# 白炭黑反应生产工艺设计浅析

陈炳宏　周慧勤　王治安　刘慧杨　杨皓翔　蔡浩

中国轻工业长沙工程有限公司

**摘要：**主要介绍了沉淀法白炭黑反应生产工艺流程设计，包括并流、检测、取样、放料以及换热等工艺设计方法，白炭黑反应釜选型及计算。相较于传统沉淀法反应流程设计，本文解决了沉淀法白炭黑反应过程不稳定、能耗高、污染重、蒸汽负荷波动大以及产品品质差异大等难题，并提供了一种可预设参数并实现自动配方调节的方法。

**关键词：**白炭黑；反应釜；沉淀法；工艺设计；配方调节

白炭黑，是水合硅酸和硅酸盐的总称，包括沉淀 $SiO_2$、气相 $SiO_2$、$CaSiO_3$、$MgSiO_3$ 及 $Al_2(SiO_3)_3$ 等，外观为白色无定型粉末，具有与炭黑媲美的性能，故得名白炭黑[1]。白炭黑在国内主要使用以工业水玻璃（硅酸钠）和无机酸为原料的沉淀法进行生产[2]，沉淀法又分酸化法和碳化法，其中酸化法采用硫酸与硅酸钠进行反应，碳化法采用 $CO_2$ 与硅酸钠进行反应。目前最成熟的沉淀法白炭黑工艺采用的是酸化法，而反应工序作为酸化法生产白炭黑的核心流程，直接决定了白炭黑产品的品质，具有极高的研究价值。

## 1　生产问题及探析

目前，在白炭黑实际生产过程中存在以下难点：单位产品能耗高；全厂蒸汽负荷波动大；反应过程不稳定、产生大量白气或酸雾以及漏料导致物料损失严重；反应工序后产品品质差异大等。另外，白炭黑用途广、产品型号多，不同产品型号的原料组成、反应条件及时间均有差异，在进行生产线切换时费时费力，缺少一种可预设参数并实现自动配方调节的方法。

周敏等[3]提出一种白炭黑的制备方法，在该方法中将水玻璃溶液与浓硫酸混合制备白炭黑，但会产生大量白气或酸雾；向斌等[4]提供了一种并流式进料沉淀法二氧化硅试验制备，但该方法未提及工业化与流程设计，仅对并流做了理论研究。我们通过分析企业的运行数据，综合运用大量的工程经验，有针对性地对上述问题进行了优化改进。

## 2　白炭黑反应工艺仪表流程设计

### 2.1　反应工艺流程

以轮胎用高分散特种功能纳米二氧化硅产品为例，采用锥底反应釜，反应工艺：沉淀法 - 酸化法，主要过程为加入底液→预加料→并流→后酸化→放料。

反应过程　说明：底液类型根据不同型号产品而不同，有硫酸钠底液，也有热水底液，底液加入量应能淹没搅拌器底部；预加料为加硅酸钠调整 pH 值 =10 ～ 11，如果采用浓硫酸，预加料后溶液应没过加酸口。

在并流之前温度必须保证 $T$=90℃左右（不同型号产品也有可能不同），并流时加硫酸和硅酸钠，维持 pH 值 =1 ～ 11，通入蒸汽维持温度 $T$=90℃左右。

后酸化将 pH 值调整为 pH=4，人工监测氧化钠的含量；合格的白炭黑稀浆料放料进浆料槽，为了延长后续板框的寿命，出料温度需要降至 80℃以下。在并流流程中，采用酸碱并流技术，并流时间根据实验过程中酸碱的质量流量及反应釜容积两个因素来进行设计，选定并流时间后，在并流的同时应进行蒸汽加热，保证反应在同一个温度下进行。另外，如果采用先加碱再加酸的方式，则工艺流程类似，但是在加酸加碱的顺序上有所区别，流程详情如图 1 所示。

### 2.2　并流工艺设计

以河南某白炭黑企业为例，并流工艺成功生产出轮胎、硅橡胶、制鞋、载体及消光剂以及重金属土壤修复剂用的特种功能纳米二氧化硅产品。该企业并流所用的硫酸和硅酸钠流量根据不同型号的产品有所不同，反应釜容积 75 $m^3$，硫酸在线稀释流量区间为 98% 硫酸 325 ～ 2 250 kg/h，纯水 1 250 ～ 8 375 kg/h；硅酸钠在线稀释流量区间为 17.5% 硅酸钠 9 750 ～ 18 438 kg/h，纯水 10 000 ～ 22 500 kg/h。从上述流量区间可知，并流溶液流量较小但变化范围较大，增加了整个并流设计的难度。

