

世界炭黑工业发展现状

李炳炎

(中橡集团炭黑工业研究设计院, 四川 自贡 643000)

摘要: 综述世界炭黑市场供需状况、产品品种以及生产技术的最新发展动向。2000—2010 年世界炭黑年产能由 920 万 t 增大到 1380 万 t, 年产量由 750 万 t 增大到 1000 万 t。轮胎领域炭黑需求量占炭黑总需求量的 72.1%, 炭黑产品正向高功能和专业化发展。通过改进生产工艺、调整形态学参数、提高纯度和表面氧化处理等方法开发炭黑新产品。

关键词: 炭黑; 市场需求; 产品品种; 生产技术; 年产能; 年产量

1 世界炭黑市场供需状况

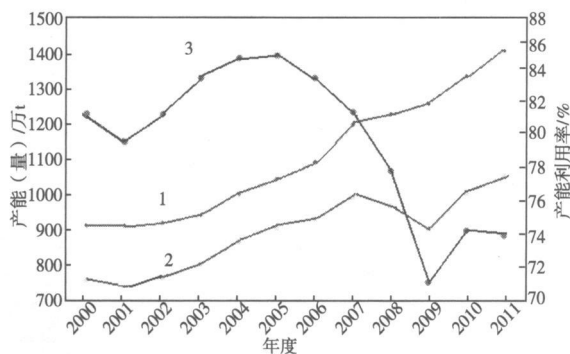
美国、日本和西欧的汽车工业发展最早, 也最发达, 因此其炭黑工业曾经长期处于世界领先水平。美国诺奇(NOTCH)咨询公司在 2010 年 11 月世界炭黑会议上发布了 2000—2010 年世界炭黑产能、产量和产能利用率情况, 见图 1。可以看出: 2000—2010 年世界炭黑年产能由 920 万 t 逐步增大到 1380 万 t, 年均增长 4.1%; 炭黑年产量由 750 万 t 增大到 1000 万 t, 年均增长 2.9%。2008 年 8 月开始受国际金融危机影响, 世界炭黑产量和产能利用率急剧下降, 2009 年 1 月到达谷底后逐步回升, 2010 年虽然世界炭黑产量已经恢

复到 2007 年的水平, 但产能利用率仍较低。图 2 示出 2000—2010 年不包括中国的炭黑产能、产量和产能利用率情况。可以看出: 2010 年国外炭黑产量和产能利用率还没有恢复到 2007 年的水平。

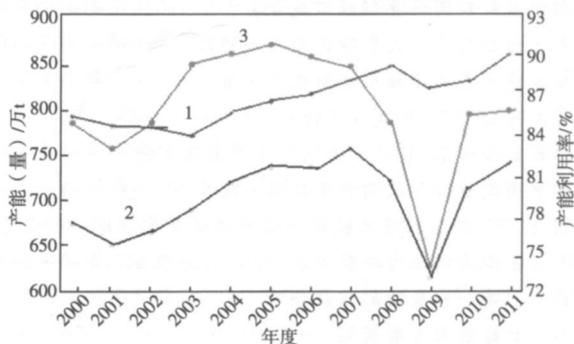
2010 年世界炭黑产能分布情况见图 3(资料来源于美国 CTC 国际咨询公司 2010 年 11 月报告)。可以看出: 我国炭黑产能已占世界炭黑总产能的 36%。

从世界主要炭黑生产国产能变化来看, 中国、印度、巴西和泰国的炭黑产能增长较快。

2008—2010 年世界主要炭黑生产国的炭黑产量、出口量、进口量及消费量见图 4~7 所示。



1—产能; 2—产量; 3—产能利用率。2011 年数据为预测值。
图 1 2000—2011 年世界炭黑产能、产量和产能利用率



注同图 1。
图 2 2000—2011 年国外炭黑产能、产量和产能利用率

从图 4 可以看出: 除我国和印度外, 2009 年世界主要炭黑生产国的炭黑产量均有所下降, 其中美国和日本下降的幅度最大, 2010 年虽均有所回升, 但一些国家的炭黑产量仍未恢复到 2008 年的水平, 而我国和印度的炭黑产量继续保持增长。

