

丙烷不完全燃烧法制备优质炭黑的研究

张 薇, 谢洪勇

(大连理工大学 过程装备与控制工程系, 辽宁 大连 116012)

摘 要: 炭黑的物理、化学性质与其所使用的原料、燃烧裂解方法等工艺条件密切相关, 文中以工业丙烷为燃料, 通过不完全的方法制备了尺寸很小、纯度很高的优质炭黑, 并通过 TEM、XRD 等手段对其粒径、形貌、吸油值、pH 值等主要的性能进行了表征, 并对其反应过程进行了分析。研究表明, 改变丙烷与空气/氧气的比例可以得到具有不同结构的产品, 该比例对炭黑 pH 值的影响不大, 以氧气为原料的炭黑 pH 值明显低于以空气为原料的炭黑 pH 值。

关键词: 炭黑; 不完全燃烧; 裂解; 聚集体

中图分类号: TQ127.1+1 **文献标识码:** A

文章编号: 1008-5548(2004)02-0011-04

Research of High Qualified Carbon Black Prepared by Incomplete Combustion of Propane

ZHANG Wei, XIE Hong-yong

(Department of Chemical Process and Control Engineering,
Dalian University of Technology, Dalian, 116012, China)

Abstract: By incomplete combustion of industry propane, carbon black products with small particle size as well as high purity are obtained. The properties such as particle size, morphology, absorptivity of oil, pH, etc are also analysed by XRD, TEM and other methods. The results show that the products with different structures are prepared by changing the proportions of propane and air/oxygen. The proportions of propane and air/oxygen have little effects on pH value of carbon black. The pH value of carbon black which is made from oxygen is lower than that of carbon black which is made from air.

Key words: carbon black; incomplete combustion; cracking; congeries

随着汽车、轮胎、塑料、油墨及涂料等工业的迅速发展, 对炭黑的需求量越来越大, 故炭黑工业发展也较快。据 '99 世界炭黑会议资料介绍, 1970 年全世界炭黑消耗量为 392 万 t, 1998 年猛增至 615 万 t, 其中轮胎用炭黑的消耗量占 67.5%, 汽车用橡胶制品占 9.5%, 工业橡胶制品占 12.5%, 油墨与涂料占 4.7%, 塑料占 4.5%, 其它占 1.3%。预计到 2005 年, 全世界炭黑消耗量将达到 700 万 t, 炭黑总

生产能力超过 800 万 t。炭黑是由许多烃类物质(固态、液态或气态)经不完全燃烧或裂解生成的。当今, “炭黑”这一术语, 通常指由炉法炭黑、槽法炭黑、热裂法炭黑所构成的一组工业产品。它主要由碳元素组成, 其微晶具有准石墨结构, 且呈同心取向, 其粒子是近乎球形的胶体粒子, 而这些粒子大都溶解成聚集体^[2]。

众所周知, 烃类以裂解和不完全燃烧两种过程生成碳: 第一种是烃和空气在离开燃烧器前混合(预混火焰), 另一种是在离开燃烧器后, 氧扩散到气态烃的气流中(扩散火焰)^[3]。烃燃烧或裂解通常会得到两类元素碳: 一类是沉积在反应炉壁上形成的, 称为焦炭; 另一类是在气相中生成的。此类元素碳的特征是球形或近于球形的粒子, 也就是通常的炭黑。实际上炭黑的物理、化学性质与其所使用的原料、燃烧裂解方法等工艺条件密切相关。现以工业丙烷为原料, 通过不完全的方法制备纳米级炭黑, 并对其主要的性能进行了表征; 同时, 对于燃烧过程的工艺参数对产物的影响进行了分析。

