

Effect of Recycled Waste Polymers, Natural Bitumen and HVS Cut on the Properties of Vacuum Bottom

Y. Rasoulzadeh¹, S.B. Mortazavi^{1*}, A.A. Yousefi², A. Khavanin¹,
and A. Kazemnejad Lili³

1. Department of Occupational and Environmental Health, Faculty of Medical Sciences, Tarbiat Modares University, P.O. Box: 13116-14117, Tehran, Iran
2. Iran Polymer and Petrochemical Institute, P.O. Box 14965-115, Tehran, Iran
3. Department of Biostatistics, Faculty of Medical Sciences, Tarbiat Modares University, P.O. Box: 13116-14117, Tehran, Iran

Received 23 December 2009, accepted 4 May 2010

ABSTRACT

The neat bitumen, an oil refining by-product, has its own inherent weakness under long-time loading at low and high temperatures. These performance limitations of neat bitumen have led researchers to modify its physical and mechanical properties. According to several studies, polymers can be used to modify the properties of bitumen. Due to much lower production costs and aiming to reduce environmental impacts, recycled waste polymers are preferred as compared with virgin polymers. In this study, the effect of recycled waste polymers including crumb rubber modifier (CRM), polyethylene and latex and non-polymeric materials such as natural bitumen (NB) and heavy vacuum slops (HVS) cut on physical and mechanical properties of vacuum bottom residue (VB) of crude oil distillation was investigated. Based on the results, recycled waste polyethylene and NB can improve the performance grade of VB at high temperatures and CRM, latex and HVS can improve the performance grade of VB at low temperatures. Thus, by designing various blends of these additives with VB, different modified bitumens can be directly obtained from VB without any need to air-blowing process.

Key Words:

vacuum bottom residue,
modification,
recycled polymers,
natural bitumen,
heavy vacuum slop

(*)To whom correspondence should be addressed.

E-mail: mortazav@modares.ac.ir

اثر پلیمرهای ضایعاتی بازیافتی، قیر طبیعی و برش HVS بر خواص پس مانده تقطیر در خلاء

یحیی رسول زاده^۱، سید باقر مرتضوی^{۱*}، علی اکبر یوسفی^۲، علی خوانین^۱، انوشیروان کاظم نژاد لیلی^۳

۱- تهران، دانشگاه تربیت مدرس، گروه بهداشت حرفه ای و محیط، صندوق پستی ۱۴۱۱۷-۱۳۱۱۶

۲- تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، صندوق پستی ۱۱۵-۱۴۹۶۵

۳- تهران، دانشگاه تربیت مدرس، گروه آمار زیستی، صندوق پستی ۱۴۱۱۷-۱۳۱۱۶

دریافت: ۸۸/۱۰/۲، پذیرش: ۸۹/۲/۱۴

چکیده

قیر خالص تولید پالایشگاه در شرایط کاربری مختلف از نظر دما و بارگذاری رفتار ایده‌آل ندارد و محدودیت‌های کارایی آن فعالان عرصه تولید و کاربری قیر را به اصلاح خواص فیزیکی قیر و آدار کرده است. اصلاح قیر به کمک پلیمرها می‌تواند در رفع این محدودیت‌ها مؤثر باشد و طول عمر آسفالت را به طور قابل ملاحظه‌ای افزایش دهد. از آن جا که به کارگیری مواد پلیمری اولیه از نظر اقتصادی هزینه بر است، توجه به مواد پلیمری ضایعاتی و بازیافتی از این لحاظ و نیز پاک‌سازی محیط زیست حایز اهمیت است. در این مطالعه، اثر سه نوع پلیمر بازیافتی از محیط زیست شامل پودر لاستیک تایرهای فرسوده، پلی اتیلن و لاتکس در کنار روغن HVS تولید پالایشگاه و قیر طبیعی موجود در داخل کشور بر خواص فیزیکی و مکانیکی ماده پایه قیر یعنی ته مانده برج تقطیر در خلاء (VB) بررسی شده است. نتایج به دست آمده نشان می‌دهد، پلی اتیلن و قیر طبیعی در بهبود درجه کارایی در دماهای بالا و لاتکس، پودر لاستیک و HVS در بهبود درجه کارایی در دماهای پایین مؤثر هستند. بنابراین، می‌توان با طراحی فرمول‌بندی آمیخته‌های مختلف از این مواد برای تولید مستقیم قیر پلیمری از VB بدون نیاز به فرایند هوادهی اقدام کرد.

واژه‌های کلیدی

پس مانده تقطیر در خلاء،

اصلاح،

پلیمرهای بازیافتی،

قیر طبیعی،

HVS

* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:

مقدمه

ته مانده برج تقطیر در خلأ فرایند پالایش نفت خام (vacuum bottom, VB) خوراک اصلی برای تولید قیر است که بسته به شرایط دما و فشار در فرایند پالایش و نیز نوع نفت خام مصرفی می تواند به طور مستقیم به عنوان قیر (مثل قیر نفوذی پالایشگاه شیراز) مورد استفاده قرار گیرد یا این که با فرایندهای دیگری نظیر هوادهی و بهبود گرانیروی و برخی خواص مکانیکی آن به قیر قابل استفاده تبدیل شود [۱]. سالانه ده ها میلیون تن قیر پایه نفتی به عنوان ماده عایق رطوبت و نیز ماده چسباننده و محمل در تولید آسفالت راه ها، پوشش بام ها، عایق های رطوبتی، رنگ های با پایه قیر و موارد دیگر به کار می رود [۲]. خواص فیزیکی، مکانیکی و رئولوژیکی قیر به طور مستقیم به ساختار کلوییدی و ترکیبات شیمیایی آن یعنی آسفالتن و مالتن بستگی دارد.

آسفالتن ها ترکیبات قطبی با وزن مولکولی ۱۰۰۰ تا ۱۰۰۰۰ هستند (بسته به حلال مورد استفاده) که در نرمال هپتان نامحلول اند و ۵ تا ۲۵ درصد قیر را تشکیل می دهند. از طرف دیگر، مالتن ها شامل آروماتیک ها، رزین ها و ترکیبات سیر شده و محلول در هپتان نرمال اند و وزن مولکولی کمتری دارند [۳-۵]. متاسفانه قیر خالص تولید پالایشگاه در شرایط کاربری مختلف از نظر دما و بارگذاری رفتار ایده ال ندارد و محدودیت های کارایی آن مثل امکان جاری شدن و قیرزدگی، تغییر شکل دائم و شیارافتادگی در دمای بالا و بارگذاری های طولانی مدت، بروز ترک در رویه آسفالت در دماهای کم و بارگذاری طولانی مدت و موارد دیگر، فعالان عرصه تولید و کاربری قیر را به اصلاح خواص فیزیکی قیر وادار کرده است [۶،۷].

