



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 113772684 A

(43) 申请公布日 2021.12.10

(21) 申请号 202111087112.1

(22) 申请日 2021.09.16

(71) 申请人 安徽凤阳赛吉元无机材料有限公司

地址 233100 安徽省滁州市凤阳县板桥镇  
工业经济新区

(72) 发明人 陆幼强

(74) 专利代理机构 合肥中谷知识产权代理事务  
所(普通合伙) 34146

代理人 蔡学中

(51) Int. Cl.

C01B 33/193 (2006.01)

C08K 9/04 (2006.01)

C08K 7/26 (2006.01)

权利要求书1页 说明书5页

(54) 发明名称

一种抗黄变的白炭黑及其制备方法

(57) 摘要

本发明涉及一种抗黄变的白炭黑及其制备方法,属于白炭黑技术领域,包括以下步骤:(1) 低铁固体水玻璃和工艺水按比例加入蒸球,通入蒸汽保压溶解,放入缓冲罐,经沉淀去渣后得浓液体水玻璃;(2) 将浓液体水玻璃泵入配制槽,按比例加入工艺水配成一定浓度的稀水玻璃,然后过滤至水玻璃循环槽,待用;(3) 将配制好的稀水玻璃与质量浓度为98%浓硫酸同时连续缓慢的加入沉淀反应釜,酸化后将物料泵入老化槽,老化后的物料经压滤、洗涤、制浆、喷雾干燥、超细粉碎后即得白色粉末状产品。通过优化现有的沉淀法白炭黑制备工艺,使得经过改善的白炭黑生产工艺,节省时间且节约水资源,在不使用荧光增白剂的条件下,保证白炭黑的透明度和白度。

1. 一种抗黄变的白炭黑的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

(1) 低铁固体水玻璃和工艺水按比例加入蒸球,通入蒸汽保压溶解,溶解后放入缓冲罐,经沉淀去渣后得浓液体水玻璃,其中工艺水至少分三次加入蒸球;

(2) 将浓液体水玻璃泵入配制槽,按比例加入工艺水配成一定浓度的稀水玻璃,然后过滤至水玻璃循环槽,待用;

(3) 将配制好的稀水玻璃与质量浓度为98%浓硫酸同时连续缓慢的加入沉淀反应釜,酸化后将物料泵入老化槽,老化后的物料经压滤、洗涤、制浆、喷雾干燥、超细粉碎后即得白色粉末状产品。

2. 根据权利要求1所述的一种抗黄变的白炭黑的制备方法,其特征在于,所述工艺水依次经过离子交换设备和杀毒过滤设备用以调节电导率和去除水中杂质,所述工艺水的电导率为60-70 $\mu\text{s}/\text{cm}$ 。

3. 根据权利要求1所述的一种抗黄变的白炭黑的制备方法,其特征在于,所述步骤(1)中固体水玻璃和工艺水的体积比为1:(2.4-3.2)。

4. 根据权利要求1所述的一种抗黄变的白炭黑的制备方法,其特征在于,所述步骤(1)中工艺水分三次加入蒸球,且工艺水按体积比(3-5):(3.5-4):(2.5-3.5)依次加入蒸球。

5. 根据权利要求4所述的一种抗黄变的白炭黑的制备方法,其特征在于,所述工艺水按体积比4:3.5:2.5依次加入蒸球。

6. 根据权利要求1所述的一种抗黄变的白炭黑的制备方法,其特征在于,所述步骤(2)中的具体步骤为:将浓液体水玻璃泵入配制槽,在85-90 $^{\circ}\text{C}$ 温度环境下,按比例加入工艺水搅拌配成浓度20%-30%的稀水玻璃,调节pH为8-10,然后过滤至水玻璃循环槽待用。

7. 根据权利要求1所述的一种抗黄变的白炭黑的制备方法,其特征在于,所述步骤(3)中具体步骤为:将配制好的稀水玻璃与质量浓度为98%浓硫酸同时连续缓慢的加入沉淀反应釜酸化20-30min,然后第一次加入表面活性剂,调节pH为3-4,将物料泵入老化槽,再第二次加入表面活性剂,调节pH为6-7,反应老化1-1.5h后的物料经压滤、洗涤、制浆、喷雾干燥、超细粉碎后即得白色粉末状产品。

