

# 行业发展

## SPECIAL REPORT

# 以清洁生产为中心 发展绿色橡胶助剂

许春华

(中国橡胶工业协会,北京 100107)

**摘要:** 概述我国橡胶助剂工业的现状,重点阐述橡胶助剂清洁生产发展的具体措施和取得的成效。通过3~5年的努力,以环保、安全、节能为中心,大力推进清洁生产,发展绿色助剂,将极大地提升我国橡胶助剂行业在全世界的核心竞争力,保持行业可持续发展,为推动低碳经济作出贡献。

**关键词:** 橡胶助剂;清洁生产;环保

天然橡胶是1493年哥伦布发现新大陆时发现的,但直到1839年固特异发现硫黄可使橡胶交联,才使橡胶有了使用价值,从此诞生了世界橡胶工业。因此,记入史册的世界橡胶工业的起点是1839年。而硫黄作为硫化剂一直沿用至今。随着橡胶助剂新品种的开发,橡胶产品性能的不断提高,在现今橡胶原材料品种基本稳定的情况下,橡胶助剂已经成为橡胶工业产品结构和性能调整的“魔方”。

## 1 我国橡胶助剂工业的生产概况

我国橡胶助剂工业起步于1952年,经历了58年的发展,我国如今已成为世界橡胶助剂生产和消费大国,2009年全国橡胶助剂产量66万t,工业总产值约120亿元,产量超过全球的50%,

产品30%出口。防老剂4020、促进剂NS、防焦剂CTP和硅烷偶联剂Si69等多个产品产量位居世界前列,这些产品在世界具有举足轻重的地位。

进入21世纪,我国橡胶助剂工业进入持续稳定增长期,2001~2009年产量增长率平均为22.6%,详见表1,图1是产量增长走势。

20世纪我国橡胶助剂企业年销售额最高不超过2亿元,进入21世纪,我国橡胶助剂企业规模化、集约化程度大幅提高。至2009年,销售额在5亿元以上的企业有6家,2亿元以上的企业有17家,1亿元以上的企业26家,这些企业的销售额占全行业的85%以上,行业集中度很高。不少大企业由以前只生产某一类产品向生产多种类型产品发展,既降低了生产成本,又满足市场供应。21世纪,橡胶助剂企业科技创新能力大大增

表1 2001年以来我国橡胶助剂的产量

项 目	2001年	2002年	2003年	2004年	2005年	2006年	2007年	2008年	2009年
防老剂产量/万t	3.80	4.1	6.25	6.95	8.26	11.3	13.5	16.8	20.52
促进剂产量/万t	7.20	6.6	8.35	9.30	13.8	16.39	19.5	21.33	23.21
不溶性硫黄产量/万t	0.86	1.63	1.12	1.80	1.72	2.33	2.50	1.92	3.63
加工助剂产量 <sup>1)</sup> /万t	1.90	5.67	4.88	6.55	6.02	8.90	11.50	11.66	11.17
合计/万t	13.76	18.0	20.6	24.6	29.8	38.9	47.0	51.7	59.5
增长率/%	28.4	30.8	14.4	19.4	21.1	30.5	20.8	10.0	15.1

注:1)含粘合体系助剂。数据由中国橡胶工业协会橡胶助剂协会会员单位统计。

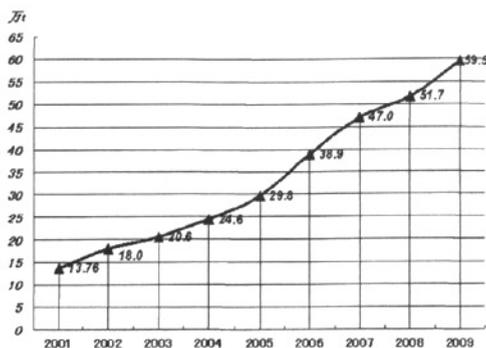


图1 2001~2009年橡胶助剂产量增长趋势

强,逐步建立起科技创新体系,建设了企业技术中心。先后完成20余项科技部创新基金项目,10余项国家科技攻关产业化项目,得到国家近亿元资金支持,清洁生产也取得显著成效。橡胶助剂行业获得国家级科技奖励项目6项,包括RT-培司清洁工艺技术,以及硅烷偶联剂Si69、钴盐粘合增进剂、不溶性硫黄、防老剂4010NA、苯乙烯-茛树脂等项目。获得国家专利千余项,充分显示了科技创新的实力。

