

石灰窑气碳酸化法制备白炭黑工艺

何凯¹, 陈宏刚²

(1. 太原理工大学化学化工学院, 山西 太原 030024; 2. 中国石油大学华东重质油国家重点实验室, 山东 东营 257061)

摘要: 对电石生产排放的废气—石灰窑气与水玻璃经碳酸化法制备白炭黑的工艺进行了较为系统的实验研究. 考察了反应温度、反应时间、原料配比及二氧化碳含量等因素对白炭黑的产率及产品性能(粒度分布、吸油值)的影响. 获得了最佳反应条件: 反应温度 85~95 °C、反应时间 2.5 h、水玻璃与水的体积比 1:6、模拟石灰窑气中二氧化碳的浓度为 40%. 研究结果对制备性能优良的高补强无机填料白炭黑工艺的工业化具有重要的参考价值.

关键词: 碳酸化法; 白炭黑; 石灰窑气; 工艺参数

中图分类号: TQ170.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1009-606X(2006)04-0554-06

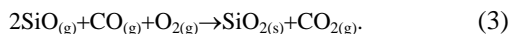
1 前言

白炭黑(White Carbon Black, WCB), 即沉淀水合二氧化硅, 分子式为 $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, 因其在橡胶中有类似于炭黑的补强性能、外观呈白色而得名. 白炭黑具有特殊的表面结构(带有表面羟基和吸附水)和特殊的颗粒形态(粒径小、比表面积大等)而呈现出独特的物理化学性能, 如优越的稳定性、补强性、增稠性和触变性等, 成为橡胶、塑料、涂料、医药、农药、造纸及日用化工诸多领域重要的无机填料之一^[1].

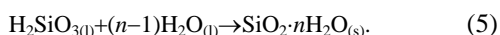
白炭黑的工业化生产始于 20 世纪 40 年代的美国和西欧, 现有的生产方法有干法热解和湿法沉淀两大类^[2]. 干法热解之一是气相法, 即四氯化硅气体在氢-氧气流中于高温下水解制得烟雾状二氧化硅:



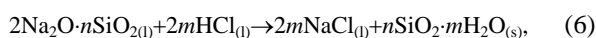
另一方法是电弧法, 即石英砂在电弧炉中用焦炭还原成一氧化硅, 然后一氧化硅在空气中氧化成二氧化硅:



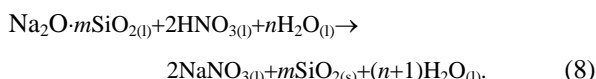
湿法沉淀是基于水玻璃和酸性物质的相互作用. 所用的酸性物质有硫酸、盐酸、硝酸、二氧化碳等, 其中硫酸沉淀法是基于硫酸与水玻璃发生的凝胶化反应:



盐酸沉淀法是先将水玻璃和盐酸作用制造晶种, 再将晶种、水玻璃、盐酸一起加入反应器内反应和熟化:



硝酸沉淀法是将经稀释过滤或澄清的水玻璃溶液导入硝酸溶液反应后, 再加适量的浓硝酸搅拌均匀静置.



CO_2 沉淀法是将精制的水玻璃溶液置入碳化塔中, 通 CO_2 气体进行碳酸化反应.

两大类方法相比, 干法热解所得产品纯度高, 分散度高, 颗粒细而呈球形, 表面羟基少, 但所用原料贵, 设备要求高, 技术复杂; 湿法沉淀工业化生产易于实现, 成本低, 产量大, 但颗粒分散性较差, 适合于大规模白炭黑的生产.

二氧化碳是典型的温室效应气体, 其过量排放会使大气环流异常和气候异常而导致自然灾害. 本工作采用湿法沉淀中的 CO_2 沉淀法制备硅凝胶型白炭黑, 利用电石生产中的废弃物—石灰窑气替代无机酸, 其一减少白炭黑生产中无机酸的消耗, 其二使二氧化碳废气资源化利用, 降低白炭黑的生产成本, 其意义不言而喻. 各种工业生产中排放的二氧化碳废气回收后作为白炭黑生产的原料, 减少了环境中二氧化碳的含量, 有利于保护大气的臭氧层. 本实验以工业水玻璃和模拟的石灰窑气用碳酸化法合成了高补强无机填料白炭黑, 探讨了反应机理和传质过程; 以白炭黑的产率和产品物性为指标, 以对指标影响较大的单因素为变量, 探索了各种因素对指标的影响, 得出了实现碳酸化法生产白炭黑的适宜工艺参数, 并解释了碳化过程中的一些表现现象.

