



УДК 622

**ИССЛЕДОВАНИЕ ДИСПЕРСНОСТИ ТЕХНИЧЕСКОГО УГЛЕРОДА
ПРОИЗВОДСТВА ООО «АГЕНСТВО РТУТНАЯ БЕЗОПАСНОСТЬ»****STUDY OF THE PRODUCTION CARBON BLACK DISPERSION OF
THE «MERCURY SAFETY AGENCY» LTD****Максимович Валерий Геннадьевич**

кандидат технических наук,
председатель совета директоров,
ООО «Агентство Ртутной Безопасности»

Мойса Юрий Николаевич

кандидат химических наук,
директор,
ООО «НПО «Химбурнефт»
ld.yug2016@gmail.com

Барышников Алексей Михайлович

генеральный директор,
ООО «ЭкоСистемы»

Аннотация. В статье исследованы физико-химические показатели и структурные свойства промышленных образцов технического углерода производства ООО «Агентство Ртутной Безопасности».

Ключевые слова: технический углерод, промышленные образцы.

Maximovich Valery Gennadyevich

Candidate of Technical Sciences,
Chairman of the Board of Directors,
Mercury Safety Agency LLC

Moisa Yuri Nikolaevich

Candidate of Chemical Sciences,
Director,
NPO Khimburneft LLC
ld.yug2016@gmail.com

Baryshnikov Alexei Mikhailovich

CEO,
EcoSystems LLC

Annotation. In the article physical and chemical parameters and structural properties of industrial samples of technical carbon produced by «Agency of Mercury Safety» Ltd. are investigated.

Keywords: carbon black, industrial samples.

Технический углерод (ТУ, техуглерод, Carbon black) – высокодисперсный аморфный углеродный продукт, химически инертен, светостоек, обладает высокой красящей способностью. По химическому составу технический углерод состоит главным образом из углерода (не менее 90 %), содержит до 5 % хемосорбированного кислорода, до 0,8 % водорода, до 1,1 % серы и до 0,45 % минеральных примесей. Примеси равномерно распределены в объеме частиц технического углерода, за исключением кислорода. Кислород находится преимущественно на поверхности частиц, входя в состав функциональных групп (–COOH, –CHO, –OH, –C(O)–O–, –C(O)–), а также сорбированные остатки неразложившихся углеводов, связанных с углеродным скелетом.

В мировой практике около 70 % всего выпускаемого ТУ используется в производстве шин, ~20 % в производстве резинотехнических изделий. Остальное количество находит применение в качестве черного пигмента; замедлителя «старения» пластмасс; компонента, придающего пластмассам специальные свойства: (электропроводные, способность поглощать ультрафиолетовое излучение, излучение радаров). В некоторых случаях ТУ является антиоксидантом, сдерживая термическую деструкцию полимеров. Это связано с возможностью ТУ присоединять кислород и свободные радикалы. При покраске полимера в темные цвета ТУ добавляется до 2 % к массе полимера, для более светлых цветов в концентрации 0,02–0,5 % в сочетании с диоксидом титана, оксидом железа и иными пигментами. ТУ добавляют практически ко всем полимерам для повышения их устойчивости к атмосферному влиянию, поскольку данное вещество имеет способность защищать полимеры от действия на него ультрафиолетового излучения.

ТУ может применяться в качестве усиливающего компонента в производстве резин и других пластических масс. ТУ используется для стабилизации термостойкости и изменения цвета виниловых полимеров, полиолефинов и других термопластичных полимеров. ТУ используется также в качестве пигмента в производстве изделий из цементно-песчаных композиций: тротуарная и фасадная плитка, строительные смеси, для окрашивания силикатного кирпича, наливных полов, штукатурки, и других строительных материалов [1].

Дисперсные единицы технического углерода (первичные агрегаты) – гроздевые образования сферических частиц представляют собой единую структуру, включающую углеродные полимерные соединения различной степени упорядоченности от двумерных полициклических образований до относительно крупных графитоподобных кристаллитов. Частицы ТУ представляют собой глобулы, состоящие из деградированных графитовых структур. Межплоскостное расстояние между графитоподобными слоями составляет 0,35–0,365 нм (для сравнения, в графите 0,335 нм). По данным некото-



рых авторов ТУ состоит из сферических частиц размером 10–350 нм, образованных слоями углеродных атомов, подобных слоям в графите, но не плоских, а изогнутых в ассоциаты [2].

