



ارزیابی عملکرد قیر اصلاح شده با استفاده از لیگنین به دست آمده از پساب صنعت کاغذ سازی

محسن زاهدی^۱، علی زارعی^۲، یحیی آدینه فر^{۳*}

۱- استادیار، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه رازی کرمانشاه، ایران

۲- دانشجوی کارشناسی ارشد راه و ترابری، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه رازی کرمانشاه، ایران

۳- کارشناس ارشد سازه، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه رازی کرمانشاه، ایران

* پست الکترونیکی نویسنده مسئول: Yahya.Adineh64@gmail.com

چکیده

کاربرد افزودنی‌های گوناگون از جمله پلیمرها برای اصلاح خواص قیرهای مورد استفاده در روسازی راه همواره مدنظر محققین راه‌سازی بوده تا با به‌کارگیری قیر اصلاح‌شده در آسفالت باعث افزایش قابل ملاحظه عمر راه‌ها و عمر بهره‌برداری از آن‌ها شوند. بر همین اساس در پژوهش اخیر از لیگنین تهیه شده از پساب شرکت کاغذسازی چوکای مازندران (صنایع چوب و کاغذ ایران) به عنوان افزودنی قیر استفاده شده است. لیگنین از جمله پلیمرهای طبیعی است که برای تولید کاغذ بایستی از بافت چوب جدا شود و به همین دلیل در پساب کارخانه‌های کاغذسازی در مقادیر بالا یافت می‌شود. در این پژوهش کوپلیمر لیگنین با درصد‌های وزنی مختلف (۳، ۶، ۹ و ۱۲ درصد) با قیر ۷۰-۶۰ پالایشگاه اصفهان مخلوط شده و تأثیر آن بر خواص مختلف قیر مورