

橡胶助剂工业循环经济发展思考与分析

吕咏梅

(中国石化南京化学工业有限公司, 南京 210048)

摘要:介绍橡胶助剂行业“三废”治理和副产品回收和综合利用技术;国内外橡胶助剂及原材料清洁工艺技术现状及进展;橡胶助剂行业实施上下游一体化发展模式等。

关键词:橡胶助剂;循环经济;“三废”治理;清洁工艺

随着我国化学工业快速发展,对能源和资源的需求快速增长,目前我国石油、天然气、天然橡胶、原盐等基础的化工能源和资源供应严重不足,化工生产过程环境污染严重。我国石油和化学工业仍然处于成长期,未来市场潜力巨大,发展速度迅猛,前景非常广阔。我国政府已经充分意识到,在化学工业中推进循环经济,成为谋求可持续发展的重要途径。随着国家“十一五”《规划纲要》的正式出台,保证可持续发展,推进循环经济已经从我国政治、政策的层面开始了切实的运行和操作,可以说循环经济学既是保护环境和节约能源的理论,又是创造效益、谋求可持续发展的经济理论。

目前我国橡胶助剂行业对循环经济理念认识不足;整体工艺技术水平落后;发展循环经济的技术支撑体系还不完善;实施途径还不十分明晰;企业管理薄弱,政策环境及科学评价和规划能力不够;产品结构不合理,盲目一成不变的重复建设现象严重。

根据我国政府实施循环经济的精神,积极推进产品结构调整,转变行业发展方式;依靠技术进步,对循环经济提供强有力的支撑。国外循环经济实施和发展的经验主要是通过技术进步,改进落后污染严重生产工艺,延伸产品链,实施上下游一体化战略。只有通过如此途径才能大大减少行业发展过程中的资源和能源消耗,加快产业结构调整,增加整个行业竞争力和附加值。结合我国橡胶助剂行业的实际情况,应按照循环经济“减量化、再利用、资源化”的原则,深刻理解循环经济的内涵和外延,首先要加强“三废”治理,强化副产物

回收和综合利用;其次加快技术进步,开发与推广清洁工艺,将污染和副产物消灭在工艺中;第三要拉伸产业链,进行产业结构调整,限用有毒有害产品,大力发展新产品,实现上下游产品和产业协调发展。

1 橡胶助剂“三废”治理及综合利用

橡胶助剂生产中会产生相当数量的“三废”和部分副产物,尽管橡胶助剂工业环保治理和副产物抑制的根本出路在于开发与推广清洁工艺,但是由于生产技术、经济等诸多因素限制,大部分生产过程仍会产生一定数量的“三废”和副产物,因此采取行之有效的处理、回收利用在现阶段显得非常重要和必要。

1.1 废水

橡胶助剂生产过程中会产生大量的废水,尤其是促进剂的生产废水产生量大且难以治理。橡胶助剂生产废水一般含有氮或硫的苯、萘、杂环化合物及少量小分子化合物,具有成分复杂、色度高、难生化降解、COD高的特点,尤其是含有大量无机盐和有机硫,生化处理难度比较大。开发出高效经济的废水处理方法对于橡胶助剂工业可持续发展非常重要。

1.1.1 萃取法

烟台大学环科学院苏宏等采用萃取法对防老剂RD生产废水进行预处理,萃取出废水中有机物返回系统中。防老剂RD生产废水呈红棕色,pH值为10~11,SS为1300 mg·L⁻¹,COD为12500 mg·L⁻¹,可以先采用过滤法去除悬浮

物后,使废水 COD 达到 $4\ 230\ \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$,然后同溶剂甲苯萃取废水中有机成分,主要是苯胺、丙酮、RD 单体等,返回生产工艺中,萃取后的废水经过水解,COD 去除率达到 85%,然后进行生化处理。