8. 根据权利要求7所述的一种抗黄变的白炭黑的制备方法,其特征在于,所述第一次加入表面活性剂和第二次加入表面活性剂的具体步骤为:在搅拌条件下,匀速加入表面活性剂,加入时间为20min-30min。

9. 根据权利要求7所述的一种抗黄变的白炭黑的制备方法,其特征在于,所述表面活性剂为十四烷基甲基二羟乙基溴化铵和烷基苯磺酸的质量比1:1的混合物。

10. 一种抗黄变的白炭黑,其特征在于,由权利要求1-9任一所述的制备方法制成。

## 一种抗黄变的白炭黑及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于白炭黑技术领域,具体涉及一种抗黄变的白炭黑及其制备方法。

### 背景技术

[0002] 我国目前生产的白炭黑主要是沉淀法白炭黑,沉淀法白炭黑与气相法白炭黑相比具有成本低、投资小,应用于硅橡胶时结构化程度低的优点。但沉淀法白炭黑普遍存在杂质含量高,沉淀法白炭黑是以硅酸钠为原料生产的,按现有工艺生产时原料硅酸钠中的铁、锰杂质几乎全部转入产品白炭黑中,使白炭黑产品中铁、锰杂质含量偏高,特别是铁含量高,用于硅橡胶时易造成黄变问题,影响了它的使用性能,不仅仅是铁锰杂质会导致黄变,水质以及反应物和设备均会对白炭黑黄变产生一定的影响。为了解决黄变问题,厂家会在生产过程中添加一定剂量的荧光增白剂等添加剂,目的是改善高温硫化硅橡胶的外观,使之更白、更亮、更鲜艳。但是荧光增白剂对人体有害,近年来越来越多高温硫化硅橡胶制品禁止检出荧光增白剂,要求白炭黑生产厂家白炭黑中不得检出荧光增白剂。基于上述问题,因此,提出一种抗黄变的白炭黑及其制备方法。

### 发明内容

[0003] 本发明的目的就在于为了解决上述问题而提供一种抗黄变的白炭黑及其制备方法。

[0004] 本发明通过以下技术方案来实现上述目的:

[0005] 本发明提供了一种抗黄变的白炭黑的制备方法,包括以下步骤:

[0006] (1) 低铁固体水玻璃和工艺水按比例加入蒸球,通入蒸汽保压溶解,溶解后放入缓冲罐,经沉淀去渣后得浓液体水玻璃,其中工艺水至少分三次加入蒸球;

[0007] (2) 将浓液体水玻璃泵入配制槽,按比例加入工艺水配成一定浓度的稀水玻璃,然后过滤至水玻璃循环槽,待用;

[0008] (3) 将配制好的稀水玻璃与质量浓度为98%浓硫酸同时连续缓慢的加入沉淀反应釜,酸化后将物料泵入老化槽,老化后的物料经压滤、洗涤、制浆、喷雾干燥、超细粉碎后即得白色粉末状产品。

[0009] 作为本发明的进一步改进,所述工艺水依次经过离子交换设备和杀毒过滤设备用以调节电导率和去除水中杂质,所述工艺水的电导率为60-70 $\mu$ s/cm。

[0010] 作为本发明的进一步改进,所述步骤(1)中固体水玻璃和工艺水的体积比为1:(2.4-3.2)。

[0011] 作为本发明的进一步改进,所述步骤(1)中工艺水分三次加入蒸球,且工艺水按体积比(3-5):(3.5-4):(2.5-3.5)依次加入蒸球。

[0012] 作为本发明的进一步改进,所述工艺水按体积比4:3.5:2.5依次加入蒸球。

[0013] 作为本发明的进一步改进,所述步骤(2)中的具体步骤为:将浓液体水玻璃泵入配制槽,在85-90 $^{\circ}$ C温度环境下,按比例加入工艺水搅拌配成浓度20%-30%的稀水玻璃,调节

pH为8-10,然后过滤至水玻璃循环槽待用。

[0014] 作为本发明的进一步改进,所述步骤(3)中具体步骤为:将配制好的稀水玻璃与质量浓度为98%浓硫酸同时连续缓慢的加入沉淀反应釜酸化20-30min,第一次加入表面活性剂,调节pH为3-4,将物料泵入老化槽,第二次加入表面活性剂,调节pH为6-7,反应老化1-1.5h后的物料经压滤、洗涤、制浆、喷雾干燥、超细粉碎后即得白色粉末状产品。