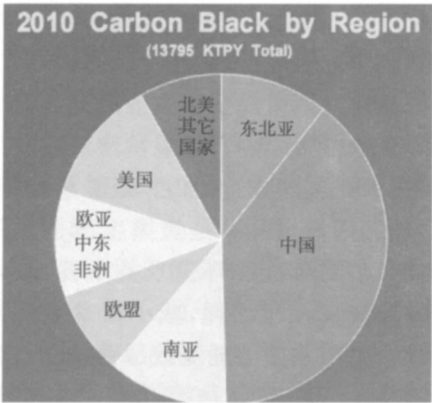
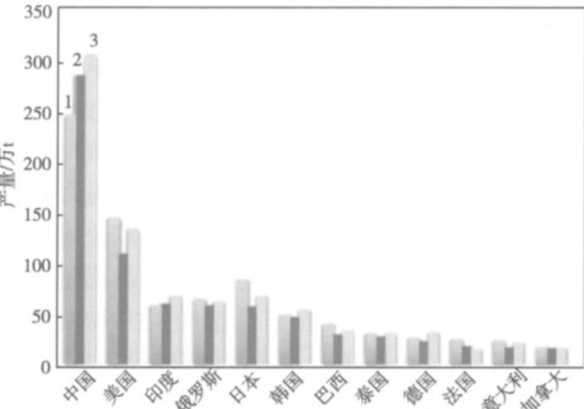
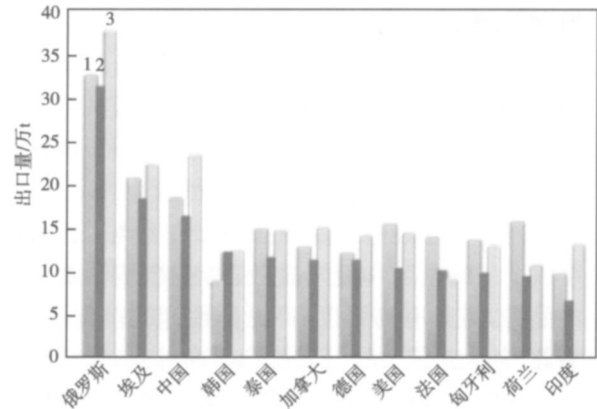


