روغن‌های فرایندی و قانون ریچ

REACh Regulation and Process Oils

چکیده:

نرم‌کننده‌ها که روغن فرایندی نیز نامیده می‌شوند، افزودنی‌هایی معمولاً با وزن مولکولی کم هستند. با استفاده از نرم‌کننده، علاوه بر بهبود پخش پُرکننده/ کاهش چگالی آمیزه و بهبود فرایندپذیری، ویژگی‌های آمیزه‌ی لاستیکی پخت‌شده و درنتیجه، ویژگی‌های پلیمرها و محصولات لاستیکی به‌دست‌آمده، تحت‌تأثیر قرار می‌گیرند. نرم‌کننده‌های موردمصرف در کائوچوها را می‌توان به نرم‌کننده‌های هیدروکربنی و نرم‌کننده‌های غیرهیدروکربنی تقسیم‌بندی کرد. پرکاربردترین نوع روغن‌های نفتی در صنایع تایر، روغن‌های آروماتیک با درصد بالای ترکیب‌های چند حلقه‌ای هستند که به روغن‌های پُرآروماتیک معروف‌اند. ترکیب‌های آروماتیک چندحلقه‌ای سرطان‌زا هستند و تهدیدی برای سلامت و محیط‌زیست محسوب می‌شوند. ازاین‌رو، بر اساس قانون ثبت، ارزیابی، صدور مجوز و محدودیت‌های استفاده از مواد شیمیایی (REACh)[1] اتحادیه‌ی اروپا، منع استفاده از این روغن‌ها، به‌ویژه در آمیزه‌ی رویه‌ی تایر، از سال ۲۰۱۰ میلادی در کشورهای عضو اتحادیه‌ی اروپا اجرایی شده است. ترکیب‌های آروماتیکی موجود در RPO حاوی آروماتیک‌های زیان‌آور است که معمولاً میزان این ترکیب‌های زیان‌آور در این نوع روغن بیش از ۲۰ درصد است. بر اساس استانداردهای محیط‌زیستی اروپا، میزان مجاز این ترکیب‌های زیان‌آور باید به کمتر از ۳ درصد برسد؛ بنابراین شرکت‌های تولیدکننده‌ی تایر و مواد اولیه‌ی مصرفی باید شرایط خود را برای رسیدن به این ویژگی‌ها فراهم کنند.

واژه‌های کلیدی: روغن فرایندی، قانون REACh، ترکیب‌های آروماتیک، RAE، MES، TDAE، PAH.

نوع مقاله: پژوهشی

شیما مظفری[1]* و سارا انصاری[2]

۱- کارشناس ارشد شیمی آلی دانشگاه آزاد واحد تهران شمال، تهران، ایران

۲- مدیر خدمات فنی و مهندسی شرکت مهندسی و تحقیقات صنایع لاستیک، تهران، ایران

*** عهده‌دار مکاتبات:**

mozafari_1111@yahoo.com

تاریخ دریافت: ۹۶/۴/۱۷

تاریخ پذیرش: ۹۶/۶/۲۲

مقدمه

نرم‌کننده‌ها که روغن فرایند نیز نامیده می‌شوند، افزودنی‌هایی معمولاً با وزن مولکولی کم هستند. با استفاده از نرم‌کننده، علاوه بر بهبود پخش پُرکننده، کاهش گران‌روی آمیزه و بهبود فرایندپذیری، ویژگی‌های آمیزه‌ی لاستیکی پخت شده و درنتیجه، ویژگی‌های پلیمرها و محصولات لاستیکی به‌دست‌آمده، تحت تأثیر قرار می‌گیرند. نرم‌کننده‌های مورد مصرف برای کائوچوها را می‌توان به نرم‌کننده‌های هیدروکربنی‌ونرم‌کننده‌های‌غیرهیدروکربنی تقسیم‌بندی‌کرد. نرم‌کننده‌های‌هیدروکربنی نیز به دو دسته‌ی نرم‌کننده‌های مصنوعی

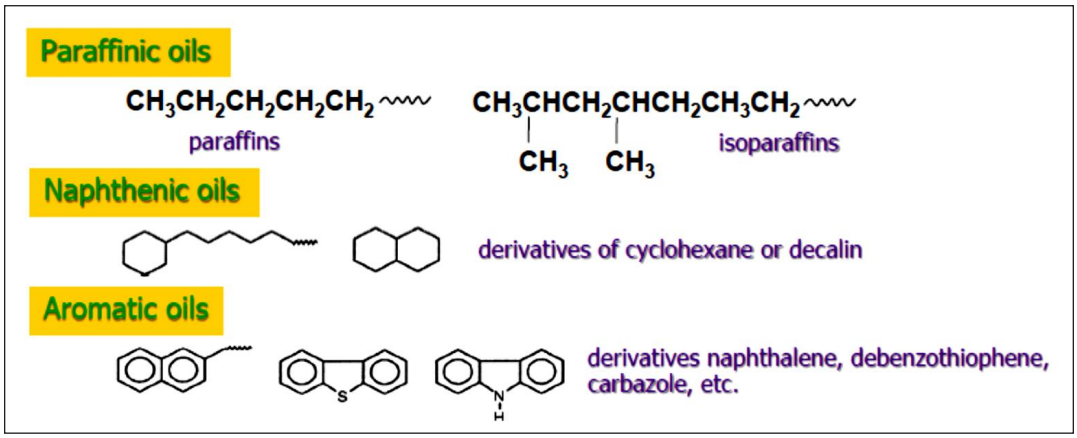
1. Registration, Evaluation, Authorization and Restrictions of Chemicals

و روغن‌های نفتی (که به آن‌ها روغن‌های فرایندی نیز گفته می‌شود) طبقه‌بندی می‌شوند. در بیشتر موردها، روغن‌های فرایند نفتی که به‌عنوان نرم‌کننده استفاده می‌شوند، به‌وسیله‌ی تقطیر، در فرایند تقطیر برش‌های نفتی در خلأ تولید می‌شوند و سپس در فرایندهای دیگری شامل استخراج با حلال یا اصلاح هیدروژنی قرار می‌گیرند. روغن‌های نفتی شامل طیف وسیعی از مولکول‌های هیدروکربنی مختلف هستند. این مولکول‌ها ساختارهای پارافینیک، نفتنیک و آروماتیک هستند. پرکاربردترین نوع روغن‌های نفتی در صنایع تایر، روغن‌های آروماتیک با درصد بالای ترکیب‌های چند حلقه‌ای هستند که به روغن‌های پُرآروماتیک معروف‌اند. ترکیب‌های آروماتیک چندحلقه‌ای سرطان‌زا بوده و تهدیدی برای سلامت و محیط‌زیست محسوب می‌شوند؛ ازاین‌رو، بر اساس قانون ریچ، منع استفاده از این روغن‌ها به‌ویژه در آمیزه‌ی رویه‌ی تایر از سال ۲۰۱۰ میلادی، در اتحادیه‌ی اروپا اجرایی شده و به‌نظر می‌رسد با روندهای موجود به‌مرور به‌صورت یک قانون جهانی درخواهد آمد. چنان‌که تاکنون کشورهای عضو اتحادیه‌ی اروپا، ایالات‌متحده‌ی امریکا، ژاپن، کره‌ی جنوبی و چین به‌تبعیت این قانون درآمده‌اند. به‌موجب این قانون، بیشترین مقدار مجاز برای ترکیب‌های آروماتیک چند حلقه‌ای موجود در روغن‌های فرایند، ۳ درصد وزنی روغن است. درحال‌حاضر، تایرهای صادراتی به اتحادیه‌ی اروپا باید حاوی روغن‌های کم‌خطر باشد. این امر تولیدکنندگان این روغن‌ها و همچنین سازندگان تایر را به تکاپو واداشته تا به‌دنبال جای‌گزین‌های کم‌خطر برای این روغن‌ها باشند.

طبقه‌بندی روغن‌های نفتی

روغن‌های نفتی از تعداد زیادی هیدروکربن‌های مختلف تشکیل‌شده است که در آن‌ها ترکیب اجزای تشکیل‌دهنده‌ی روغن تغییر چندانی نمی‌کند، ولی تفاوت‌های کوچک در ترکیب درصد هیدروکربن‌های موجود در روغن می‌تواند اثرهای بسیاری بر ویژگی‌های فیزیکی آن و فرایند لازم برای تولید فرآورده‌های قابل‌مصرف داشته باشد. روغن‌های نفتی در اساس مخلوطی از انواع هیدروکربن‌ها هستند (خطی و حلقوی) که عنصرهای غیرهیدروکربنی آن‌ها معمولاً به‌صورت مولکول‌های پیچیده‌ای هستند. هم‌چنین مقدارهای اندکی اکسیژن، گوگرد و نیتروژن نیز در روغن‌های نفتی موجود است.

هیدروکربن‌های موجود در روغن‌های نفتی بر اساس آنالیز پروتون موجود در حلقه‌ی روغن‌ها و هم‌چنین آنالیز ساختار هیدروکربنی، به سه گروه کلی پارافینیک‌ها[1]، نفتنیک‌ها [2] و آروماتیک‌ها[3] طبقه‌بندی می‌شوند که در شکل (۱) قابل‌مشاهده‌اند.



شکل ۱- سه گروه عمده از روغن‌های فرایندی

1. Paraffinic 2. Naphthenic 3. Aromatics

افزون بر این‌ها، گروه چهارمی نیز وجود دارد، یعنی همان اولفین‌هایی که درنتیجه‌ی فرایند هیدروژن‌زدایی از هیدروکربن‌های پارافینیک و نفتنیک‌ها تشکیل می‌شوند.

الف- پارافینیک‌ها:

مشخصه‌ی هیدروکربن‌های پارافینیک، پیوند اتم‌های کربن به‌وسیله‌ی پیوندهای ساده است که می‌تواند به‌صورت خطی یا شاخه‌دار باشد. سایر پیوندها نیز با اتم‌های هیدروژن سیرشده‌اند. درواقع اگر روغنی دارای زنجیرهای اصلی و جانبی سیرشده باشد، پارافینیک خوانده می‌شود؛ برای نمونه واکس‌ها، پارافینیک‌های خطی هستند، روغن‌های پارافینیک، غیرقطبی‌هستند.

ب- نفتنیک‌ها:

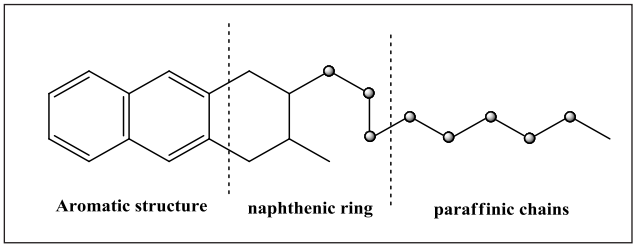
هیدروکربن‌های پارافینیک حلقوی که تمام پیوندهای آزاد اتم‌های کربن آن‌ها با هیدروژن سیرشده است، نفتنیک نامیده می‌شود. به‌عبارت‌دیگر اگر روغنی دارای حلقه‌های سیر باشد، نفتنیک نامیده می‌شود. گروه‌های نفتنیک به‌طورکامل قطبی نیستند، اما قطبیت آن‌ها از گروه‌های هیدروکربن‌های پارافینیک بیشتر است.

ج- آروماتیک‌ها:

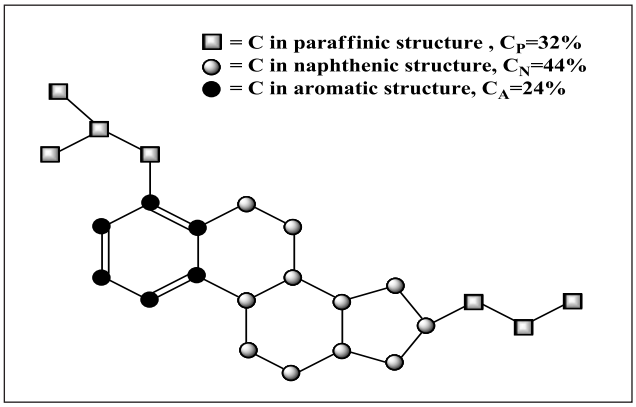
گروه هیدروکربن‌های آروماتیک ازنظر فیزیکی و شیمیایی تفاوت بسیاری با پارافینیک‌ها و نفتنیک‌ها دارد. هیدروکربن‌های آروماتیک شامل دست‌کم یک حلقه‌ی بنزنی بسیار پایدار است که بیشتر مانند یک ترکیب سیرشده عمل می‌کند. درواقع روغن‌های آروماتیک، حلقه‌های سیرنشده‌ای هستند که ترکیب‌های اکسیژن و نیتروژن نیز در ساختار آن‌ها وجود دارد. بیشترین قطبیت در بین روغن‌های نفتی، مربوط به روغن‌های آروماتیک است. گاهی بین مولکول‌هایی که حاوی اتم‌های اکسیژن و نیتروژن هستند، پیوندهای هیدروژنی فعال نیز وجود دارد.

د- اولفین‌ها:

اولفین‌ها به‌طور طبیعی در روغن‌های نفتی وجود ندارد، بلکه در خلال فراورش روغن تشکیل می‌شود. اولفین‌ها ازنظر ساختاری شباهت زیادی به پارافینیک‌ها دارد ولی دست‌کم دو اتم کربن آن‌ها با پیوند دوگانه (سیرنشده) متصل شده است. معمولاً وجود اولفین‌ها در فرآورده‌های نهایی نامطلوب است، زیرا فعالیت پیوندهای دوگانه در آن‌ها باعث می‌شود که ترکیب‌های اولفینی آسان‌تر اکسید شود و بسپارش یا پلیمریزاسیون در آن‌ها صورت گیرد. لازم به‌بیان است که ساختار مولکولی یک روغن هرگز به‌طور کامل آروماتیک، نفتنیک، یا پارافینیک نیست و همان‌طور که در شکل‌های (۲) و (۳) مشهود است، در ساختار آن هر سه گروه دیده می‌شود.



شکل ۲- ساختار یک مولکول روغن [۷]



شکل ۳- طرحی از ساختار یک مولکول روغن [۷ و ۸]

به‌دلیل وجود نیروهای قطبی قوی‌تر در نفتنیک‌ها، روغن نفتنیک حلالیت بهتری نسبت به روغن پارافینیک در بیشتر کائوچوها دارد و روغن آروماتیک نیز بهترین حلالیت را در بین روغن‌های نفتی دارد.

جدول ۱- سازگاری انواع روغن‌های فرایند با آمیزه‌های لاستیکی

Oil Type	Rubbers						
	NR	SBR	BR	NBR	CR	EPDM	IIR
Paraffinic	+	+	+	-	-	+	+
Naphthenic	+	+	+	0	0	+	0
Aromatic	+	+	+	+	+	0	-

\+ compatible
0 partially compatible
\- incompatible

جدول ۲- درصد اجزای انواع روغن‌های فرایند

Type	% paraffinic	% naphthenic	% aromatic	VGC
Paraffinic oil	60-74	20-35	0-10	0.790-0.819
Naphthenic oil	35-45	30-45	10-30	0.850-0.899
Aromatic oil	20-35	20-40	35-50	0.950-0.999

1) VISCOSITY GRAVITY CONSTANT (VGC)

$$G = a\,\frac{1.0752-a}{10}\,\log(V+38)$$

G: specific gravity; a: VGC; V: Viscosity (saybolt)

High VGC = high aromaticity

شکل ۴- فرمول تعیین VGC

لازم به یادآوری‌ست که پایداری رنگ انواع روغن‌های فرایند با افزایش درصد ترکیب‌های آروماتیک، کاهش پیدا می‌کند و روغن کِدِرتر و ماتتر می‌شود.

میزان پایداری رنگ در انواع روغن فرایند

Paraffinic oil > Naphthenic oils > Aromatic oils

روغن‌های فرایندی در صنعت لاستیک

نرم‌کننده‌های مورد مصرف در صنایع لاستیک می‌توانند هیدروکربنی‌وغیرهیدروکربنی‌باشند. نرم‌کننده‌های‌هیدروکربنی ممکن است به‌طور مصنوعی تهیه‌شده باشند، یا مشتقاتی از نفت باشند. کمک‌فرایندها، به‌طورعمده در آمیزه‌های لاستیکی و باهدف‌های زیر استفاده می‌شوند:

- بهبود کارایی و فرایند پذیری
- کاهش مصرف انرژی
- کاهش قیمت تمام‌شده
- بهبود کیفیت محصول.

انواع کمک فرایندهای مورد مصرف در صنعت لاستیک

شتاب‌دهنده‌های شیمیایی، صابون‌های اسید چرب، استرهای اسید چرب، روغن‌های نفتی فرایند، رزین‌ها، پلیمرهای مایع، واکس‌ها و موم‌ها انواع کمک فرایندهای مورد مصرف در صنایع لاستیک هستند.

در صنایع لاستیک‌سازی در واحد تولید و فرمولاسیون آمیزه، نوعی روغن با پایه‌ی نفتی مصرف می‌شود که RPO نامیده می‌شود. این روغن هنگام فرایند پالایش روغن‌پایه و با نام فنی "فورفورال اکسترکت" به‌دست می‌آید که به‌طورعمده حاوی ترکیب‌های آروماتیکی بوده و ازنظر ساختار شیمیایی برای استفاده در فرمولاسیون تایر استفاده می‌شود. ترکیب‌های آروماتیکی موجود در RPO حاوی ترکیب‌های پر آروماتیک که زیان‌آور هستند و معمولاً میزان این ترکیب‌های زیان‌آور (PCA) در این نوع روغن بیش از ۲۰ درصد است. بر اساس استانداردهای محیط‌زیستی اروپا، میزان مجاز این ترکیب‌های زیان‌آور باید به کمتر از ۳ درصد برسد؛ بنابراین شرکت‌های تولیدکننده‌ی تایر و مواداولیه‌ی مصرفی پنج سال زمان دارند تا شرایط خود را برای رسیدن به این ویژگی‌ها فراهم کنند.

از سال ۲۰۱۰ میلادی این محدودیت در اروپا تعیین‌شده و اجازه‌ی ورود تایر یا مواد به‌کاررفته برای تولید تایر (RPO) نخواهد بود. این درحالی‌ست که صنایع داخلی تایرسازها و

تولید مواداولیه‌ی تایر (RPO) در داخل کشور، متأسفانه با میزان بالاتر از ۲۰ درصد این مواد را تولید و به‌مصرف می‌رسانند. این ترکیب‌ها در درازمدت منجر به بروز انواع سرطان و تغییرهای ژنتیکی خواهد شد. بررسی‌ها نشان داده است که روغن موجود که در فرمول‌بندی تایر خودروها مصرف می‌شود، ترکیب‌های سرطان‌زا و آلوده‌کننده‌ی محیط‌زیست ایجاد می‌کند و پژوهش‌ها نشان می‌دهد روغن‌های فرایند معمولی که در تایر خودروها به‌کار می‌رود، بسیار خطرناک و زیان‌آور است. نتیجه‌های به‌دست‌آمده از این پژوهش‌ها، کمپانی‌ها، سیاست‌مداران کشورهای صنعتی و مرکزهای زیست‌محیطی را به این نتیجه رساند که باید قانون‌هایی تصویب کنند که انتشار این ترکیب‌های مخرب در محیط کم شود. بر این اساس به‌دنبال تصویب قانونی مبنی بر اجرای استاندارد اجباری برای تایر به‌منظور حفظ محیط‌زیست و سلامت محیطی بودند. این درحالی‌ست که رعایت این استاندارد اجباری، نه‌تنها به‌سلامت محیط‌زیست و کاهش انتشار گازهای گلخانه‌ای کمک می‌کند، بلکه در کاهش مصرف سوخت خودرو نیز بسیار مؤثر است. بررسی‌ها نشان می‌دهد از ۱۰ هزار تن تایر سواری که در یک سال در سرویس قرار می‌گیرند، ۱۴ تن PAH و PCA که حاوی ترکیب‌های سمی و آلوده است در محیط منتشر می‌شود. همه این موضوع‌ها کشورهای صنعتی و پیشرو جهان را به‌سمت آن هدایت کرد تا استانداردی برای روغن فرایند و تایر ایجاد کنند تا بتوانند از این آلودگی‌ها جلوگیری کنند. بر این اساس از سال ۲۰۱۰ میلادی کشورهای اروپایی، امریکای شمالی، کره‌ی جنوبی و ژاپن تصمیم گرفتند تا استانداردی را برای روغن فرایند و تایر ایجاد کنند که بر اساس آن مقرر شود روغن معمولی فرایند به روغن فرایند "سبز" یا دوست‌دار محیط‌زیست تبدیل شود. هم‌چنین قرار شد تایرهای معمولی خودروها نیز به تایر سبز تبدیل شود. بر اساس پژوهش‌های انجام‌گرفته در کشورهای سوئد و آلمان درصورت استفاده از ۶۵۰۰۰ تن تایر در سال، میزان ۳ الی ۱۰ تن از این ترکیب‌های زیان‌آور به‌دلیل ساییده شدن تایر از راه گردوغبار در محیط پراکنده می‌شوند. این ترکیب‌های زیان‌آور آروماتیکی باعث بروز انواع سرطان‌های پوست و جهش‌های ژنتیکی در سلول‌های بدن می‌شوند. این‌چنین شد که امروزه در کشورهای اروپایی، امریکایی، کره‌ی جنوبی و ژاپن، استفاده از تایرهای معمولی و روغن‌های فرایند معمولی منسوخ‌شده است و بر روی برچسب تایرهای سبز، شاخص‌های انرژی و مصرف سوخت تایر بیان‌شده است. در این شاخص‌ها به وضعیت تایر در جاده‌های مرطوب و صدا یا آلودگی صوتی که تایر از خود تولید می‌کند، اشاره‌شده است. این شاخص‌ها در کلاس انرژی تایر که از A تا G رتبه‌بندی شده است، تأثیر دارد.

بر اساس این رتبه‌بندی هرچه کلاس تایری به رتبه‌ی A نزدیک‌تر باشد، مصرف انرژی در آن تایر کمتر است. این بدان معناست که وقتی تایر خودرو از کلاس G به A ارتقا داده شود، به‌طور متوسط ۰٫۶ لیتر مصرف بنزین در خودرو کاهش پیدا می‌کند. این درحالی‌ست که اکنون تایرهای خودرویی که در ایران تولید و مصرف می‌شود، کلاس انرژی آن‌ها زیر G است، یعنی درحال‌حاضر در ایران حتی کف استاندارد نیز برای تولید تایر رعایت نمی‌شود. تولید نکردن تایر سبز نیز به‌دلیل بالا رفتن قیمت مواداولیه‌ی تولید آن است و این امر همواره مورد اعتراض فعالان صنعت تایرسازی و در پی آن مصرف‌کنندگان این محصولات بوده است. اما به‌نظر می‌رسد با بررسی تجربه‌ی کشورهای پیشرفته در تولید تایر با روغن فرایند سبز، کشور ما نیز می‌تواند از این الگو استفاده کرده و ضمن کاهش مصرف سوخت، به‌حفظ محیط‌زیست و سلامت محیط کمک کند. بررسی‌های اخیر منجر به ایجاد کلاس جدیدی از روغن‌های مصرفی در صنایع لاستیک‌سازی و تایرسازی تحت عنوان روغن دوست‌دار محیط‌زیست‌شد.

معرفی روغن‌های پُرآروماتیک

روغن‌های پُرآروماتیک، همان‌طور که از نام آن‌ها پیداست، شامل مقدارهای زیادی هیدروکربن‌های آروماتیک چندحلقه‌ای (PAH) هستند که بخش وسیعی از آن زیان‌آور بوده و بر سلامت انسان و محیط‌زیست تأثیر منفی می‌گذارند. هیدروکربن‌های آروماتیک چندحلقه‌ای (PAH) گروه وسیعی از ترکیب‌های آلی با دو یا چندحلقه‌ای آروماتیک هستند که تنها شامل اتم‌های کربن و هیدروژن هستند. این هیدروکربن‌ها به‌نسبت حلالیت کمی در آب دارند، ولی بسیار چربی‌دوست هستند. در جو، هیدروکربن‌های آروماتیک چندحلقه‌ای (PAH) می‌توانند با آلاینده‌هایی مانند ازون، اکسیدهای نیتروژن و دی‌اکسید گوگرد واکنش دهند و به‌ترتیب، دیون‌ها، هیدروکربن‌های آروماتیک چند حلقه‌ای حاوی نیترو و دی‌نیترو و اسیدهای سولفونیک را تشکیل دهند. این ترکیب هم‌چنین تأثیر مخربی بر سلامت موجودات زنده می‌گذارد. درواقع این ترکیب‌های آروماتیک در محیط‌زیست تخریب نمی‌شود، بلکه قابلیت تجمع در اندام موجودات زنده را داشته و روی DNA آن‌ها تأثیر مخربی می‌گذارد. به‌علاوه، به‌علت ایجاد آلودگی در آب‌وهوا و مواد غذایی، نگرانی‌هایی را نیز در این حوزه‌ها ایجاد کرده است، به‌گونه‌ای که بر اساس گزارش اتحادیه‌ی اروپا و مؤسسه‌ی بین‌المللی پژوهش‌های سرطان، برخی از روغن‌های پُرآروماتیک در دسته‌ی روغن‌های سرطان‌زا قرارگرفته‌اند. غلظت هیدروکربن‌های مورداشاره در روغن پُرآروماتیک با اندازه‌گیری به‌روش IP-346 حدود ۳۰-۱۰ درصد وزنی‌ست. روغن پُرآروماتیک در صنعت لاستیک و به‌ویژه در آمیزه‌های تایر، کاربرد بسیار زیادی دارد، به‌گونه‌ای که جزو اجزای ضروری آمیزه‌های تایر محسوب شده و هنگام تولید تایر به‌فرمول‌بندی آمیزه‌ها اضافه می‌شود. هرساله مقدار زیادی از رویه‌ی تایرها که شامل روغن‌های پُرآروماتیک هستند، به‌علت سایش با سطح جاده به‌صورت ذره‌های ریز لاستیکی درآمده و بدین ترتیب، مقدارهای زیادی از روغن‌های آروماتیک چندحلقه‌ای را جذب محیط‌زیست می‌کنند.

