

我国白炭黑生产应用现状及前景预测

朱玉荪, 孙志斌

(中国无机盐工业协会无机硅化物分会, 山东 青岛 266041)

摘要:介绍我国白炭黑行业的生产和应用现状, 并对其未来发展进行展望。我国白炭黑的产能和产量均居世界第1位, 但产品主要为中、低档品种, 需加快发展轮胎用高分散性白炭黑等高档品种。提高产品档次, 实施节能、减排、环保生产是白炭黑行业的发展方向。

关键词:沉淀法白炭黑; 气相法白炭黑; 产能; 产量

我国白炭黑行业自20世纪50年代开始发展, 经历了由小到大, 由弱变强的发展过程。80年代我国第1条万吨级白炭黑生产线建成投产, 白炭黑生产装备开始向大型化发展, 生产总量和集约化程度逐年提高。据不完全统计, 至2008年年底全国主要白炭黑生产企业有39家, 总产能90万t, 总产量65万t, 均居世界第1位。在这一进程中, 我国开始涌现出了一批优势白炭黑企业, 这些企业具备了较大的装置生产能力、市场占有率等竞争优势, 有的企业开始打入原先被跨国公司垄断的高端技术领域和市场, 但不可否认的是我国白炭黑企业目前在技术投入和技术支持、产品种类规格、全球化市场布局、生产成本、节能减排、人才队伍建设等方面仍存在一定的差距, 这也是今后一段时期内我国白炭黑生产企业需要努力的方向。

白炭黑是橡胶工业重要的补强材料, 其微观结构和聚集体形态与炭黑类似, 且对橡胶有相近的补强性能。白炭黑的主要组成为二氧化硅。白炭黑是多孔性物质, 轻质, 密度为 $2.319 \sim 2.652 \text{ Mg} \cdot \text{cm}^{-3}$, 熔点为 1750°C , 分子式为 $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, 能溶于苛性碱和氢氟酸, 不溶于水、溶剂和普通酸, 化学性质稳定, 耐高温, 不燃, 无味, 无臭, 具有良好的电绝缘性能。

白炭黑按生产方法可分为2大类, 即沉淀法

白炭黑和气相法白炭黑。沉淀法白炭黑又分为传统沉淀法白炭黑和其它方法白炭黑, 前者是以硫酸、盐酸、二氧化碳与水玻璃为基本原料生产的二氧化硅, 后者是指采用超重力技术、溶胶-凝胶法、化学晶体法、二次结晶法或反相胶束微乳液法等生产的二氧化硅。气相法白炭黑是利用氯硅烷经氢氧焰高温水解制得的一种精细、特殊的无定形粉体材料。气相法白炭黑在常态下为白色无定形絮状半透明固体胶状纳米粒子, 粒径约 $10 \sim 20 \text{ nm}$, 具有比表面积大($100 \sim 400 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)、产品纯度高(99%)的特征。目前沉淀法白炭黑已经发展了3代产品, 第1代是传统的或被称为“标准”的白炭黑, 第2代包括高分散性白炭黑(High Dispersible Silica, 简称HDS)和易分散性白炭黑(Easy Dispersible Silica, 简称EDS)。HDS是一种具有较高分散性且无粉尘的白炭黑产品。EDS是90年代中期国外开发的一种性能介于HDS和传统白炭黑之间、性价比较高、价格较HDS低、可替代HDS的产品。轮胎胶料采用HDS和EDS可以获得较高的拉伸强度、撕裂强度、定伸应力和拉断伸长率。采用HDS还可以改善胶料加工性能和耐磨性, 从而可以得到较好的轮胎综合性能。第3代被称为独特结构的高分散性白炭黑, 其分散性和补强性更好, 目前处于研究开发或推广应用阶段。也有人称第3代产品为高分散性

白炭黑,而将第2代产品统称为易分散性白炭黑或者半分散性白炭黑。

我国化工行业标准 HG/T3061—1999《橡胶配合剂沉淀水合二氧化硅》等效采用了国际标准 ISO 57941:1994,按白炭黑表面积大小和用途,将其分为 A,B,C,D,E,F 共 6 种类型。