Графическое схематическое изображение дисперсной единицы аморфного технического углерода представлено в сравнении с другими аллотропными формами структурных единиц углерода на рисунке 1.

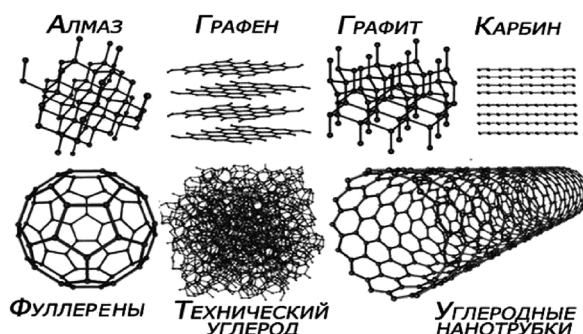


Рисунок 1 – Аллотропные формы углерода – графическое изображение различных видов формирования структурных единиц углерода: решетки алмаза, графена, графита, карбина, фуллерена, технического углерода, углеродных нанотрубок

ООО «Агентство Ртутной Безопасности» (далее ООО «АРБ») промышленно производит ТУ пиролизным методом утилизации автомобильных шин для применения в различных промышленных и строительных материалах. Физико-химическим показателем, характеризующим дисперсность ТУ, является удельная поверхность. Поверхность частиц обладает шероховатостью, за счёт наползающих друг на друга слоёв. Мерой шероховатости служит соотношение между показателями удельной поверхности техуглерода и его йодным числом (поскольку йодное число определяет полную поверхность частиц с учётом шероховатостей). Частицы ТУ в процессе получения объединяются в т.н. «агрегаты», характеризующиеся «структурностью» – мерой которой служит показатель абсорбции масла. Агрегаты слипаются в менее прочные образования – «хлопья» или «ассоциаты».

На электронных снимках (рис. 2, 3) при 50 000 X – кратном увеличении на сканирующем электронном микроскопе JSM-7500F (Япония) исходного образца промышленного ТУ производства ООО «АРБ» и образца после ультразвуковой активации видно, что реальные размеры шарообразных глобул исходного ТУ имеют диаметры в диапазоне от 30–60 нм до 100–120 нм, а образца ТУ после ультразвуковой активации имеют уменьшенные размеры глобул, диаметры которых преимущественно составляют 10–30 нм.

Известно, что основные характеристики ТУ зависят и определяются качеством сырья и способом получения: например, при размере частиц среднего диаметра 10-50 нм удельная адсорбционная поверхность составляет 10–1000 м²/г, а структурность (объем пустот в первичных агрегатах, который оценивают по абсорбции дибутилфталата) равной 20–400 см³/100 г. Маслосемкость ТУ зависит от удельной поверхности и с уменьшением диаметра частиц увеличивается; она составляет для термического технического углерода 50–80 г/100 г. Истинная плотность частиц технического углерода составляет 1,76–1,9 г/см³. Насыпная плотность хлопьевидного («пылящего») техуглерода составляет 330–420 кг/м³ и более. Для удобства транспортирования и использования ТУ гранулируют до плотности 300–600 кг/м³.

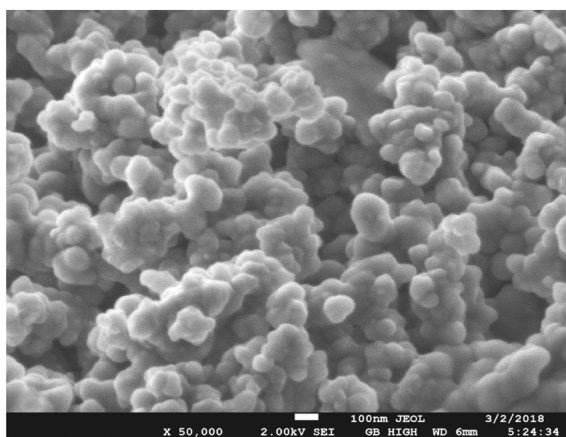


Рисунок 2 – Электронное изображение исходного образца технического углерода ООО «АРБ» при 50 000 X увеличении на сканирующем электронном микроскопе JSM-7500F (Япония). Измерительная белая шкала на снимке 100 нанометров (100 нм)

