

低硬度自来水用于乳聚丁苯橡胶 (ESBR) 制造的可行性研究

李 伟 王 建 蔡福平 (浙江维泰橡胶有限公司, 浙江 台州 317100)

摘 要: 本文通过大量试验证实, 在低温乳液聚合苯乙烯-丁二烯橡胶制造全过程 pH 控制范围内, 使用 EDTA 钠盐能够稳定络合自来水的多价金属离子, 不会形成不溶性钙皂、镁皂等沉淀物。工厂所处自来水硬度连续多年稳定, 均值 15mg/L, 将水中多价金属离子用 EDTA 钠盐络合后用于 ESBR 制造, 不影响聚合、单体回收、胶乳储存、凝取等过程及橡胶品质, 在 ESBR 聚合工艺中可以采用低硬度自来水替代脱盐水, 从而节约制备大量脱盐水的成本。

关键词: 低温乳液聚合; 低硬度自来水; EDTA 钠盐; 稳定络合; 多价金属离子

0 引言

当前我国乃至全球范围内, 乳聚丁苯橡胶制造均采用去离子水, 俗称脱盐水^[1]。

制备脱盐水的根本目的是除去水中多价金属离子包含对橡胶不利的重金属离子, 因其能与脂肪酸皂和歧化松香酸皂的阴离子结合形成钙盐、镁盐等沉淀; 而一价碱金属钠离子、钾离子是系统所需的电解质; 阴离子如 CO_3^{2-} 、 HCO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 Cl^- 等除 CO_3^{2-} 、 HCO_3^- 在胶乳凝聚时变成 CO_2 及 H_2O 外, 均稳定存在于系统并最终流失到废水。

水中引入的 Cl^- 及 SO_4^{2-} 离子与 KCl 及 H_2SO_4 用量相比小于 0.005, 不会对系统及橡胶品质造成不良影响。

工厂所使用的市政自来水源于山泉水的水库, 钙镁等多价金属离子含量极低, 以 CaCO_3 计的硬度为 15mg/L, 合多价金属离子浓度为 $1.5 \times 10^{-4} \text{mol/L}$ 。

只需使用少量 $\text{EDTANa}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 将多价金属离子完全络合, 并且能在 3.5~10 的 pH 范围内稳定络合, 确保不形成不溶性钙皂、镁皂等沉淀物。

使用 $\text{EDTANa}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 络合剂成本低于脱盐水制备成本, 最重要的是自来水可以直接使用, 无需脱盐水制备, 简化工艺流程和操作, 减少装置投资费用和占地面积。

1 实验室验证

1.1 自来水水质稳定性验证

统计 2014~2021 年工厂所使用的市政自来水 pH 值、总硬度、电导率的均值、最大值、最小值及极差, 如表 1。

表 1 2014~2021 年市政自来硬度 and 电导率数据表

年份	pH 值			总硬度 / (mg/L)			电导率 / ($\mu\text{S/cm}$)		
	平均值	最大值	最小值	平均值	最大值	最小值	平均值	最大值	最小值
2014	7.35	7.66	6.65	15.0	20.0	12.1	78	99	60
2015	7.30	7.70	6.70	14.8	21.1	11.9	76	97	61
2016	7.28	7.58	6.85	14.7	19.8	11.8	77	98	59
2017	7.40	7.64	6.71	15.2	19.9	12.2	79	100	61
2018	7.24	7.77	6.60	14.8	20.3	12.3	76	97	60
2019	7.33	7.80	6.59	15.3	21.0	12.5	80	101	58
2020	7.25	7.56	6.72	15.1	20.5	11.6	81	102	59
2021	7.31	7.82	6.83	14.6	19.5	11.7	76	97	60
极差 R	0.16	0.26	0.26	0.7	1.6	0.9	5	5	3