مطالعات انجام شده در طول ۳۰ سال گذشته مشخص کرده اند که اصلاح قیر به کمک پلیمرها می تواند طول عمر آسفالت را به طور قابل ملاحظه ای افزایش دهد [۸]. بر این اساس، اصلاح قیر از راه افزودن مواد اصلاح کننده به عنوان راه کار مهندسی مورد توجه پژوهش گران است. مواد پلیمری سهم عمده ای از مواد اصلاح کننده خواص قیر را به خود اختصاص داده اند. از آن جا که به کارگیری مواد پلیمری اولیه از نظر اقتصادی هزینه بر است، توجه به مواد پلیمری ضایعاتی و بازیافتی از این لحاظ و نیز پاک سازی محیط زیست حایز اهمیت است [۹].

سالانه نزدیک به ۲۰۰۰۰۰۰ هزار تن لاستیک ماشین در ایران مصرف می شود که تقریباً ۲۰٪ آنها مستهلک می شود و انبار کردن آنها یا پراکندگی در سطح زمین می تواند مشکلاتی نظیر خطرات حریق و مشکلات زیست محیطی به دنبال داشته باشد [۱۰]. هم چنین، سالانه حدود ۵۰۰۰ تن دستکش لاتکس در کشور مورد استفاده قرار می گیرد [۱۱] که همراه با سایر مواد زائد در بخش های صنعتی و آزمایشگاهی دفع شده و وارد محیط زیست می شوند. در کنار آن می توان به حجم انبوهی از مواد و

ظروف پلیمری مصرف شده اشاره کرد که متاسفانه هیچ نوع برنامه مدونی در سطح ملی برای بازیافت آنها و کنترل معضلات زیست محیطی ناشی از این مواد وجود ندارد [۱۰]. از طرف دیگر، منابع متعددی از مواد ارزشمند در طبیعت وجود دارند که به دلیل شناخت ناکافی از خواص و آثار آنها در کاربری مختلف، به شکل غیراصولی استخراج و مصرف می شوند که از جمله این مواد می توان به قیر طبیعی اشاره کرد.

معادن متعددی از قیر طبیعی در بخش هایی از کشور ایران مثل استان کرمانشاه، بهبهان و مغان وجود دارند که به عنوان سوخت کوره استفاده شده یا این که صادر می شوند [۱۲،۱۳]. این ماده طبیعی در طول سالیان متمادی به سطح زمین رسیده و در اثر خروج مواد آلی فرار آن و از طرفی داشتن آسفالتن زیاد، به ماده ای سفت و شکننده تبدیل می شود که از این ویژگی قیر طبیعی شاید بتوان در بهبود دمای نرمی و کاهش درجه نفوذ قیرهای اصلاح شده استفاده کرد [۱۴].

در این مطالعه، اثر سه نوع پلیمر بازیافتی از محیط زیست شامل پودر لاستیک تایرهای فرسوده، پلی اتیلن به کار رفته در ظروف پلاستیکی و لاتکس به شکل دستکش های لاتکسی مستعمل در کنار روغن HVS تولید پالایشگاه و هم چنین قیر طبیعی، بر خواص فیزیکی و مکانیکی VB مورد بررسی قرار گرفت تا در حالت حصول نتایج مطلوب، بتوان فرمول بندی های ترکیبی از این مواد برای تولید مستقیم قیر نفوذی از VB و بدون نیاز به هوادهی تولید کرد. قیر نفوذی حاصل از این فرایند در واقع قیر پلیمری با خواص فیزیکی و مکانیکی بهبود یافته در مقایسه با قیر نفوذی خالص است. این فرایند می تواند جای گزین فرایند هوادهی برای تولید قیر نفوذی از VB شده و هزینه های تولید را کاهش دهد و امکان استفاده مجدد از پلیمرهای زائد و آلاینده محیط زیست را فراهم کند.

در این مطالعه برای اولین بار از لاتکس، پلی اتیلن و پودر لاستیک مستعمل بازیافتی از محیط زیست برای اصلاح خواص VB و امکان سنجی تولید قیر نفوذی استفاده شد. مطابق جست و جوی انجام شده، مطالعات منتشر شده در این زمینه صرفاً بر اصلاح خواص قیر متمرکز بوده و تنها در مطالعه یوسفی و همکاران [۱۵] از ضایعات پتروشیمی برای اصلاح خواص VB استفاده شده است.

تجربی

مواد

ماده اصلی به کار رفته در این مطالعه، VB تولیدی پالایشگاه تهران بود که مشخصات آن در جدول های ۱ و ۲ ارائه شده اند. مواد اصلاح کننده

جدول ۱ - خواص فیزیکی VB تهیه شده از پالایشگاه تهران.

نفوذ (۱ mm در ۲۵°C)	دمای نرمی (°C)	دمای شکست فراس (°C)	کشش پذیری (cm)	PG
۲۹۶	۳۹	-۱۹	۱۰۰ <	۵۸-۴۰

استفاده شده شامل پلیمرهای مستعمل بازیافتی در سه نوع پلی اتیلن از نوع HDPE (مصرفی در تولید ظروف نگه‌داری شیر)، دستکش‌های لاتکسی مستعمل، پودر لاستیک تایرهای فرسوده (CRM rubber modifier, CRM crumb) تهیه شده از شرکت یزد ایساتیس، قیر طبیعی تهیه شده از شرکت معادن سرمک و روغن HVS (heavy vacuum slop) تولیدی پالایشگاه تهران بود. مشخصات این مواد در جدول‌های ۱ تا ۴ ارائه شده‌اند.

دستگاه‌ها و روش‌ها

اختلاط مواد داخل راکتور با استفاده از مخلوط‌کن مدل 6100Polytron، ساخت شرکت Kinematika مجهز به تیغه اعمال تنش زیاد ۳۰۳۰/۲ PT-DA و مخلوط‌کن مدل Heidolph مجهز به هم‌زن چهار پره (هر دو مخلوط‌کن) انجام شد. برای اختلاط مواد اصلاح‌کننده با VB، ابتدا نمونه VB به مدت ۱ h در دمای ۱۶۰°C گرم‌آب شده، سپس به محفظه اختلاط (راکتور) با دمای ۱۸۰°C منتقل شد. دمای راکتور دوجداره با استفاده از سامانه گردش روغن تولید و در محدوده ۳۱۸۰°C کنترل شد. اختلاط مواد در مدت زمان ۹۰ min با سرعت اختلاط ۸۰۰۰ rpm انجام شد. آمیزه به دست آمده در پایان عملیات اختلاط در قوطی‌های فلزی تخلیه شده و هم‌زمان نمونه‌های مورد نیاز برای آزمون‌های مختلف قیر برداشت شد. آزمون‌های استاندارد ASTM D36 (ISIRI 2951)، ASTM D5 (ISIRI 2950)، ASTM D113 و IP-80 (ISIRI 3867) به ترتیب برای اندازه‌گیری دمای نرمی، درجه نفوذ، دمای شکست فراس و مقدار کشش آمیزه‌ها به کار گرفته شدند. هم‌چنین به منظور مطالعه

جدول ۲ - ترکیب VB و روغن HVS تهیه شده از پالایشگاه تهران (نفت خام مخزن آسماری اهواز).