دلیل مهمی که باعث شده است هنوز استفاده از روغن‌های پُرآروماتیک در فرمول‌بندی رویه‌ی تایرها باقی بماند، این است که با حذف این روغن‌ها، چنگ‌زنی به سطح خیس تایرها کاهش‌یافته و سبب کاهش ایمنی رانندگی در جاده‌ها می‌شود. به‌همین دلیل حذف کامل این روغن‌ها درحال‌حاضر به یک چالش جهانی تبدیل‌شده است.

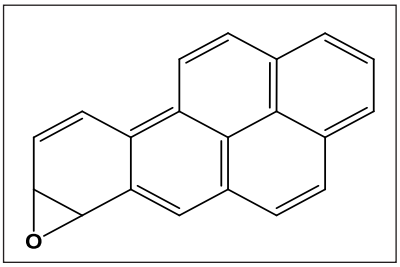
البته درحال‌حاضر استفاده از روغن‌های پُرآروماتیک علاوه بر صنعت تایر، در سایر کاربردها مانند ساخت ورق‌های لاستیکی، ضربه‌گیر صوتی و تولید پلیمرهای لاستیکی نیز به‌کاررفته می‌رود. ازآنجاکه تولیدکننده‌های این پلیمرها از این روغن‌ها، به‌منظور تقویت چسبناکی آمیزه‌های لاستیکی استفاده می‌کنند، حذف روغن در حوزه‌های اشاره‌شده، سبب بروز مشکل می‌شود.

سازوکار سرطان‌زایی PAH

پلی‌هیدروکربن‌های آروماتیک گروه بزرگی از ترکیب‌های آلی با دو یا تعداد بیشتر از حلقه‌های جوش‌خورده آروماتیک هستند. این ترکیب‌ها را می‌توان به دودسته کم‌آروماتیک (کمتر از ۴ حلقه) و پُرآروماتیک (بیش از ۳ حلقه) تقسیم کرد. این ترکیب‌ها از حلالیت کمی در آب برخوردارند و خاصیت چربی‌دوستی زیادی دارند. بیشتر این ترکیب‌ها از فشار بخار پایینی برخوردارند و جذب ذره‌ها می‌شوند، در اثر سوختن ناقص مواد آلی به‌وجود می‌آیند. تمام ترکیب‌های دارای کربن و هیدروژن می‌توانند به‌عنوان پیش‌ساز در تشکیل PAH عمل کنند. این ترکیب‌ها در پیرولیز با شکسته شدن، به بخش‌های ناپایدار کوچک‌تر (بیشتر رادیکال‌های آزاد) و سپس ترکیب شدن با یکدیگر می‌توانند PAH را تولید کنند. PAH دسته‌ی بزرگی از سرطان‌زاهای محیطی هستند که در همه‌جا به‌عنوان آلاینده‌های محیطی ازجمله آب، هوا و خاک دیده می‌شوند و

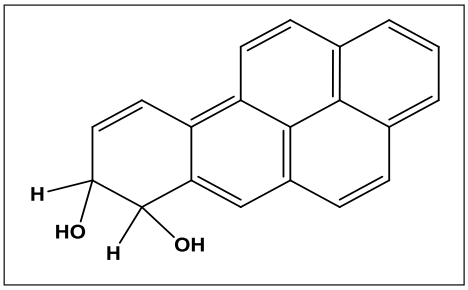
به‌واسطه‌ی مقاومت‌شان در محیط‌های مختلف برای سلامتی انسان زیان‌آور هستند. دودکش‌های صنعتی، اگزوز خودروها، زباله‌سوزها و وسیله‌های گرم‌کننده‌ی خانگی، از منابع مهم آلودگی هوا به‌وسیله‌ی PAH هستند. ازآنجایی‌که ترکیب‌های آروماتیک چندحلقه‌ای در انواع محیط‌ها حضور دارند، بنابراین افراد ممکن است در خانه، فضای باز یا محل کار، در معرض این ترکیب‌ها قرار بگیرند. تماس با این ترکیب‌ها ممکن است از راه پوست، استنشاق غبار، خاک یا هوا و خوردن غذاهای آلوده به این مواد ایجاد شود. با توجه به مطالعه‌های اخیر، تایر خودروها نیز می‌تواند منبعی برای انتشار این نوع ترکیب‌های سرطان‌زا به محیط باشد.

پژوهش‌های انجام‌شده نشان می‌دهد که مولکول‌های PAH به‌تنهایی عامل سرطان‌زایی نیستند، بلکه این موکول‌ها باید به‌وسیله‌ی چندین واکنش سوخت‌وساز در بدن تغییر پیدا کنند تا گونه‌های سرطان‌زای واقعی ساخته شوند. نخستین تبدیل شیمیایی در بدن، تشکیل یک حلقه اپوکسید روی یک پیوند C=C در مولکول PAH است. اپوکسید نی‌ربط به رفتار سرطان‌زای بنزو(آ)پرن در شکل (۵) نشان داده‌شده است.

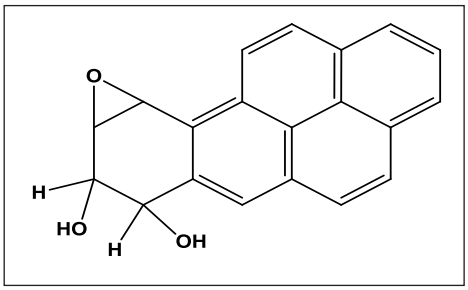


شکل ۵- یک مولکول اپوکسید

سپس کسری از این مولکول‌های اپوکسید، مولکول آب به‌خود اضافه می‌کند و دو گروه OH روی‌اتم کربن مجاور به‌دست می‌آید (شکل ۶). پیوند دوگانه‌ی باقی‌مانده در همان حلقه‌ای که دو گروه OH را دربردارد، اپوکسیددار می‌شود و مولکولی می‌دهد که سرطان‌زای فعال است (شکل ۷).



شکل ۶- اضافه شدن آب روی مولکول اپوکسید



شکل ۷- مولکول سرطان‌زای فعال

سرعت ورود PAH به بدن تحت تأثیر حضور ترکیب‌هایی‌ست که شخص به‌طور هم‌زمان در معرض آن‌ها قرار می‌گیرد. جذب PAH در اثر خوردن، معمولاً کُند است. ترکیب‌های آروماتیک چندحلقه‌ای می‌توانند در همه‌ی بافت‌های دارای چربی وارد شوند. این ترکیب‌ها تمایل زیادی به ذخیره شدن در کلیه و کبد دارند، ولی مقدارهای کمی از آن‌ها در طحال و غده‌ی آدرنال نیز ذخیره می‌شود. این ترکیب‌ها در بافت‌های بدن به ترکیب‌هایی که برخی کم‌خطرتر و بعضی زیان‌آورتر از PAH اولیه هستند، تبدیل می‌شوند. مطالعه‌های انجام‌شده روی حیوان‌ها، بیان‌گر این امر است که PAH تمایل به اقامت طولانی‌مدت در بافت‌های مختلف بدن جانداران ندارند و بیشتر این ترکیب‌ها، پس از چند روز، از راه مدفوع و ادرار از بدن خارج می‌شوند. نوع و شدت تأثیرهایی که PAH بر سلامتی انسان دارند، به عامل‌های بسیاری که در زیر می‌آید بستگی دارد:

الف- میزان ورود این مواد به بدن انسان

ب- مدت تماس با این مواد

ج- پاسخ بدن نسبت به ورود آن‌ها که با سن، جنس، وضع تغذیه و سلامت شخص متفاوت هست.

د- منبع یا مسیر تماس با این‌گونه مواد.