中国无机盐工业协会无机硅化物分会形成了全国白炭黑行业发展报告,对全国白炭黑行业的最新状况和发展做出了整体规划。

1 生产现状

白炭黑在第二次世界大战期间,开始实现工业化生产。目前全球白炭黑年生产能力超过 130 万 t。我国白炭黑工业化生产始于 1958 年的广州人民化工厂,目前福建省白炭黑企业异军突起,地区年产能达 38 万 t。国内外白炭黑生产以传统沉淀法为主。与沉淀法相比,气相法工艺复杂,设备投资大,原料来源受限且制造成本高,生产规模还比较小,其产量约占沉淀法白炭黑总产量的 15% 左右。法国罗地亚公司和德国德固赛公司是全球沉淀法白炭黑生产的领先企业,气相法白炭黑主要生产厂家有德国德固赛和美国卡博特等。我国沉淀法白炭黑生产企业集中在福建、山东、湖南、江苏、浙江等省,气相法白炭黑生产企业在江西、浙江、广东、辽宁比较集中。

1.1 沉淀法白炭黑生产现状

国内外沉淀法白炭黑的主要生产方法是硅酸钠(即水玻璃)和酸(多数情况下用硫酸)发生化学

反应生成二氧化硅沉淀物,再经过滤、打浆、干燥,形成产品,副产物是硫酸钠和水。具体工艺是先配制水玻璃溶液,然后在一定的浓度、温度、pH 值等条件下和浓硫酸一起加入反应器进行反应,生成白炭黑沉淀物。反应器出来的粗料浆经压滤机过滤,分离出硫酸钠母液回收,得到副产品硫酸钠。滤饼用水洗去硫酸钠,用压缩空气吹除滤饼中部分水分,经高速搅拌成糊状料浆,最后喷雾干燥,得到白炭黑产品。

生产方法中的硫酸沉淀法是基于硫酸与硅酸钠发生凝胶化反应的原理。反应经过 2 个步骤完成,缩合成溶胶,溶胶再转化成水凝胶。沉淀条件如酸度、温度、时间等因素对产品的性质影响很大。质量不好的硅酸钠溶液中往往含有复杂的硅酸聚合体,在酸化过程中这些聚合体会迅速扩大,形成硅酸凝块,一些机械杂质如铁离子(Fe^{3+})、铝离子(Al^{3+})和钙离子(Ca^{2+})等电解质的存在会促进凝块的形成,影响产品的质量。特别是铁含量高会致使白炭黑产品带红色,透明度低。提高酸化的温度(在 95~97 °C 下熟化 30 min 比较理想)会促进硅酸的凝聚,加速硅酸的脱水缩合,从而促进粒子的形成,有利于白炭黑质量的提高。

生产方法中的盐酸沉淀法是硅酸钠和盐酸反应生成晶种,再将晶种、硅酸钠、盐酸一起加入反应器内反应、熟化。该方法制备高活性白炭黑的关键在于防止硅酸聚集成硅凝胶。

表 1 为我国沉淀法白炭黑主要生产企业产能和产量。

表 1 我国沉淀法白炭黑主要生产企业产能和产量

万 t

序号	企业名称	年产能	年产量
1	福建南平嘉联化工有限公司	10.0	9.3
2	株洲兴隆化工实业有限公司	9.0	9.0
3	漳平正盛化工有限公司(含漳平正昌化工有限公司、漳平赛吉元化工有限公司)	7.0	6.5
4	无锡恒亨白炭黑有限公司(无锡确成硅化学有限公司)	6.0	5.0
5	山东海化股份有限公司白炭黑厂	6.0	5.0
6	三明市丰润化工有限公司(永安丰源化工有限公司)	5.0	4.0
7	罗地亚(青岛)白炭黑公司	4.5	4.0
8	山东联科白炭黑有限公司	4.0	3.5
9	福建省沙县金沙白炭黑制造有限公司	4.5	3.0

我国沉淀法白炭黑年产能从20世纪80年代的10余家小生产企业的7000 t发展到90年代的30多家生产企业的3万 t,再到2004年60多家生产企业的50万 t,逐步快速发展,且生产趋向于大型化和集中化,已经出现6~7家年产能在5万 t以上的企业。

