

高纯度炭黑生产技术和应用探讨

游高军¹, 梁明勇¹, 史瑞杰²

(1. 云南云维飞虎化工有限公司, 云南 沾益 655338; 2. 中昊黑元化工研究设计院有限公司, 四川 自贡 643000)

摘要:介绍高纯度橡胶制品专用炭黑(简称高纯度炭黑)YFG501, YFG502和YF503的生产和应用。高纯度炭黑原料油水质质量分数应小于0.005, 预热温度较高;高纯度炭黑生产采用新型炭黑反应炉, 通过优化反应炉各段直径和长度, 采用多级燃烧、多级氧化和单点喷油新工艺等技术, 在反应炉中段加入二次氧化剂和三次氧化剂等, 制得的高纯度炭黑YFG501, YFG502和YF503粒径分布均匀、聚集体发育完整、粒子表面光滑和多环芳烃含量小, 在三元乙丙橡胶和丁腈橡胶中的应用性能达到国外同类产品水平。

关键词:炭黑; 高纯度; 反应炉; 多环芳烃; 三元乙丙橡胶; 丁腈橡胶

中图分类号:U463.341; TQ330.38⁺2 **文献标志码:**B **文章编号:**2095-5448(2018)0?-?-04

炭黑的纯净度高不仅是指不易分散的硬碳粒少, 还包括重金属含量低、甲苯抽出物透光率高、多环芳烃(PAHs)含量低。通常采用45 μm筛余物来表征炭黑硬碳粒含量。炭黑45 μm筛余物含量大时, 会影响用其生产的高压电缆护套、橡胶油封等制品的外观质量、气密性和使用寿命等^[1]。

我公司研发的高纯度橡胶制品专用炭黑(以下简称高纯度炭黑)YFG501, YFG502和YF503与炭黑N550的不同之处如下。(1)纯度高:高纯度炭黑YFG501, YFG502和YF503的45 μm筛余物质量分数为 $10 \times 10^{-6} \sim 60 \times 10^{-6}$, 炭黑N550的45 μm筛余物质量分数小于 $1\ 000 \times 10^{-6}$ 。(2)环保性能好:高纯度炭黑YFG501, YFG502和YF503的PAHs含量为 $100 \sim 300 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 重金属(铅、镉、汞和铬, 下同)含量小于 $10 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$; 炭黑N550的PAHs含量为 $300 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 左右, 重金属含量为 $200 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 左右。(3)应用性能好:高纯度炭黑YFG501, YFG502和YF503胶料的磨耗量较炭黑N550胶料减小60%以上, 表面光滑、无麻点。高纯度炭黑YFG501, YFG502和YF503可用于高档橡胶制品如汽车密封条的生产。

1 高纯度炭黑原料油

现代油炉法炭黑生产的火焰类型多属于微扩

散湍流火焰。在微扩散湍流火焰中, PAHs失去氢原子后形成活性化合物并发生瞬间析出炭黑的反应。PAHs在生成炭黑的反应过程中很少产生气态烃, 所含的碳大部分转化成炭黑。石蜡烃和环烷烃的侧链不参与炭黑生成过程, 或对炭黑生成所起作用微弱。因此, 富含芳烃的油料是适合生产高纯度炭黑的原料油。

炭黑生成过程的动力学研究^[2]表明, 在相同的工艺条件下, 提高原料油的芳构性指数(BMCI), 不仅可提高炭黑的收率, 而且生成的炭黑聚集体尺寸较小, 分布较均匀, 补强性能显著提高。

高纯度炭黑原料油(煤焦油)脱渣后, 除按照相应国家标准进行密度、灰分含量、水分含量、粘度、甲苯不溶物含量和馏程分析外, 还增加喹啉不溶物含量和重金属含量检测。粗原料油及加工后原料油按品质分罐储存。

对高纯度炭黑高纯度炭黑原料油雾化影响最大的理化性能是水分含量、粘度和沥青含量。沥青和固态杂质容易造成油枪喷嘴结焦、堵塞, 降低原料油雾化效果, 影响原料油裂解。选择甲苯不溶物和喹啉不溶物含量低的原料油对雾化有利。原料油雾化程度越高, 其形成的雾滴越小, 炭黑生成反应时间越短, 对炭黑生成越有利, 并有利于降低产品的筛余物含量、灰分含量和PAHs含量。

加工后的高纯度炭黑原料油水质质量分数应小于0.005。另外, 应提高原料油的预热温度, 这一

作者简介:游高军(1968—), 男, 重庆人, 云南云维飞虎化工有限公司高级工程师, 学士, 主要从事炭黑在橡胶中应用的研究。

E-mail:zxxnth@163.com

方面降低油的粘度,有利雾化,提高反应速度;另一方面降低生产成本、产品的筛余物含量和PAHs含量。

2 炭黑反应炉

2.1 常规反应炉

从烃类化合物(碳氢化合物)转化生成碳(素),是由烃类化合物与助燃剂(空气)不完全燃烧而完成的,有两个化学反应过程,即燃烧和热裂解过程。换言之,一部分烃类化合物燃烧产生热量,其余烃类化合物受热裂解而生成炭黑粒子聚集体。

