

Selektivna oksidacija “mekih” tipova uljno-pećnih čađa amonijevim nitratom

KUI – 37/2007
Prispjelo 5. srpnja 2006.
Prihvaćeno 7. prosinca 2006.

N. Zečević

Petrokemija d. d., Profitni centar proizvodnje čađe
Sisačka bb, 44 320 Kutina, Hrvatska

Obrada površine “mekih” tipova čađa kao što su N660 i N772 koji se proizvode uljno-pećnim postupkom zahtijeva poseban naknadni tretman, budući da se adekvatna kvaliteta iste ne može postići konvencionalnim putem. Radi toga je razvijena metoda eliminiranja zaostalog neizreagiranog ulja s površine “mekih” tipova čađa uz pomoć njezine selektivne oksidacije. “Meki” tipovi čađa sa niskim vrijednostima obojenja otapala miješani su s vodenim otopinama masene koncentracije 1,25 do 10,00 g L⁻¹ amonijevog nitrata p. a., u odnosu na masu čađe. Nakon homogeniziranja smjesa je sušena na temperaturi od 180 do 210 °C u vremenskom razmaku od 30 do 120 min kako bi došlo do selektivne oksidacije neizreagiranog ulja na površini čađe. Navedenim laboratorijskim postupkom improvizirani su industrijski uvjeti granuliranja “mekih” tipova čađe, koji je uspješno proveden, te se primjenjuje u konvencionalnom industrijskom postupku proizvodnje “mekih” tipova uljno-pećnih čađa na postrojenju proizvodnje čađe u Kutini.

Ključne riječi: “Meki” tipovi uljno-pećnih čađa, selektivna oksidacija, amonijev nitrat p.a.

Uvod

Uljno-pećna čađa proizvodi se reakcijama pirolize plinovitih ili tekućih ugljikovodika, a u nekim slučajevima i njihovom smjesom. Sama uljna sirovina za proizvodnju čađe uglavnom je sastavljena od frakcija policikličkih aromatskih ugljikovodika, koji zaostaju nakon destilacije i krekiranja prilikom proizvodnje nafte, dok je plinovita sirovina u najvećem dijelu prirodni plin.

Od ukupne proizvodnje čađe najveći dio (>99 %) koristi se kao pojačavajući agens prilikom proizvodnje gumarskih spojeva. Čađa se ponekad rabi u kontaktu i s drugim punilima koja mogu biti bijele boje. U tehnologiji izrade primjećeno je učestalo migriranje neoksidiranog ulja s površine čađe prema dijelovima drugih punila koji su bijeli ili svijetlo obojeni. Migriranje neoksidiranog ulja uzrokuje nepoželjnu pojavu “zaprljanja” finalno proizvedenih spojeva od gume.¹

Postupak određivanja neoksidiranog ostatka na površini čađe uključuje ekstrakciju čvrsto-tekuće s odgovarajućim organskim otapalom te mjerenje propuštenog bijelog svjetla pomoću jednostavnog kolorimetara na odgovarajućoj valnoj duljini u organskom dijelu (ASTM D 1618–99).² Pri tome su definirane vrijednosti koje ne uzrokuju pojavu “zaprljanja” ($T > 85\%$), te vrijednosti koje uzrokuju izražen dojam “zaprljanja” ($T < 2\%$).³

Mnoge čađe, a naročito one koje imaju velike čestice (55 nm), nakon reakcija pirolize u reaktorima na svojoj površini posjeduju veliku količinu adsorbiranog neoksidiranog ulja. Uslijed inkorporacije u gumene spojeve takva čađa uzrokuje u smjesi slobodno migriranje neoksidiranog materijala prema svjetlim dijelovima, odnosno dolazi do neželjene pojave “zaprljanja”.

Podešavanjem procesnih varijabli u određenim izvedbama reaktora prilikom industrijskog procesa proizvodnje “mekih” tipova uljno-pećnih čađa ne može se dobiti minimalna željena vrijednost obojenja otapala. Minimalna vrijednost obojenja otapala bitna je prilikom primjene u specijalnim slučajevima. Radi dobivanja željenih svojstava potrebno je provesti jedan od specifičnih naknadnih procesa obrade površine čađe.

Zajednički oksidirajući agensi su ozon, zrak, smjesa dušikovih oksida i zraka te dušična kiselina. Međutim, postupak s jakim oksidirajućim agensom u plinovitoj fazi ili vodenom mediju može znatno povećati aglomeraciju kiselih oksida na površini čađe. Kiseli oksidi na površini čađe smanjuju vrijednost pH, koja je u uskoj sprezi s brzinom vulkanizacije. Osim toga, navedene metode imaju i druge nedostatke. U slučaju primjene dušične kiseline dolazi do povećane korozije postrojenja. Smjesa dušikovih oksida i zraka zahtijeva složenu izvedbu dodatnog postrojenja, a sam postupak vrlo je dugotrajan. Ozon povećava udjel kisika na površini čađe i do 15 %, što uzrokuje rasplinjavanje čađe do ugljikovog(IV) oksida, dok zrak stvara termalno nestabilne površinske okside, zbog provedbe procesa na temperaturama od 450 do 700 °C.¹

Zbog navedenih razloga cilj je bio razviti oksidacijsku metodu eliminacije neoksidiranog ulja s površine čađa, koje se inače ne mogu oksidirati konvencionalnim načinima proizvodnje čađe uljno-pećnim postupkom, a da se pri tome ne primjenjuju komplicirani tehnološki procesi.

Kao dobar oksidirajući agens pokazala se vodena otopina soli amonijevog nitrata p. a. Konvencionalni tipovi “mekih” uljno-pećnih čađa s velikim udjelom neoksidiranog ulja na svojoj površini miješali su se s određenim obujmom otopine amonijevog nitrata p. a. u odnosu na masu čađe (masenih

koncentracija $\gamma(\text{NH}_4\text{NO}_3) = 1,25\text{--}10,00 \text{ g L}^{-1} \text{ NH}_4\text{NO}_3$ p. a.). Dobivena homogena smjesa sušila se od 30 do 120 min na temperaturi od 180 do 210 °C. Sušenje je uzrokovalo selektivnu oksidaciju neoksidiranog ulja s površine čađe. Navedeni postupak selektivne oksidacije "mekih" tipova čađa s niskim vrijednostima obojenja otapala pokazao se izuzetno efikasan, pri čemu nije znatnije utjecao na ostale karakteristike čađa.

Opisanim načinom postignuti su improvizirani industrijski uvjeti kao kod procesa mokre granulacije čađe te njezinog sušenja do udjela vlage manjeg od $w_{\text{H}_2\text{O}} = 1 \%$.