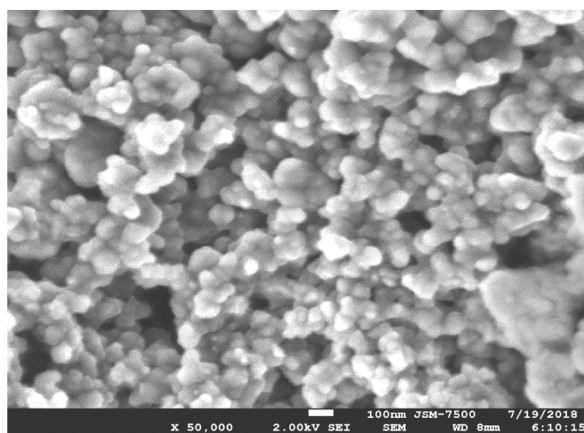


Рисунок 3 – Электронное изображение исходного образца технического углерода ООО «АРБ» после ультразвуковой активации при 50 000 X увеличении на сканирующем электронном микроскопе JSM-7500F (Япония). Измерительная белая шкала на снимке 100 нанометров (100 нм)



Для определения диспергируемости исходного ТУ производства ООО «Агенство Ртутной Безопасности» в различных жидких средах проведены исследования с применением лазерного анализатора микрочастиц «ЛАСКА-1К». Высокое качество, точность и воспроизводимость получаемых результатов на лазерном анализаторе микрочастиц «ЛАСКА-1К» основывается на применении международных стандартов для данного класса приборов (ISO 13320:1999 «Particle size analysis – Laser diffraction methods», ISO 9276:1998 «Representation of results of particle size analysis») и стандартных образцов, разработанных NIST (США) для калибровки и проведения оценки приборов лазерной дифракции (SRM 1003с, SRM 659). На основе этих стандартов Отделом дисперсионных систем Группы компаний ЛЮМЭКС были введены ГСО 8453-2003, ГСО 8452-2003. Одним из наиболее важных моментов проведения гранулометрического анализа, является стадия пробоподготовки. Именно она определяет достоверность и корректность полученных результатов. Высокая степень диспергированности материала перед измерением образца является ключевым моментом достижения надежных и воспроизводимых результатов. Диспергирование образцов может быть достигнуто различными способами, включая интенсивное перемешивание в различных средах, ультразвуковую обработку, стабилизацию водородного показателя рН среды диспергирования, добавление дисперсантов, различных ПАВ и т.д. Необходимым условием при использовании этих способов является то, чтобы процесс диспергирования не приводил к образованию стабильных воздушных пузырьков, разрушению хрупких частиц или их агломерации. Проявление любого из этих факторов приведет к искаженным результатам распределения размеров частиц. Аппаратурные и методические решения лазерного анализатора «ЛАСКА-1К» позволяют адекватно оценивать степень готовности исследуемого образца к проведению гранулометрического анализа, а также проводить разработку новых методик анализа сложных дисперсионных систем (в т.ч. гидрофобных).

Результаты лазерного анализа среднего диаметра частиц техуглерода ООО «АРБ» в среде дибутилфталата (ДФБ) показывают, что в среде ДФБ технический углерод образует крупные ассоциаты средним диаметром частиц 44,87 мкм (микрон, μm) (см. рис. 4).

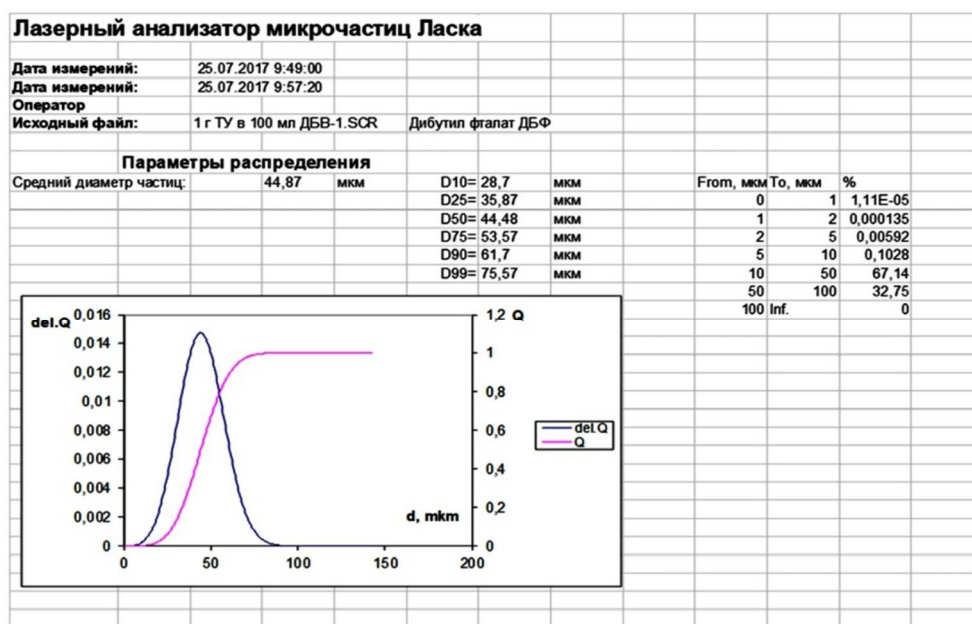


Рисунок 4 – Данные лазерного анализа и диаграмма распределения 1 % частиц техуглерода ООО «АРБ» в среде дибутилфталата (ДФБ)

Лазерные измерения дисперсного состава и среднего диаметра частиц техуглерода ООО «АРБ» на анализатора «ЛАСКА-1К» в среде 10 % этилового спирта в дистиллированной воде показывают, что в этой дисперсной среде ТУ хорошо диспергируется с образованием мелких частиц и ассоциатов средним диаметром 5,31 мкм (микрон, μm) (рис. 5).

На рисунке 6 приведены данные измерения на анализаторе «ЛАСКА-1К» дисперсного состава и среднего диаметра частиц техуглерода производства ООО «АРБ» в среде 96–100 % этилового спирта. ТУ в этой дисперсной среде диспергируется с образованием более мелких частиц и ассоциатов средним диаметром 4,014 мкм (μm).

В РФ применяются две классификации ТУ по ГОСТ 7885 и стандарту американского общества испытания материалов ASTM D1765. В соответствии с классификацией по ГОСТ установлены 10 марок технического углерода. В зависимости от способа получения (печной, канальный, термический) маркам присвоены буквенные индексы «П», «К», «Т». Следующий за буквенным цифровой индекс характеризует средний размер частиц техуглерода в целых десятках нанометров. Основные физико-химические характеристики марок техуглерода по ГОСТ приведены в таблице 1.

