

C

arbon Black and REACH Regulation

چکیده:

پرکننده‌ها موادی با نره‌های بسیار کوچک هستند که به مواد گوناگون اضافه می‌شوند تا ویژگی‌های آن را تغییر داده یا قیمت آن را کاهش دهند. یکی از پرکننده‌های تقویت‌کننده‌ی بسیار مهم در صنعت لاستیک‌سازی، دوده است. ترکیب شیمیایی دوده و ساختمان و نره‌های دوده نقش بسزایی در تقویت ویژگی‌های آمیزه‌های لاستیکی دارد. دوده معمولاً طی ۵ فرایند مختلف تولید می‌شود که از میان آن‌ها روش کوره‌ای یا حرارتی دارای اهمیت بیشتری است. در فرایند تولید دوده، در اثر سوخت ناقص روغن، ترکیب‌های بنزوپایرن بر روی سطح دوده باقی خواهد ماند که از نظر میزان مجاز تعیین‌شده در قانون ریچ (REACH)^(۱)، باید مورداندازه‌گیری قرار گیرد.

واژه‌های کلیدی: دوده، پرکننده، تقویت‌کننده، فرایند تولید دوده.

نوع مقاله: پژوهشی

فرسا فتوحی*

مدیر آزمایشگاه شرکت مهندسی و تحقیقات صنایع لاستیک، تهران، ایران

* عهده‌دار مکاتبات:

laboratory.rierco@yahoo.com

تاریخ دریافت: ۹۶/۶/۱۳

تاریخ پذیرش: ۹۶/۶/۲۲

مقدمه:

- ترکیب شیمیایی دوده:

بیشتر دوده‌های مورد استفاده در صنعت لاستیک شامل حدوداً ۹۸ درصد کربن هستند و ۲ درصد بقیه را اکسیژن، هیدروژن، نیتروژن و سولفور تشکیل می‌دهد. تعریف قدیمی دوده کربن خالص است. دوده ترکیبی از نره‌های نرم شامل ۹۰ تا ۹۹ درصد کربن و گروه‌ها و ترکیب‌های آلی است. میزان مواد غیر آلی موجود در دوده

که خاکستر نامیده می‌شود، اغلب ناچیز است. تعریف دیگری از ساختمان و ماهیت دوده می‌تواند چنین باشد: دوده‌ها ناتاً کربن عنصری هستند که به صورت توده‌هایی از نره‌های کلوخه شده^(۲) درآمده‌اند. نره‌های به هم چسبیده دوده تقریباً ساختار گرافیتی داشته و دارای ابعاد کلوئیدی هستند. اتم‌های کربن موجود در نره‌ها در لایه‌هایی واقع شده‌اند که به دلیل آرایش منظم و موازی و نیز هم‌پوشانی

1. Registration, Evaluation, Authorization and Restrictions of Chemicals

2. Aggregated Particles

یکدیگر باعث ایجاد طبیعت نیمهگرافیتی نرها شده است. لایه‌های بیرونی گرافیتی‌تر از لایه‌های درونی‌ست. محدوده‌ی اندازه‌ی نره‌های بوده ۱۰ تا ۴۰۰ نانومتر است و نره‌های کوچکتر کمتر گرافیتی‌هستند.

به‌طورمعمول واژه‌ی کربن بلاک برای تعریف گروهی از محصولات صنعتی زغالی یا زغال‌وار مانند الماس، گرافیت، زغال‌سنگ، کُک و زغال به‌کار گرفته می‌شود. این گروه مواد شامل مواد کاملاً با ساختار کریستالی مانند الماس و گرافیت تا مواد کمتر کریستالی هستند؛ اما ساختمان بوده‌ها با این گروه متفاوت است، زیرا بوده از ته‌نشینی فاز بخار به‌دست‌آمده از تخریب هیدروکربن‌ها در درجه حرارت‌های بالا به‌دست می‌آید و نه کربونیزاسیون مواد آلی.

