

我国新工艺炭黑技术的发展

范汝新

(中橡集团炭黑工业研究设计院, 四川 自贡 643000)

摘要: 介绍了我国油-气路线和油-油路线新工艺炭黑生产装置和生产技术的开发过程、设计原理、工艺和产品特点。概述了我国万吨级新工艺炭黑生产装置的开发过程、建设状况和技术特点。展望了我国新工艺炭黑生产技术和生产装置的发展前景。指出我国新工艺炭黑生产的发展方向是产品多样化、生产装置大型化和自动化。

关键词: 新工艺炭黑; 油-气路线炭黑技术; 油-油路线炭黑技术; 生产装置; 反应炉

中图分类号: T Q330.38⁺1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-890X(2000)04-0237-06

自80年代初原化工部炭黑工业研究设计院(现中橡集团炭黑研究设计院,以下简称炭研院)开发的第1套新工艺炭黑生产装置投入试验运行以来,各类国产新工艺炭黑生产装置在全国18个省(市)相继建成投产。迄今为止,我国已建成新工艺炭黑生产装置80余套,主要油炉法炭黑生产厂家已基本完成设备的新工艺改造。1998年,我国新工艺炭黑生产装置共生产炭黑50万t,与原工艺生产装置生产相同产量的油炉法炭黑相比,节约原料油25万t,降低油耗15%~20%,节约或新增效益3亿元,且产品的性能达到ASTM D 1765标准。

近20年来,由于新工艺炭黑生产装置的推广应用,我国炭黑工业进步显著,生产技术和产品质量逐渐接近国际先进水平。可以说,新工艺炭黑生产装置的开发和应用是我国炭黑工业的一次历史性变革。

1 新工艺炭黑技术的开发

在我国炭黑工业的发展中,生产工艺的发展大体上经历了槽法、气炉法和油炉法等几个阶段。80年代初期,我国的油炉法炭黑主要采用单室炉法和双室炉法生产。

国外在60年代末至70年代初推出了新工艺炭黑反应炉,其生产的新工艺炭黑不仅补强性能优良和加工性能良好,而且原料油收率高。这对于油耗巨大的炭黑工业来说具有十分重要的意义。近年来,国外胎面胶中的新工艺炭黑用量已达到70份。

为提高我国炭黑生产技术水平,开发炭黑新品种,满足轮胎工业轮胎子午化需要,炭研院从70年代末就开始了新工艺炭黑及其生产装置和技术的开发工作。

1.1 油-气路线新工艺炭黑技术

由于气体的燃烧易于控制,因此我国新工艺炭黑技术的开发是从油-气路线开始的。我国油-气路线新工艺炭黑技术的开发过程分为以下几个阶段。

(1)准备阶段(1978~1979年):收集并分析国外资料;确定技术路线;设计并制作新工艺反应炉及配套设施;剖析国外新工艺炭黑样品,建立相关测试项目。

(2)试验阶段(1980~1981年):进行试验装置试车和试验条件确定试验,研制出YT-55新工艺炭黑样品。

(3)工业化试验阶段(1981~1982年):在四川永川化工厂建成年产量为2500t的装置,试产出N300系列新工艺炭黑品种。

(4)鉴定总结阶段(1982~1983年):对年产量为2500t的工业化装置进行基础设计、技

术经济和产品性能评价。1983 年,油-气路线新工艺炭黑获得原化工部科技进步二等奖和四川省科技进步二等奖。

新工艺炭黑生产装置的结构和工艺设计是新工艺炭黑研制的关键。在研究初期,我们对这一点的认识并不深刻,且当时国外对新工艺炭黑产品性能与反应机理和新工艺炭黑生产装置与生产工艺的相关性尚有争议。美国阿什兰德公司声称,他们通过调节工艺参数,在普通反应炉中就生产出了新工艺炭黑;日本旭炭公司认为,采用提高空气和油的预热温度来提高反应炉中气流的湍流程度和缩短气流的停留时间是其新工艺炭黑生产的关键;菲利浦公司和卡博特公司则分别采用文氏炉和反应段突扩型三段炉生产出了新工艺炭黑。