结论: 从上表可以看出各项指标检测结果波动小, 水质相当稳定。

1.2 EDTA 对钙、镁离子在 pH 值 10 左右络合能力的验证

表 2 EDTA 对金属离子的络合常数表

阳离子	$\lg K_{MY}$	阳离子	$\lg K_{MY}$	阳离子	$\lg K_{MY}$
Na^+	1.66	Ce^{3+}	15.98	Cu^{2+}	18.80
Li^+	2.79	Al^{3+}	16.3	Ti^{3+}	21.3
Ag^+	7.32	Co^{2+}	16.31	Hg^{2+}	21.8

Ba ²⁺	7.86	Pt ³⁺	16.4	Sn ²⁺	22.1
Sr ²⁺	8.73	Cd ²⁺	16.46	Th ⁴⁺	23.2
Mg ²⁺	8.69	Zn ²⁺	16.50	Cr ³⁺	23.4
Be ²⁺	9.20	Pb ²⁺	18.04	Fe ³⁺	25.1
Ca ²⁺	10.69	Y ³⁺	18.09	U ⁴⁺	25.8
Mn ²⁺	13.87	VO ₂ ⁺	18.1	Bi ³⁺	27.94
Fe ²⁺	14.33	Ni ²⁺	18.60	Co ³⁺	36.0
La ³⁺	15.50	VO ²⁺	18.8		

从表 2 可以看出, EDTA 对自来水中最主要的 Ca²⁺、Mg²⁺ 络合常数低 (Na⁺、K⁺ 除外), 络合能力差, 自来水几乎不含除 Na⁺、K⁺、Ca²⁺、Mg²⁺ 外的其它金属离子。故只需验证 EDTA 对 Ca²⁺、Mg²⁺ 络合稳定性。

取 15% 皂液 1L, 配制含钙、镁离子 $2 \times 10^{-2} \text{mol/L}$ 的水溶液 (钙、镁离子物质质量比为 3:1, 与淡水钙镁离子比例一致, 其中加入过量 5% 的 EDTANa₂ · 2H₂O), 使用脱盐水稀释得到 $2 \times 10^{-3} \text{mol/L}$ 、 $2 \times 10^{-4} \text{mol/L}$ 、 $2 \times 10^{-5} \text{mol/L}$ (脱盐水硬度为 0.2mg/L, 折合 M²⁺ 为 $2 \times 10^{-6} \text{mol/L}$), 故精确浓度为 $2.002 \times 10^{-3} \text{mol/L}$ 、 $2.02 \times 10^{-4} \text{mol/L}$ 、 $2.2 \times 10^{-5} \text{mol/L}$ 。取乳聚丁苯橡胶聚合所用的混合皂液 50mL 与上述溶液按体积 1:1 混合, 静置过夜。配制 $2.2 \times 10^{-5} \text{mol/L}$ 、 $1.8 \times 10^{-5} \text{mol/L}$ 、 $1.4 \times 10^{-5} \text{mol/L}$ 、 $1.0 \times 10^{-5} \text{mol/L}$ 、 $0.6 \times 10^{-5} \text{mol/L}$ 钙、镁离子浓度的水溶液, 用等体积皂液与上述溶液混合, 上述样品均保持 10℃, 静置过夜观察发现, 加入络合剂的样品清澈呈亮黄色, 而未加络合剂的则略显浑浊。以脱盐水中加少量 EDTANa₂ · 2H₂O 与皂液混合物作空白, 测浊度, 结果见表 3 (浊度单位: NTU) :

表 3 EDTA 对钙、镁离子络合能力表

0.2×10^{-5} M EDTAM 与等体积皂 液混合	2.2×10^{-5} M EDTAM 与等体积皂 液混合	2.02×10^{-4} M EDTAM 与等体积皂 液混合	2.002×10^{-3} M EDTAM 与等体积皂 液混合	0.2×10^{-5} M M ²⁺ 与等 体积皂液混 合
0 (作空白)	2	3	5	32
0.6×10^{-5} M M ²⁺ 溶液 与皂液混合	1.0×10^{-5} M M ²⁺ 溶液 与皂液混合	1.4×10^{-5} M M ²⁺ 溶液 与皂液混合	1.8×10^{-5} M M ²⁺ 溶液 与皂液混合	2.2×10^{-5} M M ²⁺ 溶液 与皂液混合
50	66	85	101	116