1 实验部分

实验原料: 工业丙烷, 氧气, 空气由空气压缩机供给。实验装置见图 1。工业丙烷通过烧嘴(见图 1)在空气或氧气中发生不完全燃烧, 为了防止空气或氧气的流速过大(超过火焰在空气或氧气中的传播速度)而造成火焰熄灭, 因此对空气、氧气采取缓冲进气方式: 空气或氧气先经过一个缓冲盘, 再由缓冲盘上部的很多均布小孔进入反应体系, 以减小气体流速, 稳定火焰。点火后, 通过调节控制面板上的流量计来控制丙烷、氧气/空气的流量。利用热电偶监视反应产物的温度。利用与炉内相通的压差计来判断炉内的压力变化, 从而判断炉子顶部滤网上炭黑的收集情况。当网上的炭黑增加时, 尾气的排出受到的阻力增大, 压差增加。当压差增加到一定程度(本体系中为 4.9 kPa), 取下滤网收集炭黑, 否则,

收稿日期 2003-06-25, 修回日期 2003-09-19
第一作者简介 张薇(1978-), 女, 硕士研究生。

颗粒制备与处理

碳黑集结过多就会从网上脱落。

通过改变丙烷与氧气或空气的比例得到不同工况下的产物。

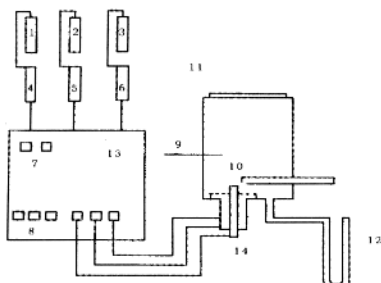


图1 以工业丙烷为原料的反应过程装置图

1—氧气, 2—工业丙烷, 3—空气压缩机, 4、5、6—干燥装置, 7—温度显示, 8—流量显示, 9—热电偶, 10—点火装置, 11—滤网, 12—压差计, 13—控制面板, 14—烧嘴。

2 结果与讨论

如果将炭黑分散到橡胶、油墨、涂料或塑料的基料中,可赋予其补强性、黑度或导电性等功能。对这些功能起主要因素是炭黑的粒径、结构和表面的物理化学性能,通常称为炭黑的3大基本特性^[3]。由此组合,可得出各类炭黑品种。这里将对实验得到的碳黑产品的主要特性进行表征与分析。

2.1 产物的形貌

通过高分辨率的电子显微镜照片(见图2)可以看出,无论是丙烷在氧气中不完全燃烧还是在空气中不完全燃烧,产物的形貌都符合炭黑形态的新概念^[3]:它是由一个或多个围绕生长中心——晶核同心取向的石墨平面层连成的连续网络组成的单元。从一个晶粒到相邻颗粒的石墨层取向同炭黑单元的外形一致。而在生长中心——晶核的石墨层是随机

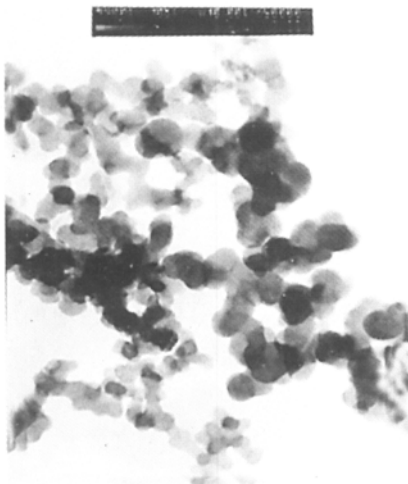


图2 炭氧比为0.15时的TEM照片

取向的。每一个炭黑的聚集体都有其独特的外形,它们各向异性,是不规则的。XRD结果证实了炭黑单元(聚集体)的有序程度介于结晶和无定性碳之间的形态,可视为石墨的“准晶体”。