德国拜耳公司介绍采用萃取方法处理橡胶促进剂生产废水,获得比较理想的效果。硫化促进剂生产废水 1 000 ml, pH 值为 3.4,废水中含有 $375\ \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 促进剂 M、 $310\ \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 苯并噻唑和 $2\ 125\ \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 它们的衍生物,同时含有一定胺类;首先使胺与硫酸反应生成盐,所用的胺与废水中的含硫化化合物的摩尔比为 2:1。采用 100 mL 由 10%(质量)的三正辛胺和 90%的煤油组成的萃取剂进行处理。相分离后,水相中含有小于 $5\ \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的促进剂 M、 $18\ \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 苯并噻唑和 $800\ \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 它们的衍生物。相当于促进剂 M99%的萃取率和苯并噻唑 94%的萃取率。

近年来溶剂萃取法是处理有机废水的一种非常有效的方法,萃取对于极性有机物稀溶液分离具有高效性和高选择性,近年来国内外溶剂萃取的研究开发工作异常活跃,在有机磺酸、有机羧酸、有机胺、酚类及带有两性官能团等有机物废水的治理方面显示良好的发展前景,在部分橡胶助剂中间体,如邻苯二胺、苯胺、环己胺、间苯二酚等废水处理中采用。

1.1.2 催化氧化法

催化氧化法是一种有效处理高浓度难降解有机废水的方法,有机物在氧化剂的作用下被转化为二氧化碳、水及其他无机物,从而最终实现污染物的无害化处理。通常氧化法主要用于处理高浓度有机废水,处理后废水再结合生化处理。

目前国内规模较大的防老剂 RD 生产废水预处理多采用催化氧化法,从防老剂 RD 生产废水处理塔排放出的废水 COD 为 $18\ 630\ \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$,其中苯胺含量约为 $3\ 070\ \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$,氯离子含量约为 $52\ 300\ \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。具体处理过程为,将 RD 废水送入酸化罐,加硫酸调节 pH 值至 4~5,同时将循环水排污水接至酸化罐中,调节废水 COD 量在 $5\ 000\ \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 以下,然后将废水泵入氧化罐,通入二氧化氯进行氧化,反应时间为 8 h,氧化后废水再经过过滤去除部分杂质后,进入催化

氧化塔中进行催化氧化反应,反应后废水用 30% 氢氧化钠进行中和,调节 pH 值至 6~9,COD 去除率为 75%,有机物去除率大于 80%,废水达到生化处理要求。

国内部分促进剂生产企业采用催化氧化法对促进剂 CBS,NOBS,NS,M 和 DM 等生产废水进行预处理,然后再进入生化处理装置进行处理。由于促进剂生产废水和母液中含盐量较高,一般先采取蒸发方式脱盐,脱盐后的废水 pH 值为 8~10,COD 不超过 $20\ 000\ \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$;先用废酸调节 pH 值到 6.5~5.0,经过曝气后加入絮凝剂 PAC,调节混合液 pH 到 7,此时会生产大量矾花,随即加入助凝剂聚丙烯酰胺使矾花凝聚长大,再进行泥水分离,清液进入中间水池,中间水池的废水进入催化氧化系统后与二氧化氯发生器产生的氧化剂混合(二氧化氯投量为 $1\ \text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$),在催化氧化塔中反应约 1 h 后自流入现有的生化处理系统。废水中有机物在催化剂作用被氧化分解,出水水质 COD 不超过 $1\ 000\ \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$,pH 值为 6~9。预处理后废水可以生化处理。

德国专利有报道采用臭氧对含有促进剂 M 的废水进行处理,结果表明,促进剂 M 被臭氧氧化破坏后首先生成苯并噻唑,促进剂 M 的约 60%(摩尔浓度)得以转化,再氧化就生成了 2(3H)-苯并噻唑,进一步氧化得到主要产物为 2-苯并噻唑磺酸盐,最后可以氧化生成 7 种有机和 3 种无机阴离子,再进行生化处理。

