

白炭黑制备新工艺研究

王慧,舒琼,龙文露,徐旺生*

(武汉工程大学化工与制药学院,绿色化工过程省部共建教育部重点实验室,
湖北新型反应器与绿色化学工艺重点实验室,湖北 武汉 430074)

摘要:研究了白炭黑新的制备技术,即采用以碳酸氢铵和水玻璃为原料制备白炭黑.在制备中的副产物可通过加入某种化学试剂低成本回收,再作为反应的生产原料,从而实现了资源的循环利用,能耗的降低和废物的零排放.该法不仅能制备出高质量优质的白炭黑,工艺简单,易形成工业化生产,而且符合绿色化工的环保思想.

关键词:沉淀法;白炭黑;水玻璃;碳酸氢铵;碳酸钠

中图分类号:TQ127.2 **文献标识码:**A

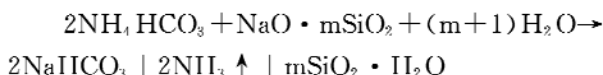
0 引言

国内外白炭黑的生产方法主要分为:沉淀法、碳化法和气相法.其中沉淀法是国内应用最多的.传统制备白炭黑方法是以工业水玻璃和硫酸(或盐酸)为原料来制备白炭黑,虽然其工艺简单产量高,但母液中含有 SO_4^{2-} (或 Cl^-)不易回收,产生大量的废水;并且硫酸或盐酸长期使用会腐蚀设备和管道造成工业损失.本研究采用以水玻璃和碳酸氢铵为原料,制备出了高质量的白炭黑,其中副产物碳酸钠的回收及循环利用降低了生产成本并提高了能量的利用率,同时还利用了回收的工业废水,从而达到零排放的要求.副产物碳酸钠和碳酸氢钠的回收采用部分蒸发再加入乙醇结晶回收.与采用完全蒸发结晶相比所耗的能量大大减少,并且乙醇价格便宜,毒性低,又具挥发性,可利用低压蒸汽就可以对它进行蒸馏再次回收使用.所以总体的生产成本大大降低,并且可以得到有经济价值的副产物,对环境又没有污染,资源也得到循环使用.

1 实验部分

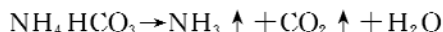
1.1 基本原理

水玻璃是一种碱性化合物,它同碳酸氢铵进行的总反应方程式如下:

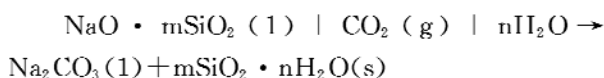


实际反应过程可分解为以下三个步骤:

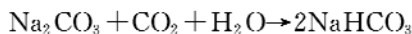
首先,碳酸氢铵溶液在加热搅拌过程中发生分解反应,反应式如下:



然后,水玻璃溶液同 CO_2 气体进行碳化反应生成白炭黑,反应式如下:



最后,生成副产物的反应:



主要副产物碳酸氢钠随反应时间的延长因二氧化碳的浓度减少又重新分解生成碳酸钠.而碳酸钠是制备工业水玻璃的主要原料之一.由于副产物碳酸钠和碳酸氢钠都易溶于水而不溶于乙醇,在过程中碳酸钠的回收采用的是部分蒸发再加入乙醇使副产物从母液中自动结晶出来.

1.2 工艺流程

首先将水玻璃用水稀释配成精制水玻璃,将配好的碳酸氢钠溶液升温至一定温度后再逐滴加入精制水玻璃,继续加热搅拌至完全反应,反应完全后将物料过滤洗涤抽干得白炭黑滤饼.将滤饼送入烘箱烘干,粉碎即得试验产品.最后,对滤液中副产物进行回收.如图1所示.

1.3 工艺过程

1.3.1 水玻璃精制 利用婆梅氏比重计将工业中水玻璃稀释到一定浓度,经过抽虑清除杂质备用.

收稿日期:2008-07-11

作者简介:王慧(1987-),女,湖北荆州人,精细化工专业在读本科生.研究方向:无机精细化工.

