

我国沉淀法白炭黑市场现状及发展趋势

朱春雨

(中海油天津化工研究设计院, 天津 300131)

摘要:介绍我国沉淀法白炭黑的生产概况,分析二氧化硅的进出口情况,概括我国沉淀法白炭黑的消费现状和在建项目,总结我国沉淀法白炭黑近年的研究进展,展望我国沉淀法白炭黑在绿色轮胎、硅橡胶、涂料、牙膏等领域的应用发展。

关键词:沉淀法白炭黑;二氧化硅;进出口;产量;生产能力;绿色轮胎

白炭黑是橡胶工业重要的补强材料,因其微观结构、聚集体形态以及在橡胶中的补强性能与炭黑相近,故被称为白炭黑。白炭黑化学名称为水合二氧化硅,化学式为 $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$,可溶于苛性碱和氢氟酸,不溶于水,耐高温,不易燃,无毒无味,具有良好的电绝缘性。

白炭黑工业化生产方法主要有沉淀法和气相法。沉淀法白炭黑主要用于鞋类、轮胎和其他浅色橡胶制品,其他用途有:在农药和饲料等行业中用作载体或流动剂;在牙膏中用作摩擦剂;在涂料行业中用作分散剂、抗沉降剂或消光剂等。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,平均原生粒径 $7\sim 40\text{ nm}$,聚集体粒径 $200\sim 300\text{ nm}$,比表面积 $50\sim 380\text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,产品纯度高,二氧化硅含量不小于99.8%,是一种多功能的添加剂,广泛应用于硅橡胶、涂料、胶黏剂、油墨、胶体蓄电池等行业,可起到增稠、触变、消光、防沉等作用。

1 生产概况

应对全球气候变化正成为关乎各国经济与社会发展的重大议题,尤其是在联合国气候变化峰会和哥本哈根世界气候大会之后,低碳经济和节能减排已经成为全世界关注的焦点。在我国经济

遭受国际金融危机冲击之时,以低碳产业、清洁能源、环保产业等为代表的新兴产业却显现出一番非凡的增长态势,在其迅速成长的背后是我国政府坚定不移地推行节能减排、走可持续发展道路的政策和举措。沉淀法白炭黑生产是以纯碱和石英砂为原料,而炭黑是以石油或天然气为原料,沉淀法白炭黑企业的快速发展正是得益于这一经济政策的实施。

由于白炭黑具有优异的补强性能使其在橡胶、塑料等制品中的用量大幅增大,在轮胎中添加白炭黑可以降低轮胎滚动阻力、提高湿路面抓着力和抗撕裂性,这些性能的改善有利于降低汽车的油耗,减小二氧化碳的排放量,达到节能减排的目的。在鞋类制品中添加白炭黑,可以减小炭黑用量和含胶率,从而降低含碳有机物用量,达到低碳目的。

我国沉淀法白炭黑的主要品种有:制鞋用白炭黑、普通轮胎用白炭黑、子午线轮胎用白炭黑、室温硅橡胶用白炭黑、高温硅橡胶用白炭黑、牙膏摩擦剂和增稠剂用白炭黑、喷墨打印纸用白炭黑、医药载体用白炭黑、开口剂用白炭黑、涂料用白炭黑、农药和灭火剂用白炭黑等。剂型有超微细、超细、粉状和块状等。根据国家炭黑产品质量监督检验中心的抽查结果,按照国家标准考核,近2年

来沉淀法白炭黑产品的合格率均为100%。

目前我国直接从事沉淀法白炭黑生产的企业有59家,年生产能力为117.1万t,年产量为85.6万t。年生产能力在1万t(含1万t)以上的企业有44家。这44家企业的年生产能力共111.3万t,占全国的95.05%;44家企业的年产量共81.8万t,占全国的95.56%。年生产能力在5万t以上的企业共有6家,分别为赢创嘉联白炭黑(南平)有限公司、株洲兴隆化工实业公司、漳平(正昌、正盛、赛吉元)化工有限公司、青州联科白炭黑有限公司(含和卡尔迪克合资部分产量)、永安(丰源、丰润)化工有限公司和无锡确成硅化学有限公司。这6家企业的年生产能力共40万t,占全国的34.16%;年产量33.5万t,占全国的39.14%。我国沉淀法白炭黑的生产企业生

产能力构成见表1。

从企业的经济性质看,我国沉淀法白炭黑生产企业中民营企业年生产能力占全国的68.57%,年产量占66.36%;国有企业年生产能力占7.77%,年产量占7.60%;外资(独资或合资)企业年生产能力占23.66%,年产量占26.04%。我国沉淀法白炭黑的生产企业性质构成见表2。