1.1.3 蒸馏法

目前国内多家科研单位采用蒸馏结合吸附等技术对促进剂,尤其是对次磺酰胺类促进剂生产废水进行处理,具有良好的应用前景。

南京师范大学王以清等开发出热泵蒸馏法处理促进剂 CBS 和 DM 等生产废水效果比较好,以 CBS 生产废水处理为例,蒸汽喷射压缩式热泵的主要设备是蒸汽喷射器。在蒸汽喷射器中,0.8 MPa 饱和蒸汽作为工作蒸汽经过拉伐尔喷管,在拉伐尔喷管中将蒸汽的压缩能转变为动能,以很高的速度从喷管中喷出来,进入接受室,并把蒸馏釜中的馏出蒸汽(称引射蒸汽)引射至蒸汽喷射压缩器中。促进剂 CBS 生产废水处理中,采用蒸汽喷射热泵蒸馏,可使 CBS 生产废水的 COD

从 $40\,000\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 降低至 $1\,600\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,并可生化达到较满意的预处理效果。该系统设备简单,处理每吨促进剂 CBS 生产废水约 30 元,成本比较低。

由于促进剂 CBS 生产废水经过蒸馏后,其釜液中含有难挥发成分,除部分无机盐外,还有部分高沸点有机物。南京师范大学采用对这部分有机物回收利用,采用活性炭对馏出液和釜液进行吸附,研究表明,在弱酸条件下活性炭吸附效果好,当满足 COD 小于 $150\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,活性炭处理馏出液和釜液的成本约为 $2.5\text{ 元}\cdot\text{m}^{-3}$ 。

热泵蒸馏法工艺设备简单,投资省,特别加上活性炭对馏出液和釜液进行吸附综合利用后,整套系统运行比较经济,具有良好的生产应用前景。热泵蒸馏技术不仅可以用于促进剂 CBS 生产废水处理,对于其它促进剂如促进剂 DM 等生产废水的处理,也具有一定的适用性。具有良好的生产应用前景。

1.1.4 生化处理法

生化处理是有机废水传统也是最经济的处理方法,尽管促进剂废水难以生化降解,但是经过上述一些方法的预处理后,废水中一些有机物还是可以进行生化处理的,关于生化处理橡胶助剂废水的国内外研究报道比较多。

尤尼罗伊尔公司资料中介绍,采用独特的耐热好氧菌群将含有通常认为对常见生化处理系统具有毒性的液流进行生物转化或氧化处理,这些毒性物质包括苯胺、苯并噻唑、促进剂 M 等。连续运行多年表明,这种方法可以有效的减少废水中的 COD 约 80% 以上。

天津环科院采用进口复合优势菌技术处理促进剂 M 生产废水,当采用该法处理促进剂 M 生产废水时,当促进剂 M 生产废水 COD 小于 $1\,500\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,复合优势菌生物处理工艺 COD 平均去除率约为 87%,出水 COD 小于 $200\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,可以直接排放,试验表明氧反应器中的污泥表现十分稳定。

江苏大学生物与环境工程学院利用改进的升流式厌氧生物反应器对促进剂 NOBS, CBS 和 NS 等综合生产废水进行中试处理,从反应器形式、细菌驯化、进水方式、温度、pH 值等方面的研究表

明,该工艺能够有效地处理促进剂生产废水。橡胶助剂许多品种如防老剂 RD, A, D, 4020, 4010NA 和 MB 等,有的经过预处理进行生化处理,有的则直接进行生化处理。

生化处理是一种最经济的处理废水方法,随着科技进步,生化处理与许多高新技术联合,形成了新型的活性污泥的处理有机废水技术,主要体现在用膜分离代替沉淀泥水分离,解决了污泥膨胀问题,提高污泥浓度,充分满足处理各种有机物的需要;分子生物技术的应用,对细菌生物学准确定位,提高处理效果和针对性等。橡胶助剂生产企业应紧密跟踪生化处理有机废水的新技术及应用前景。

1.2 废气

橡胶助剂部分品种生产过程会产生废气,如橡胶防老剂 RD 和促进剂 M 生产产生废气量比较大。

防老剂 RD 生产废气主要是丙酮吸收塔顶尾气,主要含有丙酮,进行回收后不仅减少环境污染,还可以降低生产成本。工业化生产中,将产生丙酮废气经冷却水+冷冻盐水二级冷凝方法回收丙酮,回收后再进入吸收塔用水进一步吸收丙酮。按年产 5 000 t 防老剂 RD 生产装置计,每天可以回收丙酮 80 kg 左右。