#### 2.2.1　并流管设计

由于硫酸流量波动范围比较大，所以硫酸管的管径不宜过小，也不宜过

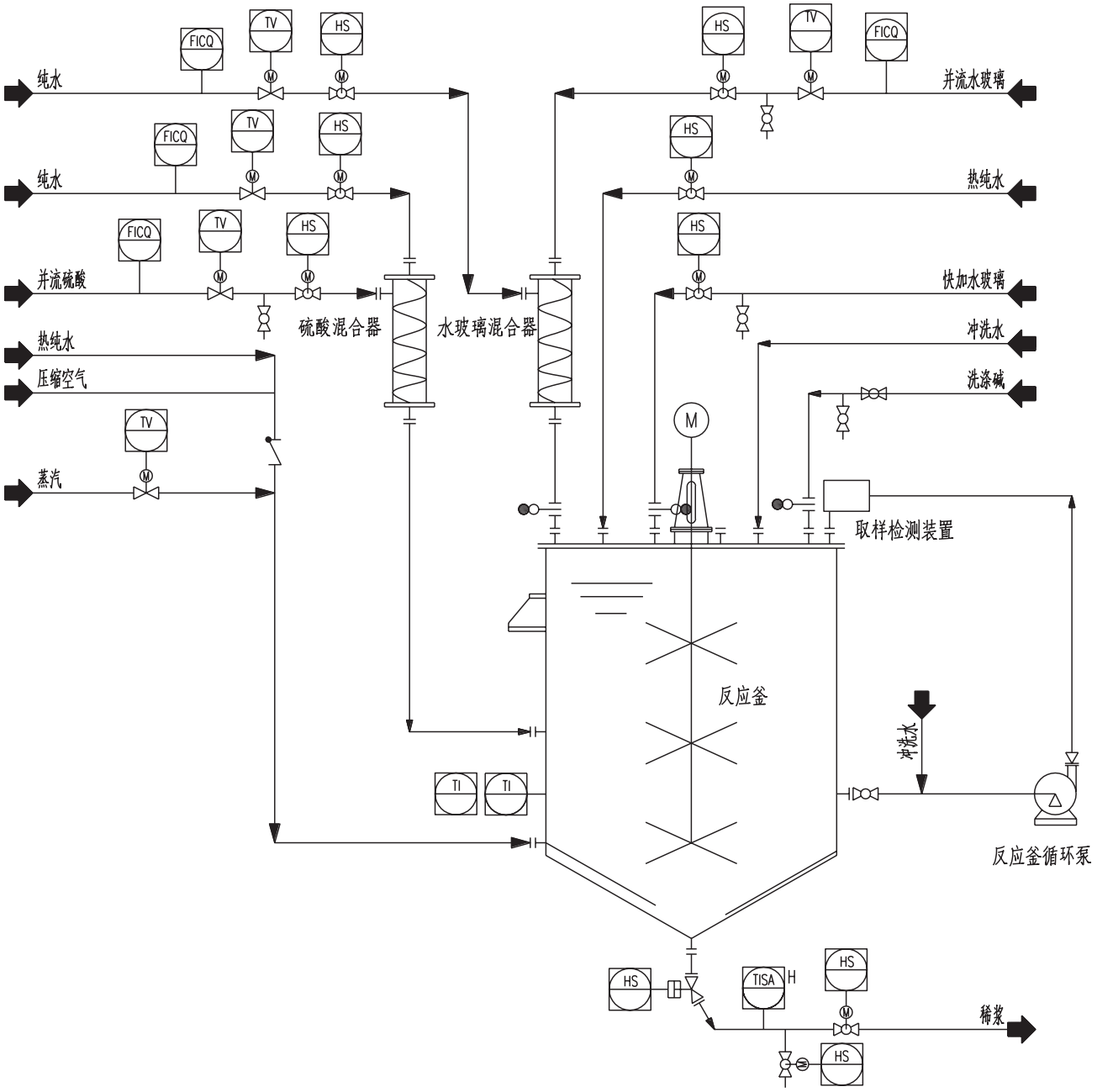


图 1　反应工艺管道及仪表流程

大，过小和过大都将导致流量计测量不准确。另外，流速过快将影响管道寿命，根据以往设计经验，流速适宜取为 0.8 ~ 1.2 m/s。特别需要注意的是，硫酸因黏度大，过长的管道可能造成管损过高而影响流量，在设计生产节拍时为了避免两个反应釜“抢流量”，我们在硫酸管道流量计设计时采用局部变径的方法。