## 2 以环保、安全、节能为中心,大力推进清洁生产

### 2.1 橡胶助剂清洁生产的概念

1992年6月在巴西举行的联合国环境与发展大会上将清洁生产列入大会的主要文件“21世纪议程”中,联合国环境规划署关于清洁生产的定义是,清洁生产是指将具体的环境战略持续应用于生产过程、产品和服务中,以增加生态效率和减少对人类及环境的风险。实现清洁生产被认为是改善人类生存环境、保持竞争性和可盈利性的核心手段之一,清洁生产的理念得到世界各国的响应。就橡胶助剂而言,清洁生产包括原料、中间体及产品结构、工艺过程和三废排放、治理等方面的综合内容。

我国橡胶助剂行业虽然已成为世界上生产和消费第一大国,在清洁生产技术方面也有不少成果,但真正全面实现清洁生产尚有一定距离。为进一步推动清洁生产的实行,国家科技部在“十一五”期间投入大量资金,立项支持橡胶助剂行业组织科技攻关,国家支撑项目“橡胶助剂清洁工艺和

特种功能性产品的开发”的实施将使我国橡胶助剂的清洁工艺技术取得重大进展,同时在约3年时间内使我国个别仍需进口的高热稳定性不溶性硫黄、橡胶均匀剂、预分散橡胶助剂等产品得以自给。

### 2.2 产品结构调整,无毒或低毒橡胶助剂替代有毒有害橡胶助剂

#### 2.2.1 促进剂NOBS和防老剂D的调整

橡胶助剂产品中,已被证明对人体毒害严重的主要有含 $\beta$ -萘胺和会产生亚硝胺类的产品,如防老剂D(N-苯基- $\beta$ -萘胺)和仲胺类促进剂NOBS(2-吗啉基硫代苯并噻唑次磺酰胺)等。

20世纪50年代 $\beta$ -萘胺的致癌机理被确认,其特别具有导致膀胱癌的危险,从而防老剂D在发达国家很快被淘汰,但近几年,我国仍有近千吨产量。

20世纪80年代德国TRGS552法规和美国劳工部对橡胶助剂的亚硝胺致癌问题提出了公告。指出在橡胶加工过程中,包括储备区亚硝胺含量不得超过 $2.5 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ ,此后在2003年欧盟的白皮书“未来化学品政策战略”和2006年欧盟通过的REACH法规对亚硝胺等有毒有害物质作了进一步的规定,强调没有经过证明是无毒的物质就是不安全的。

上述法规中对会产生亚硝胺的产品作了明确公告,它们是:次磺酰胺类促进剂NOBS, DIBS, OTOS, MBSS;秋兰姆类促进剂TMTD, TMTM, TETD, TBTD;二硫代氨基甲酸类促进剂ZMDC, ZEDC, ZBDC, NBC;硫黄给予体DTDM。

2000年,我国提出了化工行业清洁生产技术发展规划。

2001年,中国橡胶工业协会橡胶助剂专业委员会成立,并同时提出了“大力推进我国橡胶助剂工业的清洁生产”的意见;重点针对亚硝胺的毒性问题,特别是仲胺类促进剂NOBS的替代问题提出了意见。由于促进剂NOBS主要在轮胎厂使用,且释放的亚硝胺浓度最高,其当时产量约7200 t,占同类产品的30%。因此,确定取代促进剂NOBS成为当时重中之重的目标。另外还提出杜绝防老剂D生产的意见。

上述意见在助剂行业中受到重视,并得到轮胎行业的大力支持,助剂企业快速开发用以替代促进剂 NOBS 的伯胺类促进剂 NS(N-叔丁基-2-苯并噻唑次磺酰胺)。2001 年促进剂 NS 的产量不足 2000 t,至 2007 年促进剂 NS 的产量达到 4.22 万 t,增加了 20 倍,是促进剂 NOBS 的 7.03 倍,促进剂 NOBS 的产量多年负增长,2007 年已降至同类产品的 5% 以下,如图 2 所示。2008 年促进剂 NOBS 和防老剂 D 已被列入“国家环保部高风险、高环境污染产品”的目录,使它们的生产得到控制,实现了行业自律。