ماده	سیر شده‌ها (wt%)	آروماتیک‌های نفتنی (wt%)	آروماتیک‌های قطبی (wt%)	آسفالتن (wt%)
VB	۱۲/۶۱	۴۳/۳۱	۴۰/۰۹	۳/۹۹
HVS	۵۳/۶	۳۲/۲	۱۳/۰	۰/۴

جدول ۳ - برخی خواص فیزیکی پلیمرهای بازیافتی.

اندازه ذرات (mm)	چگالی (g/cm ^۳)	دمای ذوب (°C)	مواد
۱-۴	۰/۹۴	۱۲۹/۸۳	HDPE بازیافتی
<۰/۴	۰/۲۸-۰/۳۵	-	CRM
۱-۵	۰/۹۱	-	لاتکس بازیافتی

شکل‌شناسی آمیزه‌ها، نمونه‌های لازم در زمان تخلیه گرفته شد. پس از انجام آزمون‌ها و مشخص شدن برخی مقادیر، شاخص نفوذ (penetration index, PI) و درجه تقریبی کارایی آمیزه‌ها (PG) با استفاده از معادلات فیزیکی ارائه شده برآورد شده است [۶، ۱۶].

نتایج و بحث

افزایش قیر طبیعی (NB) به VB

مطابق جدول ۵، اختلاط VB با NB باعث کاهش درجه نفوذ VB می‌شود، به ترتیبی که در اختلاط ۲۰٪، درجه نفوذ به ۲۸ dmm می‌رسد که در مقایسه با درجه نفوذ VB شاهد (یعنی ۲۰۲ dmm) به طور چشم‌گیری کاهش یافته است. بنابراین، افزودن NB قوام قیر تولیدی از VB و مقاومت آن را در برابر تغییر شکل (مثل اثر شیارافتادگی ناشی از چرخ‌های وسایط نقلیه) افزایش می‌دهد. هم‌چنین، افزودن NB باعث افزایش دمای نرمی VB می‌شود، طوری که از ۴۱°C به حدود ۶۱°C در اختلاط ۲۰٪ می‌رسد، اگرچه در مقادیر بیش از ۱۰٪ افزایش دمای نرمی به طور معنی‌داری تشدید می‌شود. دلیل عمده این مسئله آن است که NB

جدول ۴ - مشخصات قیر طبیعی.

مقدار	مشخصه
۱۳	خاکستر (%)
۱-۵	رطوبت (%)
۶۰	مواد فرار (%)
۲۸	کربن ثابت (%)
۷۱-۷۲	وزن مخصوص
سیاه	رنگ
۱۱۹	دمای نرمی (°C)
۰-۲	نفوذ (۱ میلی متر در ۲۵°C)

جدول ۵- اثر قیر طبیعی بر خواص فیزیکی VB.

PG	PI	کشش پذیری (cm)	دمای شکست فراس (°C)	دمای نرمی (°C)	درجه نفوذ (°/1mm)	قیر طبیعی (%)	نمونه
۵۸-۳۴	۰/۵	۱۲۳	-۱۹	۴۱	۲۰۲	۰	N1
۶۴-۳۴	۰/۹	۸۴	-۱۹	۴۴	۱۷۱	۵	N2
۶۴-۳۴	-۰/۷	۷۵	-۱۸	۴۵	۱۰۳	۷/۵	N3
۶۴-۳۴	-۷/۱	۴۸	-۱۸	۴۶	۸۰	۱۰	N4
۷۰-۳۴	-۷/۴	۱۷	-۱۷	۵۷/۵	۳۹	۱۵	N5
۷۶-۲۸	-۰/۲	۸	-۱۶	۶۰/۵	۲۸	۲۰	N6

ترکیبی مورد توجه قرار گیرد. هم چنین، مطابق جدول ۵، افزایش NB تا ۵٪ باعث بهبود PI شده است که بیان گر کاهش حساسیت گرمایی VB است. اما در ادامه و با افزایش درصد NB این شاخص از عدد ایده‌ال (یک) فاصله می‌گیرد [۱۴].

شکل ۱ نشان می‌دهد که ذرات NB به طور همگن در VB توزیع شده و از نظر اندازه به حد کافی ریز شده‌اند، اگرچه با بهبود شرایط اختلاط نظیر دما و زمان اختلاط می‌توان آن را بهینه کرد. هر اندازه توزیع ذرات در زمینه VB یکنواخت و اندازه ذرات ریزتر باشد، به همان اندازه نمونه دارای خواص مکانیکی و فیزیکی پایدار و یکنواختی بوده و از یک پارچگی کارایی در شرایط کاربری برخوردار می‌شود.

افزایش CRM به VB

جدول ۶ اثر افزودن CRM را در خواص فیزیکی VB نشان می‌دهد.



شکل ۱- شکل شناسی نمونه VB حاوی NB در بزرگ‌نمایی ۱۰۰.

به دلیل دارا بودن درصد زیادی آسفالتن و سفتی ذاتی، باعث افزایش مقدار آسفالتن VB و در نتیجه افزایش دمای نرمی آن می‌شود که در واقع می‌تواند مقاومت قیر تولیدی در برابر جاری شدن و خستگی گرمایی را در دماهای زیاد افزایش دهد.

مطابق جدول ۵ تغییرات مقادیر PG بیان گر اثر مثبت NB در بهبود کارایی قیر در دماهای زیاد و کاهش کارایی آن در دماهای کم است. لازم به یادآوری است، در مقادیر بیش از ۲۰٪ قیر طبیعی مخلوط حاصل بیش از حد سفت شده و سایر پارامترهای آن نظیر درجه نفوذ و کشش بیش از حد کاهش می‌یابند. هم چنین، با افزودن NB دمای شکست فراس VB افزایش می‌یابد. به عبارتی، افزایش درصد قیر طبیعی باعث افزایش دمای ایجاد ترک در قیر می‌شود. دمای شکست فراس در واقع دمایی است که در آن لایه قیر زیر تنش اعمال شده (بارگذاری) ترک برمی‌دارد. افزایش این دما به معنی نامناسب بودن قیر برای به کارگیری آن در دماهای کاربری پایین است که تغییرات مقادیر PG مؤید همین موضوع است. مطابق جدول مزبور با افزودن NB مقدار کشش پذیری VB کاهش می‌یابد، به طوری که این مقدار در اختلاط ۲۰٪ به حدود ۸cm می‌رسد که در مقایسه با کشش VB شاهد (۱۲۳ cm) بسیار کاهش یافته است.