促进剂 TMTD 生产工艺中,在氧化过程中会排出白色废气,主要成分为胺类物质、二氧化碳和氯等,国内采用的吸收方法比较多,如喷淋吸收法、直接吸收法、水喷射泵冷凝吸收法及冷凝-吸收法,其中冷凝吸收法经济性比较好。该法在氧化釜一级烟囱末端安装冷凝器,使水、胺类物质等被大部分冷凝,冷凝器末端插入水中,借助风机自身产生的空气压力使不饱和气体通过吸收液被二次开发吸收,空气及少量不凝气体经二级烟囱排出。

橡胶促进剂 M, CA 及 NA-22 等产品生产过程中都会副产相当数量硫化氢,目前国内基本都将副产硫化氢回收转化成硫黄,返回用于生产中,国内硫化氢回收转化成硫黄方法大致可以分为干法和湿法。具体的干法又包括氧化铁法、吸附法、硫化氢与二氧化硫催化氧化法;湿法包括中和法和氧化法。究竟选择哪种方法,应根据所含硫化

氢废气的浓度和具体产品。

通常促进剂 M 生产过程中回收硫化氢的方法有三条路线,一是干式氧化法,将硫化氢与空气混合后部分燃烧生成二氧化硫,再与硫化氢反应生成硫黄和水,该法适用于硫化氢浓度大、压力高的场合,而且要求硫化氢气体中所含杂质比较少。二是克劳斯氧化法,该法是以铝矾土为催化剂,在 400 ℃ 转化炉内氧化吸收,回收硫黄。反应条件是 400 ℃ 转化炉,硫化氢与二氧化硫的摩尔比为 2:1;燃烧温度为 600 ℃;净化效率可以达到 97%。该法相对投资比较大,但是处理比较彻底,目前鹤壁助剂采用该法从促进剂 M 生产废气中回收硫黄,每年回收硫黄约 200 t。三是氢氧化钠吸收法,对于促进剂 M 吨位较小的装置可以简单采用氢氧化钠溶液进行吸收,制成硫化氢钠。硫化氢钠是一种重要的精细化工产品,有报道促进剂 M 副产硫化氢钠质量可以达到钡盐法副产硫化氢钠的质量,也有资料报道采用氰化钙吸收硫化氢制备硫脲来处理副产的硫化氢。

1.3 废渣

橡胶助剂部分产品生产过程中会产生废渣。防老剂生产中产生的废渣可以添加一些防老剂或者树脂复合成具有防老化效果的复合型防老剂,应用于电线电缆等防老化要求不高的领域。橡胶促进剂生产过程中,尤其是高压法促进剂 M 生产中产生废渣量比较大,关于促进剂 M 生产废渣的处理已成为业界的焦点之一。

高压法促进剂 M 生产过程产生大量树脂状副产品,废渣的量约占促进剂 M 产量的 12%~17%。目前国内外对促进剂 M 废渣处理与利用均处于探索之中。

我国针对促进剂 M 生产废渣利用主要尝试过以下一些途径:(1)将废渣加入混凝土中作为添加剂,但是效果不十分理想,且利用有限;(2)回收废渣中促进剂 M,主要是通过改变加入 M 废渣中氢氧化钠的质量分数、溶液温度和溶液 pH 值来实现;(3)将废渣掺入沥青中制成中低档防水卷材,但是该类防水卷材市场需求不理想。

上述处理方法均不十分理想,华南理工大学与鹤壁助剂厂合作开发两条促进剂 M 生产废渣的利用途径,值得业内借鉴。(1)以废渣为原料合

成热塑性树脂;以废渣、苯酚、甲醛等为原料,共聚合成热塑性树脂,废渣对酚醛共聚体系的聚合反应速率具有明显的促进作用,该类热塑性树脂与酚醛树脂性能接近。(2)华南理工大学针对废渣含有大量噻唑类、树脂类和苯胍等可交联性物质的情况,提出将废渣用做硫化剂,大量试验表明,在没有其他交联剂的情况下,随着废渣用量增大,硫化胶的拉伸强度出现峰值,说明废渣不仅具有交联作用,而且存在一个适当的用量范围,应用于不同的胶种,废渣作为交联剂的用量也不相同。