收稿日期: 2005-09-19, 修回日期: 2005-11-11

基金项目: 太原市科技启明星计划基金资助项目(编号: 0102005)

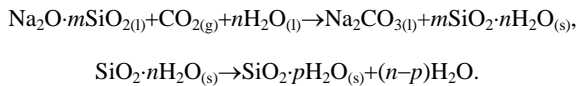
作者简介: 何凯(1956-), 女, 辽宁省铁岭市人, 硕士, 副教授, E-mail: hkai561105@163.com.

2 实验

2.1 白炭黑的合成原理

以精制的工业水玻璃和模拟的石灰窑气(工业级 CO₂ 与 N₂ 按一定比例混合)为原料, 在 250 mL 玻璃碳化塔中进行实验. 这是气-液-固三相反应体系, 反应过程的优劣不仅与化学反应动力学有关, 而且也取决于传质过程, 即与反应器型式、搅动强弱、气-液接触表面以及物料特性等有关.

主反应为



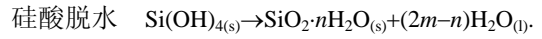
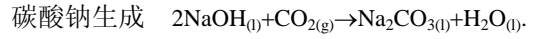
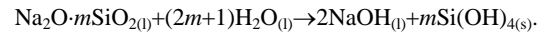
副反应为 $\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{l}) + \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow 2\text{NaHCO}_3(\text{l})$.

水玻璃同时具有溶液和胶体的性质, 它的胶体性质对中间和最终产物有很大影响. 反应物系是一种混合物, 包括碱金属硅酸盐、无定型二氧化硅水合物和氢氧化物.

水玻璃吸收二氧化硅的反应历程, 一般认为首先是

水玻璃水解成氢氧化钠和硅酸, 再由氢氧化钠与二氧化碳反应生成碳酸钠, 即

水玻璃水解



2.2 实验装置与流程图

实验装置系统示意图如图 1 所示.

实验流程如图 2 所示. 首先, 将工业水玻璃按比例用水稀释后置于碳化塔中, 将 CO₂ 与 N₂ 按比例充入气囊中备用; 其次, 加热水浴, 升温至设定温度后, 通入 CO₂ 混合气体并搅拌物料, 至设定的反应时间后停止反应; 最后, 将反应后的浆料倒入 1000 mL 大烧杯中, 沉降后弃去上层清液, 用自来水冲洗沉淀, 直至弃液的 pH 呈中性. 沉淀经真空抽滤, 将所得滤饼放入烘箱中于 100 °C 左右干燥, 粉碎, 得白炭黑产品, 对其进行化学分析和物性测定, 即得此反应条件下的白炭黑产率、平均粒径及 DBP 吸着率.

