

资源化再利用硫化橡胶(再生橡胶)

刘增元

(天津橡胶工业研究所,天津 300010)

按照循环经济理论解释,废橡胶的利用方式和产品,无论是再生橡胶、硫化胶粉,还是其改型利用都是重要的二次资源。对于使用后的报废轮胎而言,只是由于骨架结构力学破坏和胎体损伤而使其失去整体使用价值,而占重量 70% 的硫化橡胶除表面浅层的弯曲疲劳和氧化外,仍保持原设计力学性能的 85%~90%。作为网状高分子弹性材料,再利用附加值仍具有上述同比的剩余价值。

1 现状

废橡胶综合利用产业随着橡胶工业的快速发展,硫化胶粉在运动场、弹性地砖工业化应用,复合高分子改性道路沥青的科研实践三个方面的推动,伴随着中国生胶市场价格的飙升和资源匮乏,在国家产业政策支持下,有了较大的发展和进步。一是企业规模化生产已形成再生橡胶年生产能力 2 万 t 以上、1 万 t 以上和 6000t 以上三个梯级分布。据对全国 176 家企业统计,年生产能力超过 2 万 t 的企业已有三家,其中南通回力橡胶集团公司达到 4.2 万 t;年产能超过万吨企业已达 13 家,6000~10000t 企业为 58 家。并形成了以江苏南通,山西平遥、汾阳,河北玉田,浙江宁波,温州四大区域性废橡胶流通、运输加工和再生橡胶生产集散市场。二是特种合成橡胶的再生,特别是丁基内胎再生橡胶生产开始工业化,年产量已达 2 万余 t。硫化胶粉与其它高分子材料复配的共混材料在运动场的铺敷已在大中城市中广泛应用。其改性沥青科研工作列入国家计划,并已在江苏、上海、浙江、天津进行道桥路段应用,取得大量科学可靠的数据。三是困扰行业发展和形象的再生橡胶生产的工业废气、废水的治理工作已

通过国家部级验收鉴定,其恶臭污染源得到根治,实现了矿物焦油,再生橡胶的无味生产,硫化氢排放低于人们嗅觉的 1~2 个数量级。四是,废橡胶综合利用企业按照国家体制改革要求,98% 以上完成了所有制改造,开始了股份制、民营体制的市场化运作,亏损局面得到明显扼制,效益得到显著的改善和提高。

据对全国废橡胶综合利用产业的粗略统计,目前再生橡胶、硫化胶粉生产企业近 460 余家,专业配套生产企业约 60 家。生产废橡胶改型产品企业 120 余家。废橡胶回收、分检、初级加工的企业不计其数,形成了由回收到加工的完整产业链。

据统计,目前的再生橡胶生产量已超过 106 万 t,硫化胶粉产量超过 10 万 t,废橡胶利用率占其产生量的 44%,缓解了生胶市场的匮乏,提供了大量高效的基础原材料,而废旧轮胎中占 70% 的斜交结构轮胎全部得到充分的资源化利用。硫化胶粉作为产品和再生橡胶的基础材料,尼龙纤维造粒回收,钢丝回收冶炼做到了废轮胎 100% 消化利用,并造就了近百万人的就业机会,奠定了我国绿化产业的发展基础。

2 生产与效益

据中国橡胶工业协会废橡胶综合利用分会统计,我国废橡胶综合利用方式仍以再生橡胶为主,除少数小企业外,均采用高温动态工艺技术完成其生产过程。硫化胶粉生产量虽仅为再生橡胶产量的 10%,但采用工艺均为国际先进的消化吸收一创新的设备,特别是精细粉碎技术和设备均为具有自主知识产权的专利产品常温粉碎核心技术,属世界领先水平。目前,在精细粉碎工艺中存在常温和低温粉碎两种方法,其中常温粉碎方法

占硫化橡胶粉总产量的 98%。废橡胶利用方式还有一种工艺是原型利用和改型利用,如:轮胎骨架层鞋底的生产和橡胶编织带的生产。我国废橡胶利用产品如表 1 所示。

表 1 全国废橡胶利用产品数量

种类	产量/万 t	比例/%	资源种类
再生橡胶	106	100	-
精细一级轮胎再生橡胶	76	71.7	废斜交轮胎
精细轮胎再生再生胶	0.5	0.48	废子午线轮胎
无污染轮胎再生橡胶	18	16.98	废斜交轮胎
浅色再生橡胶	3.5	3.3	杂胶
胶鞋再生橡胶	5	4.8	胶鞋胶
丁基再生橡胶	2	1.88	废丁基内胎
三元乙丙再生橡胶	0.6	0.566	车用 EPDM 材料
丁腈再生橡胶	0.2	0.188	NBR 回收料
硫化胶粉	10	100	-
轮胎颗粒胶粉	6.5	65	废子午线轮胎
轮胎细硫化胶粉	0.7	7	废斜交轮胎
轮胎精细胶粉	0.6	6	废子午线轮胎
胶鞋精细胶粉	2.2	22	废胶鞋及橡胶制品