我国新型三段式反应炉是专为油-气路线新工艺炭黑生产设计的。该反应炉的生产技术特点在于将烃类原料油的燃烧过程与反应过程分开,强化原料油的热裂解反应,使喉管段原料油与燃烧气的动量转换及热量和质量传递高效进行。同时,反应炉中炭黑粒子核心的形成、粒子的增长以及粒子所处的环境条件与油炉法工艺的单室炉不同。油炉法工艺的单室炉主要控制输入的热量 and 反应时间,新工艺反应炉则兼顾了燃料的燃烧、原料油与燃烧气的混合、原料油的热裂解、炭黑粒子核心的形成、粒子的增长及环境条件等工艺因素。新工艺炭黑反应炉中物料形成的高温、高速和强湍流是油炉法单室炉达不到的。

基于上述理论,新型三段式反应炉的设计有以下 2 个特点。一是将炉体结构分为 3 段,即燃烧段、喉管段和反应段。在燃烧段,燃料完全燃烧并形成高温过剩含氧烟气;在喉管段,燃烧气流流动速度高,使径向喷入的原料油雾化并与其混和;在反应段,气流迅速膨胀产生的强湍流使原料油的雾化与混合强化,从而强化反应。为控制反应时间与终止反应,在反应段末端还设置了多排急冷水咀。二是反应炉材料立足国内,并开发了燃烧器、原料油喷射器和急冷装置等反应炉关键配件,使反应炉的配置完全国产化。

油-气路线新工艺炭黑技术的开发和工业化对我国炭黑行业推行新工艺生产方式起到了开拓性的作用。它不仅完成了新工艺炭黑生产装置的设计和建设,生产出性能接近国际同类产品水平的新工艺炭黑,而且确定了一次燃烧率、总燃烧率、穿透率、动压头比、马赫数及停留时间等工艺参数的意义及其与炭黑性能的关系,使我国新工艺炭黑的生产从一开始就建立了一套有效的生产技术参数体系,改变了以往老工艺只注重风油比的思想,这对于提高我国炭黑工业的技术理论水平有很大作用。

1.2 油-油路线新工艺炭黑技术

由于我国多数炭黑企业不易获得气体燃料,因而油-气路线新工艺炭黑反应炉的推广应用受到限制。1982 年,在油-气路新工艺炭黑试验的基础上,炭研院又进行了油-油路线新工艺炭黑的开发。

油-油路线新工艺炭黑技术的开发过程分为以下几个阶段。

(1)准备阶段(1982 年):查阅资料,编制技术方案,进行喷燃器冷态试验与油的完全燃烧试验。

(2)试验阶段(1983 年上半年):对试验系统进行试车,试制新工艺炭黑 N339 及 N234。

(3)工业化设计与试车阶段(1983 年下半年~1985 年):完成苏州炭黑厂、上海炭黑厂、余杭炭黑厂、胶县炭黑厂和温州有机化工厂年产量为 2 500 t 和鞍山化工二厂年产量为 4 000 t 的工业化装置设计和试车。1985 年这 6 套装置正式投产后,我国形成了年产量为 1.4 万 t 的新工艺炭黑生产能力。

(5)鉴定总结阶段(1985~1986 年):进行试验技术总结、工业化基础设计及技术经济评价等工作;随着工艺不断改进,产品性能逐渐达到国际同类产品先进水平。1986 年,油-油路线新工艺炭黑获得原化工部科技进步一等奖和 1987 年国家科技进步二等奖。

油-油路线新工艺炭黑反应炉设计的关键是要实现燃料油的完全燃烧,同时要满足炭黑反应段的工艺要求。油类的燃烧是一个比较复杂的问题,新工艺炭黑反应炉的燃烧特点是温

度高、炉膛正压、热负荷高和调节比大,并且不允许将未燃烬的焦粒带到反应段,这要求燃油雾化良好及配风和燃烧合理。由于我国原有炭黑反应炉的燃烧特点是温度较低、炉膛常压和热负荷不大,且大多采用高粘度和高残碳值的重质油为燃料,而国外新工艺炭黑反应炉大多采用轻质油或气体为燃料,因此自行研制出适用于重质油的燃烧反应炉及燃烧器是油-油路线生产技术的首要 and 重要课题。经过不断分析和验证,设计出了结构独特且符合我国生产企业实际情况的Ⅰ型和Ⅱ型油喷燃器。这2种燃烧器的主要特点是全轴向进油进风,二次雾化油,多次进风,强制气流旋流,这不仅使生产流程简化,而且使反应炉的燃烧与调节性能良好。