从企业的分布地区看,我国沉淀法白炭黑生产企业90%以上分布在橡胶制品和制鞋工业集中的华东和中南地区,尤其集中在福建、山东、江苏、湖南4省。其中福建省有14家企业,年生产能力42万t;山东省有13家企业,年生产能力28.20万t;江苏省有6家企业,年生产能力14.6万t。我国沉淀法白炭黑的生产企业分布地区见表3。

表1 我国沉淀法白炭黑的生产企业生产能力构成

年生产能力/万t	生产企业		年生产能力		年产量	
	数量/家	比例/%	数量/万t	比例/%	数量/万t	比例/%
≥5	6	10.17	40.0	34.16	33.5	39.14
2~5	18	30.51	45.9	39.20	31.1	36.33
1~2	20	33.90	25.4	21.69	17.2	20.09
0.5~1	8	13.56	4.0	3.42	2.6	3.04
<0.5	7	11.86	1.8	1.54	1.2	1.40
合计	59	100.00	117.1	100.00	85.6	100.00

表2 我国沉淀法白炭黑的生产企业性质构成

企业性质	生产企业		年生产能力		年产量	
	数量/家	比例/%	数量/万t	比例/%	数量/万t	比例/%
民营企业	44	74.58	80.3	68.57	56.8	66.36
国有企业	8	13.56	9.1	7.77	6.5	7.60
外资企业	7	11.86	27.7	23.66	22.3	26.04
合计	59	100.00	117.1	100.00	85.6	100.00

表3 我国沉淀法白炭黑的生产企业分布地区

分布地区	生产企业		年生产能力		年产量	
	数量/家	比例/%	数量/万t	比例/%	数量/万t	比例/%
华东	39	66.10	93.3	79.68	70.55	82.42
中南	9	15.25	16.1	13.75	9.70	11.33
华北	4	6.78	2.9	2.48	2.10	2.45
西南	6	10.17	3.3	2.82	2.05	2.39
东北	1	1.70	1.5	1.28	1.20	1.40
合计	59	100.00	117.1	100.00	85.60	100.00

2 进出口分析

白炭黑在海关进出口统计产品中属于二氧化硅范畴。2009年我国二氧化硅的进出口情况见表4,2010年,我国二氧化硅的进出口情况见表5。

随着生产能力和技术水平的不断提高,我国沉淀法白炭黑企业已具备一定的生产规模,原材料及能源消耗也已接近世界先进水平,普通产品质量基本能够满足国际市场的需要。目前我国已成为白炭黑的净出口国,产品主要出口到韩国和东南亚各国,但特殊用途的白炭黑(如气相法白炭

黑以及硅橡胶和涂料专用的特种白炭黑)则需要进口。从进出口单价来看,我国二氧化硅的进口单价远高于出口单价,这表明我国普通二氧化硅产品在国际上具有较强的竞争力,但高附加值的二氧化硅产品国内还不能完全供给。受我国出口退税政策的积极影响,2009年我国二氧化硅出口退税率由零提高到9%,因此与2008年相比,2009年我国二氧化硅出口量大幅上升。2009年我国二氧化硅进口量8.10万t,出口量30.27万t,进口金额17077.4万美元,出口金额17243.1万美元。

表4 2009年我国二氧化硅进出口情况

月份	进口		出口	
	数量/kg	金额/美元	数量/kg	金额/美元
1月	4023701	6817563	7746420	5678425
2月	3796406	7709231	7396060	5635641
3月	5224101	9139133	11554420	8124341
4月	6013924	12673902	19171516	10642951
5月	5748320	12905768	35216185	17076802
6月	6662871	15299330	32803323	18024767
7月	8107411	18031990	32773394	17335730
8月	7973785	15274111	30648687	16842414
9月	8366922	18746483	35662347	19371646
10月	7171110	16309466	25338263	16067696
11月	9178998	19577716	30851490	18241313
12月	8710053	18289025	33549590	19389146
合计	80977602	170773718	302711695	172430872

表5 2010年我国二氧化硅进出口情况

月份	进口		出口	
	数量/kg	金额/美元	数量/kg	金额/美元
1月	7823832	16625536	30023839	18321535
2月	6118692	12747995	24473550	16517243
3月	10052198	21800767	38299031	24916944
4月	8354344	19808829	29393377	21842321
5月	7799112	16602327	32959589	24280616
6月	9180067	20402016	32393169	24603567
7月	9009763	22362261	30168825	24482917
8月	8727027	19928089	27261173	22035009
9月	9166074	21002968	32702548	26851794
10月	7476796	18562995	29869906	23148283
11月	8288557	18804014	34392971	28216959
12月	8472500	21485318	32739298	28233582
合计	100468962	230133115	374677276	283450770

2010年我国二氧化硅出口仍保持较好势头,2010年1—10月我国二氧化硅进口量为8.37万t,出口量为30.75万t,已超过2009年全年的进口量和出口量。2010年全年,我国二氧化硅进口量达10.05万t,同比增长24.07%;出口量37.47万t,同比增长23.79%

3 消费情况

沉淀法白炭黑作为橡胶补强材料主要用于鞋类、轮胎和其他浅色橡胶制品中。作为橡胶补强材料,白炭黑不仅可以使鞋底具有良好的耐磨性、防滑性及与鞋面的黏合性,同时还可以加工出彩色或透明的牛筋鞋底,这是炭黑所不及的。因此,白炭黑已广泛应用于各类浅色与彩色鞋类制品中,如旅游鞋、休闲鞋、工艺鞋及牛筋鞋底的皮鞋等。我国是鞋类生产大国,年产量100亿双,约为世界产量的70%,在鞋类产量中皮鞋产量约占一半,胶鞋产量约占1/3。根据2009年沉淀法白炭黑的产量及用途推算,2009年我国沉淀法白炭黑在制鞋领域的用量为30万t左右,该领域白炭黑消费比例约为42%。

除了制鞋业以外,沉淀法白炭黑的消费增长也来自于轮胎行业的新需求。沉淀法白炭黑因其独特的结构和表面化学特性在轮胎工业中得到广泛应用,在轮胎中的使用部位包括胎面胶、胎侧胶、带束层胶和其他钢丝黏合胶等。在传统的斜交轮胎中白炭黑可提高胎面胶的抗撕裂性和橡胶与帘线的黏合性能,如常用的间-甲-白黏合体系。随着对轮胎子午化、环保节能和舒适性的要求越来越高,白炭黑在轮胎中的应用也越来越重要。目前在要求降低滚动阻力、提高抓着性方面,白炭黑与炭黑并用表现出优异的性能,甚至可以全部用白炭黑替代传统炭黑生产绿色轮胎。近年来沉淀法白炭黑在雪地轮胎、防滑轮胎和绿色轮胎方面得到大量应用。

轮胎是沉淀法白炭黑第二大消费领域,消费比例约占16%。沉淀法白炭黑在硅橡胶、碾米胶辊、胶带和电缆等橡胶制品中也得到广泛应用,该领域白炭黑消费比例约占13%。此外,沉淀法白炭黑在农药、饲料等行业中用作载体或流动剂,在

牙膏中用作摩擦剂和增稠剂,在涂料行业用作分散剂、抗沉降剂或消光剂,在医药、食品等行业用作吸附剂等。在非橡胶行业中,我国沉淀法白炭黑在农药、饲料行业中的消费比例与国外相当,在涂料和牙膏行业的消费比例则偏低。我国沉淀法白炭黑消费比例见表6。

表6 我国沉淀法白炭黑消费比例

应用领域	消费比例/%
鞋类	42
轮胎	16
其他橡胶制品	13
农药饲料	12
涂料	5
牙膏	2
其他	10
合计	100

4 在建项目

2010年我国沉淀法白炭黑在建项目的总年生产能力约29万t,大多数在2010—2011年建成投产。2010年我国沉淀法白炭黑在建项目见表7。

5 研究进展

2009年我国在沉淀法白炭黑制备和应用领域申请发明专利和实用新型专利共40多项,主要集中在以下几个方面:利用非金属矿制备沉淀法白炭黑技术;矿渣及副产品制备白炭黑技术;消光剂、开口剂、高温硅橡胶补强剂等特种沉淀法白炭黑生产技术。

近年来我国企业在消光剂、开口剂、高温硅橡胶补强剂等特种沉淀法白炭黑工业化生产方面取得较大进展。国产沉淀法白炭黑消光剂在分散性、高透明性、储存稳定性及消光性等技术领域有了长足的进步,因此在中低端涂料消光剂市场国产沉淀法白炭黑消光剂占较大份额,其中产品产量较大的生产厂家有通化双龙化工股份有限公司、北京航天赛德科技有限公司、山西天一纳米材料科技有限公司、广州惠谷化学有限公司等,这些厂家的总年产量约5000t。薄膜开口剂用高分散沉淀法白炭黑国产化工作也取得较大进展,通化

