

## 行业发展

## 中国橡胶助剂工业在绿色浪潮中前进

许春华

(中国橡胶工业协会橡胶助剂专业委员会, 北京 100082)

摘要: 介绍了我国橡胶助剂行业的现状, 企业发展, 强调以环保、安全、节能为基点发展绿色化工, 推进清洁生产, 展望了今后的发展趋势。

关键词: 现状; 发展; 绿色化工

橡胶助剂主要包括橡胶促进剂、硫化剂、防老剂、加工型助剂和其它特种功能性橡胶助剂。据中国橡胶工业协会橡胶助剂专业委员会统计, “九五”末期即 2000 年我国橡胶助剂总产量 10.72 万 t, 到 2005 年达到 29.8 万 t, 增长了近两倍, 较 2004 年增长 21%。其中防老剂 8.26 万 t, 促进剂 13.8 万 t, 加工助剂 3.37 万 t, 特种功能性助剂粘合剂与偶联剂 2.65 万 t, 不溶性硫黄 1.72 万 t。2005 年行业已形成生产能力约 60 万 t, 工业总产值近 100 亿元。

## 1 助剂行业现状

## 1.1 主要产品产量稳定增长, 基本满足需求

在我国, 橡胶助剂的消耗量一般以生胶消耗量的 5% 计算。我国 2005 年生胶消耗量 400 万 t, 橡胶助剂总产量 29.8 万 t, 除少数几种如高热稳定性不溶性硫黄、均匀剂等产品外, 主要产品产量和质量基本满足我国橡胶工业的需求, 且呈供大于求的状态。

## 1.2 橡胶助剂产品结构调整取得重大成效, 在绿色浪潮中前进

中国橡胶工业协会橡胶助剂专业委员会提出的“大力推进我国橡胶助剂工业的清洁生产”意见, 引起了企业的普遍关注, “十五”期间橡胶助剂产品结构的调整取得重大成效。

1. 防老剂的优秀品种对苯二胺类 4020、4010NA 和 RD 成为防老剂的主导产品, 其总量占防老剂总量的 80% 以上, 特别是 4020 由“九五”末期的 0.2 万 t 发展到 2005 年的 2.37 万 t, 增长

了 10 倍多。我国防老剂产品结构已基本上适应橡胶工业和市场需求。其中 4020 的大幅度增长与其原料中间体 RT 培司的清洁生产技术的突破有直接关系, 实现了低成本、低排放。

2. 促进剂品种实现了性能优秀的迟效性次磺酰胺类促进剂与噻唑类相比超过 50% 的可喜成果。达到了“十五”发展规划的要求(九五末期它们只占 25%)。特别值得一提的是可产生亚硝酸致癌物的 NOBS 的产量基本得到控制, 2005 年用于首选取代 NOBS 的 NS 的产量达 1.4 万 t, 为 NOBS 的 1.47 倍, 预计这个趋势将继续发展。说明近几年来对促进剂亚硝酸的致癌问题引起了极大的关注, 也是我国橡胶助剂行业贯彻清洁生产取得的关键性成果, 根据行业发展规划, “十一五”末期 NOBS 的比例有望下降至同类产品的 5% 以下。

3. 随着我国子午线轮胎引进技术原材料国产化的进程, 加工型橡胶助剂获得稳定的应用, “九五”末期年消耗量约 2 万 t, 从 2002 年开始加工型橡胶助剂的用量均在 5 万 t 左右。它们主要是增塑剂、防焦剂、分散剂、流动助剂、脱模剂、增粘树脂、补强树脂、石油树脂和抗硫化返原剂等, 加工型橡胶助剂改善加工性能、节能降耗和改善胶料物理机械性能的作用不可忽视。

## 1.3 我国橡胶助剂在世界范围内形成举足轻重的地位

2005 年全世界天然橡胶和合成橡胶总的消耗量突破 2000 万 t, 达到 2073 万 t, 配套的橡胶防老剂和促进剂的消耗量约 90 万 t, 中国的助剂产

量约占全球的 30%。中国、美国、西欧和日本占总消耗量的 60%，其中中国超过 20%为最高。

2003~2004年，我国橡胶助剂出口量增长幅度较大，年出口量 4~5万 t，达总产量 20%左右，2005年出口量约 9万 t，为总产量 30%，出口交货额 18亿元，较 2004年同比增长 1倍，并有不断上升趋势。

