



橡胶促进剂清洁化生产和环保型产品开发

张荣军

(镇江振邦化工有限公司, 江苏 镇江 212006)

摘要:简要阐述了我国橡胶促进剂清洁生产工艺思路,以及开发绿色安全促进剂以替代可产生致癌性亚硝酸胺的促进剂。指出采用绿色清洁生产工艺及生产环保型促进剂是橡胶促进剂的发展方向。

关键词:促进剂;清洁生产;环保

橡胶助剂是橡胶工业重要的辅助原料,在改善橡胶加工工艺、节约能源和提高产品质量等方面起到重要的作用。尽管我国橡胶助剂工业呈现出良好的发展前景,但与国外发达国家和国内轮胎工业对助剂的要求相比仍存在一定差距。我国橡胶助剂及其中间体生产已具有一定的规模,产品质量也得到了很大的提高,但与发达国家相比,新品少,生产工艺技术落后,环境污染较为严重。随着环境保护日益受到重视,生产工艺的清洁程度以及绿色安全助剂的开发和工业化生产将成为企业未来竞争力的关键。我国橡胶助剂工业今后的工作重点是调整产品结构,加大环保无毒橡胶助剂的开发与使用。目前国内常用的硫化促进剂品种有苯并噻唑类的 M 和 DM,次磺酰胺类的 CBS, NOBS 和 TBBS,秋兰姆类的 TMTD 等,本文就上述几个产品的改进思路进行论述。

1 大力提倡促进剂清洁生产工艺

1.1 用粗品促进剂 M 作原料的下游产品生产

用促进剂 M 作为生产原料的下游产品主要是次磺酰胺类的 CBS, NOBS, TBBS 和 DCBS 及苯并噻唑类的 DM 等。对于促进剂 DM 来说,其生产所选用的原料促进剂 M 质量要求不高,所以选用粗品促进剂 M 作为生产原料在工艺上是完全可行的;而对于次磺酰胺类产品来说,目前国内促进剂企业最普遍的工艺生产路线都是采用精品促进剂 M 与对应的胺以次氯酸钠为氧化剂的合

成工艺,该法反应设备比较简单,工艺过程易于控制,产品收率较高,生产成本低,经济效益好,但由于精品促进剂 M 的生产工艺路线长,酸碱法要使用强酸和强碱,溶剂法则要使用有毒、易燃的有机溶剂,原料品种多、能耗高,三废排放量大,后处理困难。酸碱法会产生大量的含无机盐废水,溶剂法使得操作现场环境差,危害工人的身体健康,两种工艺都会产生大量的废水和一定量的废渣,造成对环境的污染。如能去除促进剂 M 精制工序,采用粗品促进剂 M 直接合成次磺酰胺类促进剂,将大大缩短工艺流程,减少原料种类,降低原料消耗和生产成本,更重要的是减少污染,有利于清洁生产。尽管目前促进剂 NOBS 在国外使用受到限制或禁用,但由于种种原因在我国用量仍然比较大。改进促进剂 NOBS 合成工艺的主要目的不是鼓励发展促进剂 NOBS,而是要提高清洁化生产程度,以适应不断提高的环保要求。用粗品促进剂 M 作为下游次磺酰胺类产品的生产原料的工艺研究也比较多,主要集中在促进剂 CBS 和促进剂 NOBS 上,中石化南京化工厂在这方面做过许多研发工作,现在也陆续有工业化生产报道。促进剂 CBS, NOBS 和 TBBS 等作为常用的大吨位的硫化促进剂的重要品种,应能加快其工艺的改进步伐。

1.2 用促进剂 M 钠盐作原料的下游产品生产

目前促进剂 DM 国内生产工艺大多采用亚硝酸钠法,该法以促进剂 M 为起始原料,用亚硝酸钠为氧化剂,空气辅助氧化。该工艺主要缺点

是设备投资高、产能低、生产成本低,由于使用大量亚硝酸钠,在生产过程中会排放大量的含氮氧化物气体,严重污染空气,并存在致癌的危害,废水量大且难于进行有效的环保治理,而且生产过程中存在严重的噪声污染。部分企业以氯气为氧化剂的生产路线虽说不存在致癌的危害,但三废问题以及噪声污染依然存在,同样也存在生产周期长、效率低、生产成本低的问题。据报道,濮阳蔚林化工有限公司研究开发了以过氧化氢为氧化剂,以促进剂 M 钠盐为起始原料的促进剂 DM 生产新工艺,并已实现工业化,不但解决了废气及噪声污染等环保问题,由于直接使用促进剂 M 钠盐为起始原料,不需再将促进剂 M 钠盐转化为促进剂 M,减少了操作工序,并使废水量大为降低,而且产品外观接近纯白色,灰分含量小于 0.1%,初熔点大于 170℃,最高可达 175℃。

次磺酰胺类产品也可采用以促进剂 M 钠盐为起始原料,以促进剂 TBBS 为例,其典型工艺路线是:在促进剂 M 的钠盐溶液中慢慢加入叔丁胺,反应配比为 1:1.2~1.5,0.5 h 后加入一定量的 25% 硫酸溶液,在 50~60℃ 下反应 0.5 h,然后在 2 h 内滴加次氯酸钠。反应至终点后,降温冷却、过滤、洗涤、干燥即得产品。

1.3 积极采用双氧水氧化工艺

近年来国内对过氧化氢氧化法研究比较多。对于噻唑类的促进剂 DM,其工艺与上述用促进剂 M 钠盐作为原料的生产工艺基本相同,在此不再赘述。

对于次磺酰胺类促进剂产品如 CBS, NOBS, TBBS 和 DCBS 来说,整个工艺过程与次氯酸钠氧化法基本一致,但是采用双氧水作氧化剂后,反应过程中不会产生含盐废水,无废气产生,能耗低,而且反应母液可循环使用,工艺过程简单,易于工业化,产品质量好、收率较高,单位成本较次氯酸钠氧化法有较大幅度的下降,而且产品保质期也能适当延长;同时新工艺少了次氯酸钠制备工序,所用原材料品种也有所减少,收率和质量均超过国内原有工艺水平。

对于秋兰姆类促进剂,特别是促进剂 TMTD,目前国内多采用两步法生产,即先用二甲胺、二硫化碳、液碱合成福美钠,再用亚硝酸钠或氯气氧化生成促进剂 TMTD。如用亚硝酸钠

作为氧化剂,由于亚硝酸钠的致癌作用以及硫酸的强腐蚀作用会影响环境保护和设备防腐;采用氯气作为氧化剂,由于要消耗大量的液碱、亚硝酸钠或氯气,不可避免地会形成大量的废水和废气,也带来对环境的污染和对设备的腐蚀,生产操作也比较繁琐,产品收率低,工厂成本高。国内外对双氧水一步法合成促进剂 TMTD 新工艺报导较多,该法因为不使用任何强酸、强碱,工艺简单,双氧水完成氧化任务后,变成了无害物质,对环境无污染,对设备无腐蚀,所用设备与现有工艺中的设备类似,操作简便、安全,消除了原有工艺的三废污染,且产品纯度高,成本低,是一条较为理想的工业路线,并易于在现有设备基础上进行工艺改造。

1.4 完善氧气催化氧化工艺

氧气催化氧化工艺是近年来国外发展比较快的一种新工艺,该工艺主要是在催化剂存在下,采用氧气作为氧化剂的合成路线。

对于促进剂 DM 来说,就是使用氧气为氧化剂将促进剂 M 直接氧化成促进剂 DM,该工艺能有效解决生产过程中的气体污染,并且基本不产生废水,环保效益和经济效益显著,山东单县化工有限公司已开发成功。

对于次磺酰胺类促进剂来说,则是在催化剂存在下,使用氧气为氧化剂,将促进剂 M 或 DM 与对应的胺反应合成得到产品,工艺路线比较短、反应速度快,选择性好,产品收率和纯度均较高。该工艺具有三废排放少、基本无污染、胺回收率高、产品质量好、易于自动化操作、产能高、经济效益好等优点,目前国外著名的橡胶助剂生产商如富莱克斯公司和德国朗盛公司等生产厂已采用此法生产。

而对于秋兰姆类促进剂来说,近年来研究成功的氧气一步法合成促进剂 TMTD 工艺具有收率高、纯度好、三废少、成本低的优点,很有工业化生产开发和应用前途。但氧气氧化法设备投资较大,操作成本一时难以与传统的氧化工艺相竞争,且均需使用金属催化剂,使用与回收成本都较高,在技术上有一定难度。另外,氧气氧化法工艺需要一定的压力条件,安全问题尚未能得到很好地解决,工艺过程对设备和安全性的要求均较高,并且要选用合适的催化剂,因而阻碍了该工艺的应用和发展步伐。目前国内尚未有次磺酰胺类和秋兰姆