图 3 2010 年世界炭黑产能分布图



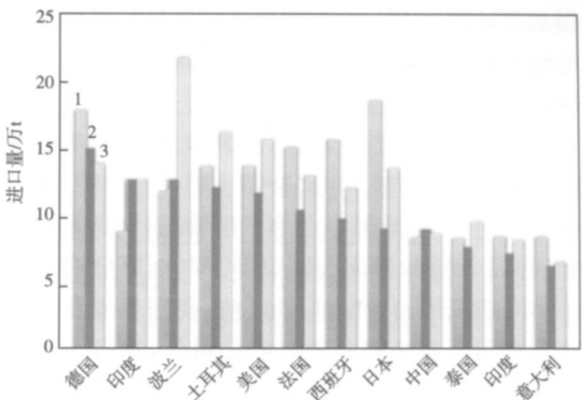
1—2008 年; 2—2009 年; 3—2010 年。

图 4 2008—2010 年世界主要炭黑生产国的炭黑产量



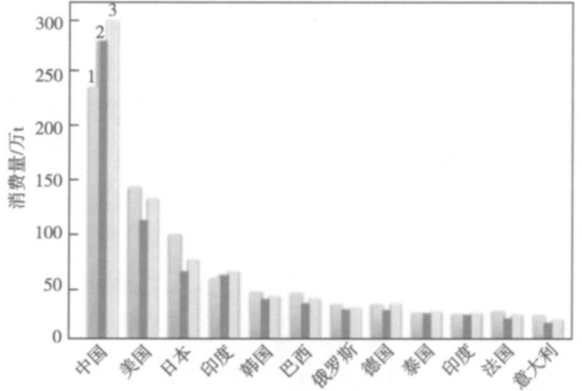
注同图 4。

图 5 2008—2010 年世界主要炭黑出口国的炭黑出口量



注同图 4。

图 6 2008—2010 年世界主要炭黑进口国的炭黑进口量



注同图 4。

图 7 2008—2010 年世界主要炭黑消费国的炭黑消费量

2010 年世界炭黑在各应用领域的需求量见表 1。与 1998 年相比, 2010 年各应用领域的炭黑需求量在炭黑总需求量中所占的比例, 轮胎领域由 67.5% 增长到 72.1%; 其他橡胶制品领域由 22% 降至 20%, 塑料领域由 4.5% 降至 3.6%, 但是炭黑需求量的绝对数值都有增长; 油墨、墨粉和

表 1 2010 年各应用领域的炭黑需求量

用 途	1998 年		2010 年	
	需求量/万 t	占比/%	需求量/万 t	占比/%
轮胎	415.1	67.5	653.7	72.1
其他橡胶制品	135.3	22.0	181.6	20.0
塑料	27.7	4.5	32.7	3.6
油墨、墨粉和墨水	23.4	3.8	14.5	1.6
油漆和涂料	5.5	0.9	18.2	2.0
其他	8.0	1.3	6.3	0.7
合计	615.0	100	907.0	100

注: 来源于美国 INTERTECH 公司 1999 年出版的《国际炭黑资料 and 名录》及 ARTICOL 咨询公司 2010 年 11 月报告。

墨水领域由 3.8% 降低到 1.6%，而且炭黑需求量的绝对数值也下降，这可能是电脑普及率高、出版物减少以及统计口径差异造成的。

经过多年的竞争整合，世界炭黑工业 69% 的炭黑产能已集中在 15 家公司。图 8 是 2010 年世界排名前 15 位炭黑企业的产能情况（资料来源于美国 CTC 国际咨询公司《CBOMONITOR》2010 年第 9 期报道。）。2006 年以前，我国炭黑企业除台湾中国合成橡胶股份有限公司外，没有 1 家进入世界炭黑行业排名前 10 位，2010 年已有江西黑猫炭黑股份有限公司、河北龙星化工集团有限公司和山东华东橡胶材料有限公司 3 家企业进入了世界炭黑排名前 15 位。

值得注意的是印度博拉集团 2011 年 1 月宣布兼并美国的科伦比恩公司，两者产能之和仅稍低于卡博特公司。

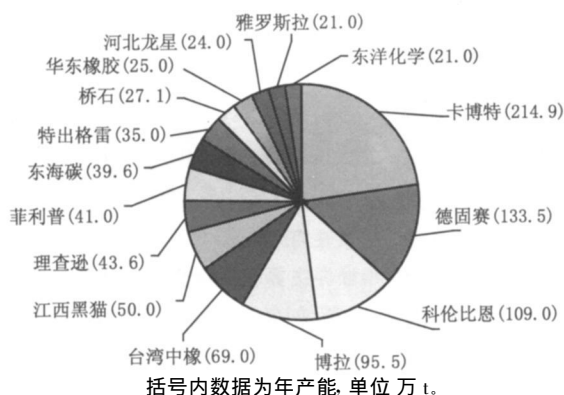


图 8 2010 年世界排名前 15 位炭黑企业的产能

2 炭黑新产品研发

近年来，卡博特公司等知名跨国炭黑企业为了扩大市场份额，获取更大的经济效益，纷纷投入大量资金在深入研究炭黑的微观结构、表面性质和应用性能的基础上，通过改进生产工艺、改性处理和加入添加剂等方法，研究开发出许多功能化、专用化、高附加值的新产品。以卡博特公司为例，每年投入的研究开发经费约 6000 万美元，约占其销售额的 3%~4%。