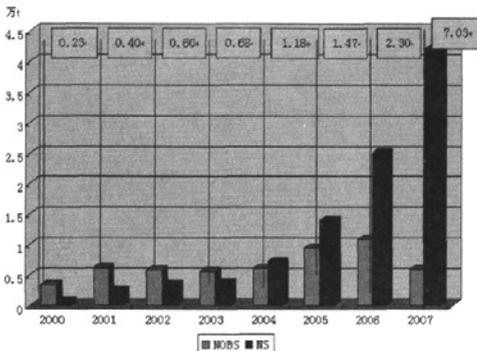


图 2 促进剂 NS 替代促进剂 NOBS 的产量变化

### 2.2.2 秋兰姆类促进剂 TMTD 和硫酚类塑解剂的调整

促进剂 NOBS 的被逐步替代是我国橡胶助剂行业产品结构调整的重大成果。除促进剂 NOBS 外,秋兰姆类促进剂 TMTD(二硫化四甲基秋兰姆)产品也属仲胺类助剂产品,也存在产生亚硝胺的问题,该促进剂为超促进剂,其在胶料配方中用量虽然不大,仅在 0.5 份以下,但用途广泛,产量递增很快,目前全国产量万余吨。因此尽快调整促进剂 TMTD 等同类产品并进行替代,成为目前产品结构调整的重中之重。国内外已经开发了替代促进剂 TMTD 的促进剂 TB<sub>2</sub>TD(二硫化四苄基秋兰姆)产品,促进剂 TB<sub>2</sub>TD 虽然也属于仲胺类产品,但由于它的相对分子质量大,应用时产生的亚硝胺浓度相对很低,加上其用量很小,可以用于替代促进剂 TMTD 及同类产品,我国促进剂 TB<sub>2</sub>TD 产品已在数个企业形成了产业化规模,可望在较短时间内实现替代的目标。

五氯硫酚类化学塑解剂以德国拜耳公司的雷

那细 7 产品为代表,取而代之的是雷那细 11(2,2'-二苯酰氨基二硫化物)和其他类型的塑解剂。我国五氯硫酚类化学塑解剂全国产量约 2000 t,目前,它们的替代品雷那细 11(DBD)和有机金属络合物 CPA 和 ZD-8 等产品也相继开发成功。

### 2.2.3 加大优秀品种开发力度

对苯二胺类防老剂 4020 和噻咪类防老剂 RD 是防老剂的主要优良品种,目前占防老剂总产量的 82%,今后一段时间内仍然是防老剂的主要品种。

次磺酰胺类促进剂 CZ 和 NS、秋兰姆类促进剂 TB<sub>2</sub>TD 以及噻咪类促进剂 M 和 DM 是促进剂主要产品,目前促进剂 CZ 和 NS 占促进剂总量的 40%,促进剂 M 和 DM 占 30%。

随着各类法规的出台和执行,替代会产生亚硝胺的橡胶助剂新品不断开发,橡胶助剂告别亚硝胺的侵害已为时不远。产生亚硝胺的主要助剂的可替代产品详见表 2。

### 2.2.4 含多环芳烃的芳烃油的替代品

橡胶油是橡胶加工过程中重要的软化剂,在橡胶制品中所采用的石油系橡胶油中主要包括芳烃油、环烷油和石蜡油。由于芳烃油与橡胶的相容性好,对改善胶料的混炼、挤出、压延、硫化等性能效果好,其用量最大。我国橡胶工业消耗的石油系软化剂中芳烃油占 77%,环烷油和石蜡油占 23%。芳烃油的年销售量超过 20 万 t。

但由于芳烃油中含有多环芳烃(Polycyclic Aromatic Hydrocarbons,简称 PAHs),它们主要有苯并芘(BaP)、苯并(e)芘(BeP)、苯并(a)蒽(BaA)、蒽(CHR)、苯并(b)荧蒽(BbFA)、苯并(j)荧蒽(BjFA)、苯并(k)荧蒽(BkFA)、二苯并(a,h)蒽(DBAhA)8 种,具有强的致癌性和对人体的其他危害。

欧盟 2005/69/EC 指令对多环芳烃进行限制,规定 2010 年 1 月 1 日起一般消费品中 8 种多环芳烃的总含量小于 10 mg · kg<sup>-1</sup>,其中苯并芘(BaP)的含量应小于 1 mg · kg<sup>-1</sup>。虽然,欧盟 REACH 法规仅规定轮胎中多环芳烃含量应小于 0.1%(即 1000 mg · kg<sup>-1</sup>),但根据 2005/69/EC 指令,采用芳烃油作为软化剂的轮胎及其他橡胶