废橡胶利用产业中,无论是再生橡胶生产还是硫化胶粉生产,其企业的效益好坏,除税收政策外,主要依赖于收购废橡胶的价格,不同区域的电费差价、劳动力费用、加工助剂的价格这四个因素核定。行业面临的共同问题是废橡胶收购价格的上涨。据近年统计,废斜交轮胎已由每吨 550 元上升至 760 元,增幅达 38%,轮胎胎面胶价格由 840 元上涨到 1080 元,提价超过 240 元,废子午线轮胎由每吨 250 元上涨到 550 元,涨幅为 120%。价格变化由以下两个因素造成:一是再生胶生产以斜交轮胎为主,再生胶产量扩大造成原料竞价;二是电价差异。因此,再生橡胶工业中,南北、东西区域企业效益每吨仅电价差就影响 200 元左右。

最重要的效益因素是税收政策。近两年我们曾多次向国家有关部门申述意见,特别是加入 WTO 后,国外回收利用每条废轮胎都给予 1.5~2.8 美元补贴的立法和国内高价收废轮胎,并征收 6%~9% 增值税的现状制约了该产业的发展,目前各大中型企业仍处于微利运作市场环境中。

3 市场供需

近几年,国内天然橡胶、合成橡胶价格一涨再

涨,国际市场价格也因自然因素影响同步上浮,而优质再生橡胶价格因市场竞争又有所下降,使优质再生橡胶与天然橡胶的价格比达到 1:6,因此供需基本平衡,部分时间出现需大于供情况。

随着中国轮胎工业的发展和国际市场的扩大,使用矿物焦油生产的轮胎再生橡胶生产量将会逐年降低,而无污染无臭味轮胎再生橡胶生产量将会扩大并在几年内取代前者。

依照目前生胶市场价格的发展趋势和再生橡胶生产逐渐集团化的现状,再生橡胶生产将依市场变化,产量略有上升,方能满足供需平衡。

硫化胶粉企业现有 17 家,由于精细胶粉应用仍局限于轮胎工业和防水材料中,其市场占有率为较低,加之 2001 年使用者拖欠货款现象普遍,70% 企业都不能满负荷生产,部分企业停滞。近两年市场虽有好转,实际市场容量增加近 25%,但仍不理想。今后硫化胶粉企业仍应将重点放在市场开拓和科研开发工作上。重点是生产适应市场需要的粗橡胶颗粒,沟通国际贸易的可行性,开展硫化胶粉改性道路沥青的课题研究。

4 进出口贸易

废橡胶综合利用产业不同于其它行业。再生橡胶硫化胶粉均为原材料而不是制品。英国编制的《橡胶统计公报》从 1983 年起停止了对再生橡胶的世界性统计、硫化胶粉作为新兴原料,自 1999 年开始在东京、美国波士顿期货市场上挂牌,但基于经营时间短,国内相关人员对此产品的不了解,因此,再生橡胶和硫化胶粉贸易量很小。

2002 年,丁基再生橡胶出口量约为 3500t。为台湾独资企业中宏公司和国内南通回力橡胶集团公司操作完成。丁基再生橡胶作为气密性优良的特种橡胶,出口价格每吨多于国内价格 100 余美元,有着良好的效益和出口前景。

普通再生橡胶,主要是轮胎再生橡胶,2002 年累计出口 3000 余 t,主要出口国为朝鲜、巴基斯坦、印度,虽然对方对技术指标要求低于国内大型企业和优级标准,但出口价格较低,国内运作缺乏吸引力。

再生胶板作为再生橡胶的深加工产品,在欧洲、北美市场有着良好的市场份额。据不完全统

计,2002 年使用再生橡胶和以再生橡胶为本体材料加工的不同规格的胶板约为 2.6~2.8 万 t,2003 年有所增加,胶板出口贸易主要集中在北京、任丘、南京和溧阳等地。