ورود PAH به بدن اثرهای کوتاه‌مدت و بلندمدتی ایجاد می‌کند. تأثیرهای کوتاه‌مدت آن‌ها به‌روشنی مشخص نیست، ولی ترکیب‌های دیگر همراه با PAH ممکن است باعث علامت‌های حادی مانند سوزش چشم، تهوع، اسهال و تشنج شوند. اثرهای بلندمدت این ترکیب‌ها ممکن است شامل آب‌مروارید، آسیب به کلیه و کبد و یرقان باشد. از اثرهای بسیار مهم PAH در انسان، می‌توان به اثرهای جهش‌زایی و سرطان‌زایی برخی از ترکیب‌های PAH ازجمله بنزو[آ]پرن اشاره کرد. یکی از موضوع‌هایی که در مورد تماس با PAH بسیار حائز اهمیت است، این است که این ترکیب‌ها قادر به فعال کردن آنزیم Cytochromap450 هستند که باعث فعال‌سازی زیستی این ترکیب‌ها می‌شود؛ بنابراین، رژیم‌های غذایی حاوی PAH با طولانی بودن تماس با این ترکیب‌ها، می‌توانند حساسیت به PAH بعدی را افزایش دهند. ازاین‌رو، مقدار PAH در بافت‌ها و مواد مختلف باید کنترل شود. اداره‌ی بهداشت و ایمنی حرفه‌ای در امریکا حد متوسط مجاز PAH را در هوا ۰٫۲ میلی‌گرم بر مترمکعب تعیین کرده است. این اداره حد مجاز این مواد را در روغن‌ها ۵ میلی‌گرم بر مترمکعب در یک دوره‌ی زمانی ۸ ساعته اعلام کرده است. هم‌چنین، آژانس حفاظت محیط‌زیست مقدارهای ۰٫۳ میلی‌گرم آنتراسن، ۰٫۰۶ میلی‌گرم اسنفتن، ۰٫۰۴ میلی‌گرم فلورن و ۰٫۰۳ میلی‌گرم پیرن در هر کیلوگرم وزن بدن را زیان‌آور می‌داند. در مورد آب، دوده، زغال و خاک‌آلوده به PAH، حد مجاز تماس با این ترکیب‌های ۳ میلی‌گرم در روز گزارش‌شده است. آزمایش‌های انجام‌شده روی حیوانات نشان داده است که بچه موش‌های تغذیه‌شده با مقدارهای زیادی از PAH، نسبت به بقیه‌ی موش‌ها کم‌وزن‌تر بوده یا ناقص‌الخلقه هستند. آزمایش‌های دیگری نشان داده است که قرار گرفتن کوتاه یا درازمدت در معرض PAH می‌تواند باعث عوارض مخربی روی پوست و مایعات بدن شده و توانایی مبارزه با بیماری‌ها را کاهش دهد، هرچند این اثرها در مورد انسان‌ها هنوز تائید نشده است. سمی بودن PAH موجود در محیط تنها به‌علت مواد اولیه نیست. برای نمونه، گردوغبار آلوده به PAH بیش‌تر از خود این ترکیب‌های زیان‌آور هستند. افزایش سمیّت در اساس به محصولات به‌دست‌آمده از اکسیدشدن این ترکیب‌ها مربوط می‌شود. این ترکیب‌ها در اثر نور اکسیدشده و با اکسیدکننده‌ها و اکسیدهای گوگرد واکنش می‌دهند و طی یک دوره‌ی چندروزه تا چندهفته‌ای به ترکیب‌هایی بادوام‌تر تبدیل می‌شوند. باور بر این است که ارگانیسم‌های زنده این ترکیب‌ها را متابولیزه و به ترکیب‌های بسیار فعال‌تری تبدیل کنند. سپس، این محصولات متابولیکی با DNA وارد واکنش شده و مولکولی تولید می‌کنند که ویژگی‌های ژنتیکی سلول را تغییر داده و باعث تولیدمثل غیرقابل‌کنترل سلول می‌شود. بنابراین، چنین به‌نظر می‌رسد که برخی از هیدروکربن‌های آروماتیک غیرفعال مواد سرطان‌زای قوی نیستند، بلکه بیشتر هیدروکربن‌هایی که به‌سادگی اکسید می‌شوند، این خاصیت را از خود نشان می‌دهند. برای نمونه، اکسایش بیولوژیکی بنزو[آ]پرن، محصولی را تولید می‌کند که برخلاف بنزو[آ]پرن به‌سرعت با DNA وارد واکنش می‌شود و بسیار سرطان‌زاتر از خود بنزو[آ]پرن است؛ بنابراین، جداسازی، شناسایی و اندازه‌گیری ترکیب‌های PAH یک موضوع مهم تجزیه‌ای است و مشکل اصلی درزمینه‌ی دنبال‌گیری ترکیب‌های PAH، غلظت‌های خیلی کم آن‌ها در ماتریکس‌های پیچیده‌ی زیست‌محیطی هست، بنابراین برای دست‌یابی به حساسیت و انتخاب‌گری موردنظر، دستگاه‌های حساس تجزیه‌ای نیاز است.

تأثیر ریچ بر صنعت تایرسازی

هدف اصلی تصویب و اجرای قانون ریچ محدود کردن مواد شیمیایی زیان‌آور و جای‌گزینی آن‌ها با مواد کم‌خطرتر برای انسان و محیط‌زیست است؛ ازاین‌رو این قانون به‌طورمستقیم صنایع مرتبط با مواد شیمیایی را تحت تأثیر قرار می‌دهد. صنعت تایرسازی نیز به‌علت استفاده‌ی طیف وسیعی از مواد شیمیایی، موردتوجه مفاد این قانون قرار می‌گیرد.

مواد پرمصرف در تولید تایر

جدول (۳) موادی که به‌صورت معمول در ساخت تایر به‌کاررفته می‌رود را نشان می‌دهد که می‌توان آن‌ها را به دو گروه مواد پایدار و مواد واکنشی (غیر پایدار) دسته‌بندی کرد. در بین مواد شیمیایی بسیاری که در صنعت تایرسازی به‌کار می‌رود، ۴۲ ماده به‌عنوان پرکاربردترین آن‌ها انتخاب‌شده‌اند که در جدول (۳) نام آن‌ها به‌همراه نقش آن‌ها در فرایند آورده شده است.

اثرهای زیست‌محیطی مواد شیمیایی

ذره‌های ساییده‌شده‌ی تایرها می‌توانند عاملی مؤثر در انتقال آلودگی‌ها و مواد سمی به محیط‌زیست باشند، ازاین‌رو با دو روش می‌توان به کاهش آلودگی محیط‌زیست توسط تایرها کمک کرد:

۱- کاهش سایش‌پذیری تایرها

۲- بررسی میزان سمی بودن مواد اولیه، ناخالصی آن‌ها و محصولات جانبی تولیدشده در واکنش پخت و همین‌طور جای‌گزینی با موادی با سمیّت کمتر.

جدول ۳- فهرست مواد پرکاربرد در صنعت تایرسازی و نقش آن‌ها در فرایند

Material Family	Specific Chemicals & Subcategories	
Carbon Black	Carbon Black, Fumace Black	
Antioxidants	Phenylene- diamine derivatives	IPPD- 6PPD- DTPD- DPPD- 77PD-ADPA
	Phenolic stablizers	BPH- BHT
Zinc Oxide	ZnO	
Accelerators or Vulcanizing Agents	Sulphenamides	DCBS- TBBS- CBS- MBS-
	Guanidine derivatives	DPG- DOTG
	Thiazoles	MBT- MBTS
	Dithiophosphates	SDT
	Thiurams	MPTD- TBTD- TMTD- TMTM-TBZTD
	Sulfur donors	DTDM- DPTT- CLD- MBSS- OTOS
	Thioureas	ETU- DETU
	Others	HEXA
Oils	Aromatic Oil	
	MES	
	Naphtenic Oil	
	Paraffinic Oil	
	TDAE	
Resorcinol	Resorcinol	
Formaldehyde	Formaldehyde	

اثرهای زیست‌محیطی روغن‌های به‌کاررفته در صنعت تایرسازی

روغن‌های پرآروماتیک تأثیر بسیار مخربی روی محیط‌زیست داشته و برای سلامتی انسان بسیار زیان‌آور هستند. ازاین‌رو بر اساس قانون سلامتی، ایمنی و محیط‌زیست اتحادیه‌ی اروپا، قانون ریچ منع استفاده از این روغن‌ها در صنایع کشورهای عضو اتحادیه‌ی اروپا اجرایی شده و به‌تدریج به‌صورت یک قانون جهانی درآمده است. به‌موجب این قانون، بیشترین مقدار مجاز برای ترکیب‌های پرآروماتیک موجود در روغن‌های فرایند حداکثر ۰٫۳ درصد وزنی‌ست. لازم به یادآوری‌ست که آلودگی ذره‌های ساییده شده از تایر خودرو، بخش قابل‌توجهی از عامل‌های مؤثر در ایجاد و رشد سرطان در انسان هست. به‌طورمعمول در فرمول‌بندی یک تایر، میزان ۸ الی ۱۰ درصد وزنی را روغن فرایند تشکیل می‌دهد. در روغن‌های فرایند معمولی RPO میزان PCA بین ۲۰ الی ۳۰ درصد هست. براساس استاندارد اروپا و آمریکا (EC/2005/69) میزان درصد PCA باید کمتر از ۳ درصد باشد. اگر میزان ترکیب‌های آروماتیک چند حلقه‌ای PCA اندازه‌گیری شده در روغن‌ها بیش از ۳ درصد باشد نشان‌دهنده‌ی وضعیت بحرانی روغن ازنظر سرطان‌زایی هست.