国外炭黑新产品开发主要是为了提高下游产品的性能和适应下游产品的发展变化。虽然某些新产品的推广应用不是很顺利，但是各炭黑公司

依然锲而不舍，继续投入人力和财力进行改进和推广。而且，对于开发出的炭黑新产品，一般不再公布其理化指标，只介绍其应用性能，也不申请纳入 ASTM 标准。

现将不同用途的炭黑新产品开发情况分述如下。可以看出：无论是橡胶用炭黑，还是非橡胶用炭黑，都在向高性能和专用化方向发展。

2.1 炭黑新产品

2.1.1 轮胎用炭黑

轮胎用炭黑需求量约占炭黑总需求量的 72.1%，轮胎用炭黑品种是炭黑生产企业关注的重点。在人们对节能和环保日益重视的形势下，如何进一步降低汽车油耗，减小汽车废气排放量非常重要。低滚动阻力轮胎或绿色轮胎是轮胎的主要发展方向。在欧盟、美国和日本相继颁发有关轮胎节能环保标识的新法规后，发展低滚动阻力轮胎更为迫切。

低滚动阻力轮胎要求轮胎兼有良好的耐磨性、抗湿滑性能和低滚动阻力。如果采用常规炭黑品种，这 3 个性能是相互矛盾的，不可兼得。但是低滚动阻力炭黑能够在降低轮胎滚动阻力和生热的同时，保持较好的耐磨性和抗湿滑性能。为此国外各炭黑公司纷纷从改进炭黑的微观结构和表面性质入手，研究开发了低滚动阻力炭黑新产品系列。例如大陆碳公司通过调整炭黑的形态学参数开发了 LH 系列炭黑；科伦比恩公司开发了 CD 系列炭黑；德国赛公司开发了表面活性较高的纳米结构炭黑（或称反性炭黑，Inversion Black）；美国卡博特公司则开发了双相炭黑（或称环保炭黑，ECOBLOCK），其特点是在炭黑聚集体中，在纳米尺度上镶嵌了少量二氧化硅，从而使轮胎既具有采用白炭黑时的低滚动阻力，又具有采用炭黑时的良好耐磨性和抗湿滑性。

高性能轮胎包括超长里程子午线轮胎、高速度级子午线轮胎和赛车轮胎，这些都是轮胎发展的品种，需具有高强度、高耐磨性和高抗湿滑性。为此，各大炭黑公司开发生产了高补强、保证轮胎耐磨性和操纵性好的高性能炭黑品种系列。例如美国卡博特公司开发了具有极高表面积和补强性的 VULCAN 1391, CRX 1444 和 CRX 1346 等新

品种; 德国赛公司开发了性能类似的 Corax HP160 新品种。

不同用途的汽车如轿车、SUV、卡车等对轮胎性能的要求有所不同, 因此, 低轮胎滚动阻力轮胎用炭黑和高性能炭黑也需要开发不同性能的品种。

2.1.2 工业橡胶制品用炭黑

工业橡胶制品用炭黑特别是汽车橡胶制品用炭黑是国外炭黑企业开发的重点新产品。汽车橡胶制品如门窗密封条、雨刷、空调用胶管、油封、传动带、密封圈等要求胶料具有不同的硬度、挤出性能和阻尼性能。

为此, 卡博特公司曾推出以硬度、挤出性能和阻尼性能分类命名、便于用户选择的 STERLING 系列产品。近年, 卡博特又开发生产了性能更好的 SPHERON 系列产品, 其中 SPHERON A 系列炭黑的筛余物含量低, 能使橡胶制品表面更光滑美观。科伦比恩公司开发了 Ultra 系列产品, 新品种 FX1001 Ultra, Raven P, XT1004 和 XT1029 等除了筛余物含量低、分散性好外, 还具有不同的表面积和结构, 适用于不同的橡胶制品。德国赛公司开发了性能类似的 Purex 系列产品。东海碳公司也开发了比表面积较低、结构较高、在胶料中易分散的 SEAST SHR, G-SHY, G-SHP 等新产品。