结论: 在络合剂过量 5% 的情况下, 钙、镁离

子浓度即使高出自来水 13 倍也不会出现浑浊, 说明 EDTA 在胶乳凝聚前的 pH 条件下对于钙、镁离子有很强的络合能力。

注: ①自来水中 M²⁺ 为 $1.5 \times 10^{-4} \text{mol/L}$ 、脱盐水中 M²⁺ 为 $2 \times 10^{-6} \text{mol/L}$; ②如 $0.2 \times 10^{-5} \text{M}$ EDTAM, 第一个 M 指 mol/L, 第二个 M 是 Metal 首字母, 指多价金属离子。

1.3 EDTA 对钙、镁离子在 pH 值 3.5 左右络合能力的验证

1.3.1 不溶性钙皂及镁皂的高浓度样品制备

取适量乳聚丁苯橡胶聚合所用混合皂液加入高浓度氯化镁和氯化钙混合溶液, 搅拌使完全沉淀, 过滤, 用去离子水多次清洗过滤物, 干燥至恒重, 收集待用。

1.3.2 EDTA 对制备样品中钙、镁离子络合能力的验证

取适量干燥的钙镁混合皂, 质量精确到 0.001g。混合皂的平均分子量按 640 计, 按过量 5% 称量工作基准 EDTANa₂ · 2H₂O, 其分子量按 372 计。将上述两种物质混到一起, 加入适量水, 用稀盐酸调节 pH 值到 3.5, 模拟胶乳后处理过程中的凝聚温度, 使用磁力搅拌, 不溶性皂逐渐溶解。说明发生这种化学反应:



这足以说明在胶乳凝聚过程中不生成不溶性钙皂、镁皂及其它不溶性皂, 不影响橡胶的灰分及皂含量。

2 生产装置验证

2.1 EDTANa₂ 络合剂加入方式研究

①无论是对自来水进行批次络合或在线络合, 均须增加设备, 优先不采纳; ②由于 ESRB 聚合中皂液流量与水的流量比例固定, 可将络合剂加入到皂液中, 络合剂加到皂液中理论分析和实践操作均可行^[2]; ③加入量计算方法。

2.1.1 ESRB 聚合进料中, 含水物料及流量见表 4

表 4 ESRB 聚合中含水物料及流量表

物料名称	物料流量 (kg/min)	固含量或有 效物含量 (%)	自来水 含量 (%)
皂液	Q1	TS1	$0.85 \times (100 - TS1)$
除氧剂	Q2	TS2	$100 - TS2$
活化剂	Q3	$7 \times TS_{\text{NaFe}}$	$100 - 7 \times TS_{\text{NaFe}}$
水	Q4	0.003~0.005 (可视为零)	100

终止剂	Q5	TS5	100-TS5
-----	----	-----	---------

注：皂液中 $\leq 85\%$ 为自来水，氢氧化钾中水、蒸汽冷凝水、酸碱反应产生的水等不是自来水。

2.1.2 每桶皂液络合剂用量

$\{Q4+0.01 \times [Q1 \times 0.85 \times (100-TS1)+Q2 \times (100-TS2)+Q3 \times (100-7 \times TS_{NaFe})+Q5 \times (100-TS5)] \times TH \times M_{EDTA} / (P_{EDTA}-5) \% \times 10^{-8} / Q1 \times \text{每桶皂液总量} (Q2 \text{ 数值太小, 可以忽略。})$

TH- 自来水总硬度, 单位 $\text{mg CaCO}_3/\text{L}$; M_{EDTA} -EDTA 分子量, 采用 $\text{EDTANa}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 分子量为 372.24, 采用 $\text{EDTANa}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 分子量为 452.24, 采用 EDTA 分子量为 292.24; P_{EDTA} -EDTA 或其钠盐的纯度, 单位 %, P_{EDTA} 通常不低于 99.5; 每桶皂液总量 - 单位 kg。