表 7 2010 年我国沉淀法白炭黑在建项目

企 业	新建或扩建	年生产能力/万 t	计划投产时间
福建三明丰润化工有限公司	扩建	3.0	2010 年
福建三明正元化工有限公司	扩建	2.5	2011 年
罗地亚白炭黑(青岛城阳)有限公司	新建	8.5	2010 年
龙岩精博化工有限公司	扩建	1.5	2010 年
福建申科化工有限公司	新建	2.0	2010 年
福建三明盛达化工有限公司	新建	2.0	2010 年
湖南金大地材料股份有限公司	新建	1.0	2010 年
福建连城化工有限公司	新建	2.0	2011 年
重庆建峰化工厂防腐公司	新建	2.0	2010 年
自贡中皓化工有限公司	新建	2.0	2010 年
广安化工有限公司	新建	1.5	2010 年

双龙化工股份有限公司已实现规模化生产,产品在提高薄膜的爽滑性、透明性及表面光洁性,增强薄膜,提高薄膜抗蠕变性能方面与进口产品相当。高温硅橡胶用沉淀法白炭黑生产技术也有较快发展,通化双龙化工股份有限公司、福建省正盛无机材料股份有限公司、福建远翔化工有限公司等不仅申请相关的发明专利,而且工业化产品已投放市场。产品在补强性能、电绝缘性能、抗黄变性能、透明性能等方面接近进口产品,现已在江苏宏达新材料股份有限公司、浙江新安化工集团股份有限公司、东爵精细化工(南京)有限公司、东莞绝缘材料公司等高温硅橡胶生产厂家得到广泛使用。

沉淀法白炭黑的生产工艺也取得了一定进展。沉淀法白炭黑连续化生产取得阶段性研究成果,北京化工大学研制出应用超重力技术连续化生产白炭黑的方法,并申请了相关专利。沉淀法白炭黑生产节能减排取得的进展主要如下。(1)沉淀法白炭黑干燥系统热风炉采用循环流化床燃烧炉代替原链条炉排、往复炉排及沸腾床炉,可提高 10%~30%的热效率,同时低温燃烧可减少氮氧化物。(2)对干燥过程余热、冷渣、热风炉烟气余热进行回收利用,株洲兴隆化工实业有限公司、福建省南平元力活性炭有限公司等已申请了相关的发明专利。(3)采用热水洗涤和隔膜压榨式过滤机代替厢式过滤机,明显降低水资源消耗,并提高洗涤效率与产品质量,每吨产品可节水 20 t 以上。(4)改进沉淀法白炭黑打浆装置,提高

浓浆固含量,国内固含量目前最高可达 25%,固含量每提高 1%可节能 4%左右。

6 发展趋势

根据沉淀法白炭黑下游产业发展趋势,预测未来 5 年我国沉淀法白炭黑需求量年均增长速度约为 10%,其需求增长主要来源于轮胎、硅橡胶、牙膏、涂料、新能源等领域,未来沉淀法白炭黑的发展方向主要集中在以下几个方面。

(1)绿色轮胎用高分散沉淀法白炭黑。绿色轮胎也称环保或低污染轮胎,是指在轮胎配方中用高分散沉淀法白炭黑取代炭黑,从而降低轮胎的滚动阻力,减少油耗,实现减少汽车废气排放的环保效应。自 20 世纪 90 年代以来,米其林公司使用罗地亚公司的高分散白炭黑 Zeosil 1165MP 推出高性能绿色轮胎后,绿色轮胎以其舒适安全、环保节能的特点逐渐被大众接受。最近几年,使用高分散白炭黑的绿色轮胎产量保持着 10%~20%的年增长率,而且越来越多的原配轮胎指标中开始指定添加白炭黑。由于欧洲对乘用车轮胎的湿牵引性和滚动阻力的要求高,绿色轮胎在欧洲市场发展较快,而且欧盟已经规定新车原配轮胎必须采用绿色轮胎,因此欧洲是高分散沉淀法白炭黑使用比例最高的地区。

(2)高温硅橡胶用高分散沉淀法白炭黑。硅橡胶具有优异的耐高/低温性、耐候性、憎水性、电气绝缘性和生理惰性等特点,在国防军工、电子电器、医疗卫生、工农业领域及人们的日常生活中应

用广泛,近年来保持良好的发展势头。据报道,到2011年我国高温硅橡胶需求量可达25.5万t。作为硅橡胶制品的补强剂,高分散沉淀法白炭黑的用量一般为15~20份,照此计算,用于高温硅橡胶中的高分散沉淀法白炭黑需求量将达5万t。硅橡胶专用高分散白炭黑的代表产品有日本生产的牌号为LP的产品,法国罗纳-普朗克公司生产的牌号为132的产品,PPG台湾公司生产的牌号为927和928的产品等。国内虽有厂家生产同类产品,但质量和国外产品相比尚有一定差距。

