

废酸生产高品质微细白炭黑工艺研究

万 鹏, 尹应武

(西南大学化学化工学院, 重庆 400715)

摘 要: 本论文利用高压聚乙烯氯化过程中所产生的废盐酸为原料, 在内环流超声反应装置中与水玻璃反应, 制得了品质可达到 A 类要求的白炭黑产品, 证明气升式内环流超声反应器传质传热性能优异, 不仅可用于解决高压聚乙烯氯化过程中产生的废酸, 还可能解决其他诸多工艺产生的废酸。本论文的成果可以很好实现废酸资源化, 提升白炭黑品质, 降低生产成本。

关键词: 白炭黑生产工艺; 废盐酸利用; 气升式反应塔

1 概况

1.1 项目背景

某企业高压聚乙烯氯化反应过程中, 洗胶的含酸废水盐酸含量有 7.4% 左右, 且含有部分表面活性剂和盐类。为达标排放企业利用电石渣、生石灰或碳酸钙等来中和废酸, 产生的固体废物填埋, 废液进行生化处理, 但是因高浓度的氯化钙存在而难以生化处理

利用废酸在气升式环流超声反应装置中探索生产纳米白炭黑的工艺技术, 对于解决类似高压聚乙烯氯化这类废酸资源化具有很好的经济和环保效益。

1.2 白炭黑简介

白炭黑是白色粉末状 X-射线无定形硅酸和硅酸盐产品的总称, 因其微观结构和聚集体形态和炭黑类似, 并在橡胶中有相近的补强性能, 故被称为白炭黑。它是多孔性物质, 其组成可用 $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 表示, 其中 $n\text{H}_2\text{O}$ 是以表面羟基的形式存在。

国际标准 ISO5794-1:1994 将沉淀法白炭黑按表面积分为 A~F 共 6 个等级, 我国沉淀法白炭黑的行业标准 HG/T3061-1999 是参照国际标准制定的, 其中 A 类要求比表面积 $\geq 191\text{m}^2/\text{g}$ 。白炭黑在各领域应用时都有独有的牌号, 主要取决于白炭黑粒度、BET, BDP 值及表面改性剂种类等。白炭黑产品的用途首先要满足不同用户的粒度及 BET, BDP 值的要求。提高白炭黑档次归纳起来有两点: 其一是缩小产品粒径, 并保证分散性好; 其二是进行表面处理, 达到专用化及功能化。

1.3 气升式反应器

本实验希望利用气升式内环流超声反应装置高度分散和充分传质、传热的特点, 利用空气作为推动力, 借

助超声波的协调作用, 在气升式反应器中对物料充分混合, 不但可以大大改善混合时间, 大幅提高产能, 而且可能制备出高比表面的纳米级白炭黑, 以往的经验表明, 大生产装置的反应效果更优于小试装置。

2 实验部分

2.1 主要药品与设备

实验药品: 水玻璃, 模数 2.9~3.2; 7.4% 的工业废盐酸; 氯化钠; 0.1mol/L 氢氧化钠标准滴定溶液; 25% 氯化钠; 稀盐酸或稀氢氧化钠。

实验设备: 超声设备 LT-1200; 水浴锅 (容积约 0.5 立方米); 气升式反应器; 空气压缩机; 电热鼓风恒温干燥箱; 循环水真空泵; 粒径分析仪; 磁力搅拌器; pH 测定仪; 电子天平 JD100-3。

2.2 制备方法

将定量的 NaCl、水玻璃、水等加入气升式反应器中, 用通入空气的方式使体系均匀混合, 可加入少量白炭黑作为晶种, 逐步升温。待体系温度达到既定值时, 打开超声, 匀速缓慢地向稀释后的水玻璃溶液中滴加废盐酸。滴加完毕后略升温, 保温一段时间。保温完毕继续补加适量的盐酸调节体系的 pH 值, 停止通空气并关闭超声。在此温度和 pH 下陈化。陈化完毕后趁热过滤, 滤出物用热水洗涤至 pH 为 7, 并尽量洗涤除去其中的无机盐。洗涤干净的滤出物进行干燥脱水, 研磨进行数据分析。(工艺流程见图 2.1) 反应式如下: $\text{Na}_2\text{O} \cdot m\text{SiO}_2 + 2\text{HCl} + n\text{H}_2\text{O} = 2\text{NaCl} + m\text{SiO}_2 \cdot (n+1)\text{H}_2\text{O}$ 。