除传统沉淀法外,其它主要相关方法如下。

埃洛石粘土制备白炭黑。主要工艺是先将埃洛石粘土粉碎至75~250 μm ,然后焙烧(700 $^{\circ}\text{C}$, 3 h),再将焙烧土与盐酸或硫酸配料,在一定温度、时间条件下酸浸,经中和、过滤、洗涤、干燥、分选得到白炭黑,同时制得氯化铝或硫酸铝、活性氧化铝。

利用蛇纹石制取白炭黑。主要工艺过程是将蛇纹石矿粉用无机酸浸出镁,浸渣主要是多孔二氧化硅及少量未反应的矿物,浸渣在100 $^{\circ}\text{C}$ 常压下,采用烧碱溶液将其中二氧化硅溶出,形成硅酸钠溶液,再用酸与硅酸钠溶液反应制取白炭黑。

利用蛋白土和硅藻土制取白炭黑。利用蛋白土和硅藻土生产水玻璃,再和酸反应制得白炭黑。该工艺的特点是水玻璃生产可在常压下进行,不需压力容器,反应时间较短,能耗较低。

利用硅灰石(CaSiO_3)制取白炭黑。硅灰石矿物成分简单,杂质成分少,以酸溶法生产白炭黑,副产氯化钙。

醇水溶液法制备白炭黑。利用磷肥厂副产品四氯化硅生产纳米白炭黑。这种方法制备的白炭黑某些性能指标已经接近气相法白炭黑。

以煤矸石或粉煤灰为原料制取白炭黑。先将煤矸石或粉煤灰粉碎至细度小于120目,与纯碱按一定质量比混合,经高温熔融、水萃浸溶、过滤、浓缩得到硅酸钠。再将硅酸钠配成水玻璃溶液,在硫酸中酸浸、升温、搅拌、调节pH值、熟化、过滤、洗涤、干燥、分选,得到白炭黑。

碳化法生产白炭黑。该工艺是利用二氧化碳气体与水溶液介质反应生成的碳酸代替常用的硫酸等无机酸与硅酸钠反应生成水合二氧化硅。由于反应体系中存在气、液、固三相,决定了其制备工艺和生成的二氧化硅的性质不同于一般的液-液-固反应体系,属于沉淀法的范畴,是一种介于沉

淀法和气相法之间的生产方法。主要以稻壳灰为原料碳化生产。稻壳是一种含硅量丰富的天然材料,其二氧化硅的质量分数一般为18%~22.1%。

1.2 气相法白炭黑生产现状

气相法白炭黑在国外已有60多年的生产历史。最早是由德国德固赛公司1941年开发并实现工业化生产,其主要原料为可水解的有机硅烷,常见的有卤硅烷如四氯化硅与甲基三氯硅烷等,其工艺过程为:经气化的四氯化硅与氢和氧组成的均相混合气体在水解炉中燃烧,进行高温水解反应,烟雾状的白炭黑通过聚集器聚集,然后经分离器到脱酸炉中进行脱酸处理,即可得到超细白炭黑。反应生成的氯化氢气体经水洗塔水洗后成为低浓度的盐酸。此法得到的产品纯度高,分散性好,粒子细而呈球形,表面羟基少,因而具有优异的补强性能,但此法工艺复杂、对设备要求高、能耗大、生产成本低。气相法是目前发达国家工业化生产纳米级白炭黑的主要方法。

随着我国及亚洲经济的快速增长,出现了巨大市场需求空间,低生产成本的吸引力以及发达国家的环保压力使国外气相法白炭黑生产厂家开始向亚洲转移。

表2为我国气相法白炭黑主要生产企业产能和产量。

我国从20世纪60年代开始小规模生产气相法白炭黑。目前内资主要生产企业有:浙江新吉新材料有限公司、广州吉必盛科技实业有限公司、沈阳化工股份有限公司、上海氯碱化工股份有限公司等,年总产能超过1.5万 t,产量超过8000 t。外资企业主要有:卡博特蓝星(江西、天津)化工有限公司,德山化工(浙江)有限公司等,年总产能超过2.1万 t,产量超过1万 t。外资企业仍占据国内气相法白炭黑市场的主导位置。

我国气相法白炭黑的生产工艺和规模近年来得到了很大的发展,生产的气相法白炭黑产品有7~8个品种,并有部分改性品种面市,其质量已接近世界先进水平,可以部分替代进口产品,但与德固赛和卡博特公司相比,我国气相法白炭黑企业还存在着装置规模小、产品品种少等差距。

表 2 我国气相法白炭黑主要生产企业的产能和产量

t

序号	企业名称	年产能	年产量
1	卡博特蓝星化工(江西、天津)有限公司	11000	5000
2	德山化工(浙江)有限公司	10000	5000
3	浙江新吉新材料有限公司	5000	3500
4	广州吉必盛科技实业有限公司(含吉林双吉化工新材料有限公司)	5000	2800
5	江西黑猫炭黑股份有限公司	3000	0
6	沈阳化工股份有限公司	1500	1200
7	上海氯碱化工有限公司	1000	500

2 应用现状

白炭黑的用途十分广泛,可作为补强剂用于橡胶制品和轮胎(如工程机械轮胎、子午线轮胎、胶鞋、自行车彩色轮胎、乳胶制品等),作为分散剂和载体广泛应用于医药、农药、固体消防材料、涂料及油墨中,还可以用在农药、饲料等中作载体或流动助剂,在牙膏中用作摩擦剂和增稠剂,在涂料中作沉降剂和消光剂,在纸中作填充剂等。气相法白炭黑也可作为一种多功能添加剂,广泛应用于电缆材料、胶粘剂、油漆、涂料、油墨和复印机墨粉、食品和化妆品中,可起到补强、增稠、抗结块、控制体系流变和触变等作用。

经过 50 多年的发展,我国白炭黑产品质量大大提高,产品品种及应用领域不断扩大,但是品种仍停留在通用产品上,大多属于中低档产品,应用也基本停留在普通用途上,适用于绿色轮胎用的高分散品种、硅橡胶用的高透明产品、高档消光剂专用品种仍需进口,这些高附加值的产品代表白炭黑发展的重要方向。

2.1 沉淀法白炭黑应用现状

2.1.1 在橡胶工业中的应用

白炭黑用作补强剂,用量最大的是橡胶领域,其用量占总量的 70%。白炭黑能大幅提高胶料的物理性能,降低轮胎的滚动阻力,同时不损失其抗湿滑性能。超细白炭黑作为补强填料,用于生产绿色轮胎,可代替炭黑用于胎侧,能显著提高胎侧抗撕裂强度和耐裂口增长性能,而对硫化时间无明显影响,胎侧的耐臭氧老化性能则决定于抗氧剂和白炭黑用量。在轮胎的胎面胶中添加白炭黑可以提高胎面的抗切割、抗撕裂性能。白炭黑填充的胶料与普通炭黑填充的胶料比较,滚动阻

力可降低 30%。

2.1.2 在涂料行业中的应用

白炭黑折射指数为 1.45~1.50,用于清漆中具有良好的光学性能,含有白炭黑消光剂的漆膜,消光剂粒子均匀地分布于涂膜中,当入射光到达凹凸不平的漆膜表面时,发生漫反射,形成低光泽的亚光和消光外观。对于给定粒径的白炭黑消光剂来说,其消光效率随着孔隙率的增大而提高。白炭黑的平均粒径及其粒径分布对光泽度起到重要作用。白炭黑粒径分布的范围越窄,其消光效率越高。白炭黑可以用有机涂覆物(主要是高分子蜡)进行表面处理以改善分散性,并能改进涂膜的抗划伤性。采用大孔隙率、最佳粒径分布以及表面处理适宜的白炭黑消光剂可以得到最佳的消光效果。目前国外消光剂的发展方向主要是大孔隙率、易分散、高透明、低粉尘及表面处理。

2.1.3 在牙膏中的应用

白炭黑是目前牙膏用摩擦剂的主要品种之一。其具有比表面积大、吸附能力强、粒径均匀、性质稳定、无毒无害等特征,可作为较好的牙膏原料。其折光指数与牙膏中其他配料的折光指数非常接近,适合作透明牙膏的配料。白炭黑在牙膏中应用时间不长,但已显示出多种功能,除作摩擦剂外,还可作缓蚀剂、增稠剂、触变剂。