قانون ریچ برای روغن فرایند در صنعت لاستیک‌سازی

به‌موجب این قانون، بیشینه‌ی مقدار مجاز برای هیدروکربن‌های آروماتیک چندحلقه‌ای، ۳ درصد وزنی روغن است. این قانون بیان می‌کند که هشت نوع از هیدروکربن‌های آروماتیک چند حلقه‌ای که بیشترین میزان سرطان‌زایی را سبب می‌شوند باید از تایر خارج شوند تا نیازمندی‌های سلامتی و محیط‌زیست رعایت گردند. هشت نوع از هیدروکربن‌های آروماتیک چند حلقه‌ای که با عنوان ترکیب‌های گریمر شناخته می‌شوند باعث بیشترین میزان سرطان‌زایی هستند که شامل ترکیب‌های زیر هستند:

- بنزو (a) پرن (BaP)
- بنزو (e) پرن (BeP)
- بنزو (j) فلوئورانتن (BjFA)
- بنزو (b) فلوئورانتن (BbFA)
- بنزو (k) فلوئورانتن (BkFA)
- بنزو (a) آنتراسن (BaA)
- دی بنزو (a،h) آنتراسن
- کرایسن (CHR).

روغن‌های پرآروماتیک که با نام روغن DAE شناخته می‌شوند دارای مزیت‌های بسیاری هستند؛ ازجمله این‌که سازگاری زیادی با انواع کائوچوها دارند، به‌گونه‌ای که به‌عنوان روغن فرایند برای تهیه‌ی کائوچوهای طبیعی و مصنوعی روغن‌دار مورداستفاده قرار می‌گیرند، هم‌چنین دارای قیمت مناسبی نیز هستند. ولی مشکل عمده‌ی این روغن‌ها این است که به‌موجب قانون ریچ، در دسته‌ی روغن‌های سرطان‌زا قرارگرفته‌اند. روغن‌های گوناگونی به‌عنوان جای‌گزین‌های کم‌خطر، به‌جای روغن‌های پرآروماتیک مدنظر قرارگرفته‌اند که شامل روغن‌های زیر هستند:

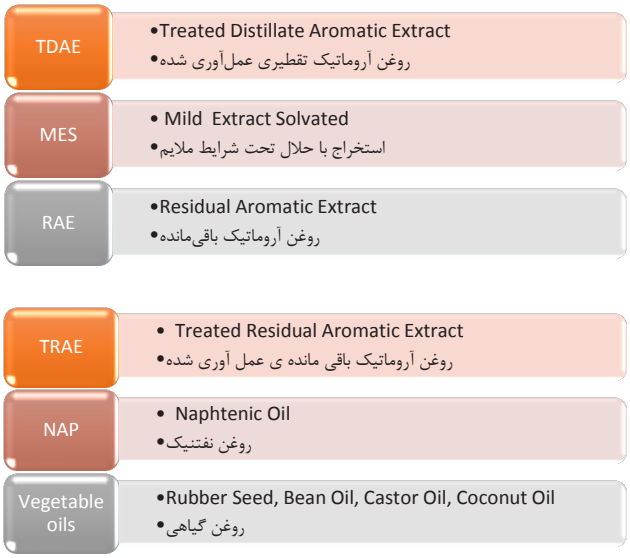
۱- روغن‌های عمل‌آوری شده (آموده) که بخش آروماتیک آن‌ها به‌روش Hydrotreating یا به‌کمک حلال (تا ۳ درصد وزنی) استخراج‌شده است و بانام روغن آروماتیک تقطیری آموده TDAE شناخته می‌شوند.

۲- روغن‌های استخراجی به‌دست‌آمده از آروماتیک باقی‌مانده از تقطیر نفت که به‌طور خلاصه، روغن حلال استخراج باقی‌مانده RAE نامیده می‌شوند.

۳- روغن‌های به‌دست‌آمده از استخراج حلالی روی باقی‌مانده‌ی سنگین به‌دست‌آمده از تقطیر نفت که به‌طور خلاصه، روغن حلال استخراج باقی‌مانده‌ی عمل‌آوری شده (آموده) TRAE نامیده می‌شوند.

۴- روغن‌هایی که بخش آروماتیک آن‌ها به‌روش استخراج ملایم با حلال استخراج‌شده است و به‌طور خلاصه، روغن استخراجی ملایم با حلال (MES) نامیده می‌شود.
۵- روغن نفتنیک NAP
۶- روغن‌های گیاهی.

انواع روغن‌های فرایند سبز



فرایند تولید روغن‌های فرایند

اصلاح هیدروژنی، استخراج حلالی یا ترکیبی از هر دو فرایند، برای اطمینان از اینکه روغن‌های کم آروماتیک، نیازمندی‌های سلامتی و محیطزیست را برآورده می‌سازند، انجام می‌شود. شکل (۸) طرح ساده‌ای از فرایند تولید این روغن‌ها را نشان می‌دهد. روغن‌های MES، TDAE و RAE عموماً از اجزای غیرنفتنیک نفت خام تولید می‌شوند، درحالی‌که روغن‌های نفتنیک NAP از اجزای نفتنیک نفت خام به‌دست می‌آید. DAE از مشتقات استخراج حلالی محصولات گروه اول پالایشگاه‌ها در حین تولید روغن‌های پایه‌ی روان‌ساز تولید می‌شوند. استخراج حلالی یک فرایند تماسی مایع به مایع است که حلال استخراج‌کننده برای خارج کردن ترکیب‌های PAH سرطان‌زا از میان مقدارهای قابل‌توجهی ترکیب‌های آروماتیک غیر سرطان‌زای روغن‌پایه مورداستفاده قرار می‌گیرد. این فرایند به‌طور انتخابی ترکیب‌های آروماتیک را از روغن‌های پایه خارج می‌کند، سپس آروماتیک‌های استخراج‌شده از حلال جدا می‌شوند. DAE به‌دست‌آمده سرطان‌زا هست. درگذشته DAE به همان شکلی که تولید می‌شد در فرمول‌بندی‌های تایر مورداستفاده قرار می‌گرفت اما اکنون لازم است که DAE بیشتر مورد پالایش قرار گیرد تا ترکیب‌های سرطان‌زای PCA از آن خارج شود، یا این‌که به‌عنوان خوراک برای تولید سوخت که امروزه در امریکا از این خوراک استفاده می‌شود به‌کار رود. DAE می‌تواند تحت فرایندهای استخراج حلالی بیشتر قرار گیرد تا TDAE را تولید کند.