另外,建立了油燃烧器的冷态试验装置,以测试油的雾化特性;考察了二次雾化形式喷燃器结构参数与其性能的关系,以获得冷态雾化矩形态与流量密度分布等数据,为反应炉的设计奠定了基础。

在冷态试验基础上,确定了喷燃器的关键设计参数、反应段气流形态和阻力损失大小。小试和工业化试验结果表明,油-油路线新工艺炭黑技术生产的新工艺炭黑吸油值和透光率较原有的炭黑大得多。

油-油路线新工艺炭黑技术研制成功后,其以先进的工艺、可靠的设备、简便的操作和明显的效益在国内主要油炉法炭黑企业迅速推广,且在应用过程中不断完善。其改进的主要方面有:燃烧器加风夹层,解决了油枪结焦问题;燃料油由乙烯焦油扩展到煤焦油、重质油等炭黑行业惯用的油种;炉体内衬由整体捣打发展到用预制异型砖内砌,同时用内砌外浇的筑炉方式使炉子的砌筑和烘烤时间大大缩短;热电偶插孔采用预制刚玉管制做,减少了热电偶的损坏;内衬材料由刚玉材料扩展到镁铝、碳化硅及铬铝材料,外层材料采用纤维质和微孔空心球等新型轻质材料,使炉子的材料配置合理、寿命延长和炉径减小;炉体连接部分以内衬耐火材料替代水夹套,大幅度减小了水耗和炉体进水的可行性;原料油油咀采用硬质合金材料制备

并改进了内部结构,提高了油咀的加工合格率与使用性能;添加剂采用在线定量添加形式添加,提高了产品质量的稳定性;生产线采用微机控制,提高了生产工艺自控水平和产品一次合格率,增大了产量。

随着新工艺炭黑生产装置技术开发深度和广度的加大及反应炉应用水平和理论水平的提高,有关反应炉工程的燃烧学、流体力学、热力学和反应动力学等理论逐渐应用到新工艺炭黑反应炉的设计中,如将油雾化的索太尔粒径、流量密度分布、完全燃烧理论温度、热负荷强度和不完全燃烧损失、气流旋流强度、马赫数、射流稳定出流条件及相交射流动量比等参数引入反应炉设计中,并对重质油燃烧、喉管烟热气力与动力的相关性、油射流稳定出流条件、油与烟气相交射流作用、反应炉结构和炭黑生成等问题进行了理论分析。这些理论分析的可贵之处在于其研究对象不局限于国外资料提供的理论范围,而是将各基础学科知识与国内装置的实际情况相结合,初步建立了我国新工艺炭黑反应炉工程理论体系,并成功地应用于指导设计和生产。

与老工艺炭黑反应炉相比,新工艺炭黑反应炉具有4个突出的优点。一是节能性好和产品调节性佳。这表现在生产同一种炭黑品种时新工艺炭黑反应炉的油耗比老工艺炭黑反应炉降低15%~20%;一炉能调试生产的炭黑品种大大增多(包括老工艺和新工艺品种),如在硬质新工艺炭黑炉上一般能调试生产出20个符合ASTM D 1765标准的硬质炭黑品种,而老工艺炉只能生产7个炭黑品种。二是调节参数和调节手段多,这也是一炉能生产多个炭黑品种且适应性强的条件之一。三是新工艺炭黑反应炉的生产能力及其调节幅度大。以年生产能力为2 500 t的新工艺炭黑反应炉为例,其实际年产量在2 000~3 000 t范围调节。四是产品质量好。这从未推广新工艺炭黑反应炉的1985年硬质炭黑达标(部颁标准)率为52%(全国炭黑质量普查结果)和已推广新工艺炭黑反应炉的1988年硬质炭黑达标率为92%(国家监督检查结果)的结果就可以看出。油-油路线新工