2.2 气相法白炭黑应用现状

2.2.1 硅橡胶等的补强剂

硅橡胶具有较好的耐高低温、隔热、绝缘、防潮、耐化学腐蚀、抗污染和生理惰性性能,在航空、航天、国防工业、机械制造、建筑装饰、生物医学等领域具有不可替代的作用,未经补强的硅橡胶的拉伸强度不超过 0.4 MPa。白炭黑由于其比表面积大,粒径小,具有优异的补强性能。硅橡胶

经补强之后,强度可提高 40 倍,具有广泛的用途。白炭黑表面上硅醇基($-\text{SiOH}$)可以与硅橡胶分子形成物理或化学结合,在白炭黑表面形成硅橡胶分子吸附层,构成白炭黑粒子与橡胶分子联成一体的三维网络结构,从而起到补强作用。气相法白炭黑的小粒子效应还可提高橡胶的耐磨性能。

2.2.2 胶粘剂、密封剂、涂料、油漆和油墨的补强剂、助流剂

在胶粘剂和密封剂中,白炭黑主要作为补强剂和流动助剂,起到控制流变、防止沉降、防止流挂和补强作用。此外还广泛应用于油漆、油墨及涂料领域,主要作为流变助剂、防沉剂、分散剂使用。在液态体系中,白炭黑主要作为流变控制剂使用,其在基质中分散形成一个二氧化硅网络,在储存过程中可以有效防止颜料的沉降分层现象。

2.2.3 树脂的补强剂

在塑料中添加白炭黑,可提高材料的强度、韧性、耐磨性、防水性和耐老化性,改善材料的加工性能及制品的外观。含有 3%~5% 白炭黑的不饱和聚酯树脂,其耐磨性提高 1~2 倍,拉伸强度提高 1 倍,抗冲击强度也大大提高。

3 发展趋势及前景预测

我国白炭黑产业经过 50 多年的发展,产能和产量已经居于世界第 1 位,产品质量显著提高,产品品种及应用领域不断扩大,面临诸多压力、挑战,取得了重要发展,具备了产业升级的基本条件,较好地满足了橡胶行业和其他行业的发展需求。同时,国家调整出口退税,在很大程度上促进了白炭黑行业发展和结构调整。

近年来我国沉淀法白炭黑的品种有了较快发展,已经有制鞋系列(包括热塑性弹性体专用、普通制鞋用、高透明制鞋用等品种)、轮胎系列(包括工程机械轮胎专用、斜交轮胎专用、子午线轮胎专用等品种)、硅橡胶补强用系列、密封胶用系列、牙膏用系列、消光剂用系列、农药专用系列、灭火剂填充剂系列、食品专用及医药载体用系列等品种。在剂型方面有粉状、粒状、片状和块状等不同用途的多种剂型。但从总体上看还是以普通沉淀法产

品为主,特殊用途的产品仍需进口。与此同时,我国气相法白炭黑的生产工艺和规模近年来也得到了很大的发展,国产气相法白炭黑可以部分替代进口产品,其产品质量已接近世界先进水平,但我国气相法白炭黑生产企业与国外大公司相比还存在着装置规模小、产品品种少等问题。国外白炭黑公司正在积极进入中国市场,我国气相法白炭黑产业面临着生存压力与挑战。

我国白炭黑产品质量有了进一步提高。在过去几年中,许多生产企业都更加重视产品质量,正在逐步改变低质量、高产能、低价格的竞争局面。高分散性产品(HDS)开始有批量生产。

环保、节能、减排取得进展。以前很多白炭黑企业不重视环保,排放母液中很少回收硫酸钠,废水处理更是能排则排。近年来这种状况正在逐步改变,白炭黑生产的原材料和能源消耗也有所降低。许多企业在溶解工序采用静压溶解釜,既提高生产效率,又节约投资,还可以减少耗电量;在压力洗涤工序改用新型压榨式隔膜压滤机,缩短洗涤时间,降低水耗;在干燥工序吸收尾气中的余热,用于压滤洗涤,可缩短洗涤时间,节约用水。

但是我们也应该看到,我国白炭黑工业仍然存在许多问题。首先是大而不强,主要表现在多数品种还属于中、低档产品,适用于绿色轮胎的高分散性白炭黑、牙膏用和某些非橡胶用白炭黑品种的质量与国外同类产品尚有一定差距,高档消光剂专用品种仍需进口。其次是低价竞争和低水平重复建设还比较普遍,产业集中度还不够高,也在一定程度上制约着行业发展。