2.2 工艺分析代替可行性

按照工艺流程图, 逐一设备、工艺参数分析自来水代替脱盐水可行性, 尤其注重安全、环保。

2.3 自来水代替脱盐水配制各种物料时对检测结果影响

分析到活化剂 EDTANaFe 含量测定时, 总硬度 15mg/L 时, 钙、镁离子的存在使测定结果降低 0.006% , 故应予以修正。

以 2014~2021 年最大硬度 21.1mg/L 及最小硬度 11.6mg/L , 修正值分别为 0.0084% 和 0.0046% , 与 0.006% 的差异为 0.0024% 和 -0.0014% 。

活化剂 EDTA NaFe 含量指标为 $0.195 \pm 0.015\%$, 0.0024% 误差可以接受, 故可按固定值 0.006% 修正。

2.4 工艺大生产情况简述

2022.4.16~6.15 在生产装置进行了中试和大试, 生产现场未发现异常。

2.5 对成品橡胶色泽影响

因络合剂使用量过量 5% , 多余的络合剂与原料中的钙、镁、锌、铁等多价金属离子络合, 尤其对溶解于胶乳中微量铁的络合使 SBR1502 的黄色指数由正常水平 20~25 降低到 15~20。

2.6 量产后物性数据

使用自来水代替脱盐水前后所生产的 SBR1502 灰分、皂化物及物性数据^[3]对比如表 5:

表 5 自来水代替脱盐水前后
SBR 1502 灰分、皂化物及物性数据

样品时间段	黄色指数	灰分 /%	皂化物 /%	CPD/ mL	M35/ MPa	T35/ MPa	E35 /%
-------	------	-------	--------	------------	-------------	-------------	--------

2022.1.1~4.15 (采用脱盐水)	20~25	0.13	0.009	70.9	27.8	426	18.5
2022.4.16~6.15 (使用自来水)	15~20	0.12	0.010	70.8	28.2	430	18.5

2.7 结论

从上表可以看出, 自来水代替脱盐水用于 SBR 1502 生产, 橡胶颜色更浅, 其它物化数据没有明显变化。

3 效益

3.1 自来水替代脱盐水用于乳聚丁苯橡胶制造所产生的直接经济效益

①按目前 100kt/a 丁苯橡胶装置实际耗用量, 每年需脱盐水 265kt , 每吨脱盐水的制备成本是 2.93 元; ②采用自来水替代脱盐水, 增加 $\text{EDTANa}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (单价按 30000 元/t 计算): $1.5 \times 10^{-4} \text{mol/L} \times 265 \times 10^3 \times 10^3 \text{L} \times 372.24 \text{g/mol} \times 1.05 \times 10^{-6} \text{t/g} \times 30000$ 元/t= 466091 元; ③直接经济效益: $265000 \times 2.93 - 466091 = 310359$ (元)。

3.2 间接效益

①自来水替代脱盐水, 由于增加了络合剂的使用, 原料中的多价金属离子络合后使 SBR1502 黄色指数降低, 外观更白, 产品竞争力提升; ②自来水替代脱盐水后, 自来水可以直接使用, 取消了脱盐水制备工序和再生废水的处理, 简化了丁苯橡胶制造工艺流程, 对未来项目的规划、投资和占地面积提供重要依据。

4 结论

①自来水代替脱盐水用于 SBR 1502 生产, 物化数据没有明显变化; ②自来水代替脱盐水后对橡胶 SBR 1502 颜色产生积极影响, 使得颜色更浅。

参考文献:

- [1] 王锡玉, 焦永红. 合成橡胶生产 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2005.
- [2] 杨亮鸿, 胡忠宝, 吕荣明, 姚晓晖. 乳化剂中脂肪酸与歧化松香不同用量比例对 SBR1502 定伸应力影响的研究 [J]. 山东化工, 2022(12):51-53.
- [3] GB/T8655-2019. 苯乙烯-丁二烯橡胶 (SBR) 1500、1502[S]. 国家市场监督管理总局, 中国国家标准化管理委员会, 2020.

作者简介:

李伟 (1968-), 江苏南通人, 工程师, 主要从事乳聚合成橡胶专业技术设计、工程建设和生产技术管理。