2.1.3 非橡胶用炭黑

非橡胶用炭黑主要是塑料、涂料、油墨、墨粉、墨水用炭黑, 近年来根据下游产品的不同需求开发生产了功能更好的新品种, 例如导电性更好、杂质更少的电缆用导电炭黑产品系列; 接触食品的塑料制品或者薄膜用高纯度炭黑产品系列; 高黑度、蓝相、光泽度和鲜艳性的水性汽车涂料专用炭黑; 高光泽度和高黑度的印报墨专用炭黑; 较高黑度、特定的电性能和极低的多环芳烃含量的复印机墨粉用炭黑; 较高黑度、在水或者溶剂中有极好分散性的喷墨打印墨水用炭黑。

2.1.4 其他品种

为方便用户和增加收入, 国外炭黑公司不仅开发炭黑新产品, 还将炭黑制成色母料、色浆、炭黑混合胶等出售。例如卡博特公司将炭黑和天然胶乳在液态时混合凝结, 然后再脱水、干燥使之成

为片状产品, 这种炭黑混合胶 (Cabot Elastomer Composite, 简称 CEC) 由于炭黑分散好, 可显著提高胶料性能。卡博特马来西亚工厂的炭黑混合胶年产能达 3500 t, 正在努力进行推广应用。

2.2 开发炭黑新产品的主要技术途径

2.2.1 改进生产工艺, 调整产品形态学参数

炭黑的形态学参数即基本粒子和聚集体尺寸及其分布、结构高低, 是影响炭黑应用性能的关键因素。在油炉法炭黑生产过程中, 通过改进生产工艺、调整产品的形态学参数, 可以开发出具有特定应用性能的各种炭黑新产品。例如轮胎用高性能炭黑是基本粒子和聚集体尺寸小及其分布窄、比表面积大、着色强度高的炭黑品种; 低滚动阻力炭黑是基本粒子尺寸适中、粒子和聚集体尺寸分布宽、结构高、着色强度低的炭黑品种。

2.2.2 提高纯净度

炭黑的纯净度可以分为物理纯净度和化学纯净度。

物理纯净度指炭黑中的杂质 (GRIT) 包括焦粒和其他夹杂物含量的大小, 通常采用 $45\ \mu\text{m}$ 筛余物含量来表征。炭黑的 $45\ \mu\text{m}$ 筛余物含量高时, 其高压电缆护套和橡胶油封等制品的使用寿命、橡塑制品的外观和气密性、涂料涂层的表面光洁度、化纤原液着色性能等都会受到影响。橡胶用炭黑国家标准中规定炭黑产品的 $45\ \mu\text{m}$ 筛余物含量不大于 0.10%, 而一般炭黑产品的 $45\ \mu\text{m}$ 筛余物含量为 0.02% 左右, 高纯净度炭黑产品的 $45\ \mu\text{m}$ 筛余物含量不大于 0.002%, 有的产品甚至不大于 0.001%。提高物理纯净度的主要途径有 2 个: 一是从生产工艺入手, 即采用防腐蚀材料制造的设备以及纯净度较高的原料油, 强化原料油的雾化、炭黑生成和微米粉碎过程; 另一个则是对炭黑产品进行超细粉碎和分级的后处理。

化学纯净度指炭黑产品中硫、重金属、多环芳烃和苯并芘含量的大小。在炭黑产品中这些成分的含量都不高, 一般可以满足应用要求, 但某些特殊用途产品例如接触食品的塑料用炭黑要求多环芳烃和苯并芘含量极低, 高压电力电缆用炭黑要求重金属含量极低。可以通过对炭黑进行隔绝空气的高温热处理即石墨化, 除去炭黑中的无机盐

(灰分)和表面吸附的烃来得到高化学纯净度的炭黑。

在欧盟 REACH 注册过程中, 赢创德固赛公司、卡博特公司、哥伦比亚公司、大陆碳公司等 7 家炭黑公司组成了欧洲炭黑注册联合体, 并于 2009 年下半年发布了物质同一性鉴别标准, 值得注意的是其中包括了重金属和稠环芳烃(PAHs)含量 2 项指标, 见表 2。