Naime, čađa u uljno-pećnom procesu proizvodnje nastaje u obliku praha iznimno male nasipne gustoće pa je kao takva nepraktična za daljnu manipulaciju. Zbog toga je potrebno čađu putem postupka granulacije prevesti iz oblika praha u granulirani oblik veće nasipne mase, te što manjeg udjela prašine.

Inače se u različitim procesima proizvodnje čađe primjenjuju različiti postupci granulacije koji mogu biti suhi, polumokri i mokri. U uljno-pećnom postupku najčešće je u primjeni mokri postupak, gdje se čađa u obliku praha miješa u podjednaku omjeru s vodom u adekvatnom granulatoru. Nakon granuliranja, čađa se suši u rotirajućem bubnju sušionika na temperaturi od 180 do 210 °C u vremenskom razdoblju od 60 do 120 min ovisno o produktivnosti, do udjela vlage manjeg od $w_{\text{H}_2\text{O}} = 1 \%$.¹

Laboratorijski uvjeti selektivne oksidacije čađe primijenjeni su u pogonu proizvodnje čađa Petrokemije d. d. Profitnog centra proizvodnje čađe na proizvodnoj liniji "mekih" tipova uljno-pećnih čađa N660 i N772. Konvencionalnim postupcima proizvodnje na tim tipovima čađa nisu se mogli postići visoko postavljeni zahtjevi od strane potrošača, vezani na minimalne vrijednosti obojenja otapala.

Eksperimentalni dio

Laboratorijsko i industrijsko ispitivanje djelotvornosti selektivne oksidacije čađe amonijevim nitratom p. a.

U laboratorijskim uvjetima ispitana je djelotvornost selektivne oksidacije čađe vodenim otopinama amonijevog nitrata p. a. u području masenih koncentracija od 1,25 do 10,00 g L⁻¹. Laboratorijska ispitivanja provedena su tako da se maksimalno pokušao simulirati industrijski proces mokrog granuliranja uljno-pećne čađe.

Provela su se četiri seta preliminarnih ispitivanja koja su obuhvatila sljedeće korake:

- odvagano je pet puta po 20 g čađe s niskim vrijednostima obojenja otapala (*T*).
- odmjereno je pet puta po 20 mL vode te je u odmjerenu količinu vode dodano redom po 0,025, 0,050, 0,100, 0,150 i 0,200 g NH₄NO₃ p. a., da bi se dobile masene koncentracije od 1,25, 2,50, 5,00, 7,50 i 10,00 g L⁻¹ NH₄NO₃ p. a.
- u odmjerenim tikvicama uz pomoć mehaničke treskalice pomiješana je odvagana količina čađe i odgovarajuće vodene otopine NH₄NO₃ p. a., da bi se postigli približno podjednaki uvjeti kao i u granulatoru.

– uzorci tako obrađene čađe stavljeni su u laboratorijski sušionik, te su sušeni u vremenskom intervalu od 30 do 120 min da bi se postigli približno jednaki uvjeti kao i u rotirajućem bubnju sušionika.

– na osušenim uzorcima čađa ispitivane su sljedeće kemijske karakteristike čađe:

1. jodni adsorpcijski broj⁸
2. CTAB adsorpcijska površina⁹
3. DBP adsorpcijski broj¹⁰
4. pH¹¹
5. obojenje otapala (*T*)²
6. maseni udjel vlage¹²

Nakon laboratorijskih ispitivanja provedena je industrijska proba selektivne oksidacije čađe N660 i N772 vodenim otopinama amonijevog nitrata p. a. masenih koncentracija od 7,50 do 10,00 g L⁻¹. Kod industrijske probe selektivne oksidacije čađe N660 kao baza proračuna poslužila je količina čađe od 2000 kg h⁻¹, dok je kod proizvodnje čađe N772 korištena količina od 1600 kg h⁻¹. Vodena otopina amonijevog nitrata p. a. pripremljena je u masenoj koncentraciji od $\gamma = 100 \text{ g L}^{-1}$. Da bi se prilikom proizvodnje svakog pojedinog tipa čađe ispunio uvjet postizanja masene koncentracije u području od 7,50 do 10,00 g L⁻¹ protok vodene otopine amonijevog nitrata p. a. masene koncentracije 100 g L⁻¹ automatski se je održavao u području od $Q = 100\text{--}200 \text{ L h}^{-1}$, ovisno o produktivnošću priprave čađe. Automatsko održavanje protoka vodene otopine amonijevog nitrata p. a. postizalo se pomoću adekvatne dozirne pumpe i mjerno-regulacijske tehnike.

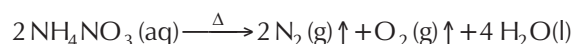
Rezultati laboratorijskog i industrijskog ispitivanja djelotvornosti selektivne oksidacije čađe amonijevim nitratom p. a. i rasprava

Pregledom literature^{1,3–7} došlo se do vrlo upitnih, šturih i uopćenih podataka koji su upućivali na mogućnost provođenja selektivne oksidacije čađe s velikim udjelom neizreagirano ulja.

Kao adekvatno oksidacijsko sredstvo za neizreagirano ulje na površini čađe mogle bi se rabiti razrijeđene vodene otopine amonijevog nitrata p. a.

Doziranje vodenih otopina amonijevog nitrata p. a. u uljno-pećnom procesu proizvodnje čađe vrlo lako se može postići u postupku granuliranja čađe. U procesu mokrog granuliranja čađe, procesna voda i čađa miješaju se u aproksimativno jednakim količinama u granulatorima ili sličnoj opremi. Uz pomoć razrijeđene vodene otopine soli amonijevog nitrata p. a., koja se dodaje procesnoj vodi za granuliranje, mogao bi se postići izvanredni učinak selektivne oksidacije čađe s velikim udjelom adsorbiranog zaostalog ulja.

Nakon procesa granuliranja, dobivene granule suše se u rotirajućem bubnju sušionika, koji je ložen prirodnim plinom ili otpadnim plinovima. U toj fazi dolazi do razgradnje soli amonijevog nitrata p. a. na plinovite produkte prema dolje navedenoj jednadžbi:



Sušenje se provodi u temperaturnom području od 130 do 250 °C. U navedenom području pospješena je termička razgradnja soli amonijevog nitrata p. a., pri čemu dolazi do razvijanja plinovitog kisika.