艺炭黑生产技术推广在全国的推广不仅全面提高了我国炭黑的生产能力和质量水平,而且大大增加了我国的炭黑品种。

1.3 软质炭黑技术

在新工艺硬质炭黑开发成功从而满足了国内胎面胶用炭黑需要的同时,橡胶行业又提出了胎侧胶用炭黑——新工艺软质炭黑的开发课题。新工艺软质炭黑开发的主要问题是改善软质炭黑质量(如焦粒问题)和降低原料油耗。为此,炭研院在开发成功新工艺硬质炭黑生产技术的基础上,通过采用延长反应时间(满足炭黑粒子增大的需求)和调整一次燃烧率、喉管流速、原料油流穿透率等工艺措施,解决了喉管段结焦问题并满足了油充分雾化的要求,同时开发了燃烧段的载体雾化喷嘴和雾化型原料油喷射装置。1987年,第1套油-油路线新工艺软质炭黑生产装置在青岛炭黑厂实现工业化生产。1989年,第1套油-气路线新工艺软质炭黑生产装置在四川永川化工厂投产,该装置采用新型全轴向燃气喷燃器,燃气炉的燃烧控制较简化。该装置可生产N700, N600和N500系列新工艺软质炭黑,并试产了N300和N200系列炭黑。此项技术成果在1989和1990年分别获得原化工部科技进步二等奖和国家科技进步三等奖。

至此,我国炭黑工业已实现了胎面胶用新工艺硬质炭黑与胎侧胶用新工艺软质炭黑的工业化技术突破,不仅能生产出ASTM D 1765列出的全部炭黑品种,而且产品质量均能达到ASTM D 1765要求,在炭黑生产上实现了质的飞跃。

2 万吨级新工艺炭黑生产装置的开发

近年来,国外炭黑生产企业和设备制造企业在逐渐以引进、投资和建厂的方式进入我国,这既给我国炭黑行业带来了挑战,又带来了学习借鉴的机会。为此,从1991年起炭研院就承担了原化工部国产万吨级新工艺软质炭黑和硬质炭黑的研究;1994年又着手进行了年产1.5万吨新工艺炭黑工业化技术项目的实施。

在万吨级新工艺炭黑生产装置的开发过程

中,原化工部首先组织各方力量对引进的大型新工艺炭黑生产装置进行了消化吸收,然后炭研院在抚顺化工厂和苏州炭黑厂首批建成了万吨级新工艺炭黑生产装置。同时,该装置的重要专用设备——转子喷射泵、自清洗油过滤器、自动包装机、微米粉碎机及磁选机和空气预热器分别由北京化工机械厂、重庆化工机械厂、上海化工机械厂、兰州自动化研究所和成都航空发动机公司试制。这种由生产企业、研究院和设备制造企业构成的三维一体的开发模式为万吨级新工艺炭黑生产装置国产化提供了坚实的技术基础和装备基础。1986年大型新工艺炭黑引进装置建成。在1992年苏州炭黑厂第1套国产化万吨级新工艺炭黑生产装置投产到1998年马鞍山炭黑厂及上海立事炭黑厂万吨级新工艺炭黑生产装置投产期间,国产化万吨级装置每年以2~3套的速度建成投产。截止到1999年6月,我国已累计建成万吨级新工艺炭黑生产装置12套(总年生产能力达到18万吨),万吨级炭黑装置的年生产能力已达到全国炭黑总生产能力的30%;另外,还有7套万吨级新工艺炭黑生产装置在建。炭研院承担了11套万吨级新工艺炭黑生产装置的建设,其中已有8套投产,还有3套在建。炭研院万吨级新工艺炭黑生产技术对我国炭黑行业装置的大型化起到了极大的推动作用,并获得1998年四川省科技进步三等奖和1999年化工科技进步二等奖。

