应,如老化、交联和支化等,稳定了产品质量。

2 国外干燥技术和设备的进展

近年来由于喷雾干燥技术的发展,其在 CNR 的干燥中也得到应用。喷雾干燥装置见图 5。

喷雾干燥有如下优点:在高温介质中干燥极

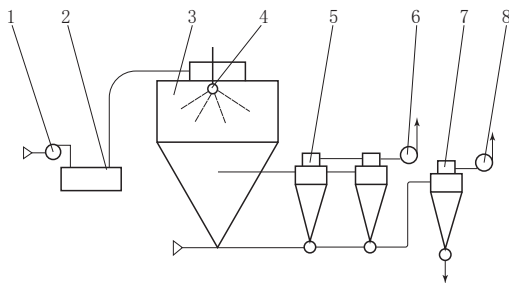


图 5 喷雾干燥装置流程

- 1—鼓风机;2—空气加热器;3—喷雾干燥塔;4—雾化器;5—一级旋风除尘器;6—一级抽风机;
7—二级旋风除尘器;8—二级抽风机。

快,颗粒表面温度仍接近介质的湿球温度,物料不易变质;可由氯化液直接获得合乎要求的产品,从而省去水析和离心等工序;容易连续化生产,避免粉尘飞扬,改善劳动条件^[7];可组成多级干燥,还可以与其它干燥器组合使用,发挥不同干燥方法的优点。它的缺点是热效率低,设备庞大,对分离设备要求高。

丹麦、英国、日本、美国及奥地利等国都开发了改进型的喷雾干燥器。它由 3 个部分组成,即气体分配器、雾化器及干燥室。气体分配器由一系列倾斜的相互重叠的叶片组成,相邻叶片间的距离是可调的,叶片围绕一个共同中心径向排列,但分成几个区域,冷空气进入最外区,而最内区进入热空气,雾化器以 $10\,000\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 的转速把物料雾化成微小雾滴,并成高度分散状态,气体以 $50\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 的速度通过干燥区。由于气体速度远大于普通喷雾干燥器,因此生产能力为普通的 5~10 倍^[8]。

国外还研究了红外干燥器和组合干燥装置在含氯高聚物干燥中的应用。

红外干燥器原理为:把红外线源发出的红外线照射到被干燥物料的表面,部分红外线被物料吸收后,在物料内部转变为热能,加热物料使水分汽化,达到干燥的目的。其工艺特点是:①物料的加热速度快,内部温度分布均匀,由于传递给物料的热量大大超过了对流干燥传递的热量,其水分汽化强度比对流干燥和传导传热干燥大几十倍;②红外线干燥不需要干燥介质,热效率高;③产品质量好,干燥均匀、清洁,干燥时间短^[9]。

组合干燥装置是两个不同的干燥器串联而成的干燥系统,可以充分发挥出两种干燥器的特点。合适的组合干燥器可以获得高质量的产品,提高设备的生产能力,并获得较好的经济效益^[10]。

3 干燥技术和设备的发展趋势

干燥技术和设备主要研究方向是如何有效利用能源、提高产品质量和产量、减少环境污染、操作安全、易于控制和一机多用等。主要趋势为:

- (1)干燥设备研制专业化;
- (2)干燥设备的大型化、系列化和自动化;
- (3)改进设备,强化干燥过程;

- (4)采用新的干燥方法及组合干燥方法;
- (5)降低能耗;
- (6)在直接式干燥器中使用过热蒸汽作为干燥介质;
- (7)运用新型气固接触技术(如二维喷动床、旋转喷动床等);
- (8)消除干燥操作造成的公害^[11]。

4 结语

CNR干燥以其成品颗粒小、吸附性强和热敏性等特殊性代表了干燥难度较大的物料干燥技术,我国最新干燥技术和干燥方式可用于CNR干燥,并能收到较好的社会效益和经济效益。

参考文献:

- [1] 杨丹,贾德民,李思东.氯化天然橡胶的研究进展[J].合成橡胶工业,2002,25(1):57-59.

- [2] Gerardkraus, Reynolds W B. Chlorination of natural and synthetic polymer[J]. Journal of America Chemical Science, 1950,72(12):5 621-5 626.
- [3] 梁诚.氯化高聚物生产现状与发展趋势[J].上海化工,2001(11):40.
- [4] 戴芳忠.氯化橡胶的质量及其生产工艺的探讨[J].氯碱工业,1993(9):22.
- [5] 许力剑,张孟和,牛虎.氯化橡胶干燥工艺和设备探讨[J].山东能源,1995(3):2-5.
- [6] 罗延龄,薛丹敏.薄膜蒸发器在液体橡胶干燥中的应用[J].化工科技,2000,8(5):9-10.
- [7] 刘相臣.国内外干燥设备的现状与发展趋势[J].化工装备技术,2000,21(6):15.
- [8] 刘广文.喷雾干燥实用技术大全[M].北京:化学工业出版社,2001.631.
- [9] 潘永康.现代干燥技术[M].北京:化学工业出版社,1998.15.
- [10] 金国森.干燥设备[M].北京:化学工业出版社,2002.9-10.
- [11] 夏凤良.关于国内干燥设备的几个问题[J].化工进展,1998(5):19-20.

收稿日期:2004-03-30

倍耐力第2代轮胎气压报警器

中图分类号:TQ336.1 文献标识码:D

英国《轮胎与配件》2004年4期76页报道:

倍耐力在日内瓦汽车展上展示了其第2代X气压报警系统。该系统监视轮胎的气压和温度,通过传感器以无线电频率发往车内显示器。

在出现异常状况时,仪表盘上的灯光和一个声响报警器会发出信号,显示哪一个轮子出现问题,从而使司机保持对车况不间断地检查。

新一代X气压报警器的第1个特点是它完全用倍耐力技术制造。这种报警器的问世是向轮胎及各种车辆管理、控制系统一体化迈出的第一步。

新报警器的第2个特点是其传感器不再安装到轮辋上,而是直接粘合到轮胎内表面上,这样方便了报警器的应用,加快了传感器的安装,把安装和拆卸轮胎时传感器损坏的危险几乎降到了零,倍耐力为此项技术申请了2个专利。新系统可提供更多的轮胎信息,包括胎面附近部位的温度。

新产品设计人员和研发中心也能利用X气压报警器进行轮胎温度测量。由于传感器能耗极小,新型X气压报警器的另一个特点是即使车辆在静止的状态下也能行使其功能。如果在汽车停

开时发现轮胎气压异常,则在汽车一点火、发动机启动前报警器就会立即向司机报警,提高宝贵的安全性。

上述特点使X气压报警器成为一种极可靠、耐用的产品,使用寿命可达到6年,而且其进一步发展的余地充分。

(涂学忠摘译)

米其林加强在中国的扩张

中图分类号:TQ336.1 文献标识码:D

英国《轮胎与配件》2004年4期38页报道:

米其林将在汽车轮胎厂项目上投资数亿美元,继续扩大在中国的合资企业。扩建将在5年内完成,扩大后的年产能力将达到几百万条轮胎。2001年,米其林与上海轮胎橡胶公司建立了一家合资企业,投资2亿美元,获得70%的股份。米其林还计划2004年在中国增加200家零售店。预计米其林在华的增长速度要比整个行业快得多。未来5年,中国轮胎行业年增长幅度将达到30%。2003年中国汽车产量增长了36.7%,2004年轮胎产量可望达到1.25亿条,有1/3产量供出口。

(涂学忠摘译)