类促进剂用氧气催化氧化法工业化生产的报道,但该工艺却是今后促进剂工业生产的主要发展方向。

1.5 促进剂 M 的清洁工艺路线

促进剂 M 是噻唑类促进剂的重要品种,也是下游众多促进剂的生产原料,目前国内企业主要采用以苯胺、二硫化碳和硫黄为原料进行反应生产促进剂 M,生产方法从反应条件上分为高压法和常压法,从后处理的不同,又分为酸碱法和溶剂法。两者共同的缺点是:反应产生的大量尾气、硫化氢难以彻底治理,存在严重的安全隐患,且反应时间长、生产效率低、能源消耗大,三废问题严重且难以有效治理。国外报道的以苯胺、硝基苯和二硫化碳为原料的合成新路线可以从根本上解决三废问题,在该工艺合成过程中,苯胺和二硫化碳反应生成促进剂 M,副产物硫化氢与硝基苯反应生成苯胺及单质硫,而这两种产物均可继续参与反应,这样既减少了硫化氢废气的排放量,避免了对环境产生的重度污染,而且由于直接用硝基苯代替部分苯胺,使得生产成本大大降低,并可以实现连续化生产。因而,国内要加快对该工艺的研究,尽早实现工业化,因为促进剂 M 的问题解决了,其他促进剂的问题就解决了一半。

2 加快绿色安全促进剂的开发

目前世界促进剂产业的发展逐渐趋于环保化、功能化和集中化,全球橡胶助剂经过多年使用和推陈出新,橡胶助剂品种的生产与应用越来越趋于集中,目前已主要集中在无污染、性能良好的一些品种上面,促进剂主要有 TBBS, CBS 和 TMTD 等。从技术角度来看,近年来国际上对某些促进剂在橡胶加工过程中易产生有害亚硝胺的毒性问题日益重视。研究表明, N-亚硝胺是由仲胺与氮氧化物反应而生成的,在胶料的硫化过程中,以仲胺(如吗啉、二异丙胺等)为基础的硫化促进剂分解后产生仲胺,与空气中或配合剂的氮氧化物反应生成 N-亚硝胺,生成的亚硝胺将 DNA 烷基化,有最终诱发致癌的可能性,而伯胺或叔胺与氮氧化物就难以生成稳定的亚硝胺。鉴于此,全球许多限制性法规相继出台。如德国早在 1982 年就颁布法规控制亚硝胺含量,美国、日本、法国、英国也积极开发不产生亚硝胺的新型硫化

促进剂,并相继停止使用会产生亚硝胺的硫化促进剂。许多国家早已将主要硫化促进剂,如次磺酰仲胺类、秋兰姆类、二硫代氨基甲酸盐类及硫黄给予体类的促进剂作为可能产生亚硝胺的研究对象,分析他们产生亚硝胺的机理与替代产品。专家指出,当前环保硫化体系的建立已迫切成为我国橡胶促进剂未来发展的方向和关键所在,必须尽快组织开发和生产一些环保新品种来代替有致癌危险的产品。

2.1 次磺酰仲胺类促进剂的替代品

目前次磺酰仲胺类促进剂的替代品种主要有促进剂 TBBS, TBSI 和 CBBS 等。

促进剂 TBBS 和 TBSI 与 NOBS 结构相似,而促进剂 TBBS 和 TBSI 由于是伯胺衍生的次磺酰仲胺类促进剂,因而不会产生 N-亚硝胺。促进剂 TBBS 目前已成为国内外市场上主导的促进剂品种,发达国家促进剂 TBBS 的使用量已占其促进剂总消费量的 35%~45%。它是一种性能很好的次磺酰仲胺类促进剂,在 NR, SBR 和 BR 或者其并用胶中使用时,胶料具有硫化速度快和模量高等特点,一般可单独使用或与少量超促进剂一起使用。促进剂 TBBS 以叔丁胺和促进剂 M 为原料合成,作为环保高效的新型次磺酰仲胺类促进剂,具有很好的发展前景。我国已有多家企业在进行生产,现已初具规模。

促进剂 TBSI 化学名为 N-叔丁基双-2-苯并噻唑次磺酰仲胺促进剂,具有延长焦烧时间和减慢硫化速率的作用,在操作温度下非常安全,不产生致癌亚硝胺。与促进剂 TBBS 相比,促进剂 TBSI 具有相对分子质量大、熔点高 30℃ 以上、热稳定性好及胶料焦烧时间长、硫化速度快等优点,通常与防焦剂 CTP 共用,可完全替代促进剂 TBBS;另外,促进剂 TBSI 还具有遇水稳定、易于贮存,在硫化 NR 时,可明显提高胶料的抗硫化返原性,在橡胶与钢丝粘接的化合物中表现出良好的性能。促进剂 TBSI 可用于 NR, SBR, BR 和 IR 等中,尤其适用于碱性较强的炉法炭黑混炼胶料及对抗返原要求很高的厚制品,活性大于目前广泛使用的 CBS 和 NOBS 等促进剂。目前促进剂 TBSI 的工业化合成路线主要有 2-苯并噻唑次磺酰氯法、2-苯并噻唑次磺酰胺法及 2-巯基苯并