(3)高档涂料用特种沉淀法白炭黑。高分散沉淀法白炭黑在涂料中可作为消光剂,原理是其能使涂膜表面变粗糙,不均匀的表面和微弱的粗糙会造成光的散射,从而降低光泽,起到消光作用。随着新技术的发展,用蜡对白炭黑进行表面处理,可以改善其分散性,克服其易产生凝聚沉淀的弊病,保留其消光效率高的特性,同时也赋予其涂料手感好、耐划伤等优点。目前,用蜡处理的高分散沉淀法白炭黑是涂料工业最好的一种消光剂。消光剂专用高分散超细白炭黑代表产品有GRACE公司生产的牌号为ED30,ED50,C906,C907,C810,W300,W500,W900的系列产品;法国罗纳-普朗克公司生产的牌号为T-34M的产品;德国德固赛公司生产的牌号为ok412,ok500,R970,TS100的系列产品;日本德山槽达株式会社生产的牌号为K500的产品等。

(4)磨料型牙膏用特种沉淀法白炭黑。沉淀法白炭黑是目前牙膏用摩擦剂的主要品种之一。沉淀法白炭黑比表面积大、吸附能力强、吸附物质多、颗粒均匀,有利于提高产品透明度,且性质稳定,无毒无害,因此是一种较好的牙膏原料。沉淀法白炭黑在牙膏中应用时间不长,但已显示出多种功能,首先可充当缓蚀剂、增稠剂,还可作触变剂和摩擦剂,越来越多的牙膏厂家已选用国产高分散沉淀法白炭黑。这个产品在牙膏中应用有2个要求:一是纯度要达到医药级,二是要达到一定的粒径和摩擦性。其代表产品有美国Huber公司和PPG公司透明牙膏专用白炭黑产品,法国罗纳-普朗克公司透明牙膏专用白炭黑产品等。

(5)蓄电池隔板用特种沉淀法白炭黑。据报

道,欧洲阿莫-西尔公司生产用于高性能铅酸蓄电池的高品质微孔聚氯乙烯/白炭黑隔板,这种隔板特别适用于胶体电池以及各类动力型、长寿命、高比能量电池的应用场合。我国杨秀宇、叶顺纪等也申请了专利“蓄电池用硅玻复合隔板”(专利申请号96107959.2)。我国是蓄电池生产和使用大国,蓄电池隔板用特种沉淀法白炭黑未来应有较大需求。

(6)绝热材料用特种沉淀法白炭黑。绝热材料是指热导率低于 $0.175\text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 的材料。绝热材料用特种沉淀法白炭黑要有较大的比表面积、较高的孔隙率和较低的密度。通用电气公司早在1987年就申请了这种沉淀法白炭黑应用的相关专利,并将其用于家用冰箱和冷藏箱的绝热材料中。近年来国内已有多家科研机构进行相关研究,主要研究该种白炭黑的合成技术和应用技术。

(7)造纸用沉淀法白炭黑。日本、瑞典等国均选用高分散沉淀法白炭黑作为造纸的优良助剂。高分散沉淀法白炭黑是一种多孔性物质,内部充满小孔,表面具有的烷醇基能和纸浆纤维表面羟基形成氢键,干燥时白炭黑与纸浆纤维牢固地结合在一起,具有提高纸制品强度的作用;并且高分散沉淀法白炭黑的多孔性,有助于其大量吸附油墨,起到防止“透印”的作用。由此可见,高分散沉淀法白炭黑是新闻纸轻量化中必不可少的功能性助剂之一,是其他填料不可代替的。另外造纸用高分散沉淀法白炭黑无需干燥,使用时和纸浆一起混合,再与纸一起干燥即可,节省了白炭黑干燥所需能量,同时降低了成本。

(8)各种非金属矿物制备沉淀法白炭黑。非金属矿物制备沉淀法白炭黑技术是指采用廉价的非金属矿作为硅源,通过一系列化学合成工艺制备沉淀法白炭黑。其技术关键是将结晶的二氧化硅和硅酸盐转变成非晶态的二氧化硅。原料主要有硅灰石、蛋白石、埃洛石、橄榄石、蛇纹石、高岭土、硬质高岭土、煤矸石、粉煤灰等。较为成熟的工业制备工艺有用稻壳工业化生产白炭黑(专利申请号200510021640.1)、用氟硅酸钠氨化制高补强白炭黑(专利申请号01141442.1)和用石煤提钒浸出液制备沉淀法白炭黑。