



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101704525 A

(43) 申请公布日 2010.05.12

(21) 申请号 200910175259.9

(22) 申请日 2009.11.23

(71) 申请人 中煤平朔煤业有限责任公司

地址 036006 山西省朔州市朔城区平朔生活
区平朔煤业公司办公大楼

(72) 发明人 王惠玲 郑强 廉文君 杨露
郭继萍 霍云露

(74) 专利代理机构 山西五维专利事务所(有限
公司) 14105

代理人 李毅

(51) Int. Cl.

C01B 33/12(2006.01)

权利要求书 1 页 说明书 4 页

(54) 发明名称

一种高品质橡胶用白炭黑的制备方法

(57) 摘要

一种高品质橡胶用白炭黑的制备方法,是向硅酸钠溶液中通入CO₂气体,升温搅拌反应至溶液pH值降至9~10.5,停止碳分,固液分离;余液与CO₂气体进行并流碳分,至溶液pH值降至7~8,固液分离,固体洗涤、烘干得到高品质橡胶用白炭黑;第一次碳分分离出的固体沉淀物用强酸浸泡或热煮除去杂质,洗涤、烘干同样得到高品质橡胶用白炭黑。本发明生产得到的白炭黑纯度高、粒度细小均匀、白度好, SiO₂粒子的比表面积和吸油值都较高,可以直接作为高品质橡胶用白炭黑使用,应用性能达到国家标准橡胶用白炭黑产品的性能指标要求。

1. 一种高品质橡胶用白炭黑的制备方法,是向硅酸钠溶液中通入 CO_2 气体,升温搅拌反应至溶液 pH 值降至 9 ~ 10.5,停止碳分,固液分离;余液与 CO_2 气体进行并流碳分,至溶液 pH 值降至 7 ~ 8,固液分离,固体洗涤、烘干得到高品质橡胶用白炭黑;第一次碳分分离出的固体沉淀物用强酸浸泡或热煮除去杂质,洗涤、烘干同样得到高品质橡胶用白炭黑。

2. 根据权利要求 1 所述的高品质橡胶用白炭黑的制备方法,包括以下步骤:

1). 将硅酸钠溶液稀释或浓缩至 Na_2SiO_3 质量浓度为 4 ~ 15%,通入 CO_2 气体,在 40 ~ 85 $^\circ\text{C}$ 温度下搅拌反应,使气液充分接触,反应至溶液 pH 值降至 9 ~ 10.5,停止碳分,固液分离;

2). 取少量碳分余液作为底液,升温至 40 ~ 85 $^\circ\text{C}$,搅拌下同时通入 CO_2 气体和剩余的碳分余液进行并流碳分,至溶液 pH 值降至 7 ~ 8,溶液不再产生析出物为止,停止反应,再次固液分离;

3). 分离出的固体沉淀物经洗涤、烘干后,得到高品质橡胶用白炭黑;

4). 在第一次碳分分离出的固体沉淀物中加入强酸,浸泡或热煮后,洗涤除去杂质,烘干得到白炭黑。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的高品质橡胶用白炭黑的制备方法,其特征是所述的硅酸钠溶液是工业级硅酸钠溶液。

4. 根据权利要求 1 或 2 所述的高品质橡胶用白炭黑的制备方法,其特征是所述的硅酸钠溶液是用强碱液浸取高硅固体废料后得到的硅酸钠溶液。

5. 根据权利要求 4 所述的高品质橡胶用白炭黑的制备方法,其特征是所述的高硅固体废料是生产硫酸铝、氯化铝后的弃渣,煤矸石,粉煤灰及黑色和有色金属冶炼后产生的高硅废渣。

6. 根据权利要求 1 或 2 所述的高品质橡胶用白炭黑的制备方法,其特征是 CO_2 气体的浓度 $\geq 30\%$ 。

7. 根据权利要求 1 或 2 所述的高品质橡胶用白炭黑的制备方法,其特征是并流碳分后剩余的碳酸钠溶液经苛化浓缩后制成氢氧化钠溶液。

一种高品质橡胶用白炭黑的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种白炭黑的制备方法,特别是一种高品质橡胶用白炭黑的制备方法。本发明采用二次碳分硅酸钠溶液,尤其是在第二次碳分时采用气液并流的方法制备白炭黑。

背景技术

[0002] 白炭黑就是纯净超细的二氧化硅,在橡胶、涂料、塑料、造纸、油墨、日用化学品等各种领域中有着广泛的用途。

[0003] 工业化生产白炭黑的方法有沉淀法、气相法、水热合成法和凝胶法。其中沉淀法是目前生产白炭黑的主要工业化方法。沉淀法中又因中和硅酸钠溶液所使用的介质不同而分为硫酸法、盐酸法、硝酸法和二氧化碳碳分法等。

[0004] 使用强酸中和硅酸钠制备沉淀白炭黑,要求硅酸钠溶液的纯度高,否则,酸必须过量使用。因此,工艺过程产生大量酸性含盐废水,由于无法经济回收,直接排放,必然对环境造成极大的污染。