硅酸钠溶液分两路管道设计，一路作为加底液快加进料管，一路作为并流进料管，两路管道流速均可达 0.8 ~ 1.8 m/s。

对于酸碱管道管口位置，特定产品型号需要将硫酸管插入反应釜底部，硅酸钠管口在反应器顶部，采用这种方式是为了延长硫酸与硅酸钠接触时间。反应釜搅拌器将底部的硫酸充分混匀之后与顶部加的硅酸钠进行反应，这样得到的白炭黑产品质量会更好。而且，由于硫酸稀释的时候是在底部，产生局部过热时热量被周围的浆液充分吸收，减少了酸雾的产生和蒸汽的消耗，但是该插入管管材的选择将非常关键。

2.2.2　并流工艺及程序说明

并流工艺中的在线混配技术可预设参数并实现自动配方调节。该方法具体操作为将浓硫酸、浓硅酸钠与水经管道混合器边混合边进料，混合后的浓度通过流量计与调节阀来共同实现，但关键在于需要保证调节过程中流量计和调节阀前的压力稳定。DCS 程序中会预设硅酸钠、硫酸的流量、浓度，纯水的

流量，反应釜的温度、pH 值，以及搅拌转速等参数，单一配方单个程序，操作人员可根据生产指令切换到另一配方程序，而这个过程中无需操作人员再输入配方，可预防生产事故的发生。

轮胎用高分散特种功能纳米二氧化硅产品合成反应中，17.5%（wt）浓硅酸钠和纯水在线混配得到 10% ~ 17.5%（wt）稀硅酸钠，98%（wt）浓硫酸和纯水在线混配得到 10% ~ 30%（wt）稀硫酸，酸和碱反应后得到 6% ~ 8%(wt)白炭黑稀浆料。在上述过程中，某些型号白炭黑反应工序的并流工艺中使用了浓硅酸钠和浓硫酸，大幅提升白炭黑稀浆料浓度，减少了母液量的同时，提高了废水中硫酸钠浓度，降低了废水处理费用。

与在线混配技术相比，预混工艺在使用过程中有较大的局限性。预混工艺是预先将硫酸和硅酸钠比例配制完成并检测合格后，再通过流量计量进入反应釜。首先，配制硅酸钠和硫酸会增加设备投资，且硫酸配制时产生的酸雾会导致环保问题；其次，调节配方中硅酸钠和硫酸浓度时，生产调度难度大且不能自动快速执行，调节更换周期长；最后，检测合格后的硫酸、硅酸钠通常会预存在储罐内,时间长的话会出现分层，导致储罐下部浓度高和上部浓度低。因此,预混工艺仅适合生产单一配方产品。

例如某俄罗斯厂家的反应釜采用斜底反应釜，酸碱进料计量方式采用反应釜液位计量,进料采用酸碱预混工艺。经调研，他们急需对反应釜的配料系统进行改造,除自动化程度较低的原因外，最重要的在于他们无法使用该反应釜进行多型号、多品种白炭黑产品的生产，无法满足市场需求。

### 2.3 检测、取样工艺设计

pH 值检测及取样工艺，采用中国轻工业长沙工程有限公司的自有专利技术[5]，该方法避免了操作人员频繁往返于化验室和反应釜底部取样层，装置还可实现 pH 值的自动采样、自动清洗工作，取样检测管径宜取 DN25，管路上应设置反冲洗并尽量靠近反应釜。

### 2.4 放料工艺设计

在放料时间的设计上，通常按照 30 min 进行考虑，管道流速可按照 1.5 ~ 1.8 m/s。为解决反应过程或洗釜过程中放料阀内漏导致下部浆料槽浆料报废的问题，需要在下料管处设置一段平管，并增加温度检测。株洲某厂实际运行情况显示，当反应温度在 90℃、漏料温度检测高于 80℃时，就需要采取安全措施。