随着我国汽车和轮胎工业的持续快速发展,沉淀法白炭黑的产能、产量和市场需求将继续增长,其中轮胎行业的需求将有较快增长。但目前生产能力已大于需求、利润空间已经很小,不宜过多、过快地扩大生产能力,须注意投资风险。今后几年,我国沉淀法白炭黑和气相法白炭黑的应用结构预测分别见表 3 和 4。

随着社会环保意识和节能意识的不断增强,对低滚动阻力的节能环保型绿色轮胎的需求逐步增加,绿色轮胎用高分散白炭黑产品将占据更大市场份额,其代表着白炭黑的重要发展方向,目前

表 3 我国沉淀法白炭黑应用结构预测

应用行业	用途	比例/%
鞋类和其它橡胶制品	浅色补强剂	31
轮胎	补强剂	27
牙膏	摩擦剂	11(含食品)
涂料和造纸	分散剂、抗沉降剂 或消光剂	8(仅造纸)
农药、饲料	载体或流动剂	8
其他		15(其中塑料 6)
合计		100

表 4 我国气相法白炭黑应用结构预测

应用行业	用途	比例/%
硅橡胶	补强剂	39
聚酯制品	补强剂、助流剂	13
涂料	分散剂	10
油墨	抗沉降剂、消光剂	8
其他		30
合计		100

这一领域国内产品和国外产品还存在较大差距,相信在不久的将来,其研发、生产和应用必将取得更多的硕果。

2003 年以来,我国的气相法白炭黑市场需求量持续保持高速增长,气相法白炭黑的净进口量增长率连续 5 年超过 20%,我国目前气相法白炭黑的年需求量已超过 16000 t,国外气相法白炭黑公司纷纷增加投资,强化其中国业务。我国气相法白炭黑生产企业将迎头赶上,提高产品档次,努力开发高质量的气相法白炭黑以满足各行业的需要。

受国际金融危机的影响,我国白炭黑行业增长速度将有所放缓,预计 2010 年较 2009 年产能、产量增长 10%~15%,气相法白炭黑的增长速度仍将超过沉淀法白炭黑的增长速度。

当前,我国可再生能源越来越受到重视和政策扶持,利用多晶硅工业副产物四氯化硅作为原料生产气相法白炭黑这个新的课题,必将得到较快的发展。

南非可能重开对华轮胎反倾销调查

据南非媒体报道,近日南非豪登北高等法院以南非国际贸易管理委员会(ITAC)未对中国的市场经济地位的相关内容进行全面调查为由,否决了 ITAC 和南非贸易工业部在 2007 年所做出的关于终止对原产地或进口来源地为中国的汽车轮胎进行反倾销调查的决定,但要求 ITAC 在 4 个月内完成新的反倾销调查。

南非汽车轮胎市场每年的销售额超过 100 亿兰特(约合 13.5 亿美元),汽车轮胎生产厂拥有约 6000 多名员工。南非轮胎制造商协会(SATMC)主要代表普利司通轮胎、马牌轮胎、邓禄普轮胎和固特异轮胎等的生产厂家的利益。据悉,2007 年南非中止对中国轮胎反倾销案系中国轮胎应对国外贸易摩擦取得的唯一一次完胜。 熊伟华

俄罗斯或将提高商用汽车轮胎进口关税

俄罗斯轮胎制造商正在游说政府提高商用汽车(Commercial Vehicles, CV)轮胎的进口关税。

俄罗斯某轮胎企业主管 Alexander Makhotin 在德国科隆轮胎技术博览会上说,政府一定会考虑轮胎制造商提出的提高 CV 轮胎进口关税的要求。

同时,该企业在其网站上宣称,其已联合俄罗

斯的另一家轮胎知名企业——Sibur Russian 轮胎公司共同起草报告,请求政府将卡车轮胎的进口关税从 15% 提高到 25%,将客车轮胎的进口关税从 20% 提高到 30%。

如果俄罗斯政府批准轮胎制造商的上述要求,势必影响中国对俄罗斯及周边国家的轮胎出口。 邓海燕