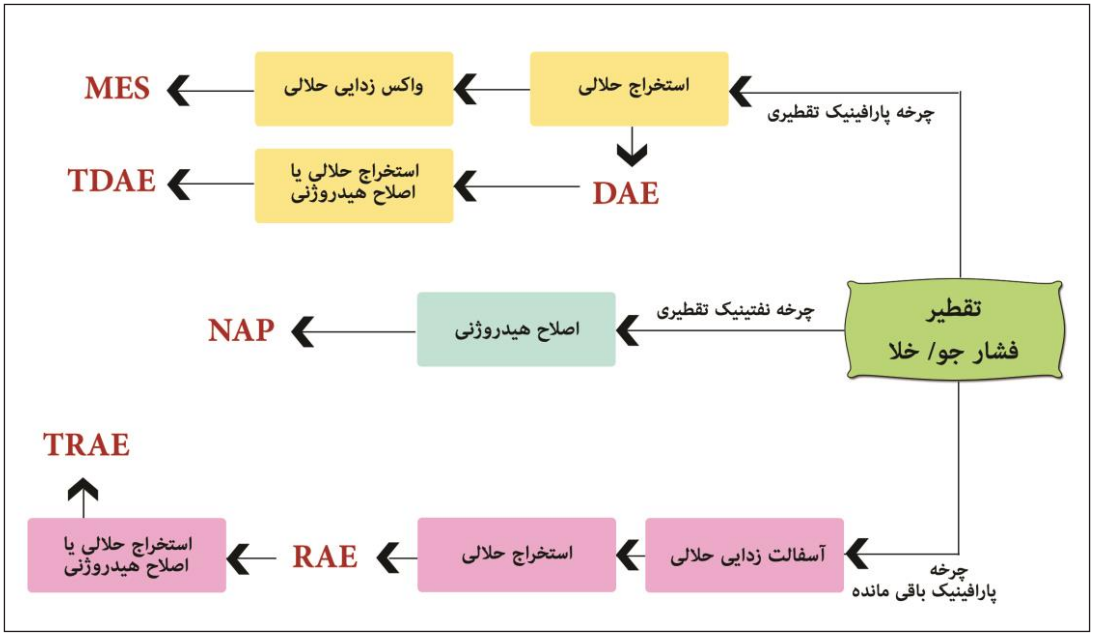
اگر استخراج حلالی متوسط و ملایم باشد، آنگاه ماده‌ی حل شونده‌ی MES می‌تواند غیرسرطان‌زا باشد، اما همچنان میزان ترکیب‌های آروماتیک آن بیشتر از روغن‌های پایه‌ی معمولی روان‌ساز بوده و قابلیت حلالیت بیشتری خواهد داشت. MES می‌تواند تحت فرایندهای بیشتری مانند واکس‌زدایی قرار گیرد تا نقطه‌ی ریزش آن بهبود یابد. باقی‌مانده‌ی سنگین به‌دست‌آمده از فرایند تقطیر در خلأ نفت، پس از فرایند آسفالت‌زدایی حلالی برای خروج آسفالتن می‌تواند استخراج حلالی شده و فراورده‌ی سنگینی به‌نام RAE را تولید کند. روغن‌های RAE به‌طورمعمول غیرسرطان‌زا هستند زیرا ترکیب‌های سرطان‌زای PCA موردنظر در چرخه‌های تقطیری سبکتر که DAE را تولید می‌کنند، یافت می‌شوند. اگر مقدار مشتقات PCA موجود در روغن‌ها براساس روش آزمون IP346 کمتر از ۳ درصد جرمی باشد، روغن سرطان‌زا نیست؛ اما باید دقت کرد که IP346 برای همه‌ی روغن‌های RAE کاربردی نیست که دلیل آن وجود آسفالتن‌ها و دیگر اجزای با وزن مولکولی بالاست؛ بنابراین می‌توان اطلاعات بیشتری به‌وسیله‌ی اطلاع هیدروژنی

یا استخراج حلالی روی RAE انجام داد تا TRAE جهت پاسخگویی به نیازمندی‌های ایمنی و محیطزیست تولید شود. روغن‌های TDAE و MES می‌توانند انتشار هیدروکربن‌های پُرآروماتیک از تایر را تا ۹۸ درصد کاهش دهند (شکل ۸).

فرایند جدیدتر برای تولید روغن‌های پایه‌ی روان‌ساز، فرایند هیدروژنه کردن شدید است. این فرایند هیدروژنه کردن از حلال استفاده نمی‌کند، بلکه از یک یاری‌گر فلزی، فشار هیدروژنی، دما و زمان برای خارج کردن ترکیب‌های گوگردی، ترکیب‌های نیتروژنی، ترکیب‌های PAH و برخی ترکیب‌های آروماتیکی استفاده می‌کند. در این فرایند ترکیب‌های PAH و سایر آروماتیک‌ها یا به ترکیب‌های پارافینیک حلقوی سیر تبدیل می‌شود یا به گازها و سوخت‌های سبکتر شکسته می‌شود. به‌جز این محصول‌های سبکتر، محصول‌های جانبی ناخواسته‌ی دیگری وجود ندارد. نتیجه‌ی نهایی، مخلوطی از ترکیب‌های ایزوپارافینیک سیر، ترکیب‌های پارافینیک حلقوی سیر (نفتن‌ها) و ترکیب‌های آروماتیک غیرسرطان‌زاست. روغن‌های معدنی نفتنیک با این فرایند تولید می‌شوند که روغن‌هایی غیرسرطان‌زا و باکیفیت بالا را برای مصرف در صنعت تایر به‌وجود می‌آورند [۲۷]. باید اشاره شود ازآنجاکه نفت خلیج‌فارس، نفتنیک نیست، تولید روغن نفتنیک در ایران امکان‌پذیر نبوده و باید از روغن نفتنیک وارداتی استفاده شود. به‌طور خلاصه می‌توان گفت:

روغن DAE: زمانی که غلظت ترکیب‌های PAH در داخل یک روغن بیش از ۱۰ درصد وزنی آن باشد، آن روغن به‌نام روغن پُرآروماتیک شناخته می‌شود و با نام روغن آروماتیک تقطیری عرضه و مصرف می‌شود. روغن‌های DAE در مقایسه با دیگر روغن‌های دوستدار محیطزیست تقریباً ۱۰۰ برابر بیشتر دارای PAH سرطان‌زا هست.

روغن‌های TDAE: جزئی از خانواده‌ی روغن‌های آروماتیکی هستند و در شرایطی سخت‌تر از فرایند تولید DAE مورد پالایش قرار می‌گیرند. این روغن‌ها دارای حلالیت بهتر در فرمولاسیون تایرها هستند. هم‌چنین دارای مقدارهای پایینی از



شکل ۸-طرح فرایند تولید روغن‌های کم‌خطر

PCA هستند و سبب کاهش گرمای ایجادشده ناشی از غلتش تایرهامی‌شوند.

روغن‌های RAE: از سنگین‌ترین برش‌های نفتی تحت عملیات پالایش شدید تولید می‌شوند و عملکردی مشابه TDAE دارند. روغن‌های MES: از ترکیب روغن‌های RAE و DAE با روغن‌های بسیار سبک با میزان مشخص تولید می‌شوند.

مزیت‌های روغن‌های فرایند سبز در فرمولاسیون تایرها

- کاهش مصرف سوخت به‌سبب کاهش مقاومت غلتشی تایرها
- کاهش آلاینده‌های سوختی به‌سبب کاهش مصرف سوخت
- بهبود ویژگی‌های فرایند پذیری تایرها و لاستیک‌ها
- بهبود ویژگی‌های رئومتریک در فرایند ساخت تایرها
- کاهش مصرف انرژی به‌سبب کاهش مدت‌زمان پخت در فرایند تولید تایر
- کاهش آلاینده‌های آروماتیکی زیان‌آور و سرطان‌زا به‌سبب کاهش میزان آن‌ها در روغن‌های فرایند.

مقایسه‌ی کارایی و قیمت روغن‌های فرایند

جدول ۴- بررسی و مقایسه‌ی قیمت، کارایی و دسترسی انواع روغن‌های فرایند

انواع روغن‌ها	کارایی	قیمت	دسترسی آسان
DAE	*****	*	*****
RAE	****	**	**
TDAE	****	****	***
MES	***	****	**
NAP	***	***	**

تعیین غلظت هیدروکربن‌های موجود در روغن‌های نفتی

ازآن‌جایی‌که روغن‌های آروماتیک علاوه بر بسیاری ویژگی‌های مطلوب ازجمله قیمت مناسب، سازگاری با انواع کائوچوها و..... مشکل‌های زیست‌محیطی را نیز با خود به‌همراه دارند، بنابراین باید همواره غلظت هیدروکربن‌های پر آروماتیک خطرناک موجود در این روغن‌ها کنترل شود تا مانع بروز آلودگی‌های مختلف شود. اگر میزان هیدروکربن‌های آروماتیک چند حلقه‌ای در داخل روغن‌های نفتی بیش از ۳ درصد وزنی باشد، این روغن‌ها در دسته‌ی روغن‌های سرطان‌زا قرار می‌گیرند؛ بنابراین تعیین درصد هیدروکربن‌های موجود در روغن از اهمیت بالایی برخوردار است.