### 2.5 换热工艺设计

#### 2.5.1 蒸汽带入热量

采用在反应釜底部直接通入 120 ~ 160℃的饱和蒸汽。与间歇式换热（例如夹套、套管）等相比，该方式具有直接、换热高效、热损失低的优点。设计过程中需要注意：在蒸汽进反应釜前进行过滤以防止异物带入；蒸汽管道最高点必须高于反应釜以防止倒流；从反应釜底部通蒸汽加热时需在蒸汽管上增加压缩空气吹扫或热水冲洗管，并在停蒸汽之前通入热水或压缩空气，防止蒸汽管内蒸汽冷凝后白炭黑浆料返料至蒸汽管中堵塞蒸汽管。蒸汽管道流速控制在 15 ~ 30 m/s,且管径不宜设计太大，以防止蒸汽通入量调节不准导致反应温度变化范围过大。蒸汽热量计算时，应考虑饱和蒸汽变为反应温度 90℃热水所释放出的热量，如下所示：

$$Q_{st}=F\ (H_g - H_l) \quad (1)$$

式中 $Q_{st}$：蒸汽带入的热量，kJ/h；

$F$：蒸汽的流量，kg/h；

$H_g$：通入反应釜的蒸汽焓值，kJ/kg；

$H_l$：反应温度下热水的焓值，kJ/kg。

#### 2.5.2 反应热及稀释热

在并流过程中，酸碱反应会产生反应热，假定硅酸钠模数为 3.5，根据方程式：

$$Na_2SiO_3+H_2SO_4=SiO_2+Na_2SO_4+H_2O \quad (2)$$

由相关文献和资料可查询到各物料的标准摩尔生成热，根据标准摩尔生成热可由式（2）得到标准摩尔反应焓，由此推出反应热 $Q_{r1}$。

另外，浓硫酸稀释会释放出热量，浓硫酸稀释热可按照式(3)进行计算[6]：

$$Q_{r2}=\left(\frac{17869\times n_2}{1.798+n_2}-\frac{17869\times n_1}{1.798+n_1}\right)\times 4.1868\times n/1000 \quad (3)$$