بوده از ترکیب کربن عنصری با شکل توده‌ای متشکل از نره‌های با ابعاد کلونیدی و با مساحت سطح زیاد به‌دست می‌آید. اتم‌های کربن در بوده سیستم‌های فشرده‌ی حلقوی آروماتیک چندهسته‌ای می‌سازند که کاملاً با ساختار کلاسیک گرافیت متفاوت است. توده‌های اولیه‌ی بوده از ترکیب یا جوش نره‌های بسیار کوچکتر به‌وجود می‌آیند و داری شکل هندسی متفاوتی مانند خوشه‌ای، خوشه‌انگوری با شاخه‌های حجیم یا فیلامنتی شکل هستند. برای یک مساحت سطح ثابت، تعداد نره‌های هر توده، اندازه‌ی آن را معین می‌کند که به‌عنوان ساختمان شناخته و اندازه‌گیری می‌شود. میزان مواد فرار در بوده با حرارت دادن آن در حدود ۹۵۰ درجه‌ی سانتی‌گراد در شرایط خلاً اندازه‌گیری می‌شود. در جریان حرارت‌دهی به بوده، گروه‌های عاملی سطح آن جدا می‌شود که از این راه می‌توان مقدار اکسیژن و برنتیجه pH بوده را مشخص کرد. در اثنای حرارت‌دهی همچنین ترکیب‌های آلی سطح تبخیر شده و تنها به‌صورت فیزیکی روی سطح نره‌های بوده جذب می‌شوند. گرچه میزان این مواد در بوده‌ها ناچیز است، اما مقدار آن‌ها به شیوه‌ی استخراج استونی و بنزنی قابل‌اندازه‌گیری‌ست. این ترکیب‌ها اصولاً رنگی هستند و در آمیزه می‌توانند در محل

تماس با آمیزه‌ی دیگر سبب تخریب در سطح تماس یا ضایع کردن این سطح شوند.

- ساختمان واحدها و نره‌های بوده:

نره‌های اولین بوده داری حالت کروی (یا تقریباً کروی) است. این نره‌های کروی در فرایند حرارتی شکل می‌گیرند. برخلاف این حالت بوده‌ی کوره‌ای ساختمان پیچیده‌تری دارد. نره‌های اولیه‌ی این نوع بوده از هم جدا نیستند، بلکه به یکدیگر چسبیده‌اند (جوش‌خورده‌اند) و اندازه‌های بزرگتری را تشکیل می‌دهند که توده یا واحدهای بوده خوانده می‌شوند. این توده‌ها داری شکل زنجیری یا ساختارهای شاخه‌ای سه‌بُعدی هستند که نره‌های اولیه روی آن‌ها قرار دارند. توده‌ی شدن نره‌های اولیه و تبدیل آن‌ها به یک ساختار بزرگ و پیچیده همان چیزی‌ست که آن را بانام ساختار بوده‌می‌شناسیم.

بنابراین ساختمان اولیه به‌معنای پیوند نره‌های اولیه به هم‌بزرگ و تشکیل توده‌ی ست که معمولاً در برابر تخریب مکانیکی مقاوم است. توده‌های اولیه ممکن است توسط نیروهای واندروالسی به یکدیگر بچسبند و توده‌های بزرگتری به نام توده‌های ثانویه را بسازند. این توده‌های ثانویه استحکام ضعیفی دارند و در اثر نیروی مکانیکی تخریب می‌شوند. بخشی از تخریب، هنگام نانه‌سازی بوده و بخشی در هنگام اختلاط بوده با الاستومر پدید می‌آید. اگر اتم کربن جزئی از لایه‌ی سطحی باشد، احتمالاً این اتم غیرفعال است، درحالی‌که در محل‌های نقص ممکن است اتم‌های کربن داری قابلیت واکنش بالا وجود داشته باشد؛ مثلاً به شکل رادیکال‌های آزاد پایدار شده از راه رزونانس.

فرایندهای زیر به‌نظر می‌رسند در زمان تشکیل توده‌های بوده اتفاق بیفتد:

قطره‌های کوچک هیدروکربور ابتدا به‌طور جزئی گرافیتی می‌شوند، سپس هیدروژن خود را از دست می‌دهند، و در پایان به‌تدریج کریستالی یا سخت می‌شوند.