## 2 企业发展

### 2.1 内资企业扩大规模化生产

我国橡胶助剂企业众多，大大小小约 200多家，千吨以上生产能力的约 60余家。总体来说我国橡胶助剂工业内资企业占主导地位，随着橡胶助剂工业的发展，企业十分注重规模化生产，新建扩建了许多十分有影响的装置，促进了我国橡胶助剂工业的集约化生产。全国销售额超过亿元的企业有 18家，主要集中在山东、江浙、华北和河南地区。它们的行业集中度超过 70%，最大的企业销售额达 10亿元。近年来新建的生产线有：

1. 年产 5.5万 对苯二胺类防老剂的中间体 RT培司生产线；
2. 年产 3万 防老剂 4020生产线；
3. 年产 1.5万 防老剂 RD生产装置；
4. 年产 3万 多品种促进剂的规模化生产线；
5. 年产 0.6万 硅烷偶联剂 Si69生产线；
6. 年产 0.6万 不产生亚硝胺的促进剂 NS生产线；
7. 年产 0.5万 防焦剂 CIP的生产装置；
8. 年产 2万 不溶性硫磺生产装置；
9. 年产 0.6万 新型粘合剂 AIR生产线；
10. 年产 1.5万 间甲粘合剂 HMM生产线；
11. 年产 0.1万 钴盐粘合促进剂生产线。

在这些新建装置中均充分考虑了过程自动控制和清洁生产工艺，使我国橡胶助剂工艺水平大大提高。

### 2.2 外资企业关注中国橡胶助剂市场

由于我国橡胶工业持续稳定增长，外资企业纷纷看好中国的橡胶助剂市场，在中国建立销售公司和实体的倾向势头猛增。世界知名的大型橡胶助剂生产商富莱克斯公司、德国朗盛公司、莱茵公司、美国康普顿公司、捷克爱格富公司、生产加工助剂有名的德国 S S公司、生产树脂产品为主

的美国圣莱科特化工(原十拿)公司、日本大内新兴化学株式会社等均在中国有他们的生产基地、合资企业或办事机构，有的正在加紧寻求合作伙伴。

1999年德国拜耳莱茵子公司在青岛建立绝对控股的莱茵化学(青岛)有限公司，主要生产预分散造粒的橡胶加工助剂，总投资 2200万美元，生产能力近万吨，是国内最早建立的最大外资控股助剂企业。

2001年美国康普顿在镇江建立康普顿中化建化工公司，外资控股，主要生产促进剂造粒产品。

2002年南京康普顿曙光有机硅化工公司成立，外资控股。德国雷福斯公司与南京曙光化工厂合资建设了生产 Si69的企业，中方控股。

2003年日本大内与河南蔚林组建合资公司生产促进剂产品，中方以 51%控股。

2004年美国圣莱科特化工公司在上海、德国朗盛公司在无锡建立了自己的生产基地。

2005年德国艾派克公司在镇江投资 1600万美元，建设生产环保型促进剂产品的企业；朗盛公司与铜陵信达筹建生产 4020、RT培司的合资企业，2006年已开工。

2006年德国德国赛公司与山东岚星公司合资成立德国赛岚星(日照)化工公司，占股 50%，生产偶联剂；美国西部储备化工公司在青岛组建合资公司生产 TMID等促进剂产品。

外资企业的进入必将加剧中国橡胶助剂工业的市场竞争，但对我国橡胶助剂工业向国际先进水平靠拢是有促进作用的。

## 3 以环保、安全、节能为基点发展绿色化工，推进清洁生产

1982年德国已立法规定在橡胶加工过程中包括储备区内亚硝胺含量每立方米不得超过  $2.5 \mu\text{g}$ 。1989年美国劳工部职工安全和健康委员会发布在橡胶助剂中会产生致癌物质的公告。它们是：

次磺酰胺类：NOBS、DIBS、DZ、OTOS

秋兰姆类：TMID、TMIM、TETD、TBTD

二硫代氨基甲酸盐：ZMDC、ZEDC、ZBDC、NBC

硫黄给予体：DIDM

公告指出,这些胺类化合物具有强的动物致癌性,在危险程度上接近黄曲酶素类物质,除了致癌危险外,其它有害健康的作用包括对肝、肾、肺、皮肤和眼睛等器官。其中 NOBS释放的亚硝胺的浓度最高,且在轮胎厂普遍使用,危害最大。

2003年欧盟提出了“未来化学品政策战略”的白皮书,强调对人类健康和环境的保护,他们将对销售量 10 以上的化学品限期注册并重新评估其对人类健康和环境的影响,欧盟的“REACH指令还提出其它种种限制进口的指标。如果产品达不到评估要求,我国橡胶助剂在欧洲市场的销售将受到封堵。2006年初,有 8000万美元的中国电动工具被德国海关扣留,原因是橡塑配件上多环芳烃超标。