نتیجه‌گیری

با توجه به این‌که بیشتر شرکت‌های تولیدکننده‌ی تایر در دنیا به‌سمت تولید تایر دوست‌دار محیط‌زیست رفته‌اند، استفاده از روغن فرایندی سازگار با محیط‌زیست ECO- Friendly Oils در ساخت و فناوری تولید این نوع تایرها جزو الزام‌های اساسی مهم است.

درحال‌حاضر عمده روش‌های فرایند مورداستفاده در صنعت تایر از نوع DAE با میزان PCA حدود ۲۰ درصد هستند که به‌طور عمده توسط چهار شرکت تولیدی در ایران با عنوان شرکت ایرانول، شرکت نفت بهران، شرکت مهرتاش سپاهان و شرکت نفت پارس تولید می‌شوند. هرچند برخی از این شرکت‌های تولیدکننده‌ی روغن، ادعای تولید روغن‌های TDAE و TRAE می‌کنند اما نتیجه‌های اولیه به‌دست‌آمده از اندازه‌گیری میزان PCA در این روغن‌ها خلاف این ادعا را ثابت می‌کنند. اگر به‌طور متوسط هر تایر سواری ۸ کیلوگرم درنظر بگیریم و با توجه به این‌که حدود ۵۰۰ گرم از این وزن مربوط به روغن فرایندی‌ست، هر تایر سواری به‌طور متوسط دارای ۱۰۰ گرم PCA است. بر اساس یک برآورد

کلی، با مصرف دست‌کم ۱۵ میلیون حلقه تایر سواری در سال، می‌توان گفت میزان ۱۵۰۰ تن ترکیب‌های PCA در سال از این راه وارد محیط‌زیست می‌شود که این رقم با فرض وجود تایرهای داخلی سواری‌ست؛ درحالی‌که اگر تعداد تایرهای سواری وارداتی چینی و هم‌چنین تایرهای باری و اتوبوسی نیز در این برآورد لحاظ شوند، این مقدار به ۴۰۰۰ تن PCA در سال می‌رسد که برای محیط‌زیست و سلامت رقم فاجعه‌باری‌ست.

در این راستا برای بررسی میزان انطباق مواد اولیه و محصولات تایر با قانون ریچ و اندازه‌گیری PCA، آزمایشگاه‌های شرکت مهندسی و تحقیقات صنایع لاستیک، بخشی را فعال کرده است و آمادگی لازم برای بررسی میزان انطباق تمامی مواد اولیه (به‌ویژه روغن‌ها) و محصولات لاستیکی بر اساس استانداردهای بین‌المللی را دارد. بدیهی‌ست پس از آزمون نمونه‌های روغن و تایر در آزمایشگاه‌های این شرکت و درصورت انطباق محصولات با قانون ریچ، تأییدیه‌ی انطباق، با مجوز سازمان ملی استاندارد از سوی شرکت مهندسی و تحقیقات صنایع لاستیک برای نمونه‌ها صادر می‌شود IRM

مراجع

۱. نشریه‌ی صنعت لاستیک ایران، سال شانزدهم. شماره‌ی ۶۶، عباسیان و همکاران. صفحه‌ی ۴۷-۳۱- سال ۱۳۹۱

2. Iranol.ir

۳. گری جیمز- اچ، هندرو گلن ای، ترجمه‌ی سید مهبد مهدی بصیر، محمدباقر پور سید، گیتی ابوالحمد، پالایش نفت (فناوری و اقتصاد) مرکز نشر دانشگاهی، ۱۳۸۰

4. HA Oils in Automative Tires; Kemi Report; 5; 2003
5. ISO 21461; Rubber- Determination of the aromaticity of oil in vulcanized rabber compounds
6. Joona Marika; Non- Carcinogenic Tire Extender Oils Providing Good Dynamic Performance; Rubber World; January 2007; 15-18
7. Dasgupta Saikat et al; Eco-friendly Processing Oil: Anew Tool to Achieve the Improved Mileage in Tire Tread; Polymer Testing; 28; 2009; 251- 263

۸. برد کالین، ترجمه‌ی منصور عابدینی، شیمی محیط‌زیست، مرکز نشر دانشگاهی، ۱۳۷۸

9. www.Thefreelibrary.com/Tire Technology
10. Occupational Safety and Health Administration (OSHA)
11. Environmental Protective Agency
12. Available from: http://en.wikipedia.org/wiki/Registration,_Evaluation, Authorization and Restriction of Chemicals# cite note- 4.
13. Step- by- step guide to the REACh Regulation, version 6, March 2009, Premier Farnell
14. REACh cataluge on "What should your company know?" by Erupian Chemical Agency
15. REACh Legislation, Article 8, only represntative of a non- community manufacturer
16. State of knowledge report for tire material and tire wear particles, July 2008, prepared by ChemRisk Inc. and IDK inc.
17. tps://www.mdsystem.com/magnoliaPublic/en/public/list.html
18. Dasgupta Saikat et al; Characterization of Eco- friendly Processing Aids for Rubber Compound; Polymer Testing; 26; 2007; 489-500

19. Dasgupta Saikat et al; Characterization of Eco-friendly Processing Aids for Rubber Compound; part 2; Polymer Testing; 27; 2008; 277- 283
20. Rangstedt Morika; Getting a Grip on Future Tire; Tire Technology International 2009; 98-99
21. Null Volker; Safe Process Oils for Tires with Low Environmental Impact; KGK 52; Nr.12; 1999; 799-804
22. Null Volker; Rubber Tests with Safer Extender Oils; Tire Technology International 1999; 21-25
23. Mobil Europe Lubricants Limited; Oils without Labels Safer Process Oils for Extension and Plasticization; Tire Technology International; 1999; 10-12
24. Bowman M. et al; The Influence of Non-Toxic Extender Oil on SBR Performances; KGK 57; Nr.1-2; 2004
25. Joona Marika; Making More Eco-friendly Tires; Nynas Naphthenics Magazine; 2; 2003; www.nynas.com
26. Kuta A. et al; Dynamic Mechanical Properties of Rubber with Standard Oils and with Low Content of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons; KGK; April 2010V 120-122
27. Cassrerly Edward; Rasco Jimmy; Control and Testing for Compliance with REACHPAH regs for Extender Oils; Tire Technology International; 2011; 100-102
28. IP346- Determination of polycyclic aromatics in unused lubricating base oils and asphaltene free petroleum refractive index method
29. www.stro.se/english/Q&A.; European Association of the rubber industry
30. Base Oils Handbook; Nynas Naphthenics AB; Sweden; 2001

به‌موجب قانون ریچ برای روغن فرایند در صنعت لاستیک‌سازی، بیشینه‌ی مقدار مجاز برای هیدروکربن‌های آروماتیک چندحلقه‌ای، ۳ درصد وزنی روغن است. این قانون بیان می‌کند که هشت نوع از هیدروکربن‌های آروماتیک چند حلقه‌ای که بیشترین میزان سرطان‌زایی را سبب می‌شوند باید از تایر خارج شوند تا نیازمندی‌های سلامتی و محیط‌زیست رعایت گردند. هشت نوع از هیدروکربن‌های آروماتیک چند حلقه‌ای که با عنوان ترکیب‌های گریمر شناخته می‌شوند باعث بیشترین میزان سرطان‌زایی هستند.

REACh Regulation and Process Oils

Sh. Mozafari[1,*] and S. Ansari[2]

1. MSc in Organic Chemistry Azad University, North Tehran Branch, Tehran, Iran
2. Engineering and Technical Services Manager, Rubber Industries Engineering & Research Co., LTD, Tehran, Iran

*Corresponding author Email: mozafari_1111@yahoo.com

Recieved: July 2017, Accepted: September 2017

Abstract: Lubricants, which are mainly nominated as extended oils, are usually classified as the low molecular weight additives. By using an oil extended, in addition to improving the filler dispersion, reducing the density of the mixture and improving the processability, the characteristics of the cured rubber and, as a result, the properties of the polymers and rubber products are affected. Adhesives used in rubber can be classified as hydrocarbon softeners and non-hydrocarbon softeners. The most common type of oil in the tire industry is aromatic oils with a high percentage of multi-ring compounds known as aromatic oils. Multiple aromatic compounds are carcinogenic and represent a threat to health and the environment. Therefore, according to the EU REACH (1), the prohibition of the use of these oils, especially in the tire mixture, has been in place since 2010 in EU member states. The aromatic compounds contained in the RPO contain harmful aromatics, which usually account for more than 20% of these harmful compounds in this type of oil. According to European environmental standards, the permitted amount of these harmful compounds should be less than 3%; therefore, tire and consumer manufacturers should be in a position to meet this limitation.

Keywords: Oil process, REACh law, aromatic compounds, PAH, TDAE, MES, RAE.