另外,国内还可以采用粗促进剂 M 直接合成后续产品 CBS 和 NS,以减少废渣的生成量。

2 橡胶助剂及其原料清洁工艺技术进展和评价

我国橡胶助剂工业与国外发达国家和地区主要差距在于助剂本身及重要的中间体生产工艺落后,环境污染严重,橡胶助剂及其原料开发、应用和推广绿色清洁工艺,将污染和副产物消灭在工艺中,通过推广清洁工艺节能降耗,提高原料转化率,成为橡胶助剂工业发展循环经济的非常有效的措施和必然的选择。

2.1 防老剂 RD

目前国内的橡胶防老剂 RD 主要采用比较先进的一步法合成工艺,但是仍然采用液体酸如盐酸为催化剂,环境污染严重,反应产生大量的含盐废水,而采用固体酸则克服液体酸的缺点,具有容易与液相反应体系分离、不腐蚀设备、几乎不产生反应废水等优点。

目前国内多家科研机构和生产企业对该技术进行研究开发,其中研究报道所采用的固体酸催化剂品种主要有, $\text{SO}_4^{2-}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 固体超强酸、 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 固体超强酸、 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 固体超强酸、磺化苯膦酸锆、强酸性离子交换树脂等。不过目前固体酸法防老剂 RD 生产技术尚处于实验室阶段,关键在于开发出高效价廉的固体酸催化剂。

2.2 促进剂 CBS

促进剂 CBS 目前已经工业化或具有工业化前景的主要有次氯酸钠氧化法、过氧化氢氧化法、氧气氧化法等三条合成路线。其中氧气氧化法是值得关注的清洁工艺。

氧气氧化法是近年来国外发展较快的新工

艺,以氧气为氧化剂,在催化剂和氨水存在下促进剂 M 与环己胺氧化生成促进剂 CBS。该工艺与其它工艺相比,具有“三废”少,氨和环己胺回收率高,产品质量好,易于自动化操作,催化剂多选用铜等金属催化剂,反应选择性 98%,收率约 97%,反应速度快,经济效益高等优点,目前国内著名橡胶助剂生产商富莱克斯公司、德国拜耳公司均采用该法生产。但是该法使用贵金属催化剂,使用与回收成本较高,技术有一定难度,目前国内和国外一些国家还处于探索和完善阶段。为了解决催化使用与回收成本问题,富莱克斯公司采用高吸附性的多孔微粒结构木炭做为催化剂,不过尚处于试验阶段。

2.3 对氨基二苯胺

对氨基二苯胺工业化的主要四种工艺:苯胺法、二苯胺法、甲酰苯胺法和硝基苯法。其中目前工业化生产的热点工艺为硝基苯法。

硝基苯法是近年来新开发的路线,本工艺成功用硝基苯取代对硝基氯苯与苯胺缩合制备 4-氨基二苯胺,由于硝基苯没有氯基团,因而在缩合过程中,不会生成氯化氢,大量的氯化钾废液消失了,几乎没有“三废”产生,据报道其“三废”量比传统的甲酰苯胺路线减少 99%。在全球环保压力日益严重的今天,该法非常具有发展前景。孟山都公司开发的这一工艺因为环保经济曾获得 1998 年美国清洁工艺总统挑战奖大奖。目前国内已经成功开发出硝基苯法并已经工业化生产。

鉴于专利保护等诸多问题,其中甲酰苯胺法技术改进工作,采用加氢代替硫化碱还原的新型甲酰苯胺工艺技术也不失为一种清洁工艺,其生产成本与硝基苯法差距不大,值得国内业界的关注。

2.4 叔丁胺

叔丁胺是全球环保新型主导的橡胶促进剂 NS 的主要中间体。国内外曾经、正在应用或者具有开发前景的工业化路线较多,主要有叔丁胺水解法、N-叔丁酰胺水解法、异丁烯-氢氰酸(HCN)法、甲基叔丁基醚(MTBE)-HCN 法、MTBE 催化氨化法、异丁烯氨化法和叔丁醇卤化再氨化法等。其中异丁烯氨化作为清洁工艺倍受国内外重视。异丁烯氨化属于一种平衡反应,在工业条件下的转化率很低,小于 20%,大量未反

