

# 白炭黑生产工艺及应用综述

金 山

白炭黑即水合二氧化硅,是微细粉末状或超细粒子状的二氧化硅,高纯度者  $\text{SiO}_2$  含量达 99.8%,质轻,原始粒径 $<0.0003\text{mm}$ ,比重 2.319~2.653,熔点  $1750^\circ\text{C}$ 。

白炭黑经典的制造方法分 3 类:气相法、沉淀法和离解法。工业上的制备方法都是这 3 种方法的组合或改良。

## 1 气相法

### 1.1 气相法白炭黑的生产

气相法白炭黑是硅的氯化物四氯化硅或三氯一甲基硅烷在空气和氢气混合气流中经高温水解生成的一种无定型粉末,往往是球形颗粒,表面带有羟基和吸附水,粒径在  $7\sim 40\text{nm}$  之间,比表面积大,化学纯度高, $\text{SiO}_2>99.8\%$ 。气相法白炭黑根据是否进行过表面处理可分为亲水型和疏水型,根据比表面的大小又可分为不同的型号。

国内气相法白炭黑市场几乎被国外的几个大公司如德固萨、卡博特、瓦克所垄断,我国仅有几套小规模装置。如广州吉必时科技实业有限公司在吸收消化国外先进技术的基础上,进行大胆的技术创新,率先在国内建成了一条利用有机硅副产物生产气相法白炭黑的生产线,单机年产量达到 500t,目前有 4 个型号的亲水型产品;吉林化工研究院用有机硅单体副产品生产气相法白炭黑等。国外气相法白炭黑单套装置能力都在年产 4000t 以上,美国卡博特公司单套装置规模最大可达年产 9000t。国外气相法白炭黑品种全、牌号多。美国卡博特公司非处理型气相法白炭黑共有十多个品种(包括 3 个压缩品种),处理型白炭黑主要有 TS-720, TS-610, TS-530。与之相比,我国亲水型白炭黑系列牌号少,改性白炭黑系列

刚刚起步发展,气相法白炭黑单套装置能力和品种牌号与世界先进水平相比有差距。但我国已攻克世界级化工课题——纳米白炭黑技术,打破了德、美、日等少数发达国家在这一领域的垄断地位。华东理工大学的超细材料制备与应用重点实验室与上海氯碱股份公司共同承担完成的“纳米二氧化硅气相燃烧制备技术与设备研制”的成功开发和推广将形成 10 亿元的产值,有效地推动我国有机硅等行业的发展。

2004 年 2 月,中国蓝星(集团)总公司和美国卡博特公司签约,双方将投资约 3000 万美元建设中国最大、世界一流的气相法二氧化硅生产厂——卡博特蓝星(江西)化工有限公司。预计将于 2005 年建成,年产能 5000t。

### 1.2 气相法白炭黑的应用

气相法白炭黑广泛应用于硅橡胶、电缆料与不饱和聚酯树脂、胶粘剂、油漆涂料、油墨和复印机墨粉、食品和化妆品,可起到补强、增稠、抗结块、控制体系流变和触变等作用。

#### 1.2.1 在硅橡胶中的应用

气相法白炭黑大量地应用于室温硫化硅橡胶和高温硫化硅橡胶,它们往往是以附聚体的形式分散在基体中形成三维网状结构,和硅橡胶基料的接触面大,在硫化过程中形成的交联点多,从而对硅橡胶起到增稠和补强作用。气相法白炭黑形成的三维网状结构具有相对稳定性,处于一种“弹性”的状态,在外力的作用下,会暂时受到破坏,使体系的粘度降低,呈现良好的流动性;当外界的剪切力撤除后,三维网状结构会迅速恢复到受力前的状态,使体系具有良好的触变性。另外,由于气相法白炭黑的粒径很小,颗粒又呈球形,分散在基料中形成均匀的体系,往往具有良好的光学性能,

可制造白色透明的硅橡胶制品。用气相法白炭黑为填料生产的室温硫化酸性硅酮胶,具有广泛的稠度范围和有效的硫化性能,对各种涂有底漆或不涂底漆的基材均具有优良的粘接能力,在常温下具有优异的储藏稳定性,广泛地应用于建筑行业。