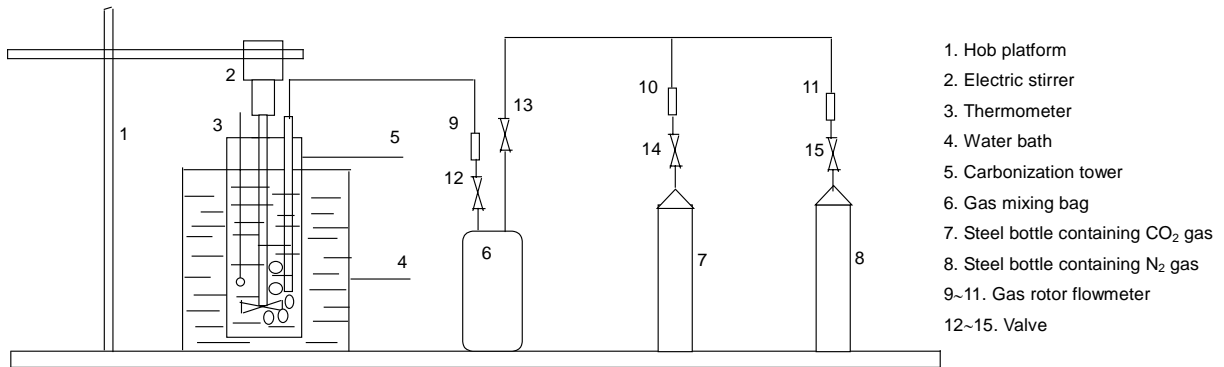


图 1 实验装置系统示意图
Fig.1 Sketch of experimental setup

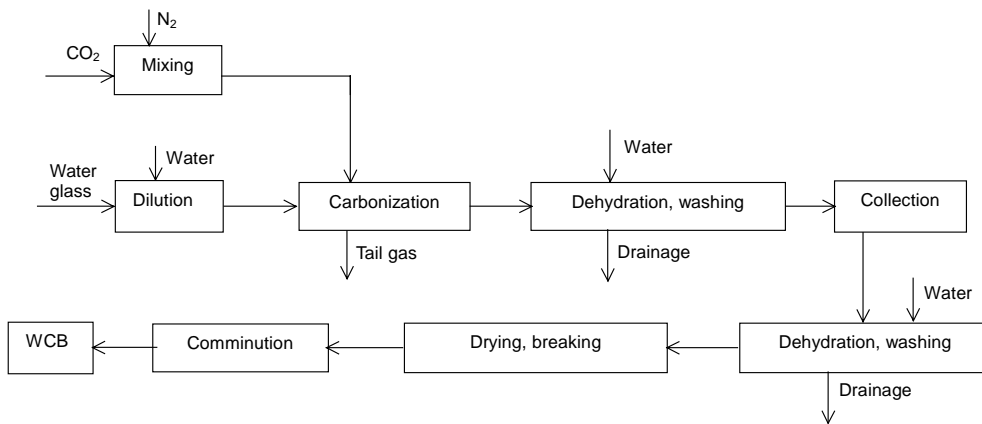


图 2 碳化反应制备白炭黑流程图
Fig.2 Flow sheet of carbonization process for white carbon black production

2.3 反应体系的物性测定

2.3.1 原料

工业水玻璃中的 SiO_2 含量分析采用氟硅酸钾容量法^[4], 氧化钠及水玻璃模数的测定见文献[4,5], 测定结果见表 1.

表 1 工业水玻璃的分析结果

Table 1 Analytical result of industrial water glass

Raw material	SiO_2 (mol/L)	Na_2O (mol/L)	Modulus, n
Industrial water glass	5.5881	1.5830	3.53

Note: The modulus of water glass, m , is expressed in the molar ratio of SiO_2 to Na_2O in the glass.

2.3.2 产品

白炭黑中 SiO_2 含量分析采用氟硅酸钾容量法^[4], 邻苯二甲酸二丁脂(Dibutyl Phthalate, DBP)吸收值(即 DBP 吸着率, 用其吸收邻苯二甲酸二丁脂的体积表征白炭黑聚集体的空隙容积或聚集程度)的测定采用国标 GB10528-89^[6], 白炭黑的粒度分布使用 SA-CP3 粒度分布测定仪(日本), 白炭黑加热减量和灼烧减量的测定见文献[7,8].

3 结果与讨论

3.1 反应温度对产率及产品物性的影响

反应温度对化学平衡和反应速率甚至反应体系的物性都有影响. 选取了 6 个温度水平进行实验, 并对产品进行化学分析与物性检测, 作出白炭黑(WCB)产率、产品的平均粒径及 DBP 吸着率随反应温度变化的曲线, 如图 3 所示.

图 3 表明, 温度对白炭黑的生成和晶核的增长聚集有直接影响. 当反应温度在 85°C 以下时, WCB 产率较低, 平均粒径较大, DBP 吸着率也小, 但当反应温度升

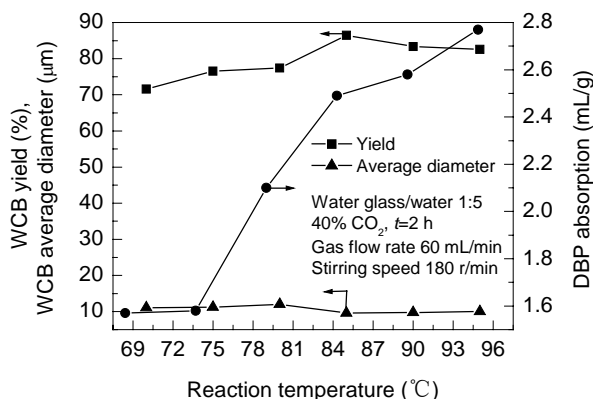


图 3 反应温度对白炭黑产率、平均粒径及 DBP 吸着率的影响
Fig.3 Effect of reaction temperature on WCB yield, average particle diameter and DBP absorption