Tretiranje čađe oksidansima općenito vodi do oksidacije same čađe. Prema tome, plinoviti oksidansi kao što su zrak, ozon, kisik, dušikov dioksid, dušična kiselina, čak i u malim koncentracijama ako se doziraju nekontrolirano uzrokuju nepoželjnu oksidaciju čađe. Oksidacija je okarakterizirana povećanjem udjela kisika na površini čađe. Stvaranje površinskih oksida u obliku kiselih funkcionalnih skupina uzrokuje snižavanje vrijednosti pH iz lužnatog u blago lužnato, pa čak i u kiselu područje. Oksidacijska sredstva među ostalim uzrokuju destruktivnu oksidaciju čađe koja je okarakterizirana smanjenim iskorištenjem zbog stvaranja CO i CO₂.

Dakle, doziranje određenog oksidacijskog sredstva u određenoj mjeri s jedne strane može poboljšati kvalitetu čađe, dok se s druge strane mogu dobiti negativni učinci. Budući da se vodene otopine mogu vrlo lako pripremati i dozirati, primjena vodene otopine amonijevog nitrata p. a. nalazi kompromis između postizanja kvalitete čađe i negativnih učinaka. Naime, kao što je i vidljivo iz jednadžbe, određena dodana količina vodene otopine amonijevog nitrata p.a. uvijek će na povišenoj temperaturi osloboditi poznatu količinu plinovitog kisika. Ukoliko je poznata masena koncentracija vodene otopine amonijevog nitrata p. a., te ukoliko se pomoću mjerno-regulacijske tehnike postigne adekvatno točno i precizno doziranje, može se kontrolirano dozirati oksidacijsko sredstvo koje će selektivno oksidirati površinu uljno-pećne čađe.

U tablici 1 prikazana je selektivna oksidacija čađe N660 početne vrijednosti obojenja otapala od $T = 82\%$ vodenim otopinama amonijevog nitrata p. a. masenih koncentracija od 1,25 do 10,00 g L⁻¹.

Iz tablice 1 vidljivo je da povećanjem masene koncentracije vodene otopine soli NH₄NO₃ p. a., pada vrijednost jednog adsorpcijskog broja. Vrijednost CTAB adsorpcijske površine ostaje nepromijenjena ili se vrlo malo povećava. Vrijednost DBP adsorpcijskog broja ostaje nepromijenjena. Povećava se vrijednost obojenja otapala (T), a pada vrijednost pH čađe. Navedeno je razumljivo zbog toga što oksidans uzrokuje oksidaciju neizreagiranog ulja adsorbiranog na površini čađe. Istodobno dolazi do formiranja kiselih funkcionalnih skupina na površini čađe zbog velike količine slobodnog kisika. Vodena otopina NH₄NO₃ p. a. množinske koncentracije $c = 0,1$ mol dm⁻³ ima vrijednost pH od 5,6, što dodatno uzrokuje zakiseljavanje čađe.

Na slici 1 vidljivo je uzlazno povećanje vrijednosti obojenja otapala s povećanjem koncentracije vodene otopine soli NH₄NO₃ p. a., pri čemu je početna vrijednost obojenja otapala iznosila $T = 82,0\%$.

U tablici 2 prikazana je selektivna oksidacija čađe N660 početne vrijednosti obojenja otapala od $T = 61,6\%$ s vodenim otopinama amonijevog nitrata p. a. masenih koncentracija od 1,25 do 10,00 g L⁻¹.

Ovdje je oksidacijski učinak još jače izražen zbog toga što se osnovna vrijednost obojenja otapala od $T = 61,6\%$ povećava s povećanjem masene koncentracije amonijevog nitrata p. a. do $T = 87\%$. Istovremeno je vidljivo pojavljivanje identičnih korelacija kao i u tablici 1.

Tablica 1 – Selektivna oksidacija čađe N660 vodenim otopinama NH₄NO₃ p. a. masenih koncentracija od 1,25 do 10,00 g L⁻¹

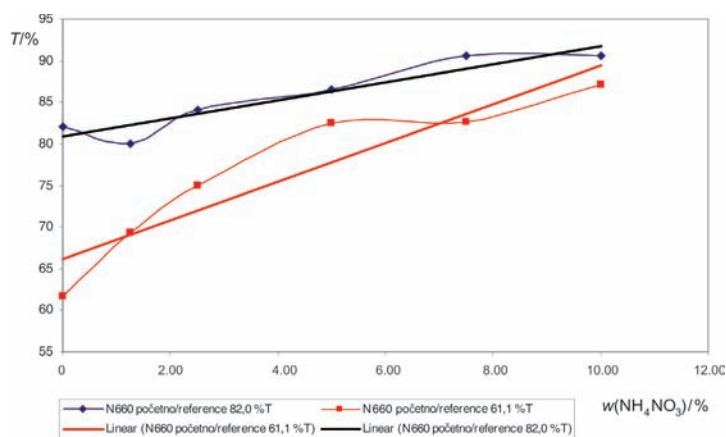
Table 1 – Selective oxidation of oil-furnace carbon black N660 with aqueous solutions NH₄NO₃ p. a. mass concentration from 1.25 to 10.00 g L⁻¹

	Granice Reference	Početni uzorak Reference sample	Uzorak br. 1 Sample No. 1	Uzorak br. 2 Sample No. 2	Uzorak br. 3 Sample No. 3	Uzorak br. 4 Sample No. 4	Uzorak br. 5 Sample No. 5
$m(\text{N660})/\text{g}$		–	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0
$V(\text{H}_2\text{O})/\text{mL}$		–	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0
$\gamma(\text{NH}_4\text{NO}_3)/\text{g L}^{-1}$		–	1,25	2,50	5,00	7,50	10,00
$m(\text{NH}_4\text{NO}_3)/\text{g}$		–	0,025	0,050	0,100	0,150	0,200
vrijeme sušenja t/min time of drying t/min		–	60	60	60	60	60
vrijeme tresenja t/min time of shaking t/min		–	60	60	60	60	60
jodni broj/ mg kg^{-1} iodine adsorption/ mg kg^{-1}	36±5	34,5	34,2	31,8	31,4	32,0	31,9
CTAB/ $10^3 \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$	36±5	39,0	39,3	39,3	39,3	39,8	40,3
DBP/ $10^{-5} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$	90±5	89,1	89,0	89,1	89,2	89,1	89,0
obojenje otapala $T/\%$ solvent coloration $T/\%$	min. 80	82,0	80,0	84,0	86,5	90,5	90,5
pH	8,5±1	9,3	7,3	7,7	7,6	7,7	7,7
udjel vlage $w_{\text{H}_2\text{O}}/\%$ humidity fraction $w_{\text{H}_2\text{O}}/\%$	max. 1,0	0,55	0,33	0,24	0,26	0,26	0,24

Učinci povećanja vrijednosti obojenja otapala prikazani su i na slici 1, gdje je vidljiv još veći uzlaz rasta s početne vrijednosti obojenja otapala od 61,6 % T. Znači da je uzlaz veći što je početna vrijednost obojenja otapala manja, što potvrđuju dijagrami na slikama 1 i 2.