反应炉是炭黑生产过程的核心设备。常规反应炉包括5个不同功能的区段:燃烧段、喉管段、反应段、急冷段、停留段,如图1所示。

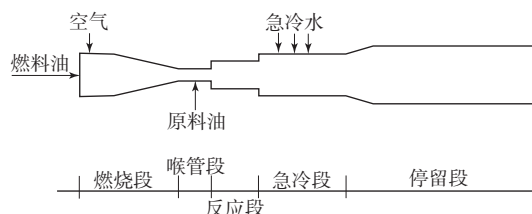


图1 常规反应炉结构示意图

燃烧段的功能是使燃料油和预热空气充分混合并完全燃烧,形成高动能的高温燃烧气流进入喉管段。喉管段位于燃烧段下游,预热后的原料油通过轴向雾化喷嘴喷到高温燃烧气流中,原料油的雾滴与气流迅速混合并分散、汽化及裂解脱氢形成炭黑晶核。反应段的气流温度决定成品炭黑粒子及聚集体尺寸,反应气流温度较高时原料烃化合物裂解速度较快,生成的晶核较多,炭黑粒径及聚集体尺寸较小,反之亦然。为防止反应段的晶核浓度过高而导致炭黑结构偏高,在反应段喷入结构抑制剂来调节(降低)炭黑结构。在反应段后部的聚集段,继续并基本完成炭黑晶核和聚集体生成、增长。急冷段位于反应段的下游,喷入急冷水(入口位置可调,以控制反应时间)的目的是终止裂解反应和降低烟气温度。停留段位于急冷段的下游,烟气在此段停留一段时间使喷入烟气中的急冷水充分汽化。

2.2 新型炭黑反应炉

优化反应炉各段的直径和长度,以此控制燃

烧强度、反应强度、反应时间和停留时间,同时采用多级燃烧、多级氧化和单点喷油新工艺等技术,使原料油裂解充分、均匀,以制成粒径分布均匀、聚集体发育完整、粒子表面光滑、PAHs含量小的高纯度炭黑YFG501, YFG502和YF503,以满足高档橡胶制品生产要求。

为进一步控制反应强度,在核心设备反应炉中段加入二次氧化剂和三次氧化剂,这一方面确保高纯度炭黑YFG501, YFG502和YF503的筛余物含量达到要求,满足环保、超纯的要求;另一方面降低燃烧温度,减少燃烧段的热量损失,延长设备寿命,减小烟气中氮氧化物含量^[3]。新型炭黑反应炉结构如图2所示。

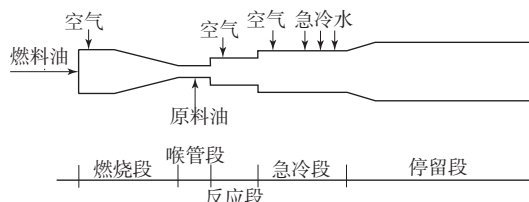


图2 新型反应炉结构示意图

3 高纯度炭黑性质

根据挤出橡胶制品对材料要求确定的高纯度炭黑YFG501, YFG502和YF503的理化指标如表1所示,环保性能检测结果如表2所示。

4 高纯度炭黑应用

高纯度炭黑YFG501与国外某公司同类产品

表1 高纯度炭黑的理化指标

项 目	高纯度炭黑		
	YFG501	YFG502	YFG503
吸碘值/(g·kg ⁻¹)	42±3	42±4	42±5
吸油值×10 ⁻⁵ /(m ³ ·kg ⁻¹)	121±3	121±4	121±5
加热减量(125℃×1h)/%	≤0.5	≤0.5	≤1.0
倾注密度/(kg·m ⁻³)	360±40	360±40	360±40
粒子强度/cN	≤30	≤30	≤30
杂质质量分数	0	0	0
45 μm筛余物质量分数×10 ⁶	≤10	≤30	≤60
灰分质量分数×10 ²	≤0.5	≤0.5	≤0.5
挥发分质量分数×10 ²	≤2	≤2	≤2
细粒子质量分数×10 ²	≤10	≤10	≤10
18种PAHs含量/(mg·kg ⁻¹)	≤10	≤30	≤50
重金属含量/(mg·kg ⁻¹)	≤10	≤10	≤10

表2 高纯度炭黑的PAHs和重金属含量 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$

项 目	高纯度炭黑		
	YFG501	YFG502	YF503
18种PAHs含量			
萘	2.700	2.829	2.690
苊烯	0.900	1.645	0.900
苊	未检出	未检出	31.480
芴	未检出	未检出	未检出
菲	0.800	1.470	1.789
蒽	未检出	未检出	未检出
荧蒽	0.500	2.460	1.057
芘	1.500	15.170	10.240
苯并[a]蒽	未检出	4.017	未检出
蒎	未检出	未检出	未检出
苯并[b]荧蒽	未检出	未检出	未检出
苯并[k]荧蒽	未检出	未检出	未检出
并[a]芘	未检出	未检出	未检出
茚并[1,2,3-cd]芘	未检出	未检出	未检出
二苯并[a,h]蒽	未检出	未检出	未检出
苯并[g,h,i]芘	未检出	未检出	未检出
苯并[j]荧蒽	未检出	未检出	未检出
苯并[e]芘	未检出	未检出	未检出
合计	6.400	27.591	48.156
重金属含量			
铅	7.2	8.4	9.6
镉	未检出	未检出	未检出
铬	未检出	未检出	未检出
汞	未检出	未检出	未检出
合计	7.2	8.4	9.6

在三元乙丙橡胶(EPDM)中应用的性能对比如表3所示(试验配方为EPDM 100,炭黑 50,氧化锌 5,硬脂酸 2,环烷油 15,硫黄 1.5,促进剂TMTD 1,促进剂M 0.5;硫化条件为 $160^{\circ}\text{C} \times 20\text{ min}$),在丁腈橡胶(NBR)中应用的性能对比如表4所示(试验配方为NBR 100,炭黑 50,氧化锌 5,硬脂酸 2,硫黄 1.5,促进剂M 1;硫化条件为 $150^{\circ}\text{C} \times 20\text{ min}$)。

从表3和4可以看,高纯度炭黑YFG501在EPDM和NBR中应用的性能已达到或超过国外同类产品水平。

5 结语

我公司高纯度炭黑YFG501,YFG502和YF503的理化性能和环保性能较好,尤其是高纯度炭黑YFG501的 $45\text{ }\mu\text{m}$ 筛余物含量、PAHs含量和重金属

表3 高纯度炭黑YFG501与国外同类产品的EPDM胶料性能对比

项 目	高纯度炭黑YFG501	国外同类产品
硫化仪数据(150°C)		
$F_L/(\text{dN} \cdot \text{m})$	0.63	0.70
$F_{\text{max}}/(\text{dN} \cdot \text{m})$	11.01	11.44
t_{s2}/min	0.78	0.77
t_{s5}/min	1.31	1.31
t_{10}/min	0.52	0.61
t_{90}/min	3.39	3.43
密度/ $(\text{Mg} \cdot \text{m}^{-3})$	1.101	1.094
邵尔A型硬度/度	60	62
100%定伸应力/MPa	2.3	2.8
拉伸强度/MPa	15.5	14.0
拉断伸长率/%	317	306
压缩永久变形($150^{\circ}\text{C} \times 70$,压缩率25%)/%		
	19.4	21.3

注:邵尔A型硬度按照ASTM D2240测试,100%定伸应力、拉伸强度和拉断伸长率按照ASTM D412测试,压缩永久变形按照ASTM D395B测试。

表4 高纯度炭黑YFG501与国外同类产品的NBR胶料性能的对比

项 目	高纯度炭黑YFG501	国外同类炭黑
硫化仪数据(150°C)		
$F_L/(\text{dN} \cdot \text{m})$	2.25	2.10
$F_{\text{max}}/(\text{dN} \cdot \text{m})$	15.41	14.92
t_{s2}/min	1.2	1.28
t_{s5}/min	1.55	1.66
t_{10}/min	1.12	1.18
t_{90}/min	2.62	2.93
密度/ $(\text{Mg} \cdot \text{m}^{-3})$	1.233	1.229
邵尔A型硬度/度	72	73
100%定伸应力/MPa	3.9	4.3
拉伸强度/MPa	20.4	19.7
拉断伸长率/%	415	446
压缩永久变形($150^{\circ}\text{C} \times 70$,压缩率25%)/%		
	32.9	34.1

注:同表3。
含量较低,在EPDM和NBR中的应用性能已到达或超过国外同类产品水平,可以替代国外同类产品使用。

参考文献:

[1] 李炳炎. 炭黑生产与应用手册[M]. 北京:化学工业出版社,2000.
[2] 李显堂. 炉法炭黑生产[M]. 北京:职工教育出版社,1985.
[3] 殷云龙. 炭黑生产节能减排技术[M]. 北京:化学工业出版社,2008.

收稿日期:2018-07-21

Production Technology and Application of High Purity Carbon Black

YOU Gaojun¹, LIAN Mingyong¹, SHI Ruijue²

(1. YunnanYunwei Feihu Chemical Co., Ltd, Zhanyi 655338, China; 2. China Carbon Black Institute, Zigong 643000, China)

Abstract: Production and application of high purity rubber product special carbon black (high purity carbon black) YFG501, YFG502 and YF503 were introduced. The water mass fraction of high purity carbon black raw oil should be less than 0.005, and preheating temperature was higher. The high purity carbon black was made by new type carbon black reacting furnace. For high purity carbon black YFG501, YFG502 and YF503 prepared by optimizing diameter and length of each segment for the reacting furnace, using multistage combustion, multistage oxidation and single point injection oil process, and adding two times oxidants and three times oxidants in the reacting furnace etc, its particle size distribution was uniform, aggregate completed development, and PAHs content was small. The application properties of these three kind of high purity carbon black in EPDM and NBR could reach the level of similar products abroad.

Key words: carbon black; high purity; reacting furnace; PAHs; labeling law; process methods; EPDM; NBR