2001年 10月中国橡胶工业协会橡胶助剂专业委员会成立之初就根据行业发展情况提出了“大力推进我国橡胶助剂工业的清洁生产”的意见。强调以环保、安全、节能为中心发展绿色化工,调整产品结构,重点提出了解决亚硝胺致癌的橡胶助剂问题,“十五”期间取得重大进展。但发展绿色化工推进清洁生产仍然是今后相当长时期的发展方向。

### 3.1 加快可取代毒性助剂的新品开发

目前的重中之重仍然是 NOBS 尽管如前述 NOBS 的生产已得到初步控制,其生存比例逐步下降,但 2005年的产量还有 0.95万 t,仍然是个不小的数字。因此,要不断加大 NS 取代 NOBS 的开发力度,力争在 3~5年内使 NOBS 在同类产品中的存在比例下降至 5%以下。除大力提倡用 NS 替代 NOBS 外,其他新品开发也要不断进行,如 TBSI(N叔丁基双(2苯并噻唑)次磺酰胺)、CBBS(N环己基双(2巯基苯并噻唑)次磺酰胺)、伯胺类次磺酰胺促进剂 XT580等,已取得初步成效。

可替代 DIDM 的 DIDC(N,N-二硫化二己内酰胺)在硫化过程中亦不产生亚硝胺,并可赋予硫化胶优良的物理机械性能和老化性能,国内已有两家企业开发成功。

针对间苯二酚在加工过程中“发烟”刺激人体皮肤和呼吸道等问题,研制开发了改性间苯二酚-甲醛树脂 GLR-20 粘合剂,显著克服了这个问题,已形成了产业化规模,极大改善了加工环境,已形成年产 6000 的有机胺类 AR 系列粘合

剂,更是从根本上替代了间苯二酚,并具有良好的粘合效果。

橡胶塑解剂五氯硫酚在国际上被疑为有毒物质,拜耳公司已开发了雷那细 X 为代替品,其化学名为 2,2'-二苯酰氨基二苯基二硫化物,国内开发的有机金属络合物如 PS-ATS 等具有相当的塑解效果。HTA 作为一种物理化学复合的塑解剂既有化学塑解作用,同时兼备了物理增塑效果,改善胶料的加工性能,该产品也已形成了规模化生产。

此外,国家科技部创新基金项目大大推动了橡胶助剂行业的科技进步和清洁生产。先后立了十几个项目支持橡胶助剂产品的更新换代和工艺创新,它们分别是防焦剂 CIP 的新工艺、万吨级不溶性硫磺生产技术、硅烷偶联剂 Si69 全密封生产新工艺、防老剂中间体 RT 培司的清洁工艺、防老剂 8-PPD 新工艺和新型环保硫化活性剂 MJ 复合塑解剂 HTA 环保型粘合剂 AIR 不产生亚硝胺的伯胺类促进剂 XT580、高效再生活化剂 WR-510、高效耐湿增粘树脂和补强树脂、钴盐粘合促进剂、高热稳定性不溶性硫磺等,这些项目在立项初期大多是中试规模或数百吨规模,但通过创新基金项目的实施,这些产品均实现了规模化生产,有的已形成万吨规模。国家项目的支持大大促进了橡胶助剂行业的科技进步。其中不溶性硫磺、钴盐粘合促进剂、偶联剂 Si69 和 RT 培司生产技术先后获得国家科技进步二等奖,受到党中央、国务院表彰。

### 3.2 原料中间体、生产过程及三废治理

除上述橡胶助剂产品结构调整是清洁生产的重要内容外,原料中间体、生产过程及三废治理也是实现清洁生产的另一重要方面。

#### 3.2.1 促进剂 M 的新生产工艺

促进剂 M 是一类重要的促进剂,又是其它次磺酰胺类促进剂的重要原料,年产量约在 4 万 t 左右,是产量最大的一类橡胶助剂。目前促进剂 M 多数企业均采用高压法生产,即由苯胺、二硫化碳、硫磺缩合再精制而成,但过程中产生的废气、废水、废渣尚未得到根治,特别是树脂状废渣造成极大的环境污染,这些废渣中含有少量促进剂 M 中间产物和组成不明的焦油状产物,它的治理仍是国际上行业的热点。