式中 $Q_{r2}$:1moL 硫酸放出的稀释热，kJ/h；

$n$：硫酸摩尔流量，moL/h；

$n_1$：浓度为 $c_1$ 时 1moL 硫酸所含有的水的摩尔数，g/moL；

$n_2$：浓度为 $c_2$ 时 1moL 硫酸所含有的水的摩尔数，g/moL。

#### 2.5.3 物料吸收热量

物料带入的热量包括硅酸钠和硫酸、纯水，具体到工序有加底液和并流，物料吸收热量按如公式（4）所示：

$$Q_i=c_1m_1\Delta t_1+c_2m_2\Delta t_2+c_3m_3\Delta t_3 \quad (4)$$

式中 $Q_i$：物料吸收的热量，kJ/h；

$c_1$:硅酸钠溶液比热容,kJ/（kg·℃）；

$m_1$：硅酸钠溶液质量流量，kg/h；

$\Delta t_1$：硅酸钠溶液由进料温度升至反应温度的温差，℃；

$c_2$：浓硫酸比热容，kJ/（kg · ℃）；

$m_2$：浓硫酸质量流量，kg/h；

$\Delta t_2$：浓硫酸由进料温度升至反应温度的温差，℃；

$c_3$：纯水比热容，kJ/（kg · ℃）；

$m_3$：纯水质量流量，kg/h；

$\Delta t_3$：纯水由进料温度升至反应温度的温差，℃；

#### 2.54 热量平衡计算

$$Q_{st}+Q_{r1}+Q_{r2}+Q_j=Q_i+Q \quad (5)$$

式中 $Q_j$：搅拌器搅拌溶液释放的热量，kJ/h，按照轮胎用高分散特种功能纳米二氧化硅产品反应釜溶液单位时间温升 2.8 ~ 5℃ /h（试验值）；

$Q_s$：反应釜的损失热量，kJ/h。

根据式（5），可以计算得到每个反应批次需要的蒸汽总量。相应地，如果仅考虑并流阶段，根据热量平衡也可计算得到在并流过程中蒸汽的流量。

## 3 反应釜的选型及设计计算

反应器按结构形式分类大致可分为管式、釜式、塔式、固定床和流化床等类型。白炭黑反应釜在行业内大多为釜式反应釜，包括平顶斜底反应釜、平顶椭圆底、平顶锥底反应釜等，因椭圆底反应釜造价较高，因此目前行业内普遍使用的是平顶斜底反应釜和平顶锥底反应釜，也有采用管式反应器的，但是在行业内成功应用得较少。以轮胎用高分散特种功能纳米二氧化硅产品所用的平顶锥底反应釜为例，根据物料衡算，单位时间内硅酸钠的进料量－单位时间内硅酸钠的出料量－单位时间内硅酸钠的转化量＝单位时间内硅酸钠的积累量。

$$(-r_A)V = \frac{dx_A}{dt} \qquad (6)$$

整理并积分后可得，在一定操作条件下，当转化率达到 $x_A$ 时所需的反应时间为：

$$T_1 = n_{A0}\int_0^{x_A}\frac{dx_A}{(-r_A)V} \qquad (7)$$

式中 $V$：反应器体积；

$n_{A0}$：加入反应器的组分硅酸钠的摩尔数；

$x_A$：组分硅酸钠的转化率；

$T_1$：反应时间。

按照恒容反应器，反应时间又可转化为如式（8）。每批生产时间 $T=T_1+T_2$。其中 $T_2$ 由加底液时间，预加料时间，蒸汽预热时间，放料时间等组成，这些时间应综合考虑工艺条件及生产节拍。$T_1$ 除上述反应时间外，对于并流工艺还应充分考虑并流时间和并流速度，此部分通常会根据试验数据来确定。

$$T_1 = \frac{n_{A0}}{V}\int_0^{x_A}\frac{dx_A}{-r_A} = C_{A0}\int_0^{x_A}\frac{dx_A}{-r_A} = \int_{C_{A0}}^{C_A}\frac{dC_A}{-r_A} \qquad (8)$$

根据式（2），白炭黑产量 $Q$（kg/h），硅酸钠进反应釜浓度为 $c_1$（wt），密度为 $\rho_1$（kg/m$^3$），硫酸浓度为 $c_2$（wt），密度为 $\rho_2$（kg/m$^3$）；对应硅酸钠流量 $q_1=Q\times 272/210\times c_1$（m$^3$/h），硫酸流量 $q_2=Q\times 98/210\times c_2$（m$^3$/h）。硫酸和硅酸钠的进料量近似 $q=q_1+q_2$（m$^3$/h）。

单个反应器体积：

$$V=Q\times T/n/0.75\,(m^3) \qquad (9)$$

式中 0.75：反应釜装料系数；

$N$：为反应釜个数，反应釜容积和反应釜个数可根据工艺布置、生产运行和设备制造等相关条件进行灵活选取。

## 4 结语

本文论述了沉淀法白炭黑反应过程的工艺仪表流程设计、设备选型及计算的方法，该方法节能、环保，有利于促进碳达峰和碳中和，降低劳动强度，节约投资，为后续各类白炭黑扩大生产提供了可靠的依据。但是，白炭黑反应工艺设计是一件相对复杂的工作，在实际设计过程中，需要根据物料特性、整体工艺流程、生产节拍、设备制造和场地布置等进行综合考虑，并做到理论与实际相结合，不断完善各项理论数据的同时多与企业沟通，解决实际生产过程中的难点、痛点。

**参考文献：**


[1] 梅鑫东．白炭黑的生产工艺及其应用[J]. 江西化工，2006（03）：39-40.

[2] 韩静香，佘利娟，翟立新，等．化学沉淀法制备纳米二氧化硅[J]. 硅酸盐报，2010，29（03）：681-685.DOI:10.16552/j.cnki.issn1001-1625.2010.03.035.

[3] 周敏，唐建强，唐志凡，等．一种白炭黑的制备方法及白炭黑CN201210476263.0[P].2013-01-30.

[4] 向斌，韦奉，杨永锋．并流式进料沉淀法二氧化硅的制备[J]. 重庆大学学报（自然科学版），2008，31（11）：1327-1332.

[5] 中国轻工业长沙工程有限公司．浆料型反应釜pH值在线间断测量装置：CN201922256966.2[P].2020-09-04.

[6] 刘少武，齐焉，刘东，等．硫酸工作手册[M]. 南京：东南大学出版社，2001.