کشش پذیری بیان گر ویژگی کشسانی قیر است و هرچه این مقدار بیشتر باشد، از پارگی شبکه قیری شکل گرفته در مخلوط‌های آسفالتی زیر تنش‌های برشی و کششی جلوگیری می‌کند و حفظ یک پارچگی مخلوط آسفالتی زیر بارگذاری و نیز برگشت به حالت اولیه پس از بارگذاری (به ویژه در دوره‌های زمانی طولانی مدت) را بهبود می‌بخشد (البته درصد بازیابی کشسان معیار مناسب تری برای بیان برگشت پذیری پس از بارگذاری است). بنابراین، یکی از معایب افزایش بیش از حد NB کاهش شدید کشش پذیری قیر است. در مجموع، افزایش NB اگرچه نرمی و نفوذ VB را بهبود می‌دهد، اما اثر منفی بر کشش و دمای شکست فراس قیر تولیدی می‌گذارد که این مسئله باید در فرمول‌بندی‌های

جدول ۶- اثر پودر لاستیک بازیافتی بر خواص فیزیکی VB.

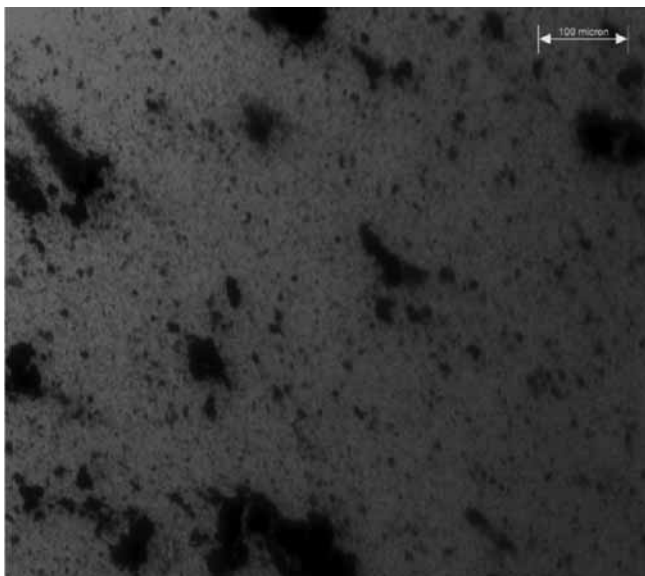
PG	PI	کشش پذیری (cm)	دمای شکست فراس (°C)	دمای نرمی (°C)	درجه نفوذ (°/mm)	پودر لاستیک (%)	نمونه
۵۸-۳۴	۰/۵	۱۲۳	-۱۹	۴۱	۲۰۲	۰	C1
۶۴-۴۰	۱/۸	۵۶	-۲۲	۴۶/۵	۱۷۳	۵	C2
۷۰-۴۶	۲/۷	۴۹	-۲۳	۵۰	۱۶۶	۷/۵	C3
۷۰-۴۶	۲/۶	۴۱	-۲۵	۵۱	۱۵۲	۱۰	C4
۷۰-۵۲	۲/۹	۳۹	-۲۶	۵۲/۵	۱۴۹	۱۵	C5

بیان گر آن است که تا مقادیر ۵٪، این شاخص در محدوده قابل قبول قرار دارد.

شکل ۲ نشان می دهد، ذرات CRM هنوز به طور کامل، در اندازه کاملاً ریز و به شکل همگن توزیع نشده اند. این موضوع یکی از چالش های اصلی پیش روی این پژوهش بود. در این باره نمونه های متعدد در شرایط دمایی، زمان اختلاط، سرعت اختلاط و درصد اختلاط مختلف تهیه و شکل شناسی آنها بررسی شد که تفاوت های کمی در آنها دیده شد. اما به نظر می رسد، افزایش دمای اختلاط به حدود ۲۵۰°C و افزایش موادی نظیر گوگرد در رفع این مشکل و بهبود پارامترهایی نظیر مقدار کشش پذیری VB می تواند مؤثر واقع شود.

افزایش پلی اتیلن به VB

افزودن پلی اتیلن باعث کاهش درجه نفوذ VB می شود، به طوری که در



شکل ۲- شکل شناسی نمونه VB حاوی CRM با بزرگ نمایی ۱۰۰.

مطابق این جدول، افزایش درصد اختلاط CRM باعث کاهش درجه نفوذ VB شده است، به طوری که در اختلاط ۱۵٪، درجه نفوذ VB به ۱۴۸ دهم میلی متر کاهش یافته است.

مطابق همین جدول، افزودن CRM به VB باعث افزایش دمای نرمی آن می شود، هر چند این افزایش در مقایسه با اثر NB کمتر است، به طوری که افزایش ۱۵٪ وزنی CRM به VB باعث رسیدن دمای نرمی به ۵۲/۵°C شده است. هم چنین با افزایش درصد اختلاط CRM با VB، دمای شکست فراس به طور قابل ملاحظه ای کاهش می یابد. این مسئله به مفهوم آن است که افزایش CRM می تواند در بهبود کارایی قیر در دماهای پایین و جلوگیری از ترک خوردن مخلوط های قیر مؤثر واقع شود. این ویژگی می تواند در جبران اثر افزایشی NB در دمای شکست فراس قیر به کار گرفته شود. از طرفی، تغییرات مقادیر PG بیان گر اثر قابل ملاحظه CRM در افزایش کارایی قیر در دماهای کاربری پایین است، اگر چه بهبود کارایی قیر در دماهای بالا را هم به دنبال دارد، اما این بهبود در مقایسه با اثر افزایشی NB کم است.

یکی از اهداف مهم به کارگیری CRM در قیر، افزایش مقدار کشش پذیری آن در کنار بهبود دمای شکست فراس آن است. همان طور که در جدول ۶ دیده می شود، اثر مثبت آن در بهبود دمای شکست فراس به خوبی مشهود است. اما، این اثر متأسفانه درباره کشش پذیری مشاهده نشد که مطالعه Scaffaro و همکاران چنین نتیجه ای را نشان داده است [۱۷].