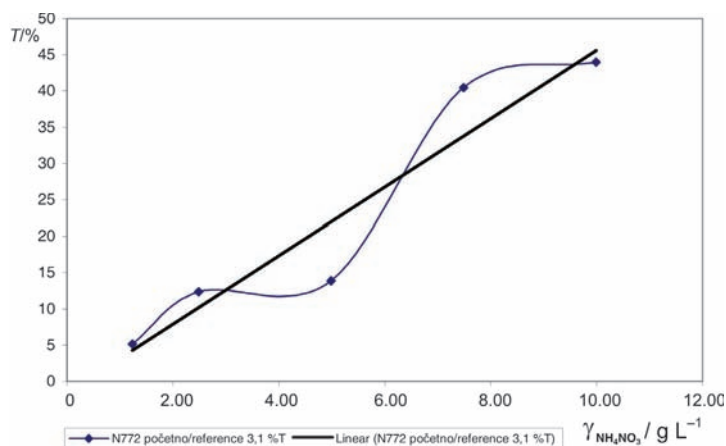
U tablici 3 prikazana je selektivna oksidacija čađe N772 početne vrijednosti obojenja otapala od 3,1 % T s vodenim

otopinama amonijevog nitrata p.a masenih koncentracija od 1,25 do 10,00 g L⁻¹. Ovdje je najviše izražen učinak selektivne oksidacije čađe vodenim otopinama amonijevog nitrata p. a. različitih masenih udjela. Osnovna vrijednost obojenja otapala od 3,1 % T na čađi N772 povećava se do vrijednosti od 43,7 % T. Pri tome je uočljiv vrlo drastičan pad vrijednosti jednog adsorpcijskog broja sa 31,0 mg kg⁻¹ na 25,8 mg kg⁻¹.



Slika 1 – Ovisnost obojenja otapala o koncentraciji vodene otopine amonijevog nitrata p. a. masenih koncentracija od 1,25 do 10,00 g L⁻¹ kod čađe N660 s početnom vrijednošću obojenja otapala od T = 82,0 % i 61,6 %

Fig. 1 – Dependence of solvent discoloration on the mass concentration of aqueous solution ammonium nitrate p. a. of mass concentration 1.25 to 10.00 g L⁻¹ for oil-furnace carbon black N660 with starting value of T = 82.0 % and 61.6 %



Slika 2 – Ovisnost obojenja otapala o koncentraciji vodene otopine amonijevog nitrata p. a. masenih koncentracija od 1,25 do 10,00 g L⁻¹ kod čađe N772 s početnom vrijednošću obojenja otapala od T = 3,1 %

Fig. 2 – Dependence of solvent discoloration on the mass concentration of aqueous solution ammonium nitrate p. a. of mass concentration 1.25 to 10.00 g L⁻¹ for oil-furnace carbon black N772 with starting value of T = 3.1 %

Tablica 2 – Selektivna oksidacija čađe N660 vodenim otopinama NH₄NO₃ p. a. masenih koncentracija od 1,25 do 10,00 g L⁻¹

Table 2 – Selective oxidation of oil-furnace carbon black N660 with aqueous solutions NH₄NO₃ p. a. mass concentration from 1.25 to 10.00 g L⁻¹

	Granice Reference	Početni uzorak Reference sample	Uzorak br. 1 Sample No. 1	Uzorak br. 2 Sample No. 2	Uzorak br. 3 Sample No. 3	Uzorak br. 4 Sample No. 4	Uzorak br. 5 Sample No. 5
m(N660)/g		–	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0
V(H ₂ O)/mL		–	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0
γ(NH ₄ NO ₃)/g L ⁻¹		–	1,25	2,50	5,00	7,50	10,00
m(NH ₄ NO ₃)/g		–	0,025	0,050	0,100	0,150	0,200
vrijeme sušenja t/min time of drying t/min		–	60	60	60	60	60
vrijeme tresenja t/min time of shaking t/min		–	60	60	60	60	60
jodni broj/mg kg ⁻¹ iodine adsorption/mg kg ⁻¹	36±5	35,8	34,4	33,4	32,8	31,8	30,5
CTAB/10 ³ m ³ kg ⁻¹	36±5	40,5	40,5	40,6	40,9	41,0	41,5
DBP/10 ⁻⁵ m ³ kg ⁻¹	90±5	91,3	91,0	91,9	90,7	91,2	90,0
obojenje otapala T/% solvent coloration T/%	min. 80	61,6	69,3	75,0	82,4	82,6	87,0
pH	8,5±1	9,5	7,7	7,9	7,6	7,5	7,6
udjel vlage w _{H₂O} / % humidity fraction w _{H₂O} / %	max. 1,0	0,26	0,1	0,25	0,19	0,17	0,006

Navedeni učinak prikazan je i na slici 2 pri čemu se može vidjeti još izraženije uzlazno povećanje vrijednosti obojenja otapala.

Iz provedenih laboratorijskih ispitivanja može se zaključiti da je efekt selektivne oksidacije čađe najviše izražen u području masenih koncentracija amonijevog nitrata p. a. od 0,500 do 1,000 %, izraženo na masu čađe. U tom koncentracijskom području ne ugrožavaju se ostale ispitivane karakteristike čađe, a osobito pH vrijednost čađe.

Isto tako iz rezultata se može zaključiti da tretiranje vodenim otopinama amonijevog nitrata p. a. različitih masenih koncentracija uzrokuje određeni pad u vrijednosti jednog adsorpcijskog broja između čađe u prahu i granulama. Ta razlika će se prilikom proizvodnje željenog tipa čađe morati korigirati protokom uljne sirovine. Pretpostavka je da vodena otopina soli amonijevog nitrata p. a. zbog oksidirajućeg djelovanja smanjuje površinu čađe (manja vrijednost jednog adsorpcijskog broja) tako da oksidira neoksidirano ulje adsorbirano na površini čađe, stvarajući kisele funkcionalne skupine s molekulama kisika. Kisele funkcionalne skupine zauzimaju površinu čađe, koja je inače dostupna molekulama joda. U industrijskoj probi morati će se držati veća razlika između jednog adsorpcijskog broja čađe u prahu i jednog adsorpcijskog broja čađe u granulama. To znači da će se za željeni jodni adsorpcijski broj morati trošiti manja količina uljne sirovine nego što bi se trošila prilikom konvencionalne proizvodnje N660 i N772, bez doziranja vodene otopine amonijevog nitrata p. a.