指导老师:徐旺生,教授,硕士研究生导师.研究方向:无机精细化工. *通信联系人

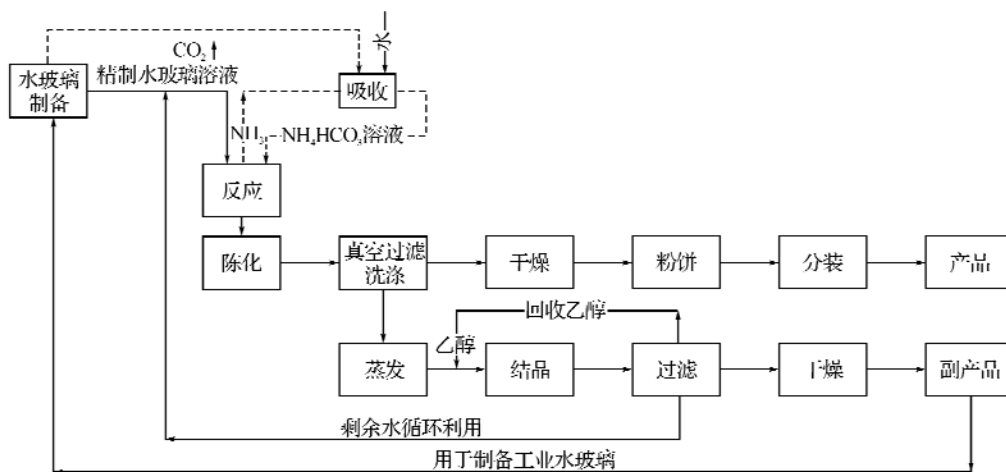


图 1 工艺流程图

Fig. 1 Technological process

1.3.2 沉淀法白炭黑的制备 将一定量配好的碳酸氢铵溶液加入反应釜,启动搅拌和加热装置。另取一定量的备用水玻璃,缓缓滴入反应釜,待水玻璃加完后继续搅拌一定时间,停止反应,保温陈化。

1.3.3 副产物回收 将反应生成物倒出,抽滤得到滤饼和滤液,反复洗涤滤饼后送烘箱干燥,冷却,称量,粉碎即得产品白炭黑。将上面得到的滤液蒸发一定时间后,使其部分浓缩,再加入乙醇与之混合后溶液中析出大量固体,送烘箱干燥,冷却,称量得副产物碳酸钠。母液经减压蒸馏即可回收其中的乙醇,剩余水用于水玻璃精制溶液的制备和原料。

2 结果与讨论

2.1 反应温度对白炭黑质量的影响

表 1 反应温度对白炭黑质量影响

Table 1 Infection of white carbon black quality to reacting temperature

温度/℃	白炭黑质量	白炭黑产率	Na ₂ CO ₃ 产率
50	—	—	—
60	B	92.20%	90.15%
70	A	96.10%	92.30%
80	A	94.65%	90.19%
90	B	92.48%	87.47%

实验表明,反应在温度低于 50 ℃左右时,不可能发生 SiO₂ 成核及其长大过程。高温下反应得到的白炭黑疏松,孔隙率高;低温下反应得到的白炭黑结构结实而密实。其原因为:白炭黑在聚集时,高温能增大聚集速度,同时能增加高能簇团的总数。但温度过高聚集体生长是由大簇团与单个粒子或小簇团之间的聚集决定的;温度过低时,较大簇团易动性较差,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。

2.2 反应物浓度对产品质量的影响

表 2 水玻璃浓度对白炭黑质量的影响

Table 2 Infection of white carbon black quality to concentration of water glass

水玻璃比重/°Bé	白炭黑质量	白炭黑产率	Na ₂ CO ₃ 产率
8	B	90.55%	91.68%
10	A	96.65%	92.19%
12	B	95.95%	90.40%
14	C	93.13%	88.40%

由表 2 知 10 °Bé 为最佳水玻璃反应比重。

表 3 NH₄HCO₃ 浓度对白炭黑质量的影响Table 3 Infection of white carbon black quality to concentration of NH₄HCO₃

NH ₄ HCO ₃ 浓度 (mol · L ⁻¹)	白炭黑质量	白炭黑产率	Na ₂ CO ₃ 产率
0.8	B	93.47%	92.31%
1.2	A	95.76%	96.19%
1.6	B	94.13%	94.45%
2.0	C	93.26%	92.36%

由表 2 和表 3 可知,随着原料浓度的逐渐增大,产率不断增大,但白炭黑的质量也越来越差。其原因为:水玻璃的粘度随浓度的增大而升高,反应物浓度过高,水玻璃粘度高不利于原料充分反应,产物与原料成团混合使反应质量下降。但浓度太低时体系中水玻璃含量太低使产率低且能耗高;而且当水玻璃与水体积比为 1:7,由于原料含量太低,达不到晶核生成所需的过饱和度,形成不了晶核,即使有晶核形成也会因溶液中原料太少而限制了晶核的增长。使白炭黑聚集体形成一次结构的聚合度,从而最终形成紧密坚实的白炭黑聚集体,这种结构的产品孔稀少,比表面积小,质量差。