### 1.2.2 在塑料和不饱和聚酯树脂中的应用

气相法白炭黑也常常应用于塑料和弹性体以及不饱和聚酯树脂中。在塑料混炼时除加入传统的填料外,再加入少量的气相法白炭黑,会产生明显的补强作用,大大提高材料的硬度和机械性能,从而改善加工工艺和制品的性能。而在不饱和聚酯树脂中加入少量的气相法白炭黑可以赋予树脂极佳的透明度和优异的物理性能,这些特性都有助于提高下游制品的质量。

气相法白炭黑在工业发展中有着不可替代的作用,但由于价格较高,往往限制了其更加广泛的应用,如橡胶行业目前还在大量使用沉淀法白炭黑。

## 2 沉淀法

沉淀法就是将水玻璃与硫酸或盐酸作用,生成硅酸,再分解而制得白炭黑。 $\text{SiO}_2$ 含量在90%左右,市场需求量大,主要用作橡胶补强填料。我国的白炭黑生产厂主要采用这种方法生产白炭黑。

沉淀法白炭黑的生产技术、设备简单,产品活性不高,颗粒不易控制,亲和性差,补强性能低,颗粒表面亲水性基团键合严重,削弱了产品的结合力。二次结晶生产超细白炭黑便是在沉淀法生产技术前提下,进行了二次晶种处理的改良性技术。采用二次结晶新工艺,可以全自动控制工业化生产。其 $\text{SiO}_2$ 含量在94%以上,比表面积达 $269\sim 320\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ,粒径最大为1000目,最细可达纳米级。

上海久琛精细化工有限公司高分散无凝胶白炭黑的批量生产,标志着我国规模最大的高分散无凝胶白炭黑生产基地的建成。该项目总投资达1.7亿元,首期生产目标为年产4.5万t,全部建成后年产10万t,超过了日本最大的白炭黑生产企业的产量,成为技术领先、规模居亚洲之最大型精细化工生产基地。新产品拥有全部自主知

识产权。

沉淀法白炭黑广泛用作橡胶、塑料的填充补强剂、合成树脂(聚脂树脂、弹性聚氨脂)的添加剂、聚丙烯、无毒聚氯乙烯塑料薄膜的开口剂、电子电气业绝缘绝热填料等。

## 3 离解法

### 3.1 非金属矿法

用非金属矿制取白炭黑所用原料有硅藻土、蛋白土、蛇纹石、膨润土、高岭土、硅灰石、石英砂、海泡石、凹凸棒石、粉煤灰、锆英石、煤矸石、黄磷矿等。利用非金属矿制取白炭黑,在技术上是可行的,经济效益也好,为非金属矿的深加工和综合利用提供了一条新路。

用粘土矿物煅烧转化也可制备白炭黑。第三军医大学研究成功用硅藻土生产白炭黑和聚铝的无污染先进技术。浙江广科化工有限公司、吉林省临江市业柱化工有限公司用硅藻土生产白炭黑。

若由非金属矿先制取水玻璃,再由水玻璃制取白炭黑的技术仍是沉淀法。

### 3.2 禾本科植物法

利用稻壳、谷壳灰为原料生产的白炭黑介于沉淀法和气相法中间。它的成本不但远远低于气相法,而且也低于沉淀法;它的质量远远高于沉淀法,接近气相法。

宜宾五粮液集团精细化工有限公司是国内唯一一家用植物生产白炭黑(二氧化硅)的厂家,年产白炭黑4000t。如果以稻壳、谷壳灰为原料,经碱浸后得水玻璃,水玻璃与酸反应得沉淀物,经过滤、水洗、干燥得白炭黑,此技术仍是沉淀法。

### 3.3 副产品回收法

方法有:用黄磷炉渣制取白炭黑;用氟硅酸钠制取白炭黑;用煤灰可制取白炭黑;由磷肥厂副产品四氟化硅一步水解法制取白炭黑;利用生产NaF的副产品 $\text{SiO}_2$ 制备白炭黑;利用生产净水剂的废渣制备白炭黑;利用废硅溶胶制备白炭黑。

---

▲2004年3月22日,由桂林橡胶机械厂研制的1600液压硫化机通过广西区经贸委组织的鉴定。

陈维芳