一种新的以苯胺、硝基苯和二硫化碳为原料

的合成路线,可大大减少废弃物的产生,从根本上解决 M的三废问题,且可降低生产成本,实现连续化生产。

### 3.2.2 RT培司(4氨基二苯胺)的清洁生产工艺

RT培司是生产防老剂的重要中间体,老工艺采用甲酰苯胺路线,生产工艺复杂,三废量大,且废水中含有很多有机物和无机盐,治理困难,费用也高。新工艺以苯胺与硝基苯为原料,是一种崭新的绿色工艺,可基本上根治三废,并大大降低生产成本,目前我国已形成年产 5.5万 的生产能力,基本满足下游防老剂产品生产的需求并有出口。

### 3.2.3 防老剂 RD的一步法新工艺

RD是价廉物美的一类防老剂,我国年产量约 3.5万 ,传统的生产工艺以盐酸等液体酸作为催化剂,环境污染严重,并产生大量含盐废水。而采用固体酸为催化剂的新技术可克服液体酸的缺点,不产生反应废水,并可提高产品质量,降低设备损耗。

### 3.2.4 采用过氧化氢作为氧化剂制备促进剂的新工艺

目前在多种促进剂如 DM CZ NOBS和秋兰姆促进剂等生产过程中均采用亚硝酸钠、次氯酸钠、氯气等作为氧化剂得到最终产品。生产过程中产生的氮氧化物废气和大量含钠废水处理困难。而采用过氧化氢作为氧化剂的工艺具有产品收率高、质量好,特别是三废少的优点。

### 3.2.5 促进剂 NS的中间体叔丁胺的新工艺

促进剂 NS是近年来我国大量推荐的取代 NOBS的首选产品,2005年产量已达到 1.4万 ,该产品的重要原料是叔丁胺,目前它的生产主要采用叔丁胺水解法、N叔丁酰胺水解法等,而新工艺异丁烯氧化法作为清洁工艺备受国内外重视,是一种具有发展潜力的清洁工艺,该技术反应选择性好,但工艺及难度均较大。

### 3.2.6 发展橡胶助剂的造粒和复配技术

橡胶助剂的造粒效果一是解决粉尘环境污染,二是提高橡胶加工厂的称量精度,三是通过造粒复配开发新品,强化了使用性能,具有重要的创新价值。橡胶助剂的造粒包括湿法造粒、干法造粒、充油熔融造粒和预分散造粒等,可根据企业的需求进行选择。

### 3.2.7 废水处理技术的改进

橡胶助剂的废水通常含有氮或硫的苯、杂环化合物及大量的无机盐和有机硫等,COD含量高,处理难度大。不少企业面临着因三废治理不达标而限制生产的状态,也是行业的热点问题。近年来开发的膜分离技术、催化氧化技术、蒸发蒸馏技术、络合萃取技术和生化处理技术、树脂吸附技术等均取得较好的效果。

### 3.2.8 工艺过程的自动化和循环利用

近年来我国助剂企业普遍重视规模化生产,提高工艺过程的自动化管理和溶剂及物料的循环利用,大大提高了生产效率,也减少了三废排放。

## 4 “十一五”期间我国橡胶助剂的需求和发展

到 2010年全球橡胶助剂用量年平均增长率为 3.8%,全球橡胶助剂的消耗量将增至 98万 ,其中中国的增长速度最高,自 2004年中国橡胶助剂的消耗量已成为世界第一超过美国,2005年已形成生产能力 60万 ,工业总产值近 100亿元。预计至 2010年中国橡胶助剂的需求量将达 33万 。其中促进剂 12万 ,防老剂 12万 ,加工助剂和特种功能型助剂 9万 (含不溶性硫黄)。

我国橡胶助剂工业在“八五”和“九五”期间通过子午线轮胎引进技术,原材料国产化的实施,取得了突飞猛进的发展,“十五”至今已进入稳定增长时期,产品产量基本满足需求,出口稳定增长,产品结构调整取得重大进展,主要类别的优秀品种已占主导地位,清洁生产逐步深入人心。

根据中国橡胶工业协会“科学发展、名牌战略、循环经济”三大行业发展理念,我国橡胶助剂行业“十一五”期间的发展方针是“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”。

1. 保持产品产量稳定增长,年增长率将在 10% ~ 15%左右。

2. 坚持发展以 4020为代表的对苯二胺类防老剂。4020和 RD仍将作为大吨位的主要防老剂品种。特种需求的不变色防老剂将有发展空间。

3. 继续保持促进剂中次磺酰胺类与噻唑类相比在 50%以上,其中促进剂 NS和 CZ将成为大吨位产品,会产生亚硝酸胺的 NOBS的比例可望下降至同类产品的 5%以下。(下转第 9页)