2.3 陈化时间对白炭黑质量的影响

由表 4 可知,当陈化时间延长到 3 h 与 2 h 相

比产率提高不明显,而到1 h又有所下降;可解释为:在整个反应体系中水玻璃的水解反应是控制步骤,反应要经过一定时间水玻璃水解才完全.陈化时间延长到2 h后,反应已经接近平衡,产率基本不变.但随反应时间的延长,体系长时间受热也会影响产品的质量及产率.而且时间过长能耗过大生产成本高,效益低.

表4 陈化时间对白炭黑质量的影响

Table 4 Inflection of white carbon black quality to ageing time

陈化时间/h	白炭黑质量	白炭黑产率	Na ₂ CO ₃ 产率
1	B	90.55%	88.68%
2	A	95.24%	91.75%
3	A	96.65%	92.19%
4	B	94.13%	89.40%

综上所述,兼顾主产品质量,产率及副产物产率的条件下,通过一系列单因素实验,最终选定水玻璃浓度为10 °Bé, NH₄ HCO₃ mol 浓度为1.2 mol/L,反应温度为70 °C,陈化时间为2 h为最佳工艺条件.

3 结 语

a. 本研究采用的是碳酸氢铵和水玻璃为原料的方法制备白炭黑.通过实验结果可知该法能够得到产量高的优质白炭黑,工艺简单,易形成规模生产.其中反应过程中的实验温度,反应时间,陈化时间等一些工艺条件与传统的沉淀法类似,这样更易于工业改进,实现工业化.

b. 副产物碳酸钠的回收是采用母液部分蒸馏

再加入乙醇结晶回收的工艺,这是本实验的创新点.此工艺可大大降低能耗,而且碳酸钠是制备工业水玻璃的原料之一,回收它既使资源循环利用提高生产效益,又没有对环境造成污染,体现绿色工艺的思想.

c. 从母液中回收副产物后剩余的是水和乙醇的混合物,通过蒸馏回收大部分乙醇后所剩的水溶液中仍含有原料成分,并且没有掺杂其它离子,可用于工艺过程中精制水玻璃溶液配置的水部分来源.这样可使水循环利用.

参考文献:

- [1] 陈春兵.化工行业节能减排工作的推行和实践[J].节能与环保,2008,(4):5-6.
- [2] 陈 荣.沉淀法白炭黑合成工艺研究[J].有机硅材料,2005,19(3):16-18.
- [3] 文炎炳,杨建安.改性白炭黑制备工艺研究进展[J].杭州化工,2008,(1):8-9.
- [4] 荣天铎.以氯化铵和水玻璃生产白炭黑的研究[J].河南化工,2003,(3):18-19.
- [5] 李伟然.重碱过滤母液制工业白炭黑工艺条件的研究[J].河南化工,2001,(9):13-14.
- [6] 崔天顺.硅藻土合成白炭黑工艺研究[J].甘肃化工,2004,(1):36-37.
- [7] 天津化工研究院.化工产品手册[M].2版.北京:化学工业出版社,1993:216.
- [8] 王志成.沉淀法纳米白炭黑的制备[J].有机硅材料,2005,19(2):23-25.

The new technologic research of the preparation of white carbon black

WANG Hui, SHU Qiong, LONG Wen-lu, XU Wang-sheng

(School of Chemical Engineering and Pharmacy, Wuhan Insititute of Technology; Key Labaratory for Green Chemical Process of Ministry of Education, Hubei Key Labotatory of Novel Reactor and Green Chemical Technology, Wuhan 470074, China)

Abstract: The paper briefly introduced new preparation technology of the wider application of white carbon black which is made by the material of water glass and ammonium hydrogen carbonate. In the process of preparation, the outgrowth which was recycled by adding in some chemical agent can be used as producing material to reaction, achieving the recycle of resources, reducing consumption of energy and the zero emissions of waste. The method not only prepared high-quality yield white carbon black, the process was simple and easy for large scale production, but also accorded with the environmental protection thought of chemical industry.

Key words: precipitation; white carbon black; water glass; ammonium hydrogen carbonate; sodium carbonate

本文编辑:张 瑞