2.2 产物的粒径

众所周知,塑料、橡胶老化主要是光、热等因素促进形成光、氧老化和热老化,其中以光的作用为最大,尤其是400 nm以下的紫外辐射。炭黑对光、热有很好的稳定性,如炭黑含量为2%的聚乙烯,经过3~4年的大气老化,其伸长保留率仍大于90%^[4]。炭黑的光屏蔽效能大部分取决于其在塑料、橡胶中的分散能力,而粒径、浓度、操作条件又决定了炭黑分散的均匀性。一般说来,粒径为15~25 nm的炭黑较为合适。同时,炭黑的粒径越小,黑度越黑,紫外屏蔽越高,表面电阻率越低,导电性越高。此外,炭黑的粒径越小,与橡胶的自由体积相配越好,自身的杂质效应越小,阻碍微裂纹扩展的能力也越高。粒径越小,比面积越大,表面效应越强,限制橡胶大分子运动的能力和承载效率也越高。因此,粒径越小,填充橡胶硫化胶的强度如拉伸强度、定伸应力、抗撕裂性能越好,耐磨性能也越高^[3]。

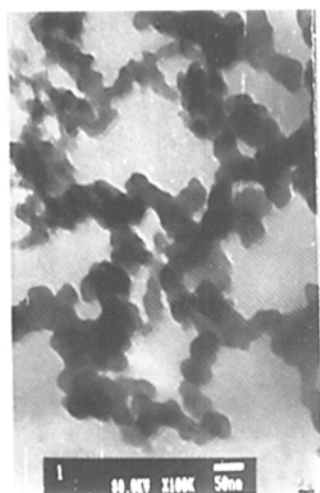
电子显微术是研究基本炭黑粒子(原生粒子)形态的唯一重要的方法^[5]。由TEM照片(见图3)可以看出:产物的粒径很小,一般在10~40 nm之间,而且,供氧方式(氧气或空气为原料)和碳氧比对产物粒径的影响不大。

2.3 产物的结构

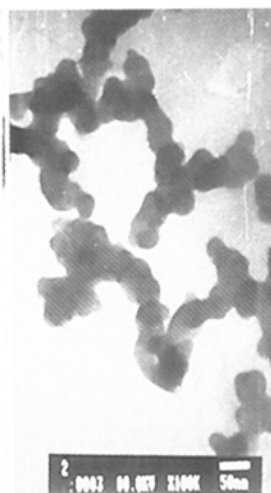
通常炭黑粒子聚集成链状或网状聚集体,称为结构。炭黑结构分为一次结构(原生结构)和二次结构(附聚体)两种。在炭黑生成过程中,粒子聚融形成的聚集体比较牢固,不受加工过程的影响;二次结构靠范德华力附聚,不牢固,易受加工过程的影响,在橡胶混炼中大部分受到破坏。

炭黑的结构是炭黑的重要性能之一。结构的的高低直接影响混炼胶的加工性能、硫化胶的机械性能和导电性能。在粒子大小相同的情况下,用结构高的炭黑填充的硫化胶其定伸应力较高,耐磨性能较好,导电性能也较好。

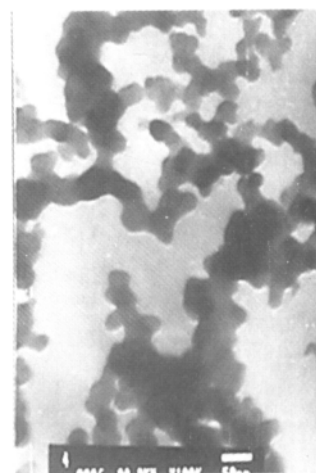
测定炭黑结构的方法较多,但常用的方法是吸油值测定法。它是基于油(邻苯二甲酸二丁脂(DBP))填充聚集体空隙以测量其结构性。测定方法可分为手工操作法和吸油计测定法。此外,还有压



(1) 以氧气为原料, 碳氧比为 1.1,



(2) 以空气为原料, 碳氧比为 1.35



(3) 以空气为原料, 碳氧比为 1.23

图3 炭黑 TEM 照片

缩比容法等。

采用手工操作法测定炭黑吸油值时(详见 GB/T3780.2)不同工况下吸油值情况见图4。由结果可以清楚地看出:无论以空气或氧气为原料,在一定碳氧比范围内,吸油值随碳氧比的增大呈增大趋势,但很不明显。当碳氧比到达一定值时,吸油值突然增大,然后又趋于平缓。这主要是因为随着碳氧比增大,氧气的缺乏程度增大,此时,炭黑产量增大,且体系温度有所降低,这样更易形成网络程度更高的高结构炭黑。