- روش‌های تولید دوده:

غنی‌شده‌اند، با کانال‌های آهنی یا استوانه‌های گردان برخورد داده می‌شود. سپس دوده‌ای که به سطح فلز چسبیده است، تراشیده و به‌صورت دانه‌های جمع‌آوری می‌شود. به‌دلیل آن‌که دوده باقی‌مانده روی سطح فلز، پیش از آن‌که تراشیده و جمع‌آوری شود، برای مدت کوتاهی در محیطی از هوای داغ قرار می‌گیرد، بدین ترتیب دوده حاوی درصد بالایی ناخالصی اکسیژن شده و در نتیجه pH کاهش پیدا می‌کند.

فرایند چراغی:

در این روش قدیمی، روغن در ظرف‌های فلزی، همراه با جریان طبیعی هوا سوزانده می‌شود و سپس دوده پدید آمده در محفظه‌های ویژه‌ای جمع‌آوری می‌شود. اندازه‌ی نرها و ساختمان دوده‌ای که توسط فرایند چراغی تولید می‌شود، بزرگ است. در حال حاضر فرایند کوره‌ای جای‌گزین فرایند چراغی شده است.

فرایند استیلنی:

تجزیه‌ی استیلنی برخلاف دیگر روش‌های تهیه‌ی دوده، حرارت‌زا است و به‌همین دلیل واکنش تشکیل دوده به‌خودی‌خود پیش می‌رود. محصولی که بدین‌سان به‌دست می‌آید، دارای اکسیژن سطحی کم و ساختمانی بالا بوده و در ضمن از نقطه‌نظر نظم فضایی میکروسکوپی، منحصر به‌فرد است.

در این میان فرایند روش کوره‌ای دارای اهمیت بیشتری است. - فرایند تولید دوده‌ی صنعتی در راکتورهای حرارتی به‌شرح زیر است:

روغن استخراجی ابتدا توسط پمپ‌های موجود (از تانک‌های نخیره) به واحد انتقال پیدا می‌کند و در داخل یک کوره، نمای آن، با توجه به نقطه‌ی اشتعال، بین ۱۵۰ تا ۲۰۰ °C افزایش پیدا می‌کند و سپس از سمت بالا، با توجه به نوع تولید دوده (گرید سخت یا نرم)، به راکتورهای حرارتی عمودی مربوطه اسپری

دوده معمولاً طی ۵ فرایند مختلف تولید می‌شود که عبارت‌اند از: الف- فرایند چراغی؛ ب- فرایند کانالی؛ ج- فرایند استیلنی؛ د- فرایند حرارتی؛ و ه- فرایند کوره‌ای.

فرایند کوره‌ای:

در حال حاضر در فرایند تولید دوده به روش کوره‌ای روغنی، روغن‌های آروماتیک سنگین، به محصولات داغ به‌دست‌آمده از احتراق این مواد، در یک شعله‌ی گازی یا روغنی تزریق می‌شود. در این حالت روغن بخار شده و دوده از راه تجزیه‌ی حرارتی بخار روغن تشکیل می‌شود. واکنش از راه افشاندن آب خنک‌کننده متوقف‌شده و دوده سبک و نرم از جریان گازی، توسط صافی‌هایی از نوع کیسه‌ای جدا می‌شود. چگالی دوده با اختلاط سریع آن در ماشین‌های ویژه‌ای افزایش پیدا می‌کند؛ بدین ترتیب دوده به‌صورت نره‌های پودری یا قرص‌مانند تشکیل می‌شود.

فرایند حرارتی:

این فرایند یک فرایند سیکلی یا گریشی‌ست. یک محفظه‌ی نسوز توسط احتراق گاز یا روغن حرارت داده می‌شود و هیدروکربن‌های گازی در محفظه‌ی مزبور تزریق‌شده و در اثر حرارت به هیدروژن و کربن تجزیه می‌شوند. پس از آن دوده جمع‌آوری‌شده و فرایند ادامه پیدا می‌کند. محصول دارای ساختمان کوچک و اندازه‌ی نره‌هایی بزرگ بوده و اکسیژن به‌صورت شیمیایی به سطح دوده جذب‌نمی‌شود.