硫化胶粉出口,曾在 2001 年出现需求信息,但 2002 年实际出口量仅为 1.1 万 t,市场集中在东亚、北美,出口量一半由台湾独资企业安泰公司完成,天津口岸出口为 2200t。国内硫化胶粉生产设备具有较高水平,特别是常温粉碎方法的主体机械。近几年,浙江嵊州绿环公司、大连三寰公司、常州三橡机械公司均有设备出口香港、加拿大、澳大利亚等国家和地区。

除出口外,青岛绿叶橡胶有限公司已与加拿大签订合同,采用国内硫化胶粉粉碎技术和设备,引进国外胶粉枕木生产技术、装备和资金,成立中加合作机构枫叶橡胶有限公司,在青岛经济开发区实施年产 100 万根胶粉枕木生产线。该项目已于 2003 年开始实施,计划硫化胶粉一期生产能力达到万吨。

5 基建与技改

伴随 2001 年再生橡胶市场和硫化胶粉市场发展态势,在再生橡胶市场出现需大于供动态平衡局面时,多数企业在 2002 年进行了工艺改造。据生产动态脱硫罐的 5 家企业粗略统计,2002 年订售 6m³ 容量罐体 16 台,仅天津化工机械厂就售出 5 台。按标准设计能力计,年再生橡胶生产能力将增加 4.8 万 t。

2002 年,废橡胶利用行业最大的技改项目是“再生橡胶工艺尾气的治理技术和设备”。该项目承担单位为江西省国燕橡胶有限公司。该技术采用减压冷凝→气液分离→热量吸附回收→废水净化→尾气燃烧专利治理工艺,使苯系物达到零排放,二氧化硫低于国家标准 2 个数量级,低于人嗅觉感应 1 个数量级,使工厂厂区就达到无味感水平。彻底解决了再生橡胶工业自油法、水油法、高温动态法 3 种工艺 50 年来一直困扰行业发展、影响行业形象的二次污染问题,受到专家组和到会考察同行的高度赞扬,并得到国家环保局、江西环保局、山西平遥古城环保局环保专家的一致认可,使再生橡胶工业这一环保产业,真正成为无二次污染的绿色环保工程。

6 科技进步

近年来,废橡胶利用的企业依赖于国家产业政策的支持,共申报创新、实用新型专利 60 余项,科研成果 10 余项,转为实业的是新型工装的开发,新产业、新工艺的研究,新材料应用和环保综合治理。

6.1 工装创新

1. 废钢丝胎利用和胶料的精细粉碎是废橡胶利用的关键,继大连三寰环保设备有限公司、常州第三橡塑机械厂于 1996 年推出消化吸收子午线轮胎切割和钢丝橡胶剥离专用机械之后,废子午线轮胎利用出现零的突破。之后的几年中,乐山盛兴机械厂、四川亚联机械厂先后对原型机进行修改设计,制造了适用于每年 3000~5000t 生产能力的中型子午线轮胎切割、搓揉分离设备,其中盛兴机械厂的螺旋结构橡胶钢丝分离设备采用搓揉原理,每小时处理能力达到 300kg,使用寿命达到 700h。

2003 年 8 月,浙江嵊州市绿环机械制造有限公司采用 4 项自有知识产权设计的年处理万吨废轮胎精细胶粉生产线,通过浙江省级鉴定,该生产线在切割,刀具寿命,钢丝橡胶分离技术,精细粉碎,调频风选精细胶粉分级 4 方面取得突破。采用合成刀具寿命达到 1000h 以上,超过美国 Wendt 公司 500h 标准的 2 倍,机台采用一次切割两次分离的 1~2 配置,钢丝分离效率达到 99% 以上,系统配置优于丹麦 Edan 回收公司。精细粉碎采用自主研发的锥体结构粉碎机,胶粉 60~120 目分级,淘汰了筛分结构,采用变频风选机组完成,生产线同时生产 3 种不同数目的胶粉,整体系统的噪音达标,运行平稳,目前,已出口港澳地区,深得外籍人员好评。

2. 由四川成都天利民公司研发的专利产品一次性斜交轮胎精细粉碎机近期又研发 FMJ-V 机型,较之四型产品,单机 80 目胶粉生产能力可达到 180kg,其中 200 目胶粉比例达到 15% 以上。

3. 青岛绿叶橡胶公司与加拿大合资的枫叶公司已开始运作,该公司计划年产硫化橡胶粉能力 2.5 万 t,用于橡胶混凝土枕木。该系统中采用低温,常温粉碎生产线复合配置。设计中除低温粉碎特点外,其气流式筛分装置,应用效率甚佳,代表了未来筛分技术的发展方向。