炭研院在万吨级新工艺炭黑生产装置的开发中,着重于自动化控制的研究,建立了反应炉燃烧模型、工艺空气质量流量模型、湿法造粒功率与造粒水量串级调节模型、造粒水与粘结剂比例调节模型和尾气燃烧炉当量燃烧模型等主要工艺模型和自控模型,编制了工艺模型和自控模型控制软件及工艺数据软件包(包括不同油品、不同炭黑品种的工艺数据包及装置的各种报警和安全联锁控制方案),建立了一套适合我国国情的控制软件和工艺软件。在国产化油品应用上,炭研院与各炭黑生产企业合作,将国产油品的使用经验与大型新工艺炭黑生产装置的生产工艺相结合,开拓了一条应用我国原料

油品(主要是煤焦油系列油品)生产新工艺炭黑的道路。

万吨级新工艺炭黑生产装置的专用设备和通用设备,包括空气预热器、旋转喷射泵、多级离心风机和DCS系统等已基本国产化,并且可以根据企业实际情况进行选择配套,以适应不同条件的企业建设要求。从全部采用国产设备建成的生产装置运行情况看,国产万吨级新工艺炭黑生产装置的可靠性已基本达到进口生产装置水平,且投资少,经济效益明显。

随着我国橡胶工业的发展,外资或合资企业将进一步扩大生产规模,我国炭黑行业必须面对这一竞争形势,尽快和更多地建成和实施2万~3万t新工艺炭黑生产装置和生产技术(炭研院已完成此项开发工作),扩大生产能力,提高企业经济效益,缩小我国炭黑生产装置和生产技术与先进国家的差距。

3 我国新工艺炭黑技术发展方向

新工艺炭黑生产装置具有的工艺先进性与调节参数多样性,使其应用范围日益扩大。新工艺炭黑生产装置除生产了新工艺硬质炭黑和新工艺软质炭黑外,还试产了色素炭黑、导电炭黑和低滞后炭黑。如何利用新工艺炭黑生产装置生产更多新炭黑品种已成为目前炭黑行业的新课题。

在新工艺炭黑生产装置的炉型设计上,应做到专门化与多样化并举。所谓专门化,即针对某一类或几类炭黑的生产设计和建立专门的反应炉。国内外新工艺装置的发展已经证明,没有专门化就没有大型化、高质量和低消耗的工业化生产,也就无法做到经济性优化生产。所谓多样化,即同一炭黑品种可以采用不同的反应炉生产。炉型多样化是技术进步及应用扩展的结果。对于新工艺炭黑生产装置,国内已有油-气新工艺炭黑、油-油新工艺炭黑、新工艺硬质炭黑、新工艺软质炭黑和新工艺色素炭黑装置以及立式反应炉、低滞后炭黑反应炉等装置,这些装置在炉子的局部结构和组件上(如喷燃器、原料油咀和水咀等)更是各不相同。应该注意的是,国外开发的反应炉类型、新工艺方法

及新设备组件较我国多得多。目前,我国炭黑,特别是专用炭黑还不能完全满足各行业的需要,因此只在一些类型的反应炉装置上下功夫是不够的。在完成新工艺炭黑技术改造后,科研单位和生产企业应结合当地实际情况开发新型反应炉和新炭黑品种,以带动行业新工艺炭黑生产装置整体水平的提高。

炭黑生产装置大型化和微机控制是炭黑工业发展水平的重要标志。在国内新工艺炭黑生产装置开发初期,由于生产能力较小和软件缺乏限制了微机的应用。随着万吨级新工艺炭黑生产装置的推广和对反应炉工程理论研究的深入,微机控制在新工艺炭黑生产装置上得到广泛应用,从而提高了新工艺炭黑生产装置的产品质量、油收率和生产能力。但与国外新工艺炭黑生产装置相比,我国新工艺炭黑生产装置在设计、制造和应用上还存在一定差距,如由于缺乏原料油质量和工艺控制条件与产品性能指标和生产经济相关性的系统试验结果,没有可靠的经验公式或数学模型用于软件开发,因此不能完全利用微机控制来实现生产的优化。目前,国内大中型新工艺炭黑生产装置微机控制的主要目标是努力实现生产要素的优化配置、保证产品合格率和长周期经济运转。