Navedeni učinci će zahtijevati manju potrošnju ulja za dobivanje željenog jednog adsorpcijskog broja, odnosno veći

odnos sagorjevanja zrak/ulje, što će ujedno pogodovati povećanju same vrijednosti obojenja otapala čađe u prahu. Međutim, i dalje će ostati problem dobivanja vrijednosti CTAB adsorpcijske površine koji je povezan izvedbom geometrije reaktora. Velike razlike jednog adsorpcijskog broja između praha i granula najvjerojatnije će povećati vrijednost CTAB adsorpcijske površine, što je i inače slučaj kod konvencionalne proizvodnje N660 i N772. Naime, s određenim izvedbama geometrije reaktora nije moguće ostvariti kod određenih tipova čađa apsolutno sve kemijske karakteristike, bez obzira na naknadne tretmane.

Što se tiče industrijske probe najprije je bila provedena prilikom proizvodnje čađe N660. Početna produktivnost bila je 1600 kg h⁻¹. Nakon što se postigao pozitivan učinak kod povećanja vrijednosti obojenja otapala, produktivnost se povećala na $P = 2000 \text{ kg h}^{-1}$, što je ukazivalo na optimalnu proizvodnost.

Rezultati iz tablice 4 pokazuju povećanje vrijednosti obojenja otapala na sva tri ispitivana uzorka. Najveće povećanje vrijednosti obojenja otapala vidljivo je na uzorku broj 2, gdje se vrijednost T povećava s 43,6 % na vrijednost od 85,8 % T uz udovoljavanje optimalne proizvodnosti. Pri tome je vrijednost pH zadržana u granicama specifikacije. Ostvarena je pretpostavka povećane razlike u vrijednosti jednog adsorpcijskog broja na prahu i granulama.

Nakon tako provedene probe uzet je velik uzorak čađe N660 koji je ispitan u cijelosti, a podaci su dani u tablici 6. Iz podataka je vidljivo da je došlo do odstupanja vrijednosti u CTAB adsorpcijskoj površini, što je ionako problem prilikom proizvodnje N660 bez dodatka vodene otopine

T a b l i c a 3 – Selektivna oksidacija čađe N772 vodenim otopinama NH_4NO_3 p. a. masenih koncentracija od 1,25 do 10,00 g L⁻¹

T a b l e 3 – Selective oxidation of oil-furnace carbon black N772 with aqueous solutions NH_4NO_3 p. a. mass concentration from 1.25 to 10.00 g L⁻¹

	Granice Reference	Početni uzorak Reference sample	Uzorak br. 1 Sample No. 1	Uzorak br. 2 Sample No. 2	Uzorak br. 3 Sample No. 3	Uzorak br. 4 Sample No. 4	Uzorak br. 5 Sample No. 5
$m(\text{N772})/\text{g}$		–	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0
$V(\text{H}_2\text{O})/\text{mL}$		–	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0
$\gamma(\text{NH}_4\text{NO}_3)/\text{g L}^{-1}$		–	1,25	2,50	5,00	7,50	10,00
$m(\text{NH}_4\text{NO}_3)/\text{g}$		–	0,025	0,050	0,100	0,150	0,200
vrijeme sušenja t/min time of drying t/min		–	60	60	60	60	60
vrijeme tresenja t/min time of shaking t/min		–	60	60	60	60	60
jodni broj/ mg kg^{-1} iodine adsorption/ mg kg^{-1}	30±5	31,0	27,5	28,0	27,3	26,1	25,8
CTAB/ $10^3 \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$	32±5	42,5	42,5	42,7	42,7	42,9	43,1
DBP/ $10^{-5} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$	65±5	66,1	66,3	65,9	65,8	66,3	66,4
obojenje otapala $T/\%$ solvent coloration $T/\%$	min. 65	3,1	4,9	12,1	13,6	40,2	43,7
pH	8,5±1	9,1	7,5	7,6	7,7	7,7	7,6
udjel vlage $w_{\text{H}_2\text{O}}/\%$ humidity fraction $w_{\text{H}_2\text{O}}/\%$	max. 1,0	0,23	0,1	0,18	0,2	0,11	0,15

Tablica 4 – Industrijska proba selektivne oksidacije čađe N660 vodenim otopinama NH_4NO_3 p. a. masenih koncentracija od 7,50 do 10,00 g L⁻¹

Table 4 – Industrial testing of selective oxidation of oil-furnace carbon black N660 with aqueous solutions NH_4NO_3 p. a. mass concentration from 7.50 to 10.00 g L⁻¹

	Granice Reference	Početni uzorak Reference sample	Uzorak br. 1 Sample No. 1	Uzorak br. 2 Sample No. 2
$q(\text{N660})/\text{kg h}^{-1}$		1600	1600	2000
$Q(\text{H}_2\text{O})/\text{m}^3 \text{h}^{-1}$		1,60	1,60	2,00
$\gamma(\text{NH}_4\text{NO}_3)/\text{g L}^{-1}$		–	7,50	10,0
vrijeme granuliranja t/min time of mixing t/min		60	60	60
vrijeme sušenja t/min time of drying t/min		60	60	60
jodni broj praha/mg kg ⁻¹ iodine adsorption of powder/mg kg ⁻¹	40±5	37,5	37,1	41,4
jodni broj granula/mg kg ⁻¹ iodine adsorption of pellet/mg kg ⁻¹	36±5	36,9	31,0	37,5
DBP praha/10 ⁻⁵ m ³ kg ⁻¹ DBP powder/10 ⁻⁵ m ³ kg ⁻¹	95±5	91,7	91,5	94,6
DBP granula/10 ⁻⁵ m ³ kg ⁻¹ DBP pellet/10 ⁻⁵ m ³ kg ⁻¹	90±5	89,4	87,3	90,3
obojenje otapala praha T/% solvent coloration of powder T/%	min. 80	70,2	75,8	43,6
obojenje otapala granula T/% solvent coloration of pellet T/%	min. 80	80,2	93,5	85,8
pH granula pH pellet	8,5±1	8,6	7,9	7,7

Tablica 5 – Industrijska proba selektivna oksidacija čađe N772 vodenim otopinama NH_4NO_3 p. a. masenih koncentracija od 7,50 do 10,00 g L⁻¹