应的物质要循环使用,要达到经济上合理性,就要求催化剂具有高活性、高选择性、长寿命,因此寻找合适的催化剂成为该法最关键问题。目前德国 BASF 公司主要采用该法生产,国内尚没有开发出此工艺。异丁烯氨化法反应选择性好,是一种有发展潜力的清洁工艺,但是需要在 20~30 MPa 的高压下才能保证有较高选择性;而且要求较高的氨/异丁烯投料比;但是转化率很低,不超过 20%;涉及大量的副产物的分离及大量未反应物的循环套用,需要复杂的分离操作;还要保证催化剂寿命长和活性高;工艺技术难度比较大。随着近年来国内基础石油化工项目投资加快,原料异丁烯来源应不成问题,因此国内应加快该法开发与研究。

2.5 间苯二酚

间苯二酚全球工业化的合成路线主要有两条,一是以苯为原料的磺化碱熔法;二是以间二异丙苯为原料的氧化法。日本两家公司主要采用后者生产,属于绿色清洁工艺。

间二异丙苯的氧化是液相碱性条件下与空气和氧气进行,得到间二异丙苯二过氧化物及副产物间二异丙苯羟基过氧化物。氧化结束后,将甲苯加入氧化产物中,因为氧化产物在进行分解前必须在酸催化剂存在下用过氧化氢水溶液进行预处理,预处理的作用是将副产物转化为间二异丙苯二过氧化物,同时防止其分解。预处理后生成物经过中和、浓缩、脱水后再进行酸解,得到间苯二酚成品。随着我国苯酚/丙酮大规模装置陆续建设,原料间二异丙苯来源不成问题,目前国内副产的间二异丙苯量足以满足年产 1 万 t 间苯二酚的需求。

2.6 甲基异丁基酮

甲基异丁基酮(MIBK)是国际主导橡胶防老剂 4020 的主要原料之一,目前国外主要采用先进清洁的丙酮一步法合成,另外反应精馏技术由于转化率高,环境污染小倍受关注。

由于多功能高效催化剂技术的进步,丙酮一步法加氢生产 MIBK 成为目前工业化最实用的工艺路线,丙酮一步法生成 MIBK 关键在于开发出一种特殊多功能的催化剂,这种催化剂具有缩合、脱水、选择性加氢的作用,目前国内外开发出

多种具有工业化应用价值的催化剂。近年来国内丙酮一步法生产甲基异丁基酮装置建设明显加快,2007年中石化吉林石化公司年生产能力达到3万t;2007年台湾李长荣公司在江苏丹徒工业园区投资建设年产2.4万t的装置,预计2008年中期建成投产;2007年底浙江善高化工有限公司建成了年产1.5万t的生产装置,目前处于生产调试阶段。除了上述介绍的橡胶助剂及原料绿色清洁工艺进展及应用情况外,加快环保绿色产品替代有毒品种,绿色环保新剂型替代落后产品剂型也属于橡胶助剂清洁发展的途径。

应大力发展对苯二胺类防老剂品种,减少甚至禁用萘胺类品种;鉴于对苯二胺类产品不宜应用于浅色橡胶中,可以开发与应用无污染、不变色的烃类聚酚、防老剂AFS和TAPDT等品种。促进剂品种主要是环保体系的形成,减少易产生有害的亚硝胺的促进剂,主要体现在采用促进剂NS, CBS, CBBS和TBSI替代促进剂NOBS, DIBS和DCBS;采用促进剂ZBTP, TBZTD和TOT-N等替代有毒性秋兰姆类促进剂;为了改善硫化返原与耐疲劳性,可采用促进剂HTS及其与促进剂BCI并用的方法。

在剂型更新方面,应采用造粒产品代替以前粉状产品,目前对苯二胺类及喹啉类防老剂一般采用滴落冷凝造粒机造粒;而促进剂一般采用挤出造粒机造粒。充油也是国内外广泛使用处理方法,可以减少粉尘污染。此外预分散体、助剂微胶囊化等都特别值得关注,应加快产业化进程和推广应用力度。