高到 85°C 以上时, 产率变大, 产品平均粒径变小, DBP 吸着率增大. 实验还发现, 高温下反应得到的白炭黑原生粒径小, 结构疏松, 孔隙率高; 低温下反应得到的白炭黑结构坚实而紧密, 原生粒径较大.

温度对白炭黑物性影响的原因可由 Ostwald-Freundlich 公式^[9-11]来解释. 在某一给定的过饱和度(即 $K_{\text{so}(r)}/K_{\text{so}}$)下能存在的粒子的最小粒子半径

$$r_n = \frac{2\sigma\bar{V}}{RT \ln \left[\frac{K_{\text{so}(r)}}{K_{\text{so}}} \right]}$$

σ 为界面张力(N/m), \bar{V} 为固体的摩尔体积(m^3/mol), R 为气体常数[8.314 J/(mol·K)], T 为绝对温度(K), $K_{\text{so}(r)}$ 是粒子半径为 $r(\text{m})$ 的球形晶体的简化热力学溶度积, K_{so} 为非常大的晶体的简化热力学溶度积, $K_{\text{so}(r)}/K_{\text{so}}$ 是过饱和度.

在晶核生成的过饱和度范围内, 升高温度, r_n 变小, 则能够继续增长的质点尺寸变小, 因而聚集体原生粒径小. 温度低, r_n 较大, 原生粒径大. 但反应温度不能过高, 因为温度太高, 成核速度很快, 生成的核晶又极小, 而且升温降低了质点的表面张力, 质点在低粘度溶液中分散性增强, 从而抑制了质点的增长.

Weimann 给出了考虑到溶液中作用在簇团上的粘附力, 则聚集体形成的速度常数的表达式^[9-15]为

$$K \sim \frac{K_B T}{\eta} \exp \left(-\frac{U_{\text{max}}}{K_B T} \right)$$

式中, K_B 是波尔兹曼常数, T 是绝对温度(K), η 是溶液的粘度系数[$\text{kg}/(\text{m}\cdot\text{s})$], U_{max} 是势垒的最高势能(J). 可以看出, 高温能增大白炭黑的聚集速度, 同时能增加高能簇团的总数. 高温下, 溶液粘度相对下降, 簇团的相对运动增强. 如果温度高到足以使大簇团运动, 那么大簇团之间相互有效碰撞形成更大的聚集体, 从而增大了粘附聚集的概率, 这种聚集速度比大簇团俘获单个质点要快. 因此, 高温下生成的聚集体结构疏松, 原生粒径小, 比表面积大. 低温下反应, 聚集体的生长是由大簇团与单个粒子或小簇团之间的聚集决定的. 由于温度低, 较大的簇团易动性较差, 聚集过程主要表现为小粒子与簇团之间逐渐变化, 结果形成紧密而坚实的聚集体. 因此, 为了获得原生粒径小、聚集结构疏松、比表面积大的白炭黑, 反应温度控制在 $85\sim 95^\circ\text{C}$ 为好.

3.2 反应时间对产率及产品物性的影响

对反应时间选取了 5 个水平进行实验, 并对产品进行化学分析与物性检测, 得出 WCB 产率、平均粒径及 DBP 吸着率及随反应时间变化的曲线, 如图 4 所示.