Table 5 – Industrial testing of selective oxidation of oil-furnace carbon black N772 with aqueous solutions NH_4NO_3 p. a. mass concentration from 7.50 to 10.00 g L⁻¹

	Granice Reference	Početni uzorak Reference sample	Uzorak br. 1 Sample No. 1	Uzorak br. 2 Sample No. 2
$q(\text{N772})/\text{kg h}^{-1}$		1400	1400	1600
$Q(\text{H}_2\text{O})/\text{m}^3 \text{h}^{-1}$		1,40	1,40	1,60
$\gamma(\text{NH}_4\text{NO}_3)/\text{g L}^{-1}$		–	7,50	10,0
vrijeme granuliranja t/min time of mixing t/min		60	60	60
vrijeme sušenja t/min time of drying t/min		60	60	60
jodni broj praha/mg kg ⁻¹ iodine adsorption of powder/mg kg ⁻¹	35±5	34,1	37,1	38,4
jodni broj granula/mg kg ⁻¹ iodine adsorption of pellet/mg kg ⁻¹	30±5	31,2	30,9	31,1
DBP praha/10 ⁻⁵ m ³ kg ⁻¹ DBP powder/10 ⁻⁵ m ³ kg ⁻¹	70±5	68,5	69,5	70,2
DBP granula/10 ⁻⁵ m ³ kg ⁻¹ DBP pellet/10 ⁻⁵ m ³ kg ⁻¹	65±5	65,3	64,2	66,5
obojenje otapala praha T/% solvent coloration of powder T/%	min. 65	2,3	10,5	11,8
obojenje otapala granula T/% solvent coloration of pellet T/%	min. 65	6,5	45,2	65,2
pH granula pH pellet	8,5±1	8,6	7,8	7,5

amonijevog nitrata p. a. Sve ostale ispitivane veličine su u granicama specifikacije. Iz gumarskih ispitivanja vidljivo je da čađa sa dodatkom vodene otopine soli amonijevog nitrata p. a. ne pokazuje nikakvo odstupanje od zadanih granica specifikacije.

Selektivna oksidacija čađe s vodenom otopinom soli amonijevog nitrata p. a. ($\gamma = 10,00 \text{ g L}^{-1}$) uspješno je provedena što se tiče povećanja vrijednosti obojenja otapala, uz zadržavanje vrijednosti pH u granicama specifikacije.

Nakon toga bila je provedena industrijska proba proizvodnje čađe N772. Početna produktivnost bila je 1400 kg h⁻¹. Nakon što se postigao pozitivan učinak kod povećanja vrijednosti obojenja otapala produktivnost se povećala na 1600 kg h⁻¹ što je iskazivalo optimalnu razinu proizvodnje.

Rezultati iz tablice 5 pokazuju povećanje vrijednosti obojenja otapala na sva tri ispitivana uzorka. Najveće povećanje vrijednosti obojenja otapala vidljivo je na uzorku br. 2, gdje se vrijednost povećava s $T = 11,8 \% T$ na vrijednost

od $T = 65,2 \%$ uz zadovoljavanje optimalne produktivnosti. Isto tako pH vrijednost zadržana je na donjoj granici specifikacije. Kao i kod čađe N660 ostvarena je pretpostavka povećane razlike u vrijednosti jednog adsorpcijskog broja na prahu i granulama.

Nakon tako provedene probe uzet je velik uzorak čađe N772 koji je cjelokupno ispitan, a vrijednosti su dane u tab. 7. Iz podataka je vidljivo da je došlo do odstupanja vrijednosti u CTAB adsorpcijskoj površini, što je također problem kao u slučaju čađe N660, te se mora rješavati drugim prilagodba u procesu. Iz gumarskih ispitivanja vidljivo je da čađa s dodatkom vodene otopine soli amonijevog nitrata p. a. ne pokazuje nikakvo odstupanje od zadanih granica specifikacije.

Selektivna oksidacija čađe vodenom otopinom amonijevog nitrata p. a. ($\gamma = 10,00 \text{ g L}^{-1}$) uspješno je provedena i na čađi N772 u smislu povećanja vrijednosti obojenja otapala, uz zadržavanje vrijednosti pH na donjoj granici specifikacije.

T a b l i c a 6 – *Fizikalno-kemijske karakteristike čađe N660 nakon doziranja vodene otopine amonijevog nitrata p. a. masene koncentracije 10,00 g L⁻¹*

T a b l e 6 – *Physical/chemical characteristics of oil-furnace carbon black N660 after adding aqueous solution NH₄NO₃ p. a. of mass concentration: 10.00 g L⁻¹*

Svojstva čađe Property of carbon black	Metoda određivanja Test method	Jedinica Unit	Granice Reference	Rezultat Values
jodni adsorpcijski broj iodine adsorption number	ASTM 1510	g kg ⁻¹	36 ± 5	36,9
DBP apsorpcijski broj DBP absorption number	ASTM2414	10 ⁻⁵ m ³ kg ⁻¹	90 ± 5	90,5
CDBP apsorpcijski broj CDBP absorption number	ASTM 3493	10 ⁻⁵ m ³ kg ⁻¹	74 ± 5	72,8
CTAB adsorpcijski broj CTAB adsorption number	ASTM 3765	10 ³ m ² kg ⁻¹	36 ± 5	40,1
gubitak sušenjem heating loss	ASTM 1509	%	max. 1,0	0,34
sadržaj pepela ash content	ASTM 1506	%	max. 0,5	0,17
sadržaj sumpora sulfur content	DIN 51400/T2	%	max. 1,0	0,2
čvrstoća granula, X5 individual pellet strength, X5	ASTM 3313	cN	30 ± 15	26
čvrstoća granula, X20 individual pellet strength, X20	ASTM 3313	cN	20 ± 8	20
sadržaj prašine fine content	ASTM D1508	%	max. 7,0	2
ostatak na situ, 0,045 mm sieve residue, 0.045 mm	ASTM D1514	%	max. 0,05	0,0052
ostatak na situ, 0,180 mm sieve residue, 0.180 mm	ASTM D1514	%	max. 0,01	0,0
ostatak na situ, 0,500 mm sieve residue, 0.500 mm	ASTM D1514	%	max. 0,01	0,0
obojenje otapala solvent coloration	ASTM D1618	%	min. 80,0	84,3
acetonski ekstrakt acetone extract	ASTM D305	%	max. 0,50	0,19
nasipna gustoća pour density	ASTM D1513	kg m ⁻³	425 ± 20	420
granulometrijski sastav, sito <i>d</i> = 2,0 mm pellet content, sieve <i>d</i> = 2.0 mm	ASTM D1511	%	-	0,3
granulometrijski sastav, sito <i>d</i> = 1,0 mm pellet content, sieve <i>d</i> = 1.0 mm	ASTM D1511	%	-	18,4
granulometrijski sastav, sito <i>d</i> = 0,5 mm pellet content, sieve <i>d</i> = 0.5 mm	ASTM D1511	%	-	45,8
granulometrijski sastav, sito <i>d</i> = 0,25 mm pellet content, sieve <i>d</i> = 0.25 mm	ASTM D1511	%	-	24,8
granulometrijski sastav, sito <i>d</i> = 0,125 mm pellet content, sieve <i>d</i> = 0.125 mm	ASTM D1511	%	-	10,3
granulometrijski sastav, dno pellet content, bottom	ASTM D1511	%	-	0,4
pH	ASTM D1512		8,5±	7,81
Svojstva vulkanizata Property of vulcanizate	Metoda određivanja Test method	Jedinica Unit	Granice Reference	Rezultat Values
odbojna elastičnost, NR 40/145 rebound resilience, NR 40/145	ASTM D3192	%	10,5 ± 2,3	8,5
modul 300 %, NR 30/145, razlika od IRB7 modul us at 300 %, NR 30/145, difference from IRB7	ASTM D3192	MPa	-2,3 ± 1,6	-1,4