بررسی ها و مطالعات بیشتر نشان داد که اثر افزایشی CRM در کشش پذیری قیر زمانی خواهد بود که بخش روغنی قیر جذب ذرات CRM شود، سپس در دماهای بالا ساختار شبکه ای آن به طور کامل تخریب شده و تا حد ممکن ریز شود. در چنین شرایطی، باید در حضور عواملی نظیر گوگرد مجدداً پیوندهای عرضی در ساختار شبکه ای آن تشکیل شوند تا اثر کشسانی آن در حد مطلوب مشاهده شود. در حال حاضر در این زمینه آزمایش های تکمیلی در دست انجام است. هم چنین، تغییرات مقادیر PI به دنبال افزایش درصد CRM در VB

جدول ۷- اثر پلی اتیلن بازیافتی بر خواص فیزیکی VB.

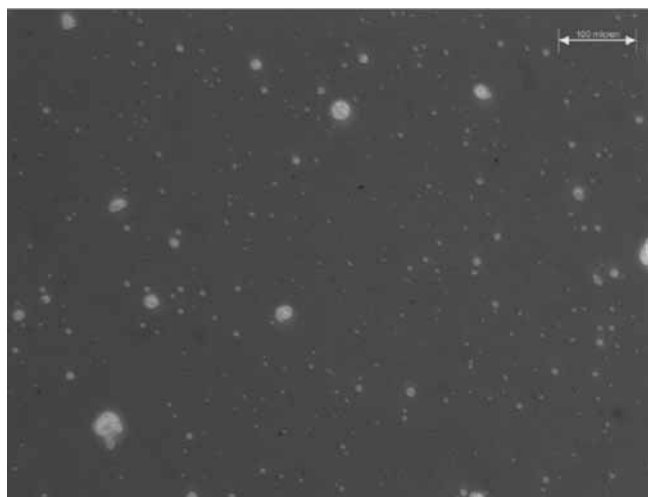
PG	PI	کشش پذیری (cm)	دمای شکست فراس (°C)	دمای نرمی (°C)	درجه نفوذ (°/mm)	پلی اتیلن (%)	نمونه
۵۸-۳۴	۰/۵	۱۲۳	-۱۹	۴۱	۲۰۲	۰	P1
۵۸-۳۴	۱	۲۱	-۱۹	۴۳	۱۹۰	۱	P2
۷۰-۲۸	۲/۵	۱۴	-۱۶	۵۳	۱۳۱	۳	P3
۱۳۶-۲۲	۸	۱۱	-۱۳	۱۱۷	۴۷	۵	P4

مثل SBR به شکل ضایعاتی یا بازیافتی مفید واقع شود، اگرچه کاربرد این مواد به لحاظ اقتصادی باید توجه پذیر باشد.

شکل ۳ نشان گر توزیع نسبتاً همگن ذرات پلی اتیلن در زمینه VB است. البته یکی دیگر از مشکلات به کارگیری پلی اتیلن در اصلاح قیر، پایداری کم نمونه به ویژه در دماهای بالاست [۱۹،۲۰]. پلی اتیلن به دلیل سبک بودن و داشتن ساختار ویژه به سرعت جدایی فاز داده و در بالای ظرف نمونه جمع می شود [۲۱،۲۲]. این موضوع ضرورت هم زدن نمونه اصلاح شده با پلی اتیلن پیش از به کارگیری آن و کاهش سریع دمای نمونه را پس از آماده سازی بیان می کند. امولسیون سازی نمونه حاوی پلی اتیلن ممکن است به افزایش پایداری آن در مجاورت امولسیون کننده ها کمک کند [۲۰،۲۳] که این موضوع در دست بررسی است.

افزایش لاتکس به VB

جدول ۸ نشان می دهد، افزایش لاتکس به VB باعث کاهش دمای نرمی آن به مقدار نسبتاً کم می شود. به عبارتی، اثر افزایش لاتکس در دمای



شکل ۳- شکل شناسی نمونه VB حاوی HDPE بازیافتی.

مقادیر بیش از ۳٪ این کاهش چشم گیر است (جدول ۷). این مسئله بیان گر آن است که مقدار پلی اتیلن در نمونه باید در درصد های کمتر از ۳٪ انتخاب شود، چرا که وجود سایر افزودنی ها در فرمول بندی های ترکیبی می تواند باعث تشدید این وضعیت شود.

افزودن پلی اتیلن باعث افزایش دمای نرمی VB شده است که این افزایش از اختلاط بیش از ۳٪ به بعد چشم گیر است، به طوری که در مقدار ۵٪، VB به ماده ای بسیار سفت تبدیل می شود. به دلیل آن که سایر پارامترهای قیر تحت تاثیر این وضعیت قرار می گیرند، افزایش دمای نرمی به وسیله پلی اتیلن به تنهایی ارزشمند نخواهد بود.

مطابق جدول ۷، افزایش درصد اختلاط پلی اتیلن، باعث کاهش افزایش دمای شکست فراس VB می شود، به طوری که در درصد های بیش از ۳٪ این افزایش بسیار قابل ملاحظه است. به عبارت دیگر، افزایش پلی اتیلن اگرچه اثر خوبی در بهبود دمای نرمی و درجه نفوذ قیر و کارایی آن در دماهای بالا دارد، اما کارایی آن را در دماهای پایین کاهش داده و قیر را مستعد شکست و ترک در شرایط بارگذاری می کند. در مجموع پلی اتیلن در مقایسه با NB و CRM عملکرد بسیار خوبی در بهبود کارایی قیر در دماهای بالا دارد که تغییرات مقادیر PG بیان گر این موضوع است. این نتیجه گیری در مطالعه صدرالدینی و همکاران نیز دیده می شود [۱۸]. بنابراین، باید از ترکیباتی نظیر CRM به عنوان جبران کننده این امر همراه با پلی اتیلن استفاده شود.

هم چنین مطابق جدول ۷، افزودن پلی اتیلن باعث کاهش قابل ملاحظه کشش پذیری VB شده است، به طوری که اختلاط ۱٪ پلی اتیلن باعث کاهش کشش پذیری VB از ۱۲۳ به ۲۱ cm شده است. به دلیل اثر زیاد این ماده در کاهش مقدار کشش پذیری قیر به نظر می رسد، اختلاط این ماده با VB در مقادیر کمتر از ۳٪ در اصلاح خواص قیر مناسب باشد. از این رو، افزایش پلی اتیلن در کنار دو کاربرد مثبت یعنی بهبود دمای نرمی و درجه نفوذ، اثر منفی قابل ملاحظه ای بر دمای شکست فراس و مقدار کشش پذیری VB دارد. به نظر می رسد، برای جبران این اثر به کارگیری مواد کشسان مانند لاتکس، CRM و کوپلیمرهای الاستومری

جدول ۸ - اثر لاتکس بازیافتی بر خواص فیزیکی VB.