表2 产生亚硝酸的主要橡胶助剂及其替代品

会产生亚硝酸的促进剂	主要可选择的替代品
<b>次磺酰胺类促进剂</b>	
NOBS(2-吗啉基硫代苯并噻唑次磺酰胺)	NS(N-叔丁基-2-苯并噻唑次磺酰胺)
DIBS(N,N-二异丙基-2-苯并噻唑次磺酰胺)	CZ(N-环己基-2-苯并噻唑次磺酰胺)
OTOS(N-氧联二亚乙基硫代氧基甲酸-N'-氧联二亚乙基次磺酰胺)	TBSI[N-叔丁基-双(2-苯并噻唑)次磺酰胺]
MBSS(2-吗啉基二硫代苯并噻唑)	DZ(N,N-二环己基-2-苯并噻唑次磺酰胺)
	CBBS[N-环己基-双(2-噻基苯并噻唑)次磺酰胺]
	XP-580(烷基苯并噻唑次磺酰胺)
<b>秋兰姆类促进剂</b>	
TMTD(二硫化四甲基秋兰姆)	TB <sub>2</sub> TD(二硫化四苯基秋兰姆)
TMTM(一硫化四甲基秋兰姆)	双(40 甲基咪唑)二硫化秋兰姆
TETD(二硫化四乙基秋兰姆)	IT(二硫化四异丁基秋兰姆)
TBTD(二硫化四丁基秋兰姆)	
DPTT(四硫化双戊亚甲基秋兰姆)	
<b>二硫代氨基甲酸酯类促进剂</b>	
PZ(ZMDC)(二甲基二硫代氨基甲酸锌)	ZBEC(二苯基二硫代氨基甲酸锌)
EZ(ZEDC)(二乙基二硫代氨基甲酸锌)	ZDTP(二烷基二硫代磷酸锌)
ZEPC(乙基苯基二硫代氨基甲酸锌)	AC-P84(烷基二硫代磷酸锌)
NBC(N,N-二正丁基二硫代氨基甲酸镍)	ZIX(黄原酸盐)
BZ(ZDBC)(二丁基二硫代氨基甲酸锌)	
<b>硫黄给予体</b>	
DTDM(二硫化二吗啉)	DTDC(二硫化-N,N-二己内酰胺)
	VPKA9188(朗盛公司抗硫化返原剂)

制品中的多环芳烃总量必须小于  $10 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ , 2008 年已因此发生多起橡胶制品的退货现象。因此, 目前市场上普通芳烃油的退出将是必然趋势, 主要由环保芳烃油和环烷油替代。目前, 我国环保芳烃油主要依赖进口或外资企业生产, 因此必须加快环保芳烃油的开发, 以满足我国橡胶工业日益增长的需求。

### 2.2.5 其他需要逐步替代的物质

欧盟 2002/95/EC 指令 (RoSH) 提出了对重金属如铅、汞、镉等, 以及溴二苯、多溴联苯醚、石棉等物质给予限制, 涉及到橡胶工业的有含铅、锡的材料以及部分补强填料和阻燃剂等。

欧盟 2003/105/EC 指令将氧化锌列为 N 类对环境有害物质。

欧盟 2005/84/EC 主要为对邻苯二甲酸酯/盐类物质的限制, 涉及到橡胶行业的物质主要为增塑剂类。

上述法规在橡胶行业尚未规定具体的指标和控制期限, 但已引起很多企业的重视。

随着清洁生产理念的逐渐实施, 对人类生存环境和健康的加倍关注, 各类法规不断出台, 进行产品结构调整和开发绿色橡胶助剂成为橡胶助剂行业持续、长久的发展方向。

## 2.3 以节能减排为中心, 开发橡胶助剂的清洁生产工艺技术

### 2.3.1 我国橡胶助剂行业清洁生产工艺技术进展

清洁生产工艺技术是橡胶助剂实现节能减排的根本措施, 我国橡胶助剂的清洁生产工艺技术的开发得到国家的大力支持, 并将其列入国家技术创新指南。21 世纪以来, 有 20 多家助剂企业受益于国家科技创新项目, 获得国家数千万元资金支持, 并取得了重大成果。

(1) 年产 6000 t 偶联剂 Si69 全封闭自动化工艺技术。此项目于 2002 年获得国家科技进步二等奖, 该技术的开发成功, 使我国硅烷偶联剂生产技术和产量进入世界前列。

(2) 采用硝基苯和苯胺为原料路线的对苯二

胺类防老剂中间体 RT-培司清洁生产工艺技术。此项目于 2004 年获得国家科技进步二等奖, 该技术达到国际领先水平, 使我国防老剂 4000 系列产品产量跃居世界第一, 并取得美国 337 调查案的全胜, 捍卫了自主知识产权。

(3) 促进剂 DM 和 NS 及其它次磺酰胺类促进剂产品的氧气氧化、双氧水氧化工艺的开发初见成效。该项技术为淘汰促进剂生产中以氯气、硝酸钠、次氯酸钠作为氧化剂的工艺而导致产生大量含盐废水的现状打下了良好的基础。

### 2.3.2 全面实现橡胶助剂清洁工艺是我国橡胶助剂工业做强的关键

进入 21 世纪以来, 我国橡胶助剂工业取得持续稳定的发展, 在世界上占举足轻重的地位, 且世界橡胶助剂工业不断向东方转移, 世界著名的橡胶助剂生产商、贸易商均看好我国橡胶助剂的市場。但我国要成为真正的世界橡胶助剂强国, 全面开发和实现清洁工艺技术仍是关键。

#### (1) 促进剂 M 的清洁生产工艺

促进剂 M 的清洁生产工艺技术是国际热点。促进剂 M 是我国 1952 年就开始开发和生产的促进剂品种。它在相当长的一段时间内是国内最重要的促进剂, 可用于各种通用橡胶。促进剂 M 不仅是一种有效的噻唑类促进剂, 同时也是次磺酰胺类等迟效性促进剂的原料。因此, 它的产量很大, 每年超过 15 万 t, 其 70%~80% 用作其它促进剂的原料或作为医药、农药中间体。

国内目前几乎都采用苯胺、二硫化碳和硫黄作为原料, 在高温、高压下合成粗促进剂 M, 粗促进剂 M 精制而得促进剂 M。精制的方法有酸碱法和溶剂法, 大多企业采用酸碱法精制路线, 但这种生产方法有大量废气、废水和废渣产生。废气主要是硫化氢气体, 近年来成功开发的克劳斯炉氧化法可使硫化氢得到治理, 并能回收硫黄。废渣利用目前的出路主要是综合利用, 但废水利用的问题很大, 通常生产 1 t 促进剂 M 产成品将有 30~40 t 有机废水产生, 且含盐量高, 治理十分困难。因此, 促进剂 M 的废水治理是近几年助剂行业的关键技术和共性技术。

近几年, 一些生产促进剂 M 的主要企业竞相

开发新工艺, 通过工艺条件的创新, 使废水排放量有所下降, 条件好的企业吨产品排放量减小至 20 t 以下。有些企业开发溶剂法精制路线, 该路线克服了大量含盐有机废水的产生, 但在溶剂的回收处理、产品质量和收率等方面还不完善, 关键是选择的溶剂, 要求毒性小、成本低、产品质量好。溶剂法精制路线有较好的发展前景, 是促进剂 M 生产的有效、可行的清洁生产工艺技术之一。有文献报导, 采用硝基苯、苯胺和二硫化碳为原料合成促进剂 M, 可大大减少硫化氢废气以及废水和废渣产生, 也是清洁生产工艺技术之一, 但技术难度大, 尚无产业化生产。

#### (2) 次磺酰胺类促进剂的氧气氧化、双氧水氧化制备工艺的完善和推广

次磺酰胺类促进剂是我国促进剂产量最大、使用效果最好的促进剂品种。2008 年产量 9.5 万 t, 为促进剂总产量的 46%, 其合成方法是以促进剂 M 和其他不同基团的胺类物质反应, 然后氧化, 经后处理制得。氧化过程是至关重要的, 如前述, 多数企业采用氯气、硝酸钠、次氯酸钠等作为氧化剂, 产生大量含盐废水, 如促进剂 NS, 每吨产成品对应的废水量为 8~10 t。因此, 改造氧化工艺, 采用氧气或双氧水作为氧化剂, 可杜绝含盐废水产生, 而且全过程用水量大大减小, 是一种清洁生产工艺技术。但由于氧气氧化和双氧水氧化的技术安全难度大, 易燃易爆、设备要求高, 产品品质尚存差距, 该技术虽已有应用, 但在全行业推广、实现规模化生产尚有一定距离。氧化工艺的创新是次磺酰胺类促进剂清洁生产技术的关键所在。

#### (3) 防老剂 RD 的固体酸催化连续清洁生产工艺

防老剂 RD 价廉物美, 2008 年我国产量超过 5 万 t, 也是防老剂的大宗产品之一。防老剂 RD 属噻唑类产品, 用苯胺和丙酮为原料, 以酸为催化剂, 经复杂的处理制得。传统方法采用液体盐酸为催化剂, 间歇法生产, 三废问题严重, 生产 1 t 成品约产生 10 t 废水。近年来, 我国主要防老剂 RD 生产企业经过大量科学实践, 开发了一步法连续工艺, 大大减少了废水排放, 并提高了有效成分二

