

炭黑生产技术的发展及新产品开发(二)

徐 忠

(全国橡胶工业信息总站炭黑分站,四川 四贡 643000)

摘要:介绍国内外炭黑工业现状,生产技术进展及新产品研制开发情况。

关键词:炭黑;生产技术;进展;新产品;开发

(续上期)

1.3.1 卡博特公司

卡博特公司近年开发了 CRX (CRX1325、CRX1346、CRX1420、CRX1436、CRX1444、CRX1476), ECOBLACK (ECOBLACK2000、ECOBLACK2002、ECOBLACK2006、ECOBLACK2124、ECOBLACK2125、ECOBLACK4210) 和 VULCAN (VULCAN 1345、VULCAN1380、VULCAN1391、VULCAN1436) 三个系列的炭黑新品种。其中,CRX1346 为高表面积、高结构、高着色强度、高补强性炭黑,适用于高、超性能轮胎和赛车胎。CRX1420 为高耐磨、高滞后性(但生热不太高)炭黑,适用于 Z 速度级高性能轮胎,在泥泞道路行驶的,和长途的赛车胎。ECOBLACK 系列为白炭黑—炭黑双相填充剂(CSD-PF),能提高橡胶—填充剂相互作用,降低填充剂—填充剂相互作用,从而能降低滚动阻力,提高牵引性,但耐磨性稍有降低。ECOBLACK4210 硅含量较高,而且主要分布于炭黑表面,因此在降低滚动阻力的同时,耐磨性和炭黑接近。VULCAN1345 补强性极好,适用于高、超性能赛车轮胎。VULCAN1380 耐磨性高,适用于低滚动阻力轿车轮胎、低生热卡车轮胎和拖车轮胎胎面。VULCAN1391 为高表面积、高结构、高着色强度、高补强性炭黑,适用于高、超性能的赛车轮胎。VULCAN1436 结构高、生热低、易分散,适用于低滚动阻力的轿车轮胎和卡车轮胎胎面。

1.3.2 德固萨公司

EB 系列 (EB109、EB111、EB118、EB122、

EB123、EB136、EB137、EB145、EB155、EB167) 和 ECORAX 系列 (ECORAX1670、ECORAX1720、ECORAX1990) 是德固萨公司近年开发的炭黑新品种。EB 系列炭黑统称反性炭黑,以 EB111 为例,其理化性能和 N220 相近,但着色强度较低,聚集体分布尺寸较宽,表面活性因石墨微晶的边缘和错位多而增强(故亦称之为纳米结构炭黑)。和 N220 相比,滚动阻力低 6%~7%,抗湿滑性无差别,耐磨性相等或稍高。其中的 EB109 是一种极高结构的炭黑,在降低用量时,滚动阻力比 N234 降低 8%,但抗湿滑性不如白炭黑。ECORAX 1670 适用于卡车轮胎,可以降低滚动阻力、降低油耗;ECORAX 1720 适用于卡车轮胎,可以增强胎面耐磨性;ECORAX 1990 适用于卡车轮胎,可以增强抗刺扎和切割能力,降低磨耗。

1.3.3 哥伦比亚公司

哥伦比亚公司开发的 CD2005、CD2013、CD2014、CD2015、CD2016、CD2038 均为超高结构炭黑,基于吸留胶效应,可在适当降低填充量的前提下,降低滚动阻力,并保持较好补强性能,适用于子午线轮胎胎面。CD2041 的 STSA(统计吸附层厚度法比表面积)为 $122\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,粒径、结构与 N110 相近,但表面微孔较少,在大客车和载重汽车钢丝子午线轮胎胎面中,可在降低滚动阻力和生热的同时,降低胎面磨耗,提高撕裂强度,故又称为 ITB,即改进的胎面炭黑。

1.3.4 大陆碳公司

大陆碳公司开发的 LH10、LH20、LH30、LH35、LH40 等 5 个炭黑品种的氮吸附表面积由

$127\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 依次降低为 $60\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, DBP 约 $135\text{ml} \cdot 100\text{g}^{-1}$, 聚集体分布宽, 滚动阻力低。LH32 则用来替代 N326 用于钢丝胶料中, 可以降低胎体生热。Lhi, X2597A 号称第二代低滞后炭黑产品, 表面活性好, 比第一代产品滚动阻力还低。

2 我国炭黑工业技术进展和新产品开发

2.1 我国炭黑工业现状

我国是仅次于美国的世界第二大炭黑生产国。根据从不同渠道汇集的资料的不完全统计, 截止到 2003 年底, 我国有炭黑生产企业 120 余家, 每年总生产能力约为 180 万 t。从企业规模看, 年生产能力在 5 万 t 以上的企业有 8 家, 占国内炭黑生产企业总数的 6.4%, 它们是: 天津海豚炭黑有限公司、上海卡博特化工有限公司、中橡集团炭黑工业研究设计院、江西黑猫炭黑股份有限公司、苏州宝化炭黑有限公司、中橡(马鞍山)化学工业有限公司、青州化工股份有限公司、上海立事化工实业公司; 年生产能力为 3~5 万 t(含 3 万 t)的企业有 9 家, 占国内炭黑生产企业总数的 7.2%。生产能力为 1~3 万 t(含 1 万 t)的企业有 30 家, 占国内炭黑生产企业总数的 24%。生产能力在 1 万 t 以下的企业有 78 家, 占国内炭黑生产企业总数的 62.4%。

国家统计局公布的数据显示, 2003 年 1~6 月份我国炭黑总产量为 47.42 万 t, 比上年同期的 38.01 万 t 增长了 24.8%。按此增长幅度, 预计 2003 年我国炭黑总产量当突破 100 万 t, 比上年同期的 85.8 万 t 增长 17% 左右。从中国橡胶工业协会炭黑分会 26 家会员企业的上报数据看, 去年 1~6 月份炭黑总产量为 28.22 万 t, 比上年同期增长了 30.60%; 实现销售收入 116040 万元, 同比增长 28.20%; 利润总额为 3860 万元, 同比增长 283.09%。经济效益比较好的前 10 家企业是, 苏州宝化炭黑有限公司、江西黑猫炭黑股份有限公司、沙河市炭黑厂、青岛德国萨化学公司、中橡(马鞍山)化学公司、上海金山咀炭黑厂、上海焦化化工发展商社、杭州富春江化工有限公司、中橡集团炭黑工业研究设计院和大石桥辽滨炭黑厂。根据海关统计, 我国 2003 年上半年出口炭黑 28440t, 比上年同期增长 219.7%, 按此增长幅度, 预计 2003 年我国炭黑出口量当突破 6 万 t。据现有的

资料, 仅中橡集团炭黑工业研究设计院 2003 年出口炭黑就超过 1 万 t, 这是一个可喜的兆头。

总而言之, 我国炭黑行业的现状呈现以下特点。

1. 我国炭黑生产能力增长迅速, 但由于产业集中度低, 厂家多、规模小, 生产能力大于需求, 开工率很低, 市场竞争力弱。近几年, 炭黑生产企业的规模开始扩大, 企业产权进一步实现多元化。

2. 炭黑生产装置大型化取得显著进展, 在万吨级新工艺硬质炭黑国产化技术普遍推广和进一步发展的同时, 2 万 t 级新工艺软质炭黑技术已开发成功, 并实现了工业化。在此基础上, 以建立万吨级新工艺炭黑装置为主要内容的技术改造进展迅速。到 2003 年底, 万吨级装置的年总生产能力接近 100 万 t, 占总生产能力的近 60%。但是, 与国外先进装置相比, 无论是工艺技术, 还是装备水平, 都存在着较大差距, 需要进一步改进和提高。

3. 生产技术和装备的相对落后, 导致产品质量、产品品种还不能充分满足用户需求, 尤其是子午线轮胎生产的需要。

4. 不规范的市场运作, 使炭黑生产企业, 特别是国有老企业举步维艰, 亚太地区有些国家炭黑生产能力过剩, 其产品乘虚而入, 导致近几年我国炭黑进口增加, 出口减少。根据海关统计, 我国 2003 年上半年出口炭黑 28440t, 比上年同期增长 219.7%, 按此增长幅度, 2003 年我国炭黑出口量当突破 6 万 t。据现有的资料, 仅中橡集团炭黑工业研究设计院 2003 年出口炭黑就超过 1 万 t, 这是一个可喜的兆头。

2.2 中国炭黑工业技术进展

从总体上看, 中国炭黑工业正在从追赶型向追赶、创新型转变。炭黑生产技术进入相对稳定期, 其发展趋势与世界潮流基本一致, 也主要围绕单炉能力/规模、炭黑产品专用化、原料多元化、综合节能降耗和环保、安全等几个方向进展。

1. 年产 1.5 万 t 硬质炭黑生产技术在国内外已得到较为普遍的推广、应用, 其生产装置在国内已有近 50 套; 2 万 t 软质炭黑生产技术已经成熟, 工业化推广应用渐入佳境。3 万 t 硬质炭黑生产技术和 4 万 t 软质炭黑生产技术的开发已进入实质性阶段。

2. 以节能降耗、降低生产成本为目标的炭黑

装备开发取得实质性进展,650℃级空气预热器得到普遍应用,800℃级空气预热器的开发应用已进入实质性阶段,而 900℃级空气预热器开发已纳入规划。在成功开发与 1.5 万 t、2 万 t 炭黑生产装置配套的微米粉碎机的基础上,3 万 t、4 万 t 微米粉碎机的开发也在密锣紧鼓地进行。

3. 部分炭黑生产技术和装备达到国际水平,其标志是中橡集团炭黑工业研究设计院 1.5 万 t 硬质新工艺炭黑成套技术和装备出口欧洲和亚洲。天然气半补强炭黑是我国特有的炭黑品种,万吨级天然气半补强炭黑生产技术已开发成功并达到国际先进水平。炭黑分析专用仪器开发处于世界水平。

4. 原料多元化开发取得可喜的进展。我国是一个产煤大国,这就决定了我国炭黑生产用油的构成有一个显著的特点,就是煤焦油多,乙烯焦油少。能否全用煤焦油在万吨级装置上生产出符合 ASTM 标准的炭黑,是我国炭黑行业普遍关注的问题。经过不断的探索、改进,合理利用煤焦油的技术问题已得到妥善解决。在万吨级装置上全用煤焦油生产出符合 ASTM 标准的炭黑,虽然在深层次上还存在一些问题,但从整体上全面解决这些问题应该是有希望的。

5. 能量综合利用和环境保护受到全行业的普遍重视,尾气锅炉、尾气发电、尾气集中处理、废水综合利用和达标排放技术已被广泛采用。用 PLC 替代 DCS 进行安全控制已在出口项目中采用。继 ISO 9000 QMS 认证之后,ISO 14000 EMS 认证已被一些炭黑生产企业提上议事日程。

6. 专用炭黑研制取得长足进展(详见 2.3)。
7. 从纳米技术的角度认识和研究炭黑的纳米特性开始起步,“纳米炭黑”开发已提上议事日程。

2.3 我国炭黑新产品研制和开发

虽然我国炭黑的年产量居世界第二位,但用于新产品开发的投入却严重不足。国内炭黑新品种开发的任务主要由中橡集团炭黑工业研究设计院承担。

2.3.1 低滞后炭黑

低滞后炭黑是继新工艺炭黑之后的第三代新型炭黑品种,具有宽的聚集体分布、较高的结构和较高的表面活性,能赋予轮胎较低的生热和较低的滚动阻力,并保持良好的耐磨性及牵引性。采

用低滞后炭黑制造的低滚动阻力子午线轮胎可以在保证汽车安全性的前提下,延长其使用寿命并降低油耗 3%~6%,具有良好的综合效益。炭黑院于 1996 年开始进行低滞后炭黑的研制,现已成功开发出 DZ 系列低滞后炭黑。具有代表性的品种 DZ-11、DZ-113,其胶料的滚动阻力参数比同类新工艺炭黑低 15%~25%,在耐磨性和安全性不低于传统炭黑的同时,生热明显低于传统炭黑,达到卡博特公司低滞后炭黑 V5H 的水平。北京橡胶工业研究设计院、曙光橡胶工业研究设计院、沈阳第三橡胶厂、四川橡胶厂等的应用情况表明,DZ-111、DZ-113 用于轮胎胎面胶配方中,其主要应用性能均优于常规新工艺炭黑品种。由于低滞后炭黑生热较低,用于汽车用橡胶减震制品时,能延长其使用寿命,因此已被一些汽车用橡胶减震制品生产厂家采用。DZ 系列低滞后炭黑在多个轮胎和橡胶制品企业完成工业化试验,目前已批量供货。

2.3.2 橡胶制品用炭黑

炭黑总量的约 20%用于除轮胎之外的橡胶制品,诸如胶管、胶带、垫圈、密封条、油封、减震制品、雨刮、皮膜、隔膜等。这类橡胶制品种类繁多,性能各异,对炭黑性能的要求也不象轮胎用炭黑那样单一,有规律。因此,炭黑院在开发橡胶制品用炭黑新产品工作中,首先立足于提高常规橡胶制品用炭黑 N220、N330、N539、N550、N660 和天然气半补强炭黑的纯净度和质量稳定性,在此基础上,根据用户的特殊要求,研制个性化的专用炭黑品种。即,只要用户有需求,且需求量达到可以经济生产的规模,炭黑院均可根据用户的要求,有针对性地研制性能各异的橡胶制品用炭黑新品种,而不拘泥传统的炭黑品种。

2.3.3 塑料用炭黑

炭黑院近年来开发的塑料专用炭黑新品种,是根据炭黑在各种塑料(母粒)制品中的应用情况,经过大量的应用试验,并多次对炭黑的技术指标进行调整、改进后形成的系列产品。目前,该系列有塑料专用炭黑品种 19 个,其粒径从 15~50nm,DBP 吸收值从 65~130ml·100g⁻¹不等,除满足主要塑料品种聚烯烃类树脂应用外,其它树脂品种如 PVC、工程塑料、丙纶、尼龙等也都有相应的专用炭黑品种。炭黑院开发的塑料专用炭黑

现以数千吨级的规模投放市场。

2.3.4 导电炭黑

炭黑作为高分子复合材料的导电性填料,具有成本低,密度小,在高分子材料中易分散,通过选择不同的品种、填充量及加工方法,可在一定范围内获得不同导电性等优点,成为高分子材料主要的导电性填料,得到较为广泛的应用。近几年,炭黑院兼顾成本和性能的平衡,适应不同塑料加工设备,不同最终制品的需求,研制开发了塑料用系列(SL系列)和橡胶用系列(V系列)炉法导电炭黑产品,应用于不同的领域。SL系列原有6个品种:SL-10、SL-15、SL-20、SL-30、SL-32、SL-36,其比表面积从 $53 \sim 806 \text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,DBP吸收值从 $124 \sim 199 \text{cm}^3 \cdot 100 \text{g}^{-1}$ 不等,用于不同的导电塑料制品。其中,SL-30、SL-32属创新型产品,已达到国际先进水平。新近研制成功的ZH-1、ZH-2两

个导电塑料制品专用炭黑品种,在塑料色母粒生产过程中有易分散、挤出快的特点,深受用户欢迎,现已大量供应市场。V系列有3个品种:V1、V2、V3,其比表面积从 $145 \sim 306 \text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,DBP吸收值从 $115 \sim 123 \text{cm}^3 \cdot 100 \text{g}^{-1}$ 不等,用于不同的导电橡胶制品。

2.3.5 色素炭黑

炭黑院从80年代中期开始油炉法色素炭黑系列产品的研制,先后开发出H系列(高色素炭黑)、M系列(中色素炭黑)、R系列(普通色素炭黑)共十余个品种。目前,新产品开发进展顺利,在原有三个色素炭黑系列的基础上,又开发出Q系列色素炭黑,且市场前景良好。

参考文献:略

《中国橡胶工业指南》(2004版)正式出版发行

为适应我国橡胶行业的快速发展,增进国内外橡胶及相关企业生产商、贸易商、投资商之间的信息沟通,引导国内外企业进行有目标的经济、技术交流与合作,由北京橡胶工业研究设计院与北京东方锐恒广告公司合作编辑,中国石化出版社出版的《中国橡胶工业指南》(2004版)现已正式出版发行。

该书在对2001年版的《中国橡胶及相关企业名录》进行全面更新并核对后,又增加了企业网址、电子信箱等内容。全书按专业排序分为轮胎、力车胎、翻胎、胶管胶带、胶

鞋、橡胶制品、建筑防水、乳胶制品、合成橡胶、炭黑、助剂、橡胶机械等15部分。该书的出版发行必将为橡胶行业及相关行业的产、供、销信息的沟通提供重要的参考依据。同时也是沟通生产、经营与用户关系的桥梁和纽带。该书定价138元。欢迎广大橡胶企业及相关企业、个人订购。

联系人:陈 静,韩 萍

电话:010-51338146

010-68189540

传真:010-68189540