且跨国炭黑公司的扩张,生产能力的严重过剩,必然导致市场竞争更加激烈,因此,炭黑行业要切实树立科学发展观,转变经济增长方式,在困境中抓住机遇,走出一条实现持续健康发展的新路。

### 3.1 发展经济规模,优化产业结构

中国炭黑企业的集中度虽然逐年有所提高,但仍处于小而分散的状态,所以优化产业结构仍然是“十一五”期间的工作重点。优化产业结构就是朝着规模化、基地化、集约化的方向发展。实现企业集团化,可充分体现多方面优势,如:有利于资源、能源的有效配制和优化组合,提高经济效益;有利于调动人才资源,集中科研资金,开展前瞻性研究,增强技术储备,使企业处于科技领先地位;有利于打造企业知名品牌,积淀企业无形资产,提高企业市场占有率;有利于原材料的集中采购和进出口贸易,建立全方位的营销网络和信息系统,降低经营成本。

高原料成本和竞争的加剧,既给一些企业带来很大危机,也是企业重组的最好时机。在行业内倡导以大型企业为龙头,以资产为纽带,通过改制、重组、并购,组建较大规模的企业和企业集团,最终打造几艘中国炭黑行业的航空母舰,为建立世界炭黑强国打下坚实基础。

### 3.2 切实提高企业自主创新能力,加大技术进步力度

目前世界炭黑工业正在朝着规模大型化、技术高新化、品种多样化的方向发展,这也是国内炭黑行业的必由之路,特别是在原料资源和能源短缺和价格飙升的情况下,全力推进技术进步,实现节能、降耗、安全、环保、提升产品档次尤为重要。根据行业专家意见,提出现阶段技术进步的主要课题包括:提升反应炉能力;改进反应炉炉型结构及材质;采用富氧燃烧技术,提高

反应炉内火焰温度,推广使用 800~950℃高温空气预热器;将急冷锅炉纳入生产流程等项技术。通过自主创新,掌握一批炭黑生产核心技术,拥有一批自主知识产权,造就具有国际竞争力的炭黑企业,创造一批国际知名品牌。

同时,还要研发生产高性能、高质量炭黑品种,不仅满足市场需求,而且能创造较高的经济效益。目前,国内炭黑销售价格仍然低于国际水平。以海关 2006年 1~8月份炭黑进出口价格为例,进口炭黑平均价格为每吨 1045.86美元,而出口的平均价仅为 717.17美元,剔除进出口炭黑品种结构差异,国内炭黑价格仍然偏低。因此,可以说国内炭黑仍有较大的调价空间,以优质优价提高企业和行业的经济效益,走出低价、无序竞争的怪圈。

### 3.3 继续探索炭黑原料油新途径

解决原料油资源问题,首先要立足长远发展,打破单纯依赖现有原料油品种的思维模式,通过产、学、研挂钩,研究开拓多种原料渠道。并可寻求与炼油厂衔接或合作,积极开发和应用国产的催化裂化澄清油(FCC油)并将其转移到炭黑原料中以补充煤焦油、葱油的不足,特别是将研发再生性资源生产炭黑作为行业攻关的重要课题,这是在不可再生资源趋近枯竭的情况下,解决行业长远发展的万全之计。

现阶段,根据原料资源情况和生产优质炭黑的需求,在原料配方设计上以葱油为主,乙烯焦油和煤焦油为辅比较适宜;有条件的企业尽量使用煤气和天然气资源,替代部分油料;当原料油价格及炭黑销售价格与国际接轨之际,进口 FCC油是可行的,也是解决原料油资源短缺的长久之计。

我们坚信,炭黑行业经过困难的洗礼会更加成熟,更加发展壮大,一定会走上全新的发展之路,为中国的橡胶工业发展做出更大贡献。

(上接第 4页)

4. 保持加工型橡胶助剂的应用,特种功能型橡胶助剂如粘合剂、偶联剂和不溶性硫黄等呈稳定增长趋势。

5. 新品开发要以清洁生产为中心,加大目前大量进口的高热稳定性不溶性硫黄、均匀剂等产品的开发力度,加速橡胶助剂产品的剂型改造。

6. 以环保、安全、节能为中心发展绿色化工,

进一步推动橡胶助剂工业的清洁生产,从源头到生产过程和三废排放、产品结构调整等方面实施清洁生产,对少数毒性危害大的物质将通过立法予以制止。

7. 坚持科学发展、实施名牌战略,提高行业的整体竞争力,以创世界名牌为新目标,进一步开拓国内外市场,不断扩大中国橡胶助剂在全球的份额。