3 上下游一体化发展分析

目前我国橡胶助剂生产装置布点分散,生产装置规模小,许多企业仅有一个或者两个橡胶助剂品种,由于规模小、没有原料配套、产品没有形成系列化经营,导致环境污染严重、装置经营效益差,整个行业抗风险能力小,可持续发展后劲不足。

今后国内橡胶助剂应形成上下游一体化生产模式,形成资源、能源共享,灵活多变应对市场变化;产品形成系列化和多品种的经营模式;加快产品结构调整,大力开发新产品和拥有自主知识产权的高效环保品种。

3.1 上下游一体化发展模式

国内橡胶助剂形成上下游一体化发展模式比较有成效的企业是国内橡胶助剂生产基地,拥有多年橡胶助剂生产历史的中国石化南京化学工业有限公司,该企业以氯碱装置为基础,向下衍生出众多橡胶助剂及中间体品种。南化公司依托氯碱装置,建有氯化苯装置和硝基氯化苯装置,同时利用氢气建有苯胺装置。对硝基氯化苯与苯胺合成对氨基二苯胺,然后以此为原料生产系列化对苯二胺类橡胶防老剂;同时用苯胺生产出环己胺,以苯胺、环己胺为原料生产系列橡胶促进剂和防老剂。

近年来国内生产企业充分意识到上下游一体化重要性,如国内东北助剂临近冀衡公司建设助剂装置,以利用冀衡的苯胺资源;山东圣奥选择华阳工业园区等则利用华阳农药的苯胺、硝基苯和氢气资源,这样可以保证原料供应及节省运输成本。

因此今后国内橡胶助剂生产企业应尽可能形成上下游一体化发展模式,新建装置在原料自己没有能力生产的情况下,要寻找有原料优势的合作伙伴或者在其临近建设装置,可以有效提高装置竞争力。

3.2 系列化发展模式

我国橡胶助剂企业与国外巨头相比,品种单一比较明显,目前国内现在还没有一家企业可以说防老剂、促进剂、加工助剂三大系列产品都具有很强的竞争力。要么防老剂发展的不错,要么促进剂发展很好,如果一个企业要做到国内领先,可以与国外企业抗衡,一条腿走路是不太可能,或者说可能要付出比品种齐全的企业更大的努力,因此建议目前国内主要的规模较大的企业在发展一个系列同时,也要加快另一个系列产品的发展,尤其是要加大系列产品开发与生产力度,橡胶助剂作为精细化工产品,有许多产品设备可以通用,如橡胶防老剂4010NA和4020,促进剂CBS和NS等;因此国内橡胶助剂企业一定加大产品系列化和品种全面发展战略,不仅符合循环经济理念,也是增长企业竞争力的有效途径之一。

3.3 加快产品结构调整

经过多年发展,我国橡胶助剂的产品结构已经进行大幅度调整,但是远没有到位,许多有毒有

害的落后品种仍在大量生产,如防老剂 A 和 D,促进剂 NOBS 等品种近年来仍有相当产量,值得业内高度关注。因此尽快通过政府立法或市场竞争,彻底关闭这些装置,优化产品结构。尽管目前全球橡胶助剂品种日趋集中,但是随着发展中国家尤其是我国橡胶防老剂发展迅速,西方发达国家和地区不会轻易把市场拱手相让,国外提高自己竞争力的关键在于不断开发新产品,因此为了在未来竞争中不被淘汰,紧跟国际发展趋势,加快产品结构调整,大力开发新产品是非常重要的和必要的。目前值得开发与生产的新型橡胶助剂品种有:防老剂 4030、防老剂 4050、高质量防老剂 RD(日本产品为防老剂 FR)、抗臭氧防护剂 AFS、防老剂 TAPDT、抗臭氧防护剂 BIMS、防老剂烃化聚酚、促进剂 TBSI、促进剂 CBBS、促进剂 OTTOS、促进剂 DPTT、促进剂 TB₂TD、抗返原剂 Perkalink900、抗返原剂 Duralink HTS、粘合剂 Resimenne HMMM、化学增塑剂 Renacit11/WG、增粘剂 Koresin 树脂、均