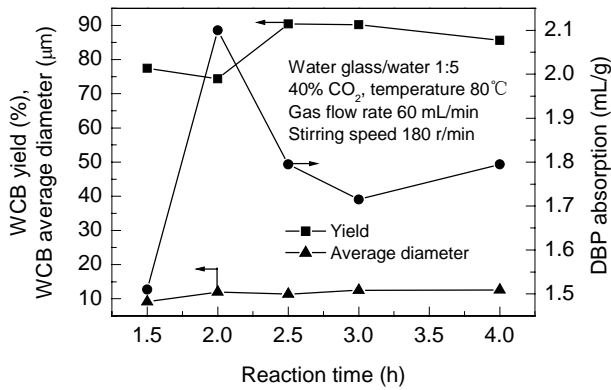


图 4 反应时间对白炭黑产率、平均粒径及 DBP 吸着率的影响
Fig.4 Effect of reaction time on WCB yield, average particle diameter and DBP absorption

图 4 表明, 当反应时间延长到 2.5 h 以后, WCB 产率明显提高, 产品的平均粒径先增大后减小, DBP 吸着率较高. 在整个反应体系中水玻璃的水解反应是控制步骤, 所以反应必须经过一定时间后, 水玻璃水解才完全, 相应的产率自然会升高, 反应时间延长到 2.5 h 后, 反应已接近平衡, 产率基本不变. 在较高温度下随着反应时间的延长, 加速了大簇团运动, 彼此碰撞而形成结构发达、疏松、吸油值较高的产品白炭黑. 因此, 反应时间应控制在 2.5 h 为宜.

3.3 原料配比对产率及产品物性的影响

选取了 5 个水平进行实验, 并对产品进行化学分析与物性检测, 得出原料配比对产率、产品的平均粒径及 DBP 吸着率的影响曲线, 如图 5 所示.

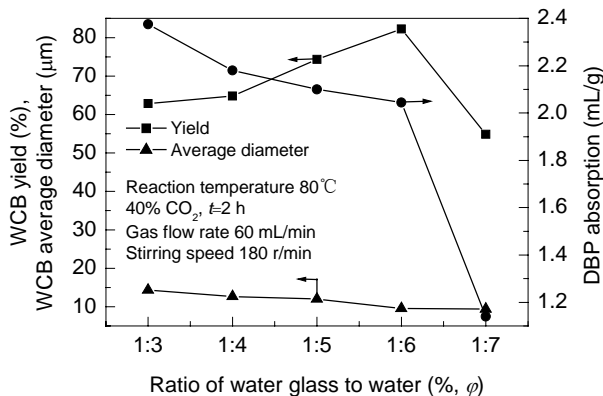


图 5 原料配比对白炭黑产率、平均粒径及 DBP 吸着率的影响
Fig.5 Effect of ratio of water glass to water on WCB yield, average particle diameter and DBP absorption

图 5 表明, 随着原料配比的逐渐减小(水玻璃含量减少, 水含量增加), WCB 产率出现极大值, 但生成的白炭黑粒径越来越小, DBP 吸收值也在减小. 水玻璃的粘度是随着浓度的升高而增加的^[9,13-15], 如果水玻璃的

浓度过高, 那么介质的粘度就会很高, 不利于 CO₂ 通过气膜向液膜扩散, 致使反应速率下降. 如果水玻璃浓度过高, 介质粘度高, 使晶核增长速度减慢, 而得到大量的细小质点. 质点之间很接近时, 它们互相交联而使整个体系呈现出半透明、半固态的凝胶. 这将使气液之间传质受阻. 由此解释了水玻璃浓度降低时产率升高的原因. 然而, 水玻璃的浓度决定所生成的胶体质点的数量. 如果水玻璃浓度太低, 就达不到晶核生成所需的过饱和度, 使晶核难以生成; 或者即使有晶核形成, 也限制了晶核的长大, 致使白炭黑聚集体一次结构的聚合度低, 最终形成紧密、坚实的白炭黑聚集体, 这种结构的产品孔隙少, 比表面积低, DBP 吸着率低. 因此, 水玻璃浓度应综合考虑经济指标, 选取合适的稀释度, 若以产率为主要指标, 可选取原料配比(水玻璃与水的体积比)为 1:6.

3.4 CO₂ 浓度对产率及产品物性的影响

改变模拟石灰窑气中 CO₂ 与 N₂ 的体积比来改变 CO₂ 的浓度, 选取了 5 个水平进行实验, 并对产品进行化学分析与物性检测, 作出 WCB 产率、平均粒径及 DBP 吸着率随 CO₂ 浓度变化的曲线如图 6 所示.