[0015] 作为本发明的进一步改进,所述第一次加入表面活性剂和第二次加入表面活性剂的具体步骤为:在搅拌条件下,匀速加入表面活性剂,加入时间为20min-30min。

[0016] 作为本发明的进一步改进,所述表面活性剂为十四烷基甲基二羟乙基溴化铵和烷基苯磺酸的质量比1:1的混合物。

[0017] 本发明还提供了一种抗黄变的白炭黑,由上述制备方法制成。

[0018] 本发明的有益效果在于:本发明工艺对现有的沉淀法白炭黑制备工艺进行改进,通过优化现有的沉淀法白炭黑制备工艺,使得经过改善的白炭黑生产工艺,节省时间且节约水资源,在不使用荧光增白剂的条件下,保证白炭黑的透明度和白度,并且抗黄变性能优异,纯度高、补强性能强、铁含量低,透明度高,加工性能更加优越。

### 具体实施方式

[0019] 下面对本申请作进一步详细描述,有必要在此指出的是,以下具体实施方式只用于对本申请进行进一步的说明,不能理解为对本申请保护范围的限制,该领域的技术人员可以根据上述申请内容对本申请作出一些非本质的改进和调整。

#### [0020] 实施例1

[0021] 本实施例中抗黄变的白炭黑,制备方法包括以下步骤:

[0022] (1) 低铁固体水玻璃和工艺水按体积比1:3.2加入蒸球,其中工艺水分三次加入蒸球,每次加入量比为3:4:3,加入过程中通入蒸汽保压溶解,水玻璃固体完全溶解时间为92min,溶解后放入缓冲罐,经沉淀去渣后得浓液体水玻璃;

[0023] (2) 将浓液体水玻璃泵入配制槽,在85℃温度环境下,按比例加入工艺水搅拌配成浓度28%的稀水玻璃,调节pH为10,然后过滤至水玻璃循环槽待用;

[0024] (3) 将配制好的稀水玻璃与质量浓度为98%浓硫酸同时连续缓慢的加入沉淀反应釜酸化20-30min,在搅拌条件下,第一次匀速加入表面活性剂,加入时间为20min-30min,调节pH为3-4,将物料泵入老化槽,在搅拌条件下,第二次匀速加入表面活性剂,加入时间为20min-30min,调节pH为6-7,反应老化1-1.5h后的物料经压滤、洗涤、制浆、喷雾干燥、超细粉碎后即得白色粉末状产品,其中,表面活性剂为十四烷基甲基二羟乙基溴化铵和烷基苯磺酸的质量比1:1的混合物。

[0025] 工艺水依次经过离子交换设备和杀毒过滤设备用以调节电导率和去除水中杂质,工艺水的电导率为60-70 $\mu$ s/cm。

#### [0026] 实施例2

[0027] 本实施例中抗黄变的白炭黑,制备方法包括以下步骤:

[0028] (1) 低铁固体水玻璃和工艺水按体积比1:2.4加入蒸球,其中工艺水分三次加入蒸球,每次加入量比为4:3.5:2.5,加入过程中通入蒸汽保压溶解,水玻璃固体完全溶解时间为64min,待水玻璃固体溶解后放入缓冲罐,经沉淀去渣后得浓液体水玻璃;

[0029] (2) 将浓液体水玻璃泵入配制槽,在85℃温度环境下,按比例加入工艺水搅拌配成浓度28%的稀水玻璃,调节pH为10,然后过滤至水玻璃循环槽待用;

[0030] (3) 将配制好的稀水玻璃与质量浓度为98%浓硫酸同时连续缓慢的加入沉淀反应釜酸化20-30min,在搅拌条件下,第一次匀速加入表面活性剂,加入时间为20min-30min,调节pH为3-4,将物料泵入老化槽,在搅拌条件下,第二次匀速加入表面活性剂,加入时间为20min-30min,调节pH为6-7,反应老化1-1.5h后的物料经压滤、洗涤、制浆、喷雾干燥、超细粉碎后即得白色粉末状产品,其中,表面活性剂为十四烷基甲基二羟乙基溴化铵和烷基苯磺酸的质量比1:1的混合物。

[0031] 工艺水依次经过离子交换设备和杀毒过滤设备用以调节电导率和去除水中杂质,工艺水的电导率为60-70 $\mu$ s/cm。

[0032] 实施例3

[0033] 本实施例中抗黄变的白炭黑,制备方法包括以下步骤:

[0034] (1) 低铁固体水玻璃和工艺水按体积比1:2.8加入蒸球,其中工艺水分三次加入蒸球,每次加入量比为3:3.5:3.5,加入过程中通入蒸汽保压溶解,水玻璃固体完全溶解时间为89min,待水玻璃固体溶解后放入缓冲罐,经沉淀去渣后得浓液体水玻璃;

[0035] (2) 将浓液体水玻璃泵入配制槽,在90℃温度环境下,按比例加入工艺水搅拌配成浓度29%的稀水玻璃,调节pH为10,然后过滤至水玻璃循环槽待用;

[0036] (3) 将配制好的稀水玻璃与质量浓度为98%浓硫酸同时连续缓慢的加入沉淀反应釜酸化20-30min,在搅拌条件下,第一次匀速加入表面活性剂,加入时间为20min-30min,调节pH为3-4,将物料泵入老化槽,在搅拌条件下,第二次匀速加入表面活性剂,加入时间为20min-30min,调节pH为6-7,反应老化1-1.5h后的物料经压滤、洗涤、制浆、喷雾干燥、超细粉碎后即得白色粉末状产品,其中,表面活性剂为十四烷基甲基二羟乙基溴化铵和烷基苯磺酸的质量比1:1的混合物。

[0037] 工艺水依次经过离子交换设备和杀毒过滤设备用以调节电导率和去除水中杂质,工艺水的电导率为60-70 $\mu$ s/cm。

[0038] 实施例4

[0039] 本实施例中抗黄变的白炭黑,制备方法包括以下步骤:

[0040] (1) 低铁固体水玻璃和工艺水按体积比1:2.4加入蒸球,其中工艺水分三次加入蒸球,每次加入量比为4:3.5:2.5,加入过程中通入蒸汽保压溶解,水玻璃固体完全溶解时间为66min,待水玻璃固体溶解后放入缓冲罐,经沉淀去渣后得浓液体水玻璃;

[0041] (2) 将浓液体水玻璃泵入配制槽,在85℃温度环境下,按比例加入工艺水搅拌配成浓度27%的稀水玻璃,调节pH为8-10,然后过滤至水玻璃循环槽待用;

[0042] (3) 将配制好的稀水玻璃与质量浓度为98%浓硫酸同时连续缓慢的加入沉淀反应釜酸化20-30min,在搅拌条件下,匀速加入表面活性剂,加入时间为20min-30min,将物料泵入老化槽,反应老化1-1.5h后的物料经压滤、洗涤、制浆、喷雾干燥、超细粉碎后即得白色粉末状产品,其中,表面活性剂为十四烷基甲基二羟乙基溴化铵和烷基苯磺酸的质量比1:1的混合物。

[0043] 工艺水依次经过离子交换设备和杀毒过滤设备用以调节电导率和去除水中杂质,工艺水的电导率为60-70 $\mu$ s/cm。

## [0044] 实施例5

[0045] 本实施例中抗黄变的白炭黑,制备方法包括以下步骤:

[0046] (1) 低铁固体水玻璃和工艺水按体积比1:2.4加入蒸球,其中工艺水分三次加入蒸球,每次加入量比为4:3.5:2.5,加入过程中通入蒸汽保压溶解,水玻璃固体完全溶解时间为60min,待水玻璃固体溶解后放入缓冲罐,经沉淀去渣后得浓液体水玻璃;

[0047] (2) 将浓液体水玻璃泵入配制槽,在90℃温度环境下,按比例加入工艺水搅拌配成浓度29%的稀水玻璃,调节pH为10,然后过滤至水玻璃循环槽待用;

[0048] (3) 将配制好的稀水玻璃与质量浓度为98%浓硫酸同时连续缓慢的加入沉淀反应釜酸化20-30min,调节pH为3-4,将物料泵入老化槽,调节pH为6-7,反应老化1-1.5h后的物料经压滤、洗涤、制浆、喷雾干燥、超细粉碎后即得白色粉末状产品。

[0049] 工艺水依次经过离子交换设备和杀毒过滤设备用以调节电导率和去除水中杂质,工艺水的电导率为60-70 $\mu$ s/cm。

## [0050] 对比例1

[0051] 本对比例中抗黄变的白炭黑,制备方法包括以下步骤:

[0052] (1) 低铁固体水玻璃和工艺水按体积比1:2.4一次性加入蒸球,加入过程中通入蒸汽保压溶解,120min后水玻璃固体仍未完全溶解,复加至体积比0.8的工艺水,36min后水玻璃固体完全溶解,待水玻璃固体溶解后放入缓冲罐,经沉淀去渣后得浓液体水玻璃;其余如实施例2。

## [0053] 对比例2

[0054] 本对比例中抗黄变的白炭黑,制备方法包括以下步骤:

[0055] (1) 低铁固体水玻璃和工艺水按体积比1:3.2一次性加入蒸球,加入过程中通入蒸汽保压溶解,128min后水玻璃固体完全溶解,待水玻璃固体溶解后放入缓冲罐,经沉淀去渣后得浓液体水玻璃;其余如实施例1。

## [0056] 对比例3

[0057] 本对比例中抗黄变的白炭黑,制备方法包括以下步骤:

[0058] (1)、(2) 步骤同实施例1, (3) 将配制好的稀水玻璃与质量浓度为98%浓硫酸同时连续缓慢的加入沉淀反应釜酸化20-30min,在搅拌条件下,第一次匀速加入抗黄剂,加入时间为20min-30min,调节pH为3-4,将物料泵入老化槽,在搅拌条件下,第二次匀速加入抗黄剂,加入时间为20min-30min,调节pH为6-7,反应老化1-1.5h后的物料经压滤、洗涤、制浆、喷雾干燥、超细粉碎后即得白色粉末状产品,其中,抗黄剂为无水乙醇、四甲基环四硅氧烷、非离子硅烷偶联剂组成。

[0059] 经测定,实施例1-5和对比例1-5所制备而成的白炭黑相关性能如下表所示:

项目	实施例					对比例		
	1	2	3	4	5	1	2	3
[0060] 二氧化硅含量(灼烧后)%	98.4	99.2	98.7	≤95	≤95	≤90	≤90	98.6

[0061]

干燥减量 (105℃) %	4.4	4.0	4.2	5.9	6.7	9.0	8.5	4.1
灼烧减量 (950℃) %	7.5	6	7	9	7	11.5	6.5	6
PH 值(5%悬 浮物)	7.0	7.1	6.8	6.3	7.0	7.1	7.0	6.4
比表面积 (BET) m <sup>2</sup> /g	155	195	175	145	120	110	125	175
DBP 吸收值 cm <sup>3</sup> /g	2.8	2.8	2.8	2.7	2.7	2.6	2.5	2.8
粒径 (D50) um	6	6	7	10	12	13	11	15
总含铁量 mg/kg	105	96	102	117	≥200	≥300	≥200	150
硫酸盐 (以 Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) %	0.57	0.48	0.49	0.72	0.48	0.80	0.76	0.47

[0062] 通过上表可看出,本发明制备的白炭黑比表面积、吸油值两个指标极稳定,会减小对产品的硬度与性能的影响,在后续干燥过程中减小能耗,而且本发明制备的白炭黑产品中含铁量低,使得白炭黑的白度和透明度增加,相比较传统的沉淀法白炭黑制备工艺,不需要在生产过程中添加荧光增白剂和抗黄剂,抗黄变性能优异的同时不影响其它性能;通过实施例2、4、5和对比例3对比可知,本发明中采用的表面活性剂不仅具有分散效果,而且增加了白炭黑的抗黄变性能;本发明中的白炭黑生产过程,最大化的节约了水资源,减小生产过程中环保废水处理费用,减小生产周期,减小生产成本。

[0063] 以上所述实施例仅表达了本发明的几种实施方式,其描述较为具体和详细,但并不能因此而理解为对本发明专利范围的限制。应当指出的是,对于本领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明构思的前提下,还可以做出若干变形和改进,这些都属于本发明的保护范围。