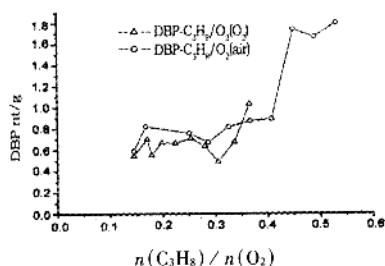


图4 吸油值随碳氧比的变化情况

2.4 表面化学

炭黑的表面性质影响着炭黑化学性能,与此密切相关的是炭黑的补强作用、离子交换作用、吸附作用和催化作用。炭黑的表面化学性质是用吸附在碳表面上的含氧官能团的数量表示的。有几种方法来测量,例如测量炭黑的二苯胍吸着指数(DPG)、表面酸度 pH 值等。DPG 数值越高,表面活性越强。炭黑的 pH 值是评价炭黑表面酸碱性的标志。在某些情况下,高酸性的炭黑相对分散较快,粘度较低并且色度较高。所有炭黑表面都有一定的化学吸氧络合物

或者挥发物。氧络合物呈酸性,控制了炭黑的 pH 值, T J Fabish 等认为氧含量与 $\exp(-\text{pH}/2.3)$ 有线性关系^[6]。纯净的炭黑表面应该是碱性的。因为炭黑的微晶基面是由巨大的芳香稠环结构组成的,为电子的给予体,在水中易吸收氢离子,而使其周围液体呈碱性(路易斯碱)。酸性只是在炭黑表面键合到一定程度,抵消路易斯碱后出现的。

pH 值的测定方法详见 GB3780.7,不同工况下生产的炭黑的 pH 值见图5。由结果可见,同样以空气或氧气为原料,改变反应物的碳氧比对 pH 值的影响不大。而以氧气为原料的产物,其 pH 值明显低于以空气为原料的产物的值。这是因为以氧气为原料,颗粒与氧的接触机会增加,因而,炭黑表面的含氧官能团增加,酸性增强。

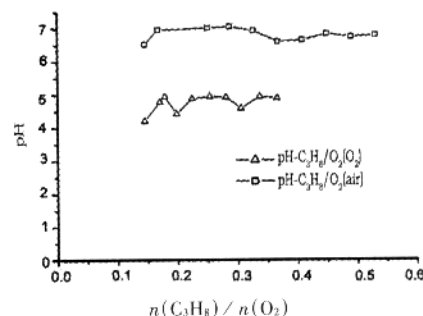


图5 pH 值随碳氧比的变化情况

2.5 150 μm 筛余物

筛余物主要是炭黑生成过程中结焦形成的硬碳。炭黑中如果存在较多的筛余物会引起炭黑补强性能的恶化,影响制品的使用寿命。所以筛余物应越

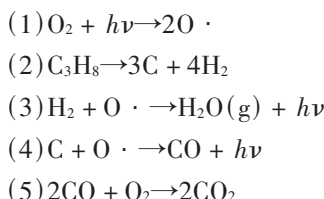
颗粒制备与处理

少越好或没有^[7]。

称取 20 g (称准至 0.1 g) 的炭黑, 将其放入清洁、干燥的 100 目筛内。用软羊毛刷轻轻刷下, 如遇到未松散的团块, 用手指轻擦使之松散, 再用刷子轻轻刷下, 直到通不过为止。结果表明: 无论以空气还是氧气为原料, 各产物炭黑的 150 μm ^[8] 筛余物都为零。这表明用此方法制备的炭黑可以达到相当高的纯度要求。

2.6 操作条件的影响

通过对烃燃烧反应机理^[9]的研究可知, 丙烷燃烧过程中发生如下反应:



当氧含量不足时, 即 C_3H_8 与 O_2 的摩尔比小于 1/5, 丙烷燃烧不完全。此时有部分 C、CO 产生。在不同的工况下, 改变丙烷与氧气/空气的比例, 同时利用气体吸收法^[10]可以得到取样气体中 O_2 、CO、 CO_2 占整个取样气体量的比例, 由质量平衡关系即求出不同工况下 C、CO、 CO_2 、 H_2O 的量, 结果见图 6。

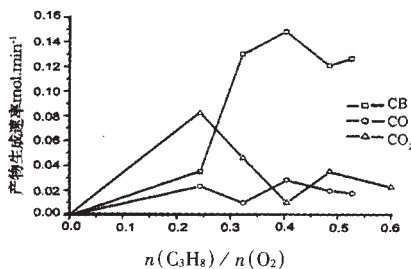


图 6 不同操作工况对产物的影响

由以上的结果可知: 对于以空气为原料的体系, 炭黑产量最高的工况为: C_3H_8 流量 5.0 L/min, 空气流量 20.2 L/min, 即炭氧比为 0.085 时的工况。

假定燃烧反应放热的热损失为 η 则反应后体系的温度为^[11]

$$T = Q(1 - \eta) / \sum (c_i n_i)$$

式中 T 为反应后体系的温度, K; Q 为燃烧反应热, J; c_i 为第 i 组分的比热, J/mol · K; n_i 为第 i 组分的量, mol。

用牛顿迭代法编程计算 T 与 η 的关系如下: 由

于整个系统的热效率约为 45% ~ 50%, 由编程结果可知: 对于以上 3 种工况, 丙烷分别为 0.0466、0.0620、0.0775 mol/min, 空气均为 0.907 mol/min, 反应产物温度为 1100 ~ 1200 K, 这与热电偶的测温结果相一致。

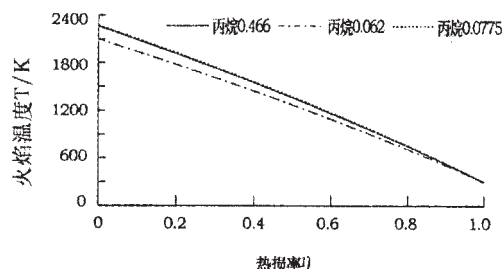


图 7 产物温度与热损率的关系

3 讨论

以工业丙烷和空气/氧气为原料制备出了粒径很小、比表面积很大、杂质极少的优质炭黑。通过改变丙烷与空气/氧气的比例可以得到具有不同结构(吸油值)的产品, 但该比例对 pH 值的影响不大, 并且, 以氧气为原料的炭黑 pH 值明显低于以空气为原料炭黑 pH 值。以空气或氧气为原料对产物的其他性能影响不大, 因此可考虑以空气为原料进行大规模的工业生产。

参考文献:

- [1] 李炳炎. 我国橡胶用炭黑市场前景及新产品开发动向[J]. 橡胶工业, 1999, (46): 1-2.
- [2] JB 道奈. 炭黑[M]. 北京: 化学工业出版社, 1982. 118.
- [3] 李炳炎. 炭黑生产与应用手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 2000.
- [4] 景志坤. 炭黑在塑料(橡胶)中的应用[J]. 塑料科技, 1994, (1): 14-17, 29.
- [5] Hall C.E. Dark field electron microscopy II, studies of colloidal carbon [J]. J Appl Phys, 1948, 19: 271.
- [6] Brunauer S. Adsorption of gasses and vapors [J]. Am Chem Soc, 1938, 59: 1553.
- [7] Studebaker M.L. The effect of carbon black impurity levels on a rubber compound[R]. Cabot Technical Report, 1988.
- [8] GB/T3780.11. 炭黑筛余物的测定[S]. 1984-12-01.
- [9] 高志崇. 烃燃烧反应机理讨论[J]. 辽宁大学学报, 2002, 29(3): 1-2.
- [10] 周同惠, 汪尔康, 陆婉珍, 等. 分析化学手册[M]. 第二分册. 北京: 化学工业出版社, 2000.
- [11] 韩昭绝. 燃料与燃烧[M]. 北京: 化学工业出版社, 2000.