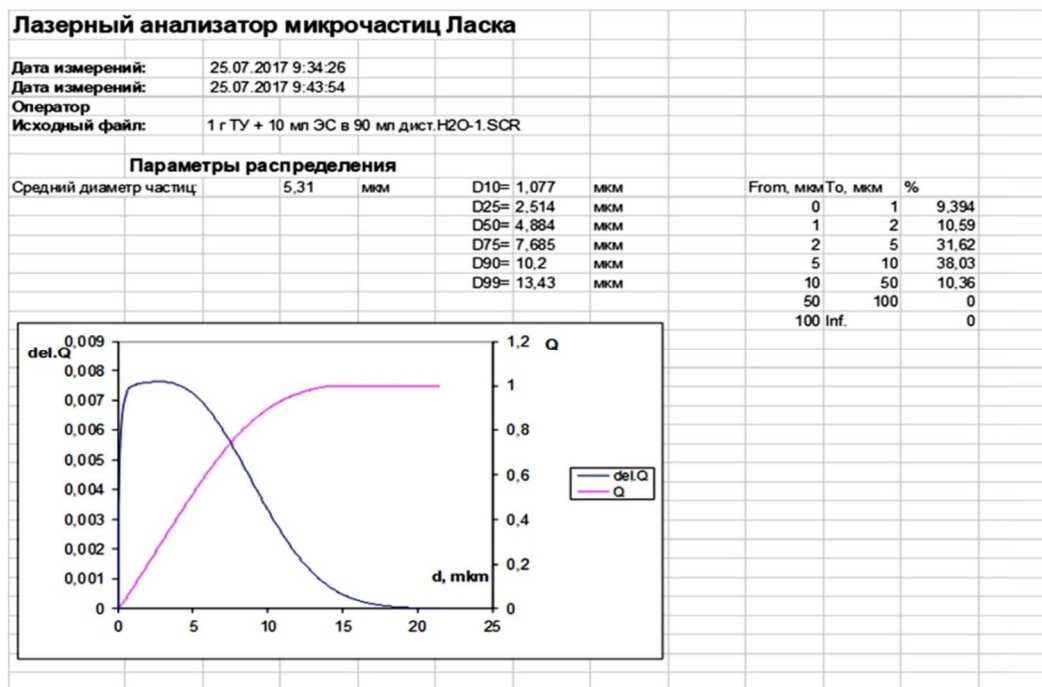


Рисунок 5 – Результаты лазерного анализа на «ЛАСКА-1К» диспергируемости ТУ производства ООО «АРБ» в среде: 10 % этилового спирта +90 % дистиллированной воды

Лазерный анализатор микрочастиц Ласка

Дата измерений: 25.07.2017

Дата измерений: 25.07.2017

Оператор

Исходный файл: 1 г ТУ в 100 мл С2Н5ОН

Параметры распределения

Средний диаметр частиц:	4,014	мкм	D10=	0,8143	мкм	From, мкм	To, мкм	%
			D25=	1,9	мкм	0	1	13,16
			D50=	3,692	мкм	1	2	13,68
			D75=	5,809	мкм	2	5	40,34
			D90=	7,709	мкм	5	10	31,62
			D99=	10,15	мкм	10	50	1,195
						50	100	0
						100	Inf.	0

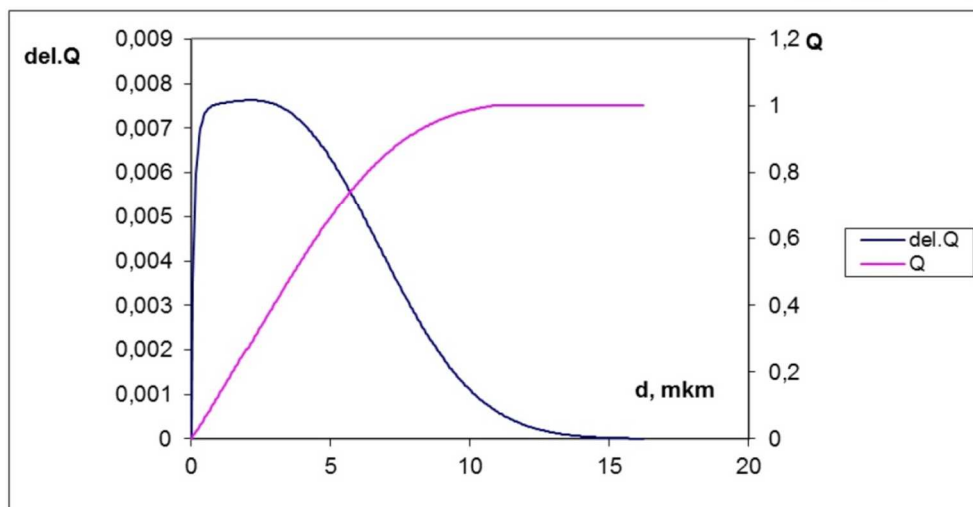


Рисунок 6 – Результаты лазерного анализа на «ЛАСКА-1К» диспергируемости ТУ производства ООО «АРБ» в среде: 96–100 % этилового спирта



Таблица 1 – Основные физико-химические характеристики марок техуглерода

Марка по ГОСТ 7885	Удельная поверхность, 10 ³ м ² /кг	Йодное число, г/кг	Абсорбция масла, 10 ⁻⁵ м ³ /кг	Насыпная плотность, кг/м ³
П245	119	121	103	330
П234	109	105	101	340
К354	150	–	–	–
П324	84	84	100	340
П514	–	43	101	340
П701	36	–	65	420
П702	37,5	–	70	400
П705	23	–	110	320
П803	16	–	83	320
Т900	14	–	–	–

Испытания технического углерода производства ООО «Агентство Ртутной Безопасности», выполненные в лаборатории физико-химического анализа ООО «НПО «Химбурнефть» на соответствие требованиям ГОСТ 7885-86 показали, что исследованный технический углерод по основным показателям в соответствии с классификацией по ГОСТ 7885 соответствует нормам марки П803. Технологические показатели ТУ ООО «Агентство «Ртутная безопасность» на соответствие требованиям марки П803 по ГОСТ 7885-86 приведены в таблице 2

Таблица 2 – Технологические показатели ТУ ООО «Агентство «Ртутная безопасность» на соответствие требованиям марки П803 по ГОСТ 7885-86

Наименование показателя	ГОСТ 7885-86 Норма марки П803	Фактически партия технического углерода	Методы измерения
Внешний вид при 20 °С	Порошок черного цвета	Порошок черного цвета	Визуально
Абсорбция дибутилфталата, см ³ / 100 г	93 ± 7	85,4	ГОСТ 25699.5
Водородный показатель (рН) водной суспензии, ед.изм.	7,5–9,5	7,5	ГОСТ 25699.6
Массовая доля потерь при 105 °С, не более, %	0,5	0,2	ГОСТ 25699.7
Зольность (900–950 °С), %	0,45	0,4	ГОСТ 25699.8
Массовая доля остатка, не более, %, после просева через сито с сеткой ГОСТ 25699.10-93 0,045 мм (45 мкм) 0,5 мм (500 мкм) 0,125 мм (125 мкм)	0,08 0,001 0,01	0,078 0,0014 0,008	ГОСТ 25699.10
Лазерный анализ микрочастиц)* в жидкой среде, средний диаметр частиц, мкм: – в водно-спиртовом растворе – в этиловом спирте – в дибутилфталате (ДБФ)		5,310 4,014 44,87	ISO 13320:1999 «Particle size analysis – Laser diffraction methods», ГСО 8452-2003

Организация контроля технологических показателей углерода технического: отбор проб осуществляется ГОСТ 9980.2, испытания по ГОСТ 7885-86 «Углерод технический для производства резины», ГОСТ 25699.5-10-93 «Ингредиенты резиновой смеси. Технический углерод».

)* Факультативный анализ по ИСО 13320:1999, ГСО 8452-2003 на лазерном анализаторе микрочастиц «ЛАСКА-1К».

Выводы

1. Исследованы физико-химические показатели и структурные свойства промышленных образцов технического углерода производства ООО «Агентство Ртутной Безопасности». На электронных снимках ТУ при 50 000 X – кратном увеличении на сканирующем электронном микроскопе JSM-7500F (Япония) измерены реальные размеры шарообразных глобул исходного ТУ которые имеют диаметры в диапазоне от 30–60 нм до 100–120 нм. Установлено, что применение ультразвуковой активации исходного ТУ позволяет кратно уменьшить размеры глобул ТУ до диаметров 5–20 нм.

2. Для определения диспергируемости исходного ТУ производства ООО «Агентство Ртутной Безопасности» в различных жидких средах проведены исследования с применением лазерного анализатора микрочастиц «ЛАСКА-1К». Лазерный анализ микрочастиц ТУ в жидкой среде показал, что средний диаметр ассоциатов углерода (частиц) в дибутилфталате (ДБФ) составляет 44,87 мкм, в водно-спиртовом растворе 5,31 мкм и в этиловом спирте 4,014 мкм.



3. Испытания физико-химических свойств технического углерода производства ООО «Агентство Ртутной Безопасности» на соответствие требованиям ГОСТ 7885-86 показали, что исследованный технический углерод по основным показателям соответствует нормам марки П803 в соответствии с классификацией ГОСТ 7885-86.

Литература

1. Ивановский В.И. Технический углерод. Процессы и аппараты : учебное пособие. – Омск : ОАО «Тех-углерод», 2004.
2. Берёзкин В.И. Углерод: замкнутые наночастицы, макроструктуры, материалы. – СПб. : АРТЭГО, 2013. – 450 с.

References:

1. Ivanovsky V.I. Technical carbon. Processes and apparatuses: manual. – Omsk : OJSC «Tekhuglerod», 2004.
2. Berezkin V.I. Carbon: closed nanoparticles, macrostructures, materials. – St. Petersburg. : ARTEGO, 2013. – 450 p.