

(19) 中华人民共和国国家知识产权局



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103318897 A

(43) 申请公布日 2013. 09. 25

(21) 申请号 201310220426. 3

(22) 申请日 2013. 06. 05

(71) 申请人 福建远翔化工有限公司

地址 354000 福建省南平市邵武市城郊工业
园区

(72) 发明人 王升锦 王承辉 王承日

(74) 专利代理机构 福州市鼓楼区博深专利代理
事务所(普通合伙) 35214

代理人 林志峥

(51) Int. Cl.

C01B 33/113(2006. 01)

权利要求书1页 说明书4页

(54) 发明名称

一种高抗黄变白炭黑的生产方法

(57) 摘要

本发明公开了一种高抗黄变白炭黑的生产方法,包括以下步骤:1) 硅酸钠溶解、2) 硅酸钠精制、3) 合成反应、4) 过滤、洗涤、制浆、5) 干燥、包装,在白炭黑生产过程中添加除铁药剂,使白炭黑中难溶的三价铁离子还原成较易溶解的二价铁离子,并与 EDTA 络合成离子状态。在硅酸钠与浓硫酸反应生成白炭黑后,络合的铁离子存留在溶液中。随后在白炭黑过滤、洗涤阶段随洗涤液洗出。生产出的白炭黑铁、锰杂质含量大大降低,提升白炭黑产品档次,用于硅橡胶时提高抗黄变性能,满足顾客需求。该方法生产的白炭黑产品质量稳定可靠,抗黄性能优越,很好地解决了沉淀法白炭黑用于硅橡胶易黄变的关键问题。

1. 一种高抗黄变白炭黑的生产方法,其特征在于,包括以下步骤:

1) 硅酸钠溶解:固体硅酸钠与工艺用水按质量比 1:2 的比例进行高压溶解;

2) 硅酸钠精制:将步骤 1) 溶解后的液体硅酸钠用工艺用水稀释到 15-20 波美度,滤除不溶物杂质,得到澄清透明的液体硅酸钠;

3) 合成反应:将工艺用水和部分精制好的液体硅酸钠加入反应釜中,升温到 80-90℃,在搅拌下匀速加入其他精制好的液体硅酸钠和浓硫酸,反应 30 分钟后加入复合除铁剂,所述复合除铁剂由还原剂连二亚硫酸钠和络合剂 EDTA 组成,还原剂使白炭黑中难溶的三价铁离子还原成较易溶解的二价铁离子,并与 EDTA 络合成离子状态存留在溶液中,反应 90 分钟后停止加液体硅酸钠、继续加硫酸调节 pH 值至 4-5 得到白炭黑稀浆料;

4) 过滤、洗涤、制浆:将步骤 3) 所得的白炭黑稀浆料经进行固液过滤分离,并用工艺用水洗涤,打浆制得白炭黑浓浆料;

5) 干燥、包装:将步骤 4) 所得的白炭黑浓浆料经离心喷雾干燥后,包装成成品。

2. 根据权利要求 1 所述的高抗黄变白炭黑的生产方法,其特征在于,步骤 1) 中的高压溶解在蒸球内进行,启动蒸球通蒸汽使蒸球内压力达到 0.6-0.8Mpa,并保压溶解 1-2 小时。

3. 根据权利要求 1 所述的高抗黄变白炭黑的生产方法,其特征在于,步骤 3) 合成反应中反应釜中先加入工艺用水和部分精制好的液体硅酸钠的体积比 20:1-5,在搅拌下加入液体硅酸钠和浓硫酸的体积比为 20:1-5。

4. 根据权利要求 1 所述的高抗黄变白炭黑的生产方法,其特征在于,步骤 2) 和步骤 4) 的过滤均采用板框压滤机进行过滤。

一种高抗黄变白炭黑的生产方法

技术领域

[0001] 本发明专利属无机新型功能材料领域,具体涉及一种硅橡胶用高抗黄变白炭黑的生产方法。

背景技术

[0002] 沉淀水合二氧化硅俗称白炭黑,除用作橡胶及橡塑制品的补强剂和高透明制鞋和高性能轮胎等的补强填料外,还广泛应用于药品和化妆品的增稠剂、牙膏增稠剂和摩擦剂、油漆和饱和树脂增稠剂、涂料消光剂、新闻纸轻量化助剂、农药载体等。

[0003] 我国目前生产的白炭黑主要是沉淀法白炭黑,品种主要集中在通用品上,大多属于中低档产品,适用于绿色轮胎用的高分散白炭黑、高档硅橡胶用白炭黑、高档消光剂用专用白炭黑还需进口。这些高附加值的产品代表着白炭黑的发展方向。随着硅橡胶、粘合剂、密封材料、高档的油漆涂料和电子类产品等快速发展,我国对高端白炭黑的需求将会增大。

[0004] 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。

发明内容

[0005] 本发明为了克服上述技术问题,提供一种生产过程中除掉铁锰杂质,提升沉淀法白炭黑品质,用于硅橡胶时提高抗黄变性能的白炭黑的生产方法。

[0006] 为了实现上述发明目的,本发明采用的技术方案为:

[0007] 一种高抗黄变白炭黑的生产方法,包括以下步骤:

[0008] 1) 硅酸钠溶解:固体硅酸钠与工艺用水按质量比 1:2 的比例进行高压溶解;

[0009] 2) 硅酸钠精制:将步骤 1) 溶解后的液体硅酸钠用工艺用水稀释到 15-20 波美度,滤除不溶物杂质,得到澄清透明的液体硅酸钠;

[0010] 3) 合成反应:将工艺用水和部分精制好的液体硅酸钠加入反应釜中,升温到 80-90℃,在搅拌下匀速加入其他精制好的液体硅酸钠和浓硫酸,反应 30 分钟后加入复合除铁剂,所述复合除铁剂由还原剂连二亚硫酸钠和络合剂 EDTA 按重量 1:1 比例混合组成,还原剂使白炭黑中难溶的三价铁离子还原成较易溶解的二价铁离子,并与 EDTA 络合成离子状态存留在溶液中,反应 90 分钟后停止加液体硅酸钠、继续加硫酸调节 pH 值至 4-5 得到白炭黑稀浆料;

[0011] 4) 过滤、洗涤、制浆:将步骤 3) 所得的白炭黑稀浆料经板框压滤机进行固液过滤分离,并用工艺用水洗涤,于打浆槽中制浆制得白炭黑浓浆料;

[0012] 5) 干燥、包装:将步骤 4) 所得的白炭黑浓浆料经离心喷雾干燥后,包装成成品。

[0013] 为了实现更好的溶解效果,提高固体硅酸钠的利用率,对本发明步骤 1) 中的高压

溶解在蒸球内进行,启动蒸球通蒸汽使蒸球内压力达到 0.6-0.8Mpa,并保压溶解 1-2 小时。

[0014] 其中,步骤 3)合成反应中反应釜中先加入工艺用水和部分精制好的液体硅酸钠的体积比 20:1-5,在搅拌下加入液体硅酸钠和浓硫酸的体积比为 20:1-5。

[0015] 为了提高过滤效果和过滤效率,本发明步骤 2)和步骤 4)的过滤均采用板框压滤机进行过滤。

[0016] 本发明的有益效果为:在白炭黑生产过程中添加除铁药剂,使白炭黑中难溶的三价铁离子还原成较易溶解的二价铁离子,并与 EDTA 络合成离子状态。在硅酸钠与浓硫酸反应生成白炭黑后,络合的铁离子存留在溶液中。随后在白炭黑过滤、洗涤阶段随洗涤液洗出。生产出的白炭黑铁、锰杂质含量大大降低,提升白炭黑产品档次,用于硅橡胶时提高抗黄变性能,满足顾客需求。该方法生产的白炭黑产品质量稳定可靠,抗黄性能优越,很好地解决了沉淀法白炭黑用于硅橡胶易黄变的关键问题。

具体实施方式

[0017] 为详细说明本发明的技术内容、构造特征、所实现目的及效果,以下结合实施方式详予说明。

[0018] 沉淀法白炭黑生产工艺流程:硅酸钠溶解→原料精制→合成→过滤、洗涤、制浆→干燥、包装。

[0019] 沉淀法白炭黑在硅橡胶应用上黄变问题与白炭黑中高价金属杂质有关,特别是与白炭黑中铁、锰杂质的含量高有直接关系。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,影响了它的使用性能。特别是在硅橡胶应用上易黄变。

[0020] 从化工手册上查得难溶化合物的溶度积常数: $\text{Fe}(\text{OH})_2 8.0 \times 10^{-16}$ 、 $\text{Fe}(\text{OH})_3 4.0 \times 10^{-38}$,由此可见二价铁离子要比三价铁离子更容易在溶液里存留。本发明在白炭黑反应阶段加入复合除铁、锰药剂(复合除铁、锰药剂由还原剂连二亚硫酸钠和络合剂 EDTA 组成),还原剂使白炭黑中难溶的三价化合铁还原成较易溶解的二价铁离子,并与 EDTA 络合成离子状态。在硅酸钠与浓硫酸反应生成白炭黑后,络合的铁离子存留在溶液中。随后在白炭黑过滤、洗涤阶段随洗涤液洗出。再经过制浆、干燥、包装等过程制得高抗黄变白炭黑。

[0021] 本发明关键工序操作方法如下:

[0022] 1. 硅酸钠溶解

[0023] 固体硅酸钠与工艺用水按质量 1:2 的比例投入到溶解蒸球内。启动蒸球通蒸汽使蒸球内压力达到 0.6-0.8Mpa,并保压溶解 1-2 小时。出料到液体硅酸钠储槽。