[0005] 白炭黑的用量逐年增大,2006年的统计表明,我国白炭黑的产能已超过30万吨,用量超过50万吨。为了满足市场对高端产品的缺口,许多地方新上白炭黑项目,生产白炭黑时排放的含盐废水必然会对环境造成更大的污染。因此,寻求无污染的工艺来替代目前普遍采用的强酸中和法就显得非常重要。

[0006] 常规的二氧化碳碳分法是以硅酸钠水溶液和二氧化碳为原料,先进行碳分反应,再经过酸化、陈化、过滤、洗涤、干燥、粉碎等步骤得到白炭黑。这种方法虽然工艺简单,成本低廉,但要求使用纯度较高的硅酸钠溶液,当使用杂质含量较高的硅酸钠时,根本无法生产出合格的白炭黑产品。

[0007] 200710062197 专利公开了一种二次碳分制备白炭黑的方法,是向硅酸钠溶液中通入 CO_2 气体,升温反应至溶液 pH 值降至 $9 \sim 10.5$,停止碳分,固液分离,溶液中继续通入 CO_2 气体进行第二次碳分反应,至溶液 pH 值降至 $7 \sim 8$,停止反应,固液分离,固体经洗涤、烘干得到白炭黑,第一次碳分离出的固体沉淀物用强酸浸泡或热煮,洗涤除去杂质后,烘干得到白炭黑。

[0008] 该方法可以使用杂质含量较高的硅酸钠生产白炭黑,但该方法的气液反应时间长,生产出的白炭黑一般颗粒较大,在温度 80°C 左右,析出的 SiO_2 细小晶粒很容易发生聚晶长大,导致粒度分布不均匀,纯度不高,得到的 SiO_2 粒子比表面积和吸油值都很低,进而影响产品的使用性能,特别是在橡胶领域的使用性能。

发明内容

[0009] 本发明的目的是提供一种高品质橡胶用白炭黑的制备方法,以提高利用二氧化碳碳分法制备得到白炭黑的产品使用性能。

[0010] 本发明高品质橡胶用白炭黑的制备方法是:向硅酸钠溶液中通入 CO_2 气体,升温搅

拌反应至溶液 pH 值降至 9 ~ 10.5, 停止碳分, 固液分离; 余液与 CO₂ 气体进行并流碳分, 至溶液 pH 值降至 7 ~ 8, 固液分离, 固体洗涤、烘干得到高品质橡胶用白炭黑; 第一次碳分分离出的固体沉淀物用强酸浸泡或热煮除去杂质, 洗涤、烘干同样得到高品质橡胶用白炭黑。

[0011] 本发明制备高品质橡胶用白炭黑的具体步骤是:

[0012] 1. 将硅酸钠溶液稀释或浓缩至 Na₂SiO₃ 质量浓度为 4 ~ 15%, 通入 CO₂ 气体, 在 40 ~ 85°C 温度下搅拌反应, 使气液充分接触, 反应至溶液 pH 值降至 9 ~ 10.5, 停止碳分, 固液分离;

[0013] 2. 取少量碳分余液作为底液, 升温至 40 ~ 85°C, 搅拌下同时通入 CO₂ 气体和剩余的碳分余液进行并流碳分, 至溶液 pH 值降至 7 ~ 8, 溶液不再产生析出物为止, 停止反应, 再次固液分离;

[0014] 3. 分离出的固体沉淀物经洗涤、烘干后, 得到高品质橡胶用白炭黑;

[0015] 4. 在第一次碳分分离出的固体沉淀物中加入强酸, 浸泡或热煮后, 洗涤除去杂质, 烘干得到白炭黑。

[0016] 本发明处理的硅酸钠溶液, 可以是目前市售的工业级硅酸钠溶液, 也可以是用强碱液浸取 SiO₂ 含量 ≥ 40% 的高硅固体废料 (如生产硫酸铝、氯化铝后的弃渣、煤矸石、粉煤灰、黑色和有色冶炼产生的高硅废渣等) 制备的杂质含量较高的硅酸钠溶液。

[0017] 无论是市售的工业级硅酸钠, 还是杂质含量较高的硅酸钠溶液, 均需将其稀释或浓缩至硅酸钠含量为 4 ~ 15% 的范围。第一次碳分可以使硅酸钠溶液中的绝大部分杂质析出并析出一部分白炭黑 (析出物质量约为溶液析出物总量的 1 ~ 15%), 固液分离后, 分离的溶液经第二次并流碳分可以制备出纯度高、细度好的高品质橡胶用白炭黑。第一次碳分析出的固体物经强酸 (HCl, H₂SO₄, HNO₃) 浸泡或热煮去除杂质后, 同样可以制取出白炭黑。

[0018] 本发明碳分使用的 CO₂ 气体需要保证 CO₂ 浓度 ≥ 30%, 且不含有可生成酸的气体分子 (如 SO₃、Cl₂ 等), 也不能含有粉尘。

[0019] 本发明向硅酸钠溶液中通入 CO₂ 气体的过程, 可以在常压或维持反应器适当压力条件下进行。

[0020] 本发明经碳分和并流碳分后剩余的碳酸钠溶液可以采用苛化浓缩的方法制取碱液, 用于处理高硅固体废料制备硅酸钠溶液, 循环使用, 实现无废液排放, 对环境无污染的目标。

[0021] 本发明提供的白炭黑制备方法工艺简单, 操作方便, 生产得到的白炭黑产品纯度高、粒度细小均匀、白度好, SiO₂ 粒子的比表面积和吸油值都较高。经测试, 制备得到的白炭黑产品孔容 0.4 ~ 1.2 cm³/g, BET 比表面积 100 ~ 250 m²/g, DBP 值 2.0 ~ 3.6 ml/g, 粒径分布 D₅₀ 为 2.0 ~ 20.0 μm, 可以直接作为高品质橡胶用白炭黑使用, 应用性能达到国家标准橡胶用白炭黑产品的性能指标要求。

[0022] 本发明的高品质橡胶用白炭黑制备方法既能消除强酸中和硅酸钠产生大量含盐废水, 造成环境污染的问题, 又能充分利用 SiO₂ 含量 ≥ 40% 的高硅固体废料制备的杂质含量较高的硅酸钠溶液生产高品质的橡胶用白炭黑, 整个生产过程无废液排放, 是一种环境友好的制备方法。

具体实施方式

[0023] 实施例 1

[0024] 将杂质含量较高的硅酸钠溶液稀释至 NaSiO_3 质量浓度为 10%，置入碳分器中，升温至 75℃，通入 CO_2 气体，施以搅拌，使硅酸钠溶液的 pH 值从 > 14 降至 10.5，停止通气，将溶液中析出的物质过滤分离。

[0025] 取少量一次碳分余液，加水稀释 1 倍后，置入碳分器中作为底液，在通入 CO_2 气体碳分的同时，并流余下的一次碳分余液。当溶液的 pH 值降至 8 时，停止通气，再过滤分离，所获得的固体分离物经洗涤、烘干即是纯度 > 99.3%、平均粒度约 10 μm 的高品质橡胶用白炭黑。

[0026] 第一次碳分得到的析出物，经 20% HCl 在 80℃ 热煮 2 小时后，洗涤、烘干，可获得 SiO_2 纯度 > 98.5%、平均粒度 10 μm 的白炭黑。

[0027] 碳分后余下的 Na_2CO_3 稀液，兑以适量的石灰乳液，在 80℃ 下苛化获得 NaOH 稀液，经蒸发浓缩制成浓碱液 (NaOH > 50%)，又可返回去浸取高硅废渣制备硅酸钠溶液。

[0028] 实施例 2

[0029] 将普通工业级硅酸钠溶液稀释至 Na_2SiO_3 质量浓度为 10%，置入碳分器中，升温至 75℃，通入 CO_2 气体并施以搅拌，待溶液的 pH 值降至 10.5 时，停止通气，过滤分离析出物。

[0030] 取少量的一次碳分余液，加水稀释 1 倍后，置入碳分器中作为底液，在通入 CO_2 气体的同时，并流余下的一次碳分余液进行第二次并流碳分。当溶液的 pH 值降至 8 时，停止通气，再过滤分离析出物，所获得的固体分离物经洗涤、烘干即是 SiO_2 纯度 > 99.3%、平均粒度 10 μm 的高品质橡胶用白炭黑。

[0031] 第一次碳分得到的析出物，用浓度为 40% 的 H_2SO_4 溶液于 100℃ 下热煮 2 小时，过滤除去杂质，用水洗涤至 pH 值约为 6，烘干后，即可获得 SiO_2 纯度 > 99% 的高品质白炭黑。

[0032] 在碳分后余下的 Na_2CO_3 溶液中加入适量的石灰乳液，于在 80℃ 下苛化，沉淀、过滤后得到含 NaOH 的稀溶液，经蒸发浓缩，制成浓度 > 50% 的 NaOH 溶液，返回用于浸取高硅废渣以制备硅酸钠溶液。

[0033] 实施例 1、实施例 2 所制得的白炭黑的理化及应用性能检测结果如下表：

[0034]

检测项目	实施例 1	实施例 2	技术要求
DBP 吸收值, ml/g	2.78	2.96	2.00-3.50
SiO_2 含量, % (干基)	99.3	99.4	≥ 90
总铜含量, mg/kg	3	3	≤ 30
总锰含量, mg/kg	5	5	≤ 50
总铁含量, mg/kg	452	302	≤ 100
加热减量 (105℃), %	4.8	5.6	4.0-8.0

检测项目	实施例 1	实施例 2	技术要求
灼烧减量(干品), %	5.4	5.3	≤ 7.0
颜色	优于、等于标样	优于、等于标样	优于、等于标样
45 μ m 筛余物, %	0.3	0.3	≤ 0.5
pH, 5% 悬浮液	6.4	6.8	5.0-8.0
氮吸附比表面积, m ² /g	172	180	---
500% 定伸应力, Mpa	6.5(7min), 6.8(10min)	6.6(7min), 6.9(10min)	≥ 6.3
拉伸强度, Mpa	18.2(7min), 18.2(10min)	18.5(7min), 19.0(10min)	≥ 17
扯断伸长率, %	791(7min), 759(10min)	891(7min), 837(10min)	≥ 675