总之,常温粉碎技术,特别是精细粉碎技术设计,我国已居世界领先水平,勿容置疑。

6.2 新产品研发及传统工艺改造

1. 由南通回力橡胶集团研究的硫黄交联丁基内胎再生橡胶,经过3次工艺改造和配方研究,已达到年产8000t生产能力,产品质量稳定,这是特种再生合成橡胶规模工业化的首例,目前已批量出口,并开始与日、韩进行产品二次加工的合作。

2. 由天津市橡胶工业研究所研制的树脂交联丁基硫化橡胶新再生方法已完成技术转化。该技术采用特殊结构的错位变径螺杆挤出法工艺,辅以专用助剂,可使树脂交联丁基硫化橡胶获得理想的拉伸性能和满意的门尼粘度,产品应用于内胎中耐老化性和粘接性能均有所提高。

3. 由山西平遥聚贤橡胶公司研制的子午线轮胎再生橡胶已开始工业化生产。该品种的开发解决了困扰行业多年高合成胶比例轮胎橡胶难以再生的难题,为子午线轮胎橡胶在再生橡胶生产应用开辟新的利用资源和应用。

4. 新型助剂开发。再生橡胶生产关键助剂——再生活化剂是缩短工艺时间,提高生产效率和经济效益的关键材料。由吐鲁番国星橡胶工贸公司研制的WR510系列高效再生活化剂已开始系列化,并用于不同胶种的再生,效果好,较之未使用前,每吨再生橡胶效益提高8%以上。天津万达集团开发的活化剂463也已开始在津、冀地区工厂应用。

7 展望

按照可持续发展战略要求,废橡胶不废而成为新兴的二次橡胶资源已成为一种新的理念。2003年,我国政府对《废旧轮胎回收利用管理办法》的立法初稿已递交国家发改委,争取对废橡胶综合利用产业免征所得税、减免增值税的工作也正在酝酿中。一个有序发展、规范运作基础模式正在行业管理过程中形成。这是政策性推动力,亦是行业发展的基础。

今后几年,国内天然橡胶产量不可能有数量上的突破,合成橡胶生产受投资环境影响,产量虽有增长,但解决国内生胶市场的紧缺尚有一定距离。按照中国橡胶工业2010发展规划,届时中国生胶耗量将达到460万t左右(以7%递增计)需

求量巨大。而废橡胶产量也将同步增长,废橡胶组份结构随科技进步而变化,废橡胶产量估计将达到800万t以上,要处理固体废弃物,又要开拓新的二次橡胶资源,满足不同产业对此类产品的需要,废橡胶综合利用产业有着良好的发展空间。

硫化胶粉利用是废橡胶综合利用的发展方向。经过近10年的努力,其市场占有率逐年增加。2003年,硫化胶粉复合改性道路沥青的课题研究通过国家技术鉴定,以目前使用的百分含量计,每修造1km高等级公路,仅路面铺敷层就需要10~15t硫化橡胶料。按交通部规划和城建部对道路沥青的要求,今后几年,按道路改性沥青三分天下计,硫化胶粉每年将有数十万吨的需求。

另外,国际专利技术“橡塑复合铁路枕木”生产线已开始在青岛建设,设计能力为300万条,以每条枕木需硫化胶粉70kg计,仅此项目就需每年提供21万t此类材料。

再生橡胶发展方向是特种合成橡胶的再生。今后若干年,此种附加值高的材料将占领市场,其应用领域只会扩大,通用型橡胶的再生橡胶产品也将在近期内稳定地占有市场的重要份额。废橡胶利用正如其它环保产业一样,在地球能源和一次资源存量有限的前提下,按照循环经济的可持续发展战略要求,将有着巨大的发展生存空间。

▲双星集团今年1~6月份,实现出口创汇5082万美元,同比增长59.6%。 张艾丽

▲2004年7月28日,美国卡莱公司轮胎部总经理米勒一行4人及CMA公司3人到黄海橡胶集团访问,并与相关人员进行了会谈和技术交流。卡莱公司对双方多年来就ST系列半钢子午线轮胎的合作表示满意,并表示有信心进一步扩大双方合作,形成一个完整的ST产品系列,以占有更多的市场份额。 吕晓梅

▲日前,由国家质监总局授权、中国名牌战略推进委员会评价的2004年度中国名牌产品揭晓,风神轮胎股份有限公司的“风神”牌全钢载重子午线轮胎荣获全国首批轮胎类“中国名牌”产品称号,并颁发了证书、奖牌。 谢智保