T a b l i c a 7 – Fizikalno-kemijske karakteristike čađe N772 nakon doziranja vodene otopine amonijevog nitrata p. a. masene koncentracije 10,00 g L⁻¹T a b l e 7 – Physical/chemical characteristics of oil-furnace carbon black N772 after adding aqueous solution NH₄NO₃ p. a. of mass concentration: 10.00 g L⁻¹

Svojstva čađe Property of carbon black	Metoda određivanja Test method	Jedinica Unit	Granice Reference	Rezultat Values
jodni adsorpcijski broj iodine adsorption number	ASTM 1510	g kg ⁻¹	30 ± 5	31,2
DBP apsorpcijski broj DBP absorption number	ASTM2414	10 ⁻⁵ m ³ kg ⁻¹	65 ± 5	67,9
CDBP absorpcijski broj CDBP absorption number	ASTM 3493	10 ⁻⁵ m ³ kg ⁻¹	59 ± 5	61,0
CTAB adsorpcijski broj CTAB adsorption number	ASTM 3765	10 ³ m ² kg ⁻¹	33 ± 5	41,2
gubitak sušenjem heating loss	ASTM 1509	%	max. 1,0	0,20
sadržaj pepela ash content	ASTM 1506	%	max. 0,5	0,15
sadržaj sumpora sulfur content	DIN 51400/T2	%	max. 1,0	0,35
čvrstoća granula, X5 individual pellet strength, X5	ASTM 3313	cN	45 ± 15	30
čvrstoća granula, X20 individual pellet strength, X20	ASTM 3313	cN	35 ± 8	22
sadržaj prašine fine content	ASTM D1508	%	max. 7,0	1,2
ostatak na situ, 0,045 mm sieve residue, 0.045 mm	ASTM D1514	%	max. 0,05	0-0298
ostatak na situ, 0,180 mm sieve residue, 0.180 mm	ASTM D1514	%	max. 0,01	0,0
ostatak na situ, 0,500 mm sieve residue, 0.500 mm	ASTM D1514	%	max. 0,01	0,0
obojenje otapala solvent coloration	ASTM D1618	%	min. 65,0	65,3
acetonski ekstrakt acetone extract	ASTM D305	%	max. 0,50	0,19
nasipna gustoća pour density	ASTM D1513	kg m ⁻³	520 ± 20	495
granulometrijski sastav, sito d = 2,0 mm pellet content, sieve d = 2.0 mm	ASTM D1511	%	–	1,3
granulometrijski sastav, sito d = 1,0 mm pellet content, sieve d = 1.0 mm	ASTM D1511	%	–	10,0
granulometrijski sastav, sito d = 0,5 mm pellet content, sieve d = 0.5 mm	ASTM D1511	%	–	25,5
granulometrijski sastav, sito d = 0,25 mm pellet content, sieve d = 0.25 mm	ASTM D1511	%	–	33,8
granulometrijski sastav, sito d = 0,125 mm pellet content, sieve d = 0.125 mm	ASTM D1511	%	–	20,4
granulometrijski sastav, dno pellet content, bottom	ASTM D1511	%	–	9,0
pH	ASTM D1512		8,5±	7,51
Svojstva vulkanizata Property of vulcanizate	Metoda određivanja Test method	Jedinica Unit	Granice Reference	Rezultat Values
odbojna elastičnost, NR 40/145 rebound resilience, NR 40/145	ASTM D3192	%	10,6 ± 2,3	8,6
modul 300 %, NR 30/145, razlika od IRB7 modul us at 300 %, NR 30/145, difference from IRB7	ASTM D3192	MPa	-4,7 ± 1,5	-4,1

Zaključak

Razvijena je metoda eliminiranja zaostalog neizreagiranog ulja s površine "mekih" tipova čađa uz pomoć vodenih otopina soli amonijevog nitrata p. a. masenih koncentracija od 7,50 do 10,00 g L⁻¹ s obzirom na masu čađe. Djelotvornost povećanja vrijednosti obojenja otapala izraženija je ukoliko su početne vrijednosti obojenja otapala manje. Kao najadekvatnija koncentracija u laboratorijskom ispitivanju i industrijskoj probi pokazala se masena koncentracija od 10,00 g L⁻¹ u odnosu na masu čađe. Industrijskim ispitivanjem pokazao se je vrlo učinkovit način doziranja vodenih otopina amonijevog nitrata p. a. čađi prilikom postupka mokre granulacije ukoliko za to postoji adekvatna mjerno-regulacijska tehnika. Fizikalno-kemijske karakteristike čađe i karakteristike vulkanizata nakon procesa selektivne oksidacije vodenom otopinom amonijevog nitrata p.a. ostaju u granicama kvalitete određenog tipa čađe. Postupak selektivne oksidacije površine "mekih" tipova čađe kao takav se uspješno primjenjuje u konvencionalnom industrijskom postupku proizvodnje na postrojenju proizvodnje čađe u Kutini.