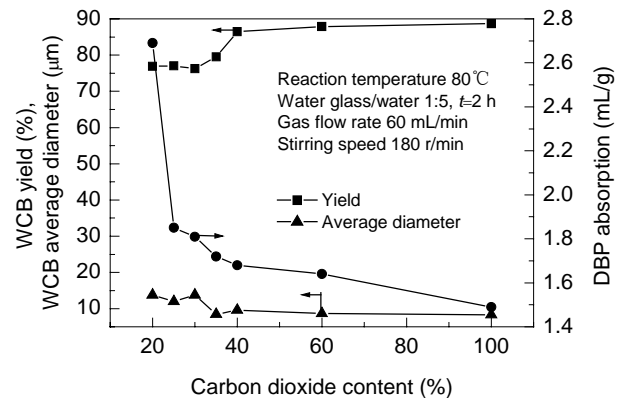


图 6 CO₂ 含量对白炭黑产率、平均粒径及 DBP 吸着率的影响

Fig.6 Effect of carbon dioxide content on WCB yield, average particle diameter and DBP absorption

图 6 表明, 随着 CO₂ 浓度的增大, 产率逐渐增大, 粒子直径逐渐减小, DBP 吸着率在 CO₂ 浓度为 20% 和 40% 时出现极值点.

液相水玻璃与 CO₂ 的反应受到相界面液膜阻力控制^[15], 即传质速率受液膜中 CO₂ 的浓度梯度所控制. 因此, CO₂ 浓度高, 产率则高, 产品的平均粒径小. 反之, CO₂ 浓度太低, 体系中生成的质点少, 达不到晶核生成的过饱和度, 限制了晶核的生成, 致使白炭黑聚集体一次结构的聚合度低, 最终形成紧密、坚实的白炭黑聚集

体,这种结构的白炭黑 DBP 吸着率低.如果 CO_2 浓度太大,瞬间生成的质点就会很多,大量的晶核来不及生长,大量细小质点交联而形成的凝胶,这种结构的白炭黑 DBP 吸着率也低.因此, CO_2 的浓度必须适度.综合考虑,选取模拟石灰窑气中 CO_2 的浓度为 40% 较为适宜.实际上,石灰窑气的理论值为 44%,实际值略低于 40%.

另外,控制通气速度也尤为重要.通气速度太慢,所得的白炭黑平均粒径不均匀^[9];通气速度太慢就意味

着在同一时刻内晶核生成的数量少,随着 CO_2 的通入,新核不断生成,溶液中晶核生长的程度不同,因而导致原生粒径很不均匀,分布很宽.如果通气速度太快,就意味着晶核生成速度太快,大量的晶核来不及生长,结果得到大量细小质点交联而形成的凝胶.

上述以工业水玻璃和模拟的石灰窑气经碳酸化法合成白炭黑的优化工艺参数及指标见表 2.

表 2 碳酸化法白炭黑的最佳工艺参数及产品指标

Table 2 Optimal technological parameters and WCB characters obtained carbonization method

Optimal technological parameters	Other technological parameters	WCB product		
		Yield (%)	Average diameter (μm)	DBP absorption ($\text{mL}/100\text{g}$)
$T=90^\circ\text{C}$	Water glass/water=1:5, 40% CO_2 , $t=2\text{h}$, gas flow rate 60 mL/min, stirring speed 180 r/min	83.31	9.75	258
$t=2.5\text{h}$	Water glass/water=1:5, 40% CO_2 , $T=80^\circ\text{C}$, gas flow rate 60 mL/min, stirring speed 180 r/min	90.45	11.34	179.5
Water glass/water=1:6	Reaction temperature 80°C , 40% CO_2 , $t=2\text{h}$, gas flow rate 60 mL/min, stirring speed 180 r/min	82.28	9.54	204.5
40% CO_2	Reaction temperature 80°C , water glass/water=1:5, $t=2\text{h}$, gas flow rate 60 mL/min, stirring speed 180 r/min	86.49	9.59	249

4 结论

以工业水玻璃和模拟的石灰窑气用碳酸化法合成了无机填料白炭黑,考察了反应温度、反应时间、原料配比和 CO_2 浓度对白炭黑产率、平均粒径和 DBP 吸着率的影响,得出了实现碳酸化法生产白炭黑的最佳工艺参数及指标如下:

(1) 为了获得原生粒径小、聚集结构疏松、比表面积大的沉淀法白炭黑,反应温度应控制在 $85\sim 95^\circ\text{C}$.