PG	PI	کشش پذیری (cm)	دمای شکست فراس (°C)	دمای نرمی (°C)	درجه نفوذ (°/mm)	لاتکس (%)	نمونه
۵۸-۳۴	۰/۵	۱۲۳	-۱۹	۴۱	۲۰۲	۰	H1
۵۸-۴۰	۰	۵۵	-۲۲	۳۹	۲۲۰	۱	H2
۵۲-۴۶	-۰/۹	۷۵	-۲۴	۳۶	۲۴۹	۳	H3
۵۲-۵۲	-۳	۹۸	-۲۷	۳۲	۲۸۰	۵	H4

ملاحظه دمای نرمی شده است. این ویژگی به دلیل بر هم زدن شدید نسبت مالتن به آسفالتن موجود در VB است. در حالی که HVS اثر مثبتی در سایر خواص VB داشته باشد، این موضوع قابل جبران با ترکیباتی نظیر پلی اتیلن یا NB است. افزایش درصد HVS در VB باعث افزایش قابل ملاحظه درجه نفوذ آن می شود. در واقع می توان گفت، HVS می تواند به عنوان ماده نرم کننده در فرمول بندی های ترکیبی به ویژه در مجاورت مواد سفت کننده ای نظیر پلی اتیلن به کار برده شود، در حالی که آثار مثبت آن در دمای شکست فراس و کشش پذیری دیده شود. افزایش درصد HVS باعث کاهش چشم گیر دمای شکست فراس نمونه VB می شود که می تواند به عنوان یک مکمل خوب در کنار موادی نظیر پلی اتیلن یا قیر طبیعی به کار برده شود.

HVS ماده بازیافتی یا ضایعاتی نیست، بلکه به عنوان برش سنگین نفت خام (برش پیش از VB) برای تولید روغن های موتور و روغن های لاستیک به کار برده می شود، بنابراین درصد افزایش آن به

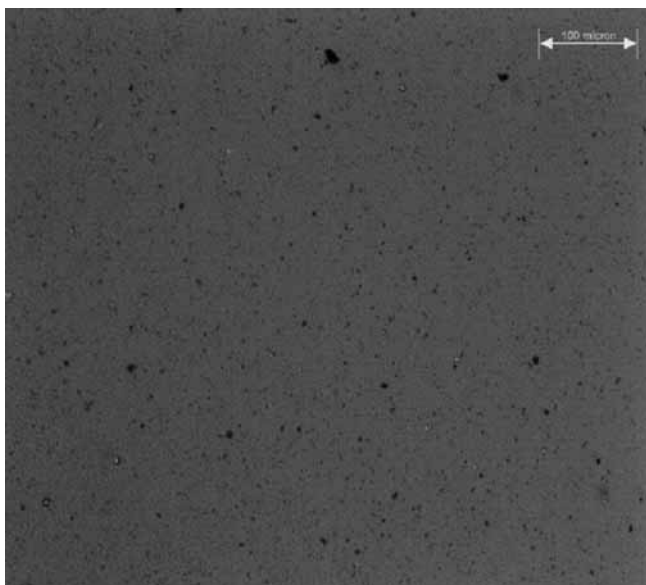
نرمی قیر تقریباً قابل اغماض است. بر اساس این جدول، افزایش لاتکس در ابتدا باعث کاهش درجه نفوذ VB می شود، اما در ادامه و با افزایش درصد آن در VB، درجه نفوذ زیاد می شود. افزایش لاتکس باعث بهبود دمای شکست فراس و در نتیجه افزایش کارایی نمونه قیر در دماهای کاربری پایین می شود که این نتیجه گیری در روند تغییرات PG به خوبی نمایان است. از این رو، این ماده می تواند به عنوان مکمل خوبی برای پلی اتیلن یا قیر طبیعی عمل کند و اثر منفی آنها بر دمای شکست فراس را جبران کند.

افزایش لاتکس در ابتدا باعث کاهش مقدار کشش پذیری VB شده است، اما در ادامه و با افزایش درصد لاتکس در VB مقدار کشش آن افزایش یافته است. در حالی که در مقادیر بیش از ۵٪ این اثر مثبت و مطلوب باشد، شاید لاتکس مکمل بسیار خوب برای پلی اتیلن و قیر طبیعی در نظر گرفته شود، با توجه به آن که دمای شکست را هم بهبود می بخشد. در این باره مشکل پیش روی آن است که حتی اگر لاتکس در مقادیر ۵٪ و بیشتر نتایج خوبی را به دنبال داشته باشد، به دلیل محدودیت دسترسی به مقادیر کافی از این ماده بازیافتی، در عمل شاید محدودیت هایی وجود داشته باشد.

مطابق شکل ۴، بررسی شکل شناسی نمونه VB حاوی لاتکس نشان گر توزیع همگن و ریزشدن کافی ذرات لاتکس در زمینه است. در مقایسه با ذرات CRM و پلی اتیلن، ذرات لاتکس بسیار عالی در قیر ذوب، مخلوط و توزیع می شوند. هم چنین، اندازه آنها در زمینه به اندازه ای ریز می شود که نمای ظاهری VB حاوی لاتکس بسیار شبیه به VB خالص بوده و از شفافیت و یکنواختی بسیار خوبی برخوردار است. به هر حال، اثر افزایش لاتکس در بهبود کارایی قیر در دماهای کاربری پایین مسلم است.

افزایش HVS به VB

مطابق جدول ۹، افزایش درصد HVS افزودنی به VB باعث کاهش قابل



شکل ۴ - شکل شناسی نمونه VB حاوی لاتکس با بزرگ نمایی ۱۰۰.

جدول ۹- اثر HVS بر خواص فیزیکی VB.

PG	PI	کشش پذیری (cm)	دمای شکست فراس (°C)	دمای نرمی (°C)	درجه نفوذ (°/mm)	HVS (%)	نمونه
۵۸-۳۴	۰/۵	۱۲۳	-۱۹	۴۱	۲۰۲	۰	H1
۵۸-۴۰	۰	۵۵	-۲۲	۳۹	۲۲۰	۱	H2
۵۲-۴۶	-۰/۹	۷۵	-۲۴	۳۶	۲۴۹	۳	H3
۵۲-۵۲	-۳	۹۸	-۲۷	۳۲	۲۸۰	۵	H4

درباره علت کاهش اولیه و سپس افزایش مقدار کشش پذیری ناشی از افزودن لاتکس و HVS (چون افزایش این دو ماده به VB همراه با گرمادهی است) می توان گفت، در ابتدا مقدار این مواد در حدی نیست که بتواند بر آثار ناشی از پیرشدگی VB غلبه کند. بنابراین، مقدار کشش پذیری در مقایسه با VB شاهد کاهش می یابد. اما در ادامه و با افزایش درصد لاتکس و HVS، امکان غلبه بر آثار ناشی از پیرشدگی فراهم شده و اثر افزایشی آنها بر کشش پذیری VB روند صعودی پیدا می کند.