聚合物的含量,改善了防老效果。

有些企业开发了以固体超强酸或强酸离子交换树脂为催化剂的新工艺,吨产成品废水可下降为 100 kg,但固体酸催化的清洁生产工艺尚未形成产业化规模,此项技术的开发对提升我国防老剂生产的整体水平具有重要意义。

#### (4)不溶性硫黄的气化法一步生产工艺

我国不溶性硫黄的生产以两步法起家,即将硫黄气化后,用水进行淬火冷却,再用二硫化碳萃取产物中的可溶性硫黄,进行过滤、清洗等工序制得不溶性硫黄。但该工艺制得的不溶性硫黄性能差,且产生大量含硫、含酸废水。

典型的一步法生产工艺是将硫黄高温气化后直接用二硫化碳进行淬火、萃取。该工艺不产生废水,而且采用全封闭工艺流程,二硫化碳溶剂和可溶性硫黄可回收利用。该工艺制得的产品热稳定性好、易分散,但工艺过程条件苛刻,必须有充分的安全措施和设备条件。我国采用该工艺的万吨级装置已基本建成,并列入国家科技攻关项目。由于我国高热稳定性不溶性硫黄年进口量达 3.8 万 t,因此大力开发该工艺技术,实现高热稳定性不溶性硫黄的自给是十分迫切的。

#### (5)预分散橡胶助剂的开发

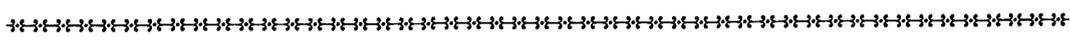
将橡胶助剂产品预分散至高聚物载体中制成预分散母胶粒的工艺技术也是橡胶助剂最终产品及在下游产品中清洁生产工艺的重要组成部分。预分散橡胶助剂克服了粉状产品在加工过程中的

飞扬,提高了配合剂的称量精度,改善了橡胶助剂在胶料中的分散效果,从而优化胶料的性能,也是橡胶助剂剂型的重大改造。我国预分散橡胶助剂万吨级生产装置已经在建,并列入国家科技攻关计划,预分散工艺技术的开发和推广应用将大大提高我国橡胶助剂的整体竞争力,更有利于产品国际化。

预计在未来 3~5 年,上述 5 项清洁工艺技术将取得重大突破,并逐步实施和完善,为我国成为世界橡胶助剂生产大国和强国打下坚实的基础。

### 3 结语

未来 5 年我国橡胶助剂工业的发展方针将仍然是坚持科技进步,以环保、安全、节能为中心发展绿色化工,打造企业名牌,打造世界名牌,全面实现国家规定的 2010 年节能减排目标,极大地提高企业的经济效益和社会效益,通过构建企业创新战略联盟,充分发挥上下游产业链,逐步建成以企业为主体,以市场为导向,产学研结合的技术创新体系;以科技创新带动行业的发展,加快产品结构调整的步伐,以促进剂 M 的清洁生产工艺为起点,以橡胶助剂在轮胎和橡胶制品中的最终应用为终点,创建技术路线图方案,全面实现清洁生产;积极调整企业结构和经济结构,扩大规模化生产,提高行业的整体竞争力,实现我国橡胶助剂工业的可持续发展,为我国低碳经济发展作出贡献。



## 双星东风轮胎总公司被评为全国“质量诚信企业”

日前,双星东风轮胎总公司被全国检验检疫协会评为“质量诚信企业”。

2009 年,为落实国务院和国家质检总局关于质量和安全年的要求,全国检验检疫协会首次在全国所有进出口企业中开展了“质量诚信企业”评选活动。国家质检总局督察组深入调查各辖区出口量大、信誉好的企业,并以产品质量为核心进行现场调研。双星东风轮胎总公司作为十堰市出口

大户,被列入国家质检总局调研的企业。督察组对双星东风轮胎总公司整洁有序的车间工作环境、严谨的工作流程给予高度赞扬,并对“质量等于人品,质量等于道德,质量等于良心”的双星企业文化给予高度评价。双星东风轮胎总公司以“产品质量好、品牌信誉高、经营状况好、社会形象好、团结和谐好”的五好优势荣登“质量诚信企业”榜单。

王开良 董德盛