本论文主要对利用气升式内环流超声反应装置生产白炭黑的工艺条件进行探索, 优化出较好的滴加方式、反应温度、反应设备等。

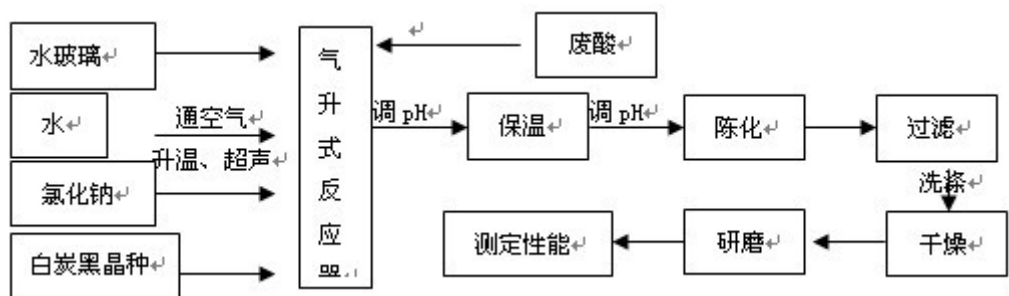


图 2.1 白炭黑制备流程图

3 结果与讨论

洗胶后的含酸废水盐酸含量为 7.4%。此废酸与水玻璃进行酸碱中和反应，很多因素都能可能导致硅酸胶体聚集成硅酸凝胶。所以反应中各个工艺参数必须严格控制^[1]。

3.1 反应物的不同滴加方向对实验的影响

SiO_2 在酸碱性条件下成核效果不同，而不同的滴加方向影响白炭黑晶核生长环境。所以首先需要对滴加方式进行优化。试验数据见下表。

表 3.1 滴加方式对白炭黑产品的影响

滴加方向	凝胶量 ¹	过滤难易程度 ²	产品外观	粒径 μm	比表面 m^2/g
水玻璃加入废酸中	++++	+++++	浅黄色	—	—
废酸加入水玻璃中	—	+	白色	37.7	190
水玻璃、废酸加入水中	—	++	白色	80.5	174
先制备酸凝胶 后制备白炭黑	+++	+++++	浅黄色	—	—

注：1、凝胶量中“+”表示产生的凝胶多，“—”表示未产生凝胶。2、过滤难易程度中“+”越多表示过滤越困难。

白炭黑凝胶程度与过滤难度有一定对应关系。凝胶多则难过滤，甚至过滤时间长达 3~4 小时；凝胶少则易过滤，几分钟就能够过滤完。经过多次实验我们发现，用手轻捏可成粉末的易过滤的白炭黑产品通常粒径较小，比表面比较大，色度和产品外观比较好，这在工业上也是一个对实验过程监测的一个简单的评判标准。表 3.1 实验数据表明不同的滴加方式对反应产物影响比较大，对操作要求也不同，废酸往水玻璃中滴加和水玻璃与废酸双滴加实验都较为成功。其中废酸往水玻璃中滴

加粒径小而比表面大，并且不像双滴加需要全过程监测控制 pH 值，操作简单。所以最好选定将酸往水玻璃中滴加方式。

3.2 温度对白炭黑产品的影响

大多数文献报道，最合适的白炭黑生产反应温度是 85~90℃。也有少量的资料认为在 70~80℃ 之间反应比较好。我们根据文献探究了不同温度对白炭黑的影响，具体实验结果如下表 3.2 所示。

表 3.2 温度对白炭黑产品的影响

编号	温度/℃	产生凝胶量	过滤困难程度	产品外观	粒径/ μm
1	25	+++++	+++++	灰色	62.5
2	65~70	++	+++	浅黄色	37.0
3	80	—	+	白色	28.3
4	88	—	+	白色	14.4

从表中，我们可以发现：当反应温度在 70℃ 以下时，凝胶现象严重，产品粒径较粗，色度非常差，过滤时易成团，且粘度较高；干燥时，也易结块形成坚硬致密的

团状物，研磨困难，产品呈现细砂石状，颗粒分布不均。可能原因是常温时易产生凝胶沉淀。因为二氧化碳和硅酸钠接触反应时，在凝胶表面生成碳酸钠沉淀。提高酸

化的温度(在 85~95° C 下熟化比较理想)会促进硅酸的凝聚,加速硅酸的脱水缩合,从而促进粒子的形成,有利于白炭黑质量的提高。但是温度过高会由于很快沉淀而形成粗大粒子,降低白炭黑的比表面和吸油值^[2]。