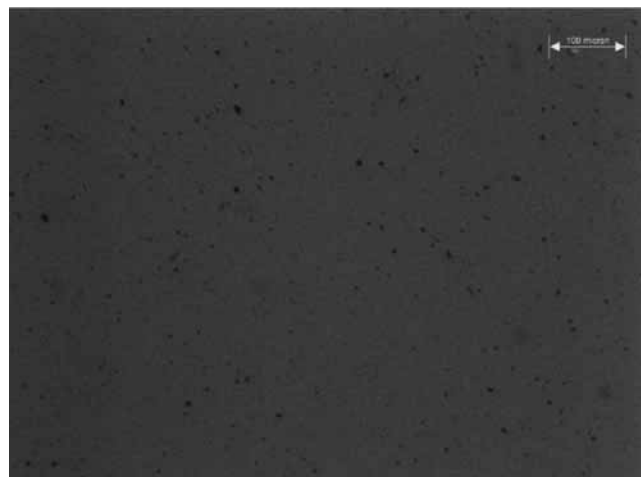
شکل ۵ نشان می دهد، HVS به طور کاملاً همگن و بسیار ریز در زمینه VB توزیع شده است. از آن جا که HVS برش نفتی بوده و در مقایسه با سایر مواد افزودنی به کار رفته در این مطالعه از نظر خواص فیزیکی و ترکیب شیمیایی بسیار نزدیک به VB است، اختلاط بسیار خوبی با آن دارد. البته ذرات تیره رنگ در این شکل در واقع ناخالصی های موجود در HVS است.

با توجه به این که خواص و مشخصات ته مانده برج تقطیر در خلاء فرایند پالایش نفت خام (VB) تولید پالایشگاه نیز یکسان نیست و این مشکل به طور روزانه حتی در عملیات هوادهی وجود دارد. مهندسان پیش از به کارگیری VB، آن را در مخازن ذخیره همگن سازی کرده و ماده با خواص متوسط را به فریند وارد می کنند.

نکته حایز اهمیت آن است که تفاوت در خواص انواع VB که وابسته به نوع نفت خام و فرایند پالایش آن است، نمی تواند نوع آثار اعمال شده به وسیله مواد اصلاح کننده را تغییر دهد، بلکه به نسبت مقادیر پایه VB، مقدار آثار متفاوت است. برای مثال، اگر VB دیگری با درجه نفوذ ۳۵۰ به جای VB استفاده شده در این مطالعه (با درجه نفوذ ۲۹۶) به کار برده شود، افزایش ۱۰٪ قیر طبیعی به VB همان اثر کاهشی را بر درجه نفوذ دارد، اما ممکن است به جای رساندن آن به ۸۰ (مطابق نتایج این مطالعه) آن را به ۱۰۰ برساند. بنابراین، خواص هر VB پیش از اصلاح به طور معمول معین شده و سپس بر اساس آن، مقادیر مواد افزودنی برای

نمونه قیر باید تا حد ممکن کم باشد تا کاربرد آن از نظر اقتصادی توجیه پذیر باشد. در این مطالعه، بحث جایگزینی روغن های سوخته موتور ماشین ها مطرح شد و در چند نمونه به جای HVS از این روغن ها (با اعمال مرحله پیش تصفیه) استفاده شد که با وجود داشتن آثار، از این نظر زیاد مناسب دیده نشد. اگرچه این مسئله هنوز در حال مطالعه و بررسی بیشتر است. افزایش HVS به VB باعث کاهش مقدار کشش پذیری VB شده است، اگرچه در ادامه و با افزایش درصد HVS در VB روند تغییرات کشش پذیری افزایشی است، اما مقادیر آن به مقدار کشش اولیه VB خالص نمی رسد.

در مطالعات دیگری نظیر مطالعه صدرالدینی و همکاران [۱۸] و یوسفی و همکاران [۲۴] که اثر HVS بر خواص قیرهای نفوذی بررسی شده است، ملاحظه شده که افزایش این ماده در مجاورت ترکیباتی نظیر پلی اتیلن و پودر لاستیک یک نوع اثر هم افزایی داشته است. برای مثال، وقتی به نمونه حاوی پلی اتیلن که کشش پذیری آن کاهش یافته است، درصد معینی HVS اضافه شده، افزایش نسبی در مقدار کشش پذیری نمونه حاصل شده است.



شکل ۵- شکل شناسی نمونه VB حاوی HVS با بزرگ نمایی ۱۰۰.

رسیدن به قیر نفوذی مورد نظر مشخص می شود.

بر اساس نتایج حاصل از این مرحله، محدوده مقادیر حداقل و حداکثر افزایش این مواد به VB معین شده و به کمک نرم افزار Design-Expert، فرمول بندی تهیه آمیزه های ترکیبی از این مواد طراحی (۳۱ آمیزه) و تولید شد که جزئیات آن در مقاله دیگری منتشر شده است [۲۵].

نتیجه گیری

بر اساس نتایج به دست آمده، افزودن قیر طبیعی باعث کاهش درجه نفوذ و افزایش دمای نرمی VB می شود، اگرچه بر دمای شکست و مقدار کشش آن اثر نامطلوب دارد. افزودن پلی اتیلن بازیافتی باعث افزایش قابل ملاحظه دمای نرمی و کاهش درجه نفوذ می شود و در مقابل دمای شکست و مقدار کشش را به شکل نامطلوب تغییر می دهد. افزودن لاتکس بازیافتی اثر قابل ملاحظه ای بر درجه نفوذ و دمای نرمی VB ندارد، اما دمای شکست فراس آن را به طور معنی داری بهبود بخشیده و با وجود کاهش اولیه در مقدار کشش پذیری VB، با افزایش درصد لاتکس این مقدار افزایش می یابد. افزودن پودر لاستیک درجه نفوذ VB را نسبتاً کاهش داده و باعث افزایش دمای نرمی می شود،

اگرچه این اثر در مقایسه با پلی اتیلن و قیر طبیعی کمتر است. هم چنین، پودر لاستیک دمای شکست فراس را به خوبی کاهش می دهد، هر چند کاهش مقدار کشش VB یکی از معایب عمده کاربرد پودر لاستیک بود. روغن HVS به عنوان نرم کننده باعث کاهش دمای نرمی و افزایش شدید درجه نفوذ VB می شود که به عنوان نرم کننده خوب برای مخلوط های سفت قیر می تواند کاربرد داشته باشد. از طرفی، این روغن در افزایش کشش و کاهش دمای شکست فراس قیر می تواند کاربرد داشته باشد.