匀剂 Struktol 40MS 和 60NS、水乳液脱模剂 NixStixL-609AR 等。

4 结语

随着我国汽车工业的快速发展,我国橡胶及橡胶助剂迎来极好的发展机遇,经过多年的发展与提高,我国橡胶助剂工业已有相当工业基础,可以预计未来 5~10 年,我国橡胶助剂工业将会在全球市场起到举足轻重的作用,将会成为世界上主要生产与供应国。

尽管我国橡胶助剂发展取得长足进展,而且未来前景十分看好,但是目前我国橡胶助剂工业存在诸多问题,发展的关键在于实现循环经济,加大环境污染治理,防止盲目重复建设;推广应用清洁绿色工艺,提升整个行业技术水平;加快产品结构调整,加快有毒有害品种淘汰步伐,推进新产品开发、生产与应用,尽可能形成上下游一体化发展模式,提高整个行业的经济效益和可持续发展的能力。

世界工程机械轮胎生产概况

近年来,采矿业和建筑业的繁荣推动了工程机械轮胎,尤其是大型和巨型工程机械轮胎的迅速发展,现将国内外工程机械轮胎的生产情况简介如下。

1 国外主要生产厂家

目前,日本普利司通公司和法国米其林公司(巨型工程机械轮胎的主要产品规格均为 40.00R57)均控制约 40% 的全球巨型矿用子午线轮胎市场份额。美国固特异公司和蒂坦国际公司紧随其后。为缓解供求矛盾,近年来这些企业纷纷扩大生产能力或不断开发新产品来满足市场需求。据普利司通负责人称,全球巨型工程机械轮胎的供求失衡状况至少要到 2012 年才会有所改善。

普利司通首先提高在日本防府工厂的工程机械轮胎生产能力,扩建项目于 2005 年下半年开始,2006 年竣工,公司 2007 年工程机械轮胎总销

售额增长 5 个百分点。公司正在进行日本下关工厂工程机械轮胎生产能力扩大 20% 的项目建设,该项目将于 2008 年年末形成生产能力。公司还在日本北九州的福冈县建造一家新的大型/巨型工程机械轮胎生产厂,工厂将于 2009 年年末或 2010 年年初正式投入使用。普利司通计划到 2012 年其大型和巨型工程机械子午线轮胎产量提高 40%。

米其林在全球拥有 2 个矿用工程机械轮胎生产基地,分别位于西班牙的维多利亚地区和美国南卡罗来纳州的莱克星顿地区。莱克星顿轮胎厂现可以生产直径为 13.2 英尺、宽度为 4.9 英尺、质量为 5.8 t 的 59/80R63 巨型工程机械子午线轮胎,产品主要销往北美和南美地区。在 2005 年 12 月,米其林莱克星顿轮胎厂投资 8 500 万美元来提高生产能力,预计到 2010 年,工厂生产能力将提高 50%。西班牙维多利亚轮胎厂也将扩大工程机械轮胎的生产能力。另外,米其林已投资 2 亿美元在巴西大坎普(Campo Grande)建新厂,生产轮辋直径为 25~49 英寸的工程机械轮胎。米其林计划在未来 3 年内使其全球工程机械轮胎

橡胶助剂工业循环经济发展思考与分析

作者: [吕咏梅, LU Yong-mei](#)
作者单位: [中国石化南京化学工业有限公司, 南京, 210048](#)
刊名: [橡胶科技市场](#)
英文刊名: [CHINA RUBBER SCIENCE AND TECHNOLOGY MARKET](#)
年, 卷(期): 2008, 6(21)
被引用次数: 1次

引证文献(1条)

1. 肖军 [我国橡胶助剂三废治理述评](#)[期刊论文]-[化学工业](#) 2011(06)

引用本文格式: [吕咏梅, LU Yong-mei](#) [橡胶助剂工业循环经济发展思考与分析](#)[期刊论文]-[橡胶科技市场](#) 2008(21)