要特别注意的是,微机控制的新工艺炭黑生产装置对原料油质量要求很高。由于我国中小型炭黑企业的原料油来源多、品种杂和质量不稳定,因此要在中小型新工艺炭黑生产装置上实现微机控制,除要加强对原料油的标准化管理外,还要加快适合不同原料油的软件开发,以保证微机控制的灵活性和经济性。

过程显热空气预热器和油预热器已成为新工艺炭黑生产装置的重要节能部件。国产新工艺炭黑生产装置的空气预热温度为350~550℃,原料油预热温度为120~200℃;引进新工艺炭黑生产装置的空气预热温度为650及800甚至950℃,油预热温度可达260℃。一定程度的高风温和高油温是新工艺炭黑生产的主要工艺指标,也是重要的节能指标。据估计,风温每增加100℃,油收率就提高1%,因此开发高风温(600℃以上)和长周期安全运行的空气预

热器是节能型新工艺炭黑生产装置的设计发展方向。由于油温为 200 ℃时, 原料油的显热输入已达到反应炉总输入热量的 0.8%, 因此显热输入也应受到重视。

4 结语

今后几年, 由于外资及合资炭黑生产企业将不断建成投产, 我国炭黑行业将继续处于生

产能力过剩、竞争更加激烈的状态。我国新工艺炭黑的发展要继续走研究开发与引进消化并举和产品出口与技术出口并举的道路, 发挥研究院所与生产企业两方面的优势, 使我国新工艺炭黑技术在工艺、装置配套和自控水平上赶超国际先进水平, 以在国际和国内的竞争中立于不败之地, 成为真正的炭黑生产强国。

收稿日期: 1999-10-09

用红外烘干法测定陶土的水分

中图分类号: TQ330.38⁺3 文献标识码: D

红外烘干法是通过红外线照射使样品中水分迅速挥发, 从而求得水分质量分数的方法。本方法操作简便、快捷, 结果准确。

(1)测定步骤

准确称取试样 2 g(质量精确至 0.002 g), 均匀地置入已恒定质量的称量瓶中。打开瓶盖, 放入已预热的红外烘干仪中烘照 10 min, 然后盖上称量瓶, 放入干燥器中, 冷却至室温称量。再将称量瓶重新放入红外烘干仪中烘照 3 min, 取出冷却后称量。反复操作直至两次称量结果之差不大于 0.002 g 为止。

(2)结果计算

陶土中水分质量分数按下式计算:

$$X = \frac{m_1 - m_2}{m_1 - m}$$

式中 X——水分质量分数;
m₁——烘干前试样与称量瓶质量之和, g;
m₂——烘干后试样与称量瓶质量之和, g;
m——称量瓶质量, g。

(3)讨论

用烘箱法和红外烘干法分别测定陶土中水分质量分数, 结果见表 1。由表 1 可以看出, 红外烘干法测定陶土中的水分含量准确性与烘箱法基本相同, 而且更省时、省电, 是测定陶土中

水分含量的有效方法。

表 1 用两种不同方法测定的陶土中水分质量分数

测定序次	烘箱法	红外烘干法
1	0.016 1	0.017 4
2	0.015 7	0.016 1
3	0.016 9	0.015 9
4	0.018 5	0.017 0
5	0.017 0	0.016 4
6	0.016 2	0.016 8
7	0.016 5	0.016 6
平均值	0.016 7	0.016 6

(沈阳工业橡胶制品厂 何彩叶供稿)

上海卡博特化工有限公司已通过 GB/T 24001 ~ ISO 14001 认证

中图分类号: TQ330.38⁺1 文献标识码: D

上海卡博特化工有限公司, 在强有力的、具有开拓精神的管理层的领导下, 通过员工团结合作和勇于奉献, 继 1999 年 6 月获得 ISO 9002 认证后, 又于 1999 年 12 月通过了上海环境管理体系中心的审核, 获得了炭黑生产全过程、市场销售及橡胶工业技术服务范围内的 GB/T 24001 ~ ISO 14001 认证, 实现了在 20 世纪内同时达到以上两项国际标准认证的目标, 同时成为国内首家取得 ISO 14001 认证的炭黑生产厂家。

(本刊讯)