فرایند کانالی:

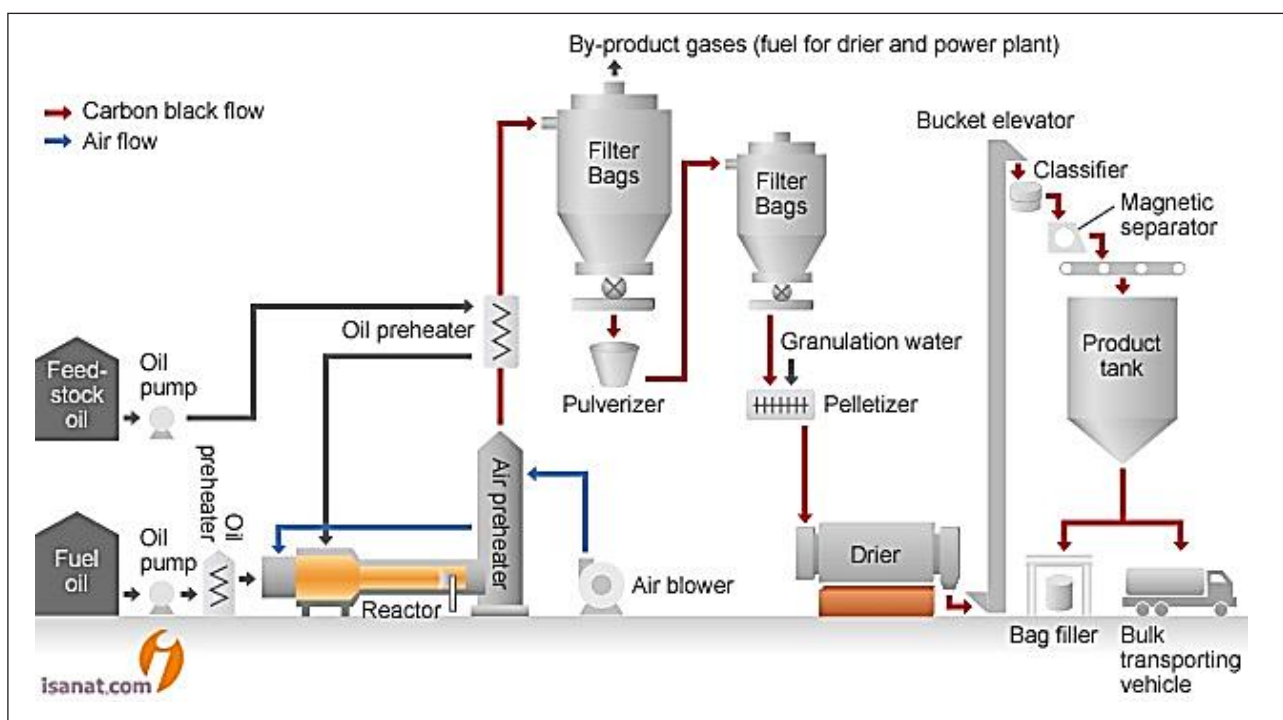
در این فرایند تعداد زیادی شعله‌های کوچک گاز طبیعی (به‌تنهایی یا غنی‌شده به‌وسیله‌ی بخارهای روغن یا گازهای به‌دست‌آمده از احتراق ناقص زغال‌سنگ یا نفت) که توسط روغن آتتراسن

وارد می‌شوند و دوده باقی‌مانده که دوده مرطوب است و به فلافی معروف است، به‌وسیله یک پمپ چرخشی به سیستم انتقال هوا وارد شده و توسط جریان هوای اعمال‌شده به مرحله‌ای گرانول وارد می‌شود. در این مرحله مخلوط ملاس چغندر و آب، برای تولید گرانول دوده به سیستم تزریق می‌شود و در نهایت پس از تشکیل گرانول‌های دوده (سخت و نرم)، به‌قدر تقریبی ۰٫۵ تا ۲ mm با رطوبت تقریبی ۵۰ درصد گرانول‌های مرطوب وارد خشک‌کن چرخنده می‌شوند.

در این قسمت با استفاده از هوای داغ تزریق‌شده به سیستم، دانه‌های مرطوب خشک‌شده و در انتها رطوبت آن‌ها به‌کمتر از یک درصد می‌رسد و در خروج از این قسمت، دانه‌ها به‌وسیله حمل‌کننده به سمت بالا انتقال پیدا می‌کنند. در انتهای حمل‌کننده ابتدا جداکننده مغناطیسی برای جداسازی نره‌های فلزی وجود دارد و پس از آن دانه‌ها بر روی الک می‌ریزند و دانه‌های درشت آن‌ها جدا می‌شوند (شکل ۱).