噻唑和叔丁胺催化氧化法 3 种。

促进剂 CBBS 的化学名称为 N-环己基-双(2-苯并噻唑)次磺酰胺,它与促进剂 NOBS 和 DCBS 相比,物理性能相当,胶料焦烧性能及与钢丝的粘合性能介于促进剂 NOBS 和 DCBS 之间,在加工过程中不会产生亚硝酸胺,且国内环己胺资源丰富,不失为取代促进剂 NOBS 和 DCBS 的好品种。

2.2 秋兰姆类促进剂的替代品

秋兰姆类促进剂替代品种为促进剂 TBzTD 等。促进剂 TBzTD 化学名为二硫化四苄基秋兰姆,是尤尼罗伊尔公司开发的秋兰姆类促进剂新品种,可替代促进剂 TMTD(四甲基二硫化秋兰姆),TMTM(一硫化四甲基秋兰姆)和 TETD(二硫化四乙基秋兰姆),加工安全性更好,比促进剂 TMTD 有更长的焦烧时间,可作为 NR, NBR 和 SBR 的快速硫化主促进剂或助促进剂,有时也用作氯化聚乙烯橡胶硫化抑制剂。促进剂 TBzTD 相对分子质量大,熔点高,不易分解,故不产生亚硝酸胺;其胶料硫化速度稍低于促进剂 TMTD 胶料,其它物理性能与促进剂 TMTD 胶料几乎相同,目前已成为极具发展潜力的秋兰姆类促进剂

新品种。濮阳蔚林化工公司规划建设促进剂 TBzTD 生产装置,其合成主要原料为二苄胺。近年来国内又在开发双氧水氧化一步合成法的清洁工艺,将在更大程度上减轻废水对环保的压力。

3 结语

在国内外环保和安全意识日益提升的形势下,深入开展清洁生产工作,实现橡胶助剂产品绿色化,一直是橡胶助剂行业努力的方向。本文中所述清洁生产工艺中,采用双氧水作为氧化剂应该说是比较成熟而安全的生产工艺,特别是近年来,我国双氧水工业发展较快,生产规模不断扩大,已成为全球最大的双氧水生产国,因此双氧水氧化工艺是一种非常符合我国国情的合成技术,值得大力推广。另外,还应加快采用促进剂 TBBS, TBSI 和 CBBS 替代目前主要使用的次磺酰仲胺类促进剂 NOBS, DIBS 和 DCBS 等,以及采用促进剂 TB₂TD 等替代有毒性的秋兰姆类促进剂。大力开发、生产环保型硫化促进剂,并持之以恒地进行新型环保、安全的硫化促进剂的研究与开发,尽快实现产业化,对促进剂行业各企业来说,是责任,更是义务。

轮胎换位方法

车辆在行驶过程中,载荷并非均匀地分配到 4 个轮胎上,每个轮胎的磨损程度不同。较长时间后,会影响轮胎的使用寿命及车辆性能的有效发挥。因此,在轮胎的日常维护中,不仅要注重轮胎定位,更要注意轮胎换位。通常前轮驱动车辆的轮胎每行驶 8 000 km 应换位,四轮驱动车辆的轮胎每行驶 6 000 km 应换位。定期换位有助于保证轮胎均匀磨损,延长轮胎的使用寿命,并减少汽车行驶中转向机件的磨损,从而提高汽车行驶的稳定性 and 安全性,保证车辆的行驶性能。

轮胎换位有多种方法,主要有“循环换位法”、“交叉换位法”、“单边换位法”。根据具体情况,每辆车可选定一种轮胎换位方法,即轮胎换位方法确定后,应一直按选定的方法换位。前轮驱动车辆轮胎换位应遵循以下原则:左后轮换到右前轮,右后轮换到左前轮,左前轮换到左后轮,右前轮换

到右后轮。如果连备胎一起换,则是左前轮换到左后轮,左后轮换到右前轮,右前轮换到备胎,右后轮换到左前轮,备胎换到右后轮。后驱或四驱车辆轮胎的换位原则是:右后轮换到右前轮,右前轮换到左后轮,左后轮换到左前轮,左前轮换到右后轮;如果连备胎一起换,则是右后轮换到右前轮,右前轮换到左后轮,左后轮换到左前轮,左前轮换到备胎,备胎换到右后轮。

前轮驱动车辆换轮胎时,建议将新轮胎或磨损少的轮胎安装在后轮,因为前轮驱动型车辆驾驶员习惯于车辆前轮的抓着力较后轮小,如果新轮胎装于前轮,驾驶员会由于前轮的驱动性提高而对行驶状况产生错误判断,尤其是在湿地行驶时,失去抓着力性的情况首先发生在无法控制的后轮,因而存在车辆打转的危险。

此外,雪地轮胎或带防滑钉的轮胎不应换位。该类轮胎存放时应标明其使用时的旋转方向,以确保其重新装用时旋转方向不变。 孙松涛