(2) 2.5 h 时反应已接近平衡,在较高温度下随着反应时间的延长,加速了大簇团运动,彼此碰撞而形成结构发达、疏松、吸油值较高的白炭黑.

(3) 水玻璃浓度应综合考虑产率、粒度和 DBP 吸着率来选取合适的稀释度.水玻璃浓度过高,整个反应体系呈现出半透明、半固态的凝胶;水玻璃浓度太低,形成紧密坚实、孔隙少、比表面积低、DBP 吸着率低的白炭黑聚集体.若以产率为主要指标,可选取原料配比(水玻璃与水的体积比)为 1:6.

(4) 模拟石灰窑气中 CO_2 的浓度为 40% 较为适宜.恰与石灰窑气的实际 CO_2 值(略低于 40%)相符,有利于其利用.

参考文献:

[1] 云泽拥. 二氧化硅制备工艺的功能化发展 [J]. 天津化工, 2000, (4): 4-5.

- [2] 汪忠根. 白炭黑的制造 [J]. 无机盐工业, 1994, (3): 22-25.
- [3] 熊仕奴. 窑气鼓泡塔碳化法生产白炭黑的工艺探讨 [J]. 无机盐工业, 1988, (2): 15-19.
- [4] 苏静, 张道洪. 陶瓷化学分析 [M]. 北京: 轻工业出版社, 1984. 17-19, 170-171.
- [5] 孙连平, 李文伏. 影响氟硅酸钾法测定二氧化硅结果的因素 [J]. 河北陶瓷, 1998, (96): 24-25.
- [6] GB10528-89. 橡胶配合剂沉淀水合二氧化硅邻苯二甲酸二丁酯吸收值的测定 [S].
- [7] 代传银. 白炭黑中“水”的解析 [J]. 炭黑工业, 2002, (3): 17-20.
- [8] 舒红英, 丁教. 沉淀法白炭黑中灼烧减量和二氧化硅含量测定方法的改进 [J]. 江西化工, 2001, (2): 8-9.
- [9] 李安. 沉淀法白炭黑制备过程的动力学分析 [J]. 炭黑工业, 1993, (4): 20-25.
- [10] Lawrence H A, Matijevi E. Stability of Colloidal Silica: I. Effect of Simple Electrolytes [J]. J. Colloid Interface Sci., 1969, 31(3): 287-296.
- [11] Lawrence H A, Matijevi E. Stability of Colloidal Silica: III. Effect of Hydrolyzable Cations [J]. J. Colloid Interface Sci., 1971, 35(1): 66-76.
- [12] 胡庆福, 李国庭, 王金阁. CO_2 沉淀法制取高补强白炭黑 [J]. 现代化工, 2000, 20(6): 31-33.
- [13] 李安. 影响沉淀白炭黑产品物化性能的内在因素 [J]. 炭黑工业, 1994, (5): 24-30.
- [14] Meakin P. Formation of Fractal Clusters and Networks by Irreversible Diffusion-limited Aggregation [J]. Phys. Rev. Lett., 1983, 51(13): 1119-1122.
- [15] Tang P, Colflesh D E, Chu B. Temperature Effect on Fractal Structure of Aggregates [J]. J. Colloid Interface Sci., 1988, 126(1): 304-313.

Preparation of White Carbon Black with Lime-kiln Gas by Carbonization

HE Kai¹, CHEN Hong-gang²

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan, Shanxi 030024, China;

2. State Key Lab of Heavy Oil Processing, China University of Petroleum, Dongying, Shandong 257061 China)

Abstract: The preparation technology of white carbon black (WCB) from water glass and simulative lime-kiln gas is studied systematically and experimentally by carbonization method, in which exhaust gas from production of calcium carbonate is utilized. The experiments are carried out by examining the influences of reaction temperature, reaction time, material ratio, carbon dioxide content on the yield of WCB and product characteristics (average particle diameter of WCB and rate of DBP absorption). The optimum experimental conditions have been gained as follows: reaction temperature 85~95 °C, reaction time 2.5 h, volumetric ratio of water glass to water 1:6, and carbon dioxide content of simulative lime-kiln gas 40%. The present results would offer important reference for industrialisation of preparation technology of white carbon black as inorganic filling agent with fine capability and high compensation.

Key words: carbonation method; white carbon black; lime-kiln gas; technology parameter