می‌شود. در این راکتورها روغن (قطران یا CFO) و هوای گرم (200°C) به سیستم تزریق می‌شوند. هر راکتور دارای ۸ گرم‌کن گازسوز است. روغن ورودی در حرکت به‌سمت پایین به‌صورت ناقص سوخته و دوده به‌همراه گازهای همراه شامل CO_2 ، N_2 و... تولید می‌شود. در اثر سوختن ناقص روغن استخراجی، گرمای تولیدی سبب افزایش درجه حرارت راکتور تا حدود 1200°C تا 1500°C می‌شود.

دوده به‌همراه گازهای فرایند به‌سمت پایین حرکت می‌کند و در انتها وارد قسمت خنک‌کننده می‌شود و پس از سرد کردن آن توسط آب، دوده به‌همراه گازهای موجود وارد مبدل می‌شود و ضمن تبادل حرارت با هوای نمیده شده توسط نمده، دمای آن تا حدود 300°C افت پیدا می‌کند. پس از آن به ترتیب وارد برج خنک‌کننده و سپس وارد چرخه‌ی خنک‌کننده عمودی می‌شود. دوده و گازهای همراه سپس وارد کیسه‌های صافی می‌شوند و گازهای همراه از دوده جدا شده و به سیستم شعله



شکل ۱- نمایی از فرایند تولید دوده صنعتی

- دوده و انطباق با قانون ریچ:

اصلاح شود.

در فرایند تولید دوده به روش حرارتی، معمولاً روغن افزوده شده به خوبی و کاملاً سوزانده نشده و درصدی از روغن آروماتیک سنگین سوخته نشده بر روی سطح ذره‌های دوده باقی می‌ماند؛ بنابراین مقداری بنزوپایرن بر روی سطح دوده‌های تولید شده وجود خواهد داشت که اگر از میزان مجاز بیان شده در قانون ریچ بیشتر باشد، منع مصرف ایجاد کرده و باید حتماً اندازه‌گیری و

نتیجه‌گیری:

با توجه به این‌که در فرایند تولید دوده، احتمال باقی ماندن ترکیب‌های حلقوی بر روی سطح دوده وجود دارد؛ تولیدکنندگان دوده باید میزان بنزوپایرن موجود بر روی سطح دوده را اندازه‌گیری کنند تا از انطباق مقدار آن با قانون ریچ اطمینان به‌سخت آورند *IRM*

مراجع

- ۱- کتاب پرکننده‌ها، نگرشی بر خواص و موارد استفاده‌ی آن‌ها در صنعت لاستیک- ترجمه و تألیف شرکت مهندسی و تحقیقات صنایع لاستیک- سال ۱۳۷۷
- ۲- مقاله‌ی خط تولید دوده‌ی صنعتی- نوشته‌ی آقای حمیدرضا سهیلی فرد- سال ۱۳۹۲



در فرایند تولید دوده به روش حرارتی، معمولاً روغن افزوده شده به خوبی و کاملاً سوزانده نشده و درصدی از روغن آروماتیک سنگین سوخته نشده بر روی سطح ذره‌های دوده باقی می‌ماند؛ بنابراین مقداری بنزوپایرن بر روی سطح دوده‌های تولید شده وجود خواهد داشت که اگر از میزان مجاز بیان شده در قانون ریچ بیشتر باشد، منع مصرف ایجاد کرده و باید حتماً اندازه‌گیری و اصلاح شود.



C

arbon Black and REACh Regulation

F. Fotouhi*

Laboratory Manager, Rubber Industries Engineering & Research Co., LTD, Tehran, Iran

*Corresponding author Email: laboratory.rierco@yahoo.com

Recieved: September 2017, Accepted: October 2017

Abstract: Fillers are very fine particles that are added to different materials to change their properties or reduce their cost. One of the most important reinforcing fillers in rubber industry is Carbon Black.

The chemical composition, structure and particles size have a significant role in improving the properties of rubber compounds. Carbon Black is usually produced during 5 different processes, which the furnace and thermal methods are the most important among them. In the Carbon Black production process, when fuel and oil burn incomplete, BenzoPyrene compounds will remain on the Carbon Black surface, which is considered more and measured according to REACh regulation.

Keywords: Carbon Black production process, Reinforcing, Filler, Carbon Black.