[0024] 2. 硅酸钠精制

[0025] 液体硅酸钠用工艺用水稀释到 15-20 波美度,然后用板框压滤机过滤除掉水不溶物杂质,得到澄清透明的液体硅酸钠。

[0026] 3. 合成

[0027] 将工艺用水和部分精制好的液体硅酸钠加入反应釜中,升温到 80-90℃。在搅拌下按一定的比例同时匀速加入精制好的液体硅酸钠和硫酸。反应 30 分钟后加入复合除铁剂,反应 90 分钟后停止加液体硅酸钠、继续加硫酸调节 pH 值 4-5 得到白炭黑稀浆料。同时物

料中三价铁还原成二价铁,在弱酸性条件下溶解电离并与络合剂络合成离子状态存留在溶液中。

[0028] 4. 过滤、洗涤、制浆

[0029] 白炭黑稀浆料经板框压滤机进行固液分离,并用工艺用水洗涤。洗出硫酸钠和络合的铁、锰等杂质离子。洗涤合格的白炭黑滤饼制成浓浆料。

[0030] 5. 干燥、包装

[0031] 白炭黑浓浆料经离心喷雾干燥后,包装成成品。

[0032] 化验结果:采用低铁固体硅酸钠通过常规工艺生产的白炭黑铁含量在 150-200ppm;

[0033] 采用相同原材料通过本发明工艺(添加复合除铁剂)生产的白炭黑铁含量在 50-80ppm。

[0034] 实施例 1

[0035] 1、往溶解蒸球内投入 7 吨固体硅酸钠和 14 吨工艺用水,通蒸汽到 0.65Mpa,并保压溶解 1.5 小时,出料到液体硅酸钠储槽。

[0036] 2、从液体硅酸钠储槽中取出 20M³ 液体硅酸钠到配制槽中,用工艺用水稀释到 18 波美度,然后用板框压滤机过滤除掉水不溶物杂质,得到澄清透明的液体硅酸钠。

[0037] 3、反应釜中加入 20m³ 工艺用水和 2m³ 配制好的液体硅酸钠,升温到 85℃,在搅拌下按液体硅酸钠:浓硫酸=20:1(体积比)的比例同时均匀加入反应物料。在反应进行到 30 分钟时,加入复合除铁剂 5.0 公斤。反应 90 分钟停止加液体硅酸钠,继续加硫酸到 pH 值 4.8 得到白炭黑稀浆料。

[0038] 4、把白炭黑稀浆料泵入板框压滤机进行固液分离,并用工艺用水洗涤。洗出硫酸钠和络合的铁、锰等杂质离子。通过检测出水电导率为 750us/cm 达到洗涤终点,把洗涤合格的白炭黑滤饼制成浓浆料。

[0039] 5、把白炭黑浓浆料泵入离心喷雾干燥塔干燥后,经袋滤捕集后包装成成品。

[0040] 经检测白炭黑成品中铁含量为 63ppm。

[0041] 实施例 2

[0042] 1、往溶解蒸球内投入 7 吨固体硅酸钠和 14 吨工艺用水,通蒸汽到 0.75Mpa,并保压溶解 1 小时。出料到液体硅酸钠储槽。

[0043] 2、从液体硅酸钠储槽中取出 20M³ 液体硅酸钠到配制槽中,用工艺用水稀释到 16 波美度,然后用板框压滤机过滤除掉水不溶物杂质,得到澄清透明的液体硅酸钠。

[0044] 3、反应釜中加入 20m³ 工艺用水和 3m³ 配制好的液体硅酸钠,升温到 85℃,在搅拌下按液体硅酸钠:浓硫酸=18:1(体积比)的比例同时均匀加入反应物料。在反应进行到 30 分钟时,加入复合除铁剂 6.0 公斤。反应 90 分钟停止加液体硅酸钠,继续加硫酸到 pH 值 4.6 得到白炭黑稀浆料。

[0045] 4、把白炭黑稀浆料泵入板框压滤机进行固液分离,并用工艺用水洗涤。洗出硫酸钠和络合的铁、锰等杂质离子。通过检测出水电导率为 760us/cm 到洗涤终点。把洗涤合格的白炭黑滤饼制成浓浆料。

[0046] 5、把白炭黑浓浆料泵入离心喷雾干燥塔干燥后,经袋滤捕集后包装成成品。

[0047] 经检测白炭黑成品中铁含量为 55ppm。

[0048] 以上所述仅为本发明的实施例,并非因此限制本发明的专利范围,凡是利用本发明说明书内容所作的等效结构或等效流程变换,或直接或间接运用在其他相关的技术领域,均同理包括在本发明的专利保护范围内。