3.3 超声和晶种对白炭黑的影响

超声和晶种对白炭黑晶体的生长有积极的影响。超

声波法对粒子进行分散,改变其表面的晶体结构,使分子晶格发生位移、内能增大等,还可以对其进行表面改性使产品白炭黑用途更加广泛。本实验定量的判断超声和晶种对白炭黑粒径的影响,以生产不同的白炭黑产品,具体实验如下表3.3所示。

表 3.3 气升式反应中晶种和超声对白炭黑的影响

是否增加 超声	是否加入 晶种	实验现象	未过滤原浆粒 径 μm	干燥后 粒径 μm	干燥后比表面 m^2/g
是	是	不产生凝胶,易过滤,烘干自然粉	6.3	14.4	192
是	是	不产生凝胶,易过滤,烘干自然粉	—	11.3	195
否	是	不产生凝胶,易过滤,烘干自然粉	11.5	22.1	186
是	否	不产生凝胶,易过滤,烘干自然粉	—	17.0	171
否	否	不产生凝胶,易过滤,烘干自然粉	—	24.6	174

表 3.3 实验表明,在气升式反应的条件下晶种和超声对反应速率无大的影响,但有利于小晶粒的生长,可以减小产品粒径,增大比表面积。

3.4 气升式反应器与反应釜的效果对比

气升式反应器结构简单、能耗小、混合传质效率高,放大效益小。比反应釜效果好,实验数据见下表 3.4。

表 3.4 反应设备对白炭黑性能的影响

反应设备	实验现象	未过滤原浆粒 径 μm	干燥后粒 径 μm	干燥后比表面 m^2/g
气升式反应器	不产生凝胶,易过滤,烘干自然粉化	6.3	14.4	192
气升式反应器	不产生凝胶,易过滤,烘干自然粉	—	11.3	195
烧瓶	产生凝胶,较难过滤,容易结块	—	—	159

表 3.4 实验数据表明气升式反应器与反应釜相比产品性能更优异。因为在空气和超声波介入的气升式反应器中反应物料混合和分散充分,传质传热非常均匀,无数细小的气泡可以对白炭黑进行有效分散,防止聚并,还提供巨大界面相,大大提高分散效果,可见空气在气升式反应器中的强化分散作用对纳米白炭黑的粒径、色度和外观均有很好的促进作用。

4 总结

本论文主要对利用成功引入空气作为的动力源,在气升式内环流超声反应装置中成功进行了高品质、高比表面白炭黑工艺开发。实验结果表明在超声和内环式气流反应设备中于 85~90° C 下向水玻璃中滴加废酸可以合成品质达到 A 级质量标准的最佳质量白炭黑。

本结果证明了利用工厂废酸制取白炭黑的工艺可行性,也充分说明了超声加气升式的反应设备的优越性。生产的白炭黑产品完全符合橡胶添加剂对其粒径、比表面的要求,如轮胎要求的粒径为 24.0~32.0 μm ,比表面为 145~170 m^2/g ;胶鞋要求的粒径为 24.0~32.0 μm ,比表面为 170~

230 m^2/g 。

本实验结果证明废酸可以高附加值回收利用,每吨白炭黑原料成本可降低 1000 元左右,而且,品质达到了气相白炭黑要求,开辟了废酸高附加值利用的有价值成套工艺技术,研究成果具有有很好的经济和环保效益。

参考文献

- [1] 哈丽丹,等. 沉淀法制取白炭黑[J]. 牙膏工业, 2000, 12(4): 23-25.
- [2] 孙继红,等. 溶胶—凝胶法制备多孔二氧化硅超细粉体[J]. 中南工业大学学报, 1998, 29(2): 131-131.
- [3] 敬相海,等. 利用非金属矿制备白炭黑现状及发展前景[J]. 中国非金属矿工业导刊, 2002, 2(1): 16-19.
- [4] 张立德. 超微粉体制备与应用技术[M]. 北京: 中国石化出版社, 2001.
- [5] 张长森. 粉体技术与设备[M]. 上海: 华东理工大学出版社, 2007.