表 2 欧洲炭黑注册联合体物质同一性鉴别标准

物质名称	EC No.	典型含量/ %	含量指标/ %
碳	215-609-9	98.0	96.0~99.5
硫	231-722-6	2.00	0.02~4.00
氧	261-956-9	0.3	0.2~9.5
氮	231-783-9	0.35	0~0.70
氢	215-603-7	0.7	0.2~1.3
重金属		0.0005	0~0.001
PAHs		< 0.005	0.000001~0.08

2.2.3 表面氧化处理

通过表面氧化处理(气相氧化和液相氧化), 增加炭黑表面含氧官能团的种类和数量, 可以提高炭黑的挥发分含量, 降低 pH 值, 提高表面活性和极性。经过表面氧化处理的色素炭黑在油墨和涂料中的分散性和流动性明显改善, 黑度和色相也有改进。将表面氧化处理过的炭黑填充到胶料中, 炭黑表面的含氧基团会抑制硫化体系的交联, 减缓胶料焦烧的趋势, 并改善胶料的耐疲劳性能。

2.2.4 改性

采用物理或化学方法对炭黑进行改性处理, 开发炭黑新产品。例如: 在炭黑原料油或者急冷水中添加硅的有机物溶液, 可以得到镶嵌二氧化硅的炭黑即双相炭黑; 通过炭黑表面卤化改性, 在炭黑表面引入电负性较大的氯原子, 可以改变炭黑表面官能团的种类和数量, 提高表面活性, 所得氯化炭黑填充到三元乙丙橡胶中, 炭黑的分散性大幅提高, 硫化胶的物理性能和阻燃性能得到改善, 胶料与金属、锦纶和帆布等材料的黏合强度明显提高; 对炭黑表面添加羧基的后处理可以提高炭黑的亲水性, 该产品适用于水性涂料和喷墨打印墨水。

2.2.5 新型反应炉

比利时 TIMCAL 公司采用低温度、低速气流的新型反应炉, 研制并生产了高纯净度、高导电性的导电炭黑新品种, 已在电子领域得到应用。

3 炭黑生产技术进展

3.1 油炉法炭黑生产技术

目前, 世界油炉法炭黑生产装置的工艺流程和设备已经趋同。油炉法生产技术沿着装置大型化、技术集约化、低碳、节能和环保的方向继续发展。进展如下: 炭黑生产装置规模进一步扩大, 新建装置单炉年产能大多为 4 万~5 万 t, 最大的年产能 8 万 t; 反应炉及其喷燃器、喷嘴的结构和反应工艺进一步改进; 节能技术和设备进一步发展, 高温空气预热器、余热锅炉等显热利用设备的结构不断改进, 效能提高和使用寿命延长, 急冷锅炉开始应用; 一些原来将尾气焚烧后放空的国外炭黑厂正在增建汽电共生装置; 环保技术和设备进一步发展, 收集袋滤器和排气袋滤器的结构和滤材继续改进, 废气成分和粉尘在线控制仪表质量提高, 废气脱硫装置开始应用; 对炭黑产品进行超细粉碎和分级, 能降低炭黑产品筛余物的后处理设备不断开发; 采用物理或者化学方法对炭黑进行改性处理以开发出炭黑新产品。

3.2 2010 年世界炭黑会议主要技术内容

2010 年世界炭黑会议共发表论文 18 篇。其中, 世界炭黑工业及相关市场综述文章 5 篇, 包括世界市场论文 2 篇, 印度(含南亚)市场、俄罗斯(含乌克兰)和伊朗市场论文各 1 篇; 纳米材料论文有 1 篇; 炭黑原料油市场论文 3 篇; 炭黑节能环保技术论文 2 篇; 高温空气预热器改进技术论文 3 篇; 微粉机、滤材和粉尘在线监测技术论文各 1 篇; 欧盟轮胎产品化学成分新规章对炭黑影响论文 1 篇。

3.2.1 炭黑生产过程中的节能减排

Ganpads 咨询公司的 Natrajan 介绍了炭黑生产过程中的节能和减排。他指出, 目前许多炭黑厂显热利用率只有 50%, 尾气化学热利用率只有 20%。进一步利用余热的方向是: (1) 提高空气预热温度, 他总结了 900 °C 空气预热器曾经出