Literatura:

References:

1. J. B. Donnet, R. C. Bansal, M. J. Wang, Carbon Black, Second Edition Revised and Expanded, Science and Technology, New York, 1993, str. 62–64.
2. D1618–99, Standard Test Method for Carbon Black Extractables-Transmittance of Toluene Extract.
3. A. Voet, C. R. Price, United States Patent Office, Appl. 3, 512, 935, May 19, 1970.
4. R. Cines, United States Patent Office, Appl. 2, 641, 531, July 19, 1953.
5. R. Cines, United States Patent Office, Appl. 2, 682, 448, July 23, 1954.
6. M. Jordan, United States Patent Office, Appl. 2, 686, 107, August 09, 1954.
7. F. Johnson, United States Patent Office, Appl. 3, 306, 761, February 18, 1967.
8. D1510–03, Standard Test Method for Carbon Black-Iodine Adsorption Number.
9. D3765–03a, Standard Test Method for Carbon Black-CTAB (Cetyltrimethylammonium Bromide) Surface Area.
10. D2414–04, Standard Test Method for Carbon Black-Oil Absorption Number (OAN).

11. D1512–95(2000), Standard Test Method for Carbon Black-pH Value.
12. D1509–95(2000), Standard Test Method for Carbon Black-Heating Loss.

Popis simbola

List of symbols

- ASTM – standardne američke metode ispitivanja
– American Standard Test Method
- CDBP – dibutilftalat adsorpcijski broj komprimirane čađe
– dibutylphthalate absorption number of crushed carbon black
- CTAB – cetyltrimetilamonijbromid adsorpcijska površina
– cetyltrimethylammoniumbromide adsorption surface
- c* – koncentracija, mol L⁻¹
– concentration, mol L⁻¹
- DBP – dibutilftalat adsorpcijski broj
– dibutylphthalate absorption number
- DIN – standardne njemačke norme ispitivanja
– Deutschland International Test Method
- d_p* – promjer čestice, nm
– particle diameter, nm
- IRB – industrijski referentna čađa
– Industry Reference Black
- m* – masa, g, kg
– mass, g, kg
- NR – prirodna guma
– natural rubber
- P* – produktivnost, kg h⁻¹
– productivity, kg h⁻¹
- Q* – obujmni protok, m³ h⁻¹
– volume flow rate, m³ h⁻¹
- q_m* – maseni protok, kg h⁻¹
– mass flow rate, kg h⁻¹
- T* – transmitancija, %
– transmittance, %
- T* – temperatura, °C
– temperature, °C
- t* – vrijeme, h, s
– time, h, s
- V* – obujam, L, m³
– volume, L, m³
- w* – maseni udjel, %
– mass fraction, %
- γ* – masena koncentracija, g L⁻¹
– mass concentration, g L⁻¹

SUMMARY

Selective Oxidation of Soft Grade Carbon Blacks with Ammonium Nitrate

N. Zečević

Oil-furnace carbon black is produced by pyrolysis of gaseous or liquid hydrocarbons or their mixtures. The oil feedstock for the production of oil-furnace carbon black is mainly composed of high-boiling aromatic hydrocarbons, which are residues of petroleum cracking, while the gaseous raw material is commonly natural gas.

Most of the oil-furnace carbon black production (> 99 %) is used as a reinforcing agent in rubber compounds. Occasionally, oil-furnace carbon blacks are used in contact with other rubber compounds and fillers that have different pigments, particularly with the color white. It has been observed that frequently a migrating rubber soluble colorant would enter the white or light colored rubber composition from the adjacent carbon black filled rubber, resulting in a highly undesirable staining effect.

Methods for determining non-oxidized residue on the surface of the oil-furnace carbon black include extraction of carbon black with the appropriate organic solvent, and measuring the color of the organic solvent by means of a colorimeter on 425 nm (ASTM D 1618–99). Transmittance values of 85 % or more are indicative of a practically non-staining carbon black, while transmittance values below 50 % generally lead to a carbon black with pronounced staining characteristics.

Many oil-furnace carbon blacks, particularly those with a larger particle size ($d_p > 50$ nm) which are produced by pyrolysis, have strongly adsorbed non-reacted oil on their surfaces. Upon incorporation in a rubber compound, the colored materials are gradually dissolved by the rubber matrix and migrate freely into adjacent light colored rubber compounds, causing a highly objectionable staining effect.

Adjusting furnace parameters in the industrial process of producing specific soft grades of carbon black cannot obtain minimal values of toluene discoloration. The minimal value of toluene discoloration is very important in special applications. Therefore, after-treatment of the surface area is essential. Mutual oxidizing agents are ozone, air, mixture of nitric oxide and air, and nitric acid. However, treatment with highly oxidizing agents in a gaseous phase or aqueous medium may highly increase the concentration of acid oxides on the surface area of the carbon black. Acid oxides on the surface area of carbon black decrease the pH value, which is closely connected to the vulcanization of rubber compounds. Furthermore, the afore-mentioned method has other disadvantages. In the case of nitrate acid, the major disadvantage is corrosion of plant equipment. The mixture of nitrite oxide and air demands a very complicated plant, and the same procedure is very time consuming. Ozone increases the oxygen content on the surface area of the carbon black by as much as 15 %, which creates carbon dioxide and reduces utilization. Air creates thermally unstable surface area oxides, since the process demands a temperature range between 450 and 700 °C.

Due to all these reasons, an oxidation method was developed of eliminating non-reacted oil from the surface area of oil-furnace carbon black, which cannot be produced with the conventional production method.

An aqueous solution of salt ammonium nitrate p.a. proved to be a very good oxidizing agent. Conventional soft grades of oil-furnace carbon blacks with very high contents of non-reacted oil on their surface area, were mixed with the appropriate mass weight of ammonium nitrate p. a. (1.25 to 10.00 g L⁻¹ NH₄NO₃ p. a.). The obtained homogeneous mixture was dried at temperatures from 180 to 210 °C for a period of 30 to 120 min.

Namely, oil-furnace carbon blacks are first produced in a “fluffy” form with exceptionally small mass density, which is why they are very unpractical for manipulation. The “fluffy” oil-furnace carbon black must be transformed to a greater weight density and have a smaller quantity of fines as possible.

However, there are many industrial processes of transforming “fluffy” carbon black into granules, and the most famous are the wet, semi-wet, and the dry process. In the oil-furnace process, the wet process of granulation is the most acceptable, in which the “fluffy” carbon black is mixed with water in an approximate ratio. After granulation, the carbon black is dried in a rotary drum at temperatures ranging between 180 to 210 °C. The period of drying is various, and depends on the production capacity and moisture fraction.

The described laboratory procedure improvised successfully industrial conditions of granulating soft grade carbon black, and it is applicable to the conventional industrial method of producing soft grade oil-furnace carbon black at the Kutina plant, which is shown in Tables 1–7, and Figures 1–2.