بر اساس این نتایج، پلیمرهای بازیافتی از محیط زیست در بهبود خواص فیزیکی و مکانیکی VB اثر قابل ملاحظه ای دارند، به طوری که می توان از پلیمرهای بازیافتی مانند لاتکس و پودر لاستیک و هم چنین روغن HVS برای تولید قیر نفوذی پلیمری با کارایی زیاد در دماهای کاربری پایین (مناطق سردسیری) و نیز از پلی اتیلن بازیافتی و قیر طبیعی در تولید قیر نفوذی پلیمری با کارایی زیاد در دماهای کاربری بالا (مناطق گرمسیری) استفاده کرد.

قدردانی

از شرکت ملی پالایش و پخش فراورده های نفتی ایران به دلیل حمایت مالی از اجرای این طرح تشکر و قدردانی می شود.

مراجع

- Garcia-Morales M., Partal P., Navarro F.J., and Gallegos C., Effect of Waste Polymer Addition on the Rheology of Modified Bitumen, *Fuel*, **85**, 936-943, 2006.
- Department of Health and Human Services, Asphalt Fume Exposures during the Manufacture of Asphalt Roofing Products, Report of Project No. 2001-127, NIOSH, 2001.
- Yousefi A.A., *Preparation and Rheological Behavior of Polymer-Modified Asphalt*, PhD Dissertation, Laval University, Quebec, 1999.
- Navarro F.J., Influence of Processing Conditions on the Rheological Behavior of Crumb Tire Rubber-modified Bitumen, *J. Appl. Polym. Sci.*, **104**, 1683-1691, 2007.
- Gonzalez O., Munoz M.E., Santamaria A., Garcia-Morales M., Navarro F.J., and Partal P., Rheology and Stability of Bitumen/EVA Blends, *Eur. Polym. J.*, **40**, 2365-2372, 2004.
- Yousefi A.A., Polymer-modified Bitumen from the Wastes of Petrochemical Plants, *Iran. Polym. J.*, **18**, 207-215, 2009.
- Lu X. and Isacson U., Modification of Road Bitumens with Thermoplastic Polymers, *Polym. Test.*, **20**, 77-86, 2001.
- Garcia-Morales M., Partal P., Navarro F.J., Martinez-Boza F.G., and Gallegos C., Process Rheokinetics and Microstructure of Recycled EVA/LDPE-modified Bitumen, *Rheol. Acta*, **45**, 513-524, 2006.
- Huang Y., Bird R., and Heidrich O., A Review of the Use of Recycled Solid Waste Materials in Asphalt Pavements, *Resour. Conserv. Recycl.*, **52**, 58-73, 2007.
- Marandi R., The Necessity of Crump Tires Recycling in Urban Management, *Proceedings of the 2th National Conference on Solid Waste Management and its Role in Urban Planning*, Urban Recycling Organization, Tehran, Iran, 2006.
- Ahari F.A., Executive Manager of Iran Harir Gloves Company, Privet Communication, <http://www.glove.ir>, available in 9 December 2008.
- Haghighi M. and Noroozadeh H., Iran Natural Bitumens and Their Application in Paving, *Proceedings of the 2th National Conference of Bitumen and Asphalt in Iran*, Tehran, Iran, 2004.

13. Goodarzi F. and Williams P.F.V., Composition of Natural Bitumens and Asphalts from Iran: 2. Bitumens from the Posteh Ghear Valley, South-West Iran, *Fuel*, **65**, 17-27, 1986.
14. Sahebi Z., *Survey the Properties and Application of the Natural and Oil Bitumens Blends in Paving and Their Rheology*, MSc Thesis, Department of Chemical Engineering, Islamic Azad University, Tehran South Campus, 2005.
15. Yousefi A., Yousefi A.A., and Arjomandi M., The Properties of Polymer-modified Asphalt Derived from Vacuum Bottom and Wastes of PE and SBR Plants, *Iran. J. Polym. Sci. Technol*, **21**, 235-241, 2008.
16. Pfeiffer J. and Doormal V., The Rheological Properties of Asphaltic Bitumen, *J. Inst. Pet.*, **22**, 414-440, 1936.
17. Scaffaro R., Dintcheva N.T., Nocilla M.A., and La Mantia F.P., Formulation, Characterization and Optimization of the Processing Condition of Blends of Recycled Polyethylene and Ground Tire Rubber: Mechanical and Rheological Analysis, *Polym. Degrad. Stab.*, **90**, 281-287, 2005.
18. Sadraddini M.R., Yousefi A.A., and Kavussi A., Improving Bitumen Properties by Polymeric Materials, *J. Polym. Sci. Technol.*, **15**, 103-120, 2002.
19. Perez-Lepe A., Martinez-Boza F.J., Attane P., and Gallegos C., Destabilization Mechanism of Polyethylene-Modified Bitumen, *J. Appl. Polym. Sci.*, **100**, 260-267, 2006.
20. Yousefi A.A., Polyethylene Dispersion in Bitumen: The Effects of Polymer Structural Parameters, *J. Appl. Polym. Sci.*, **90**, 3183-3190, 2003.
21. Gonzalez O., Munoz M.E., and Santaamaria A., Bitumen/Polyethylene Blends: Using M-LLDPEs to Improve Stability and Viscoelastic Properties, *Rheol. Acta*, **45**, 603-610, 2006.
22. Perez-Lepe A., Martinez-Boza F.J., and Gallegos C., High Temperature Stability of Different Polymer-modified Bitumens: A Rheological Evaluation, *J. Appl. Polym. Sci.*, **103**, 1166-1174, 2006.
23. Kalkman J., Investigation in to the Stability of Bitumen Emulsions, Department of Chemical Engineering, The University of Queensland, 1999.
24. Hadadi V., Yousefi A.A., Moeini A., Ganji M.T., and Khosravi M., Bituminous Blends for Different Coating Applications, *J. Color Sci. Technol.*, **1**, 7-18, 2007.
25. Mortazavi S.B., Rasoulzadeh Y., Yousefi A.A., and Khavanin A., Properties of Modified Bitumen Obtained from Vacuum Bottom by Adding Recycled Waste Polymers and Natural Bitumen, *Iran. Polym. J.*, **19**, 197-205, 2010.