现的问题,介绍了在结构和材料方面改进的经验,提出了操作上应注意的问题,还介绍了适用于软质炭黑装置的在线自动清灰器;(2)提高原料油预热温度和天然气(作反应炉燃料)的预热温度;(3)利用干燥机尾气燃烧炉的废气来预热尾气燃烧炉的空气;(4)采用套管式(立式、卧式)和辐射式急冷锅炉;(5)尾气发电应提高蒸汽的压力和温度,以提高热效率,汽轮机如采用 Braton-Rankine 联合循环取代现在的 Rankine 循环,热效率可从现在的 25%~30%提高到 50%。

如果原料油硫含量为 3%,年产能 10 万 t 的炭黑厂每年的硫排放量为 2200 t。在硫减排方面,会议介绍了原料油脱硫、炭黑尾气脱硫、尾气燃烧过程中的脱硫以及尾气燃烧后废气脱硫的各种方法,并介绍了试用尾气作反应炉燃料的情况。另外,采用脱湿尾气、富氧空气、一次燃烧率 75% 的工艺取得了较好的效果。

在氮氧化物减排方面,会议介绍了选择性催化还原脱氮法和不用催化剂的 EXXON 热脱氮法。炭黑尾气脱硫、脱氮的设备投资较大,只有规模大的炭黑厂适宜采用。

3.2.2 空气预热器的改进

ALSTOM 公司介绍了炭黑专用热交换器的

开发进展,包括其立式急冷锅炉和余热锅炉的控制系统、空气预热器膨胀节、下管板空气冷却的控制系统、在线烟气管清灰系统、尾气锅炉立式燃烧室等的改进。

德固特公司介绍了空气预热器辅件包括烟气出口管的支架、防风支架、恒负荷弹簧挂钩、膨胀节、温度监控系统、预热后的热空气输送管及在线余热锅炉的改进,以及空气预热器的安全操作方法。

Ekstrom & Son 公司介绍了其双层外壳空气预热器的结构和优点。

3.2.3 新型微粉机

HOSOKAWA 公司介绍了可将炭黑 $45\ \mu\text{m}$ 筛余物含量降低到 20×10^{-6} 甚至 5×10^{-6} 以下的 Mikro-LGM 长间隙微米粉碎机 and Micro-ACM 气流微米粉碎机。

3.2.4 粉尘在线监测系统

PCMZ 公司介绍了改进后的粉尘在线监测系统。

3.2.5 新型滤材

GOORE 公司介绍了第 4 代复膜玻璃纤维滤袋和聚四氟乙烯滤袋的特点及其在炭黑生产装置上的应用。

行业动态

中国化工橡胶总公司 将启动“自贡新材料基地”项目

日前,中国化工橡胶总公司与四川省自贡市政府签订“自贡新材料基地”战略合作协议。中化橡胶总公司旗下炭黑工业研究设计院将重新规划布局,主业由传统的炭黑领域转向高技术、新材料领域。

根据此协议,到 2012 年底,中化橡胶总公司将依照产业发展规划,在自贡市政府的支持下,发挥炭黑院在创新能力和人才、科技、品牌等方面的优势,在自贡沿滩工业区启动自贡新材料基地建设。

届时,炭黑院生产基地将整体搬迁出鸿鹤坝

地区,实现“搬强一个企业,提升一个产业,美化一个城市”的目标。作为“自贡新材料基地”项目建设主体单位,炭黑院将投资 10 多亿元,分 2 个阶段建设以“高性能特种树脂及复合材料”“新型碳纳米管材料”“节能环保工程技术”为主的战略性新兴产业和工程技术产业基地。项目前期目标年产值达到 7 亿元,实现利税 1.8 亿元,战略性新兴产业基地初具产业化规模;项目中期目标为战略性新兴产业和节能环保工程技术产业年产值达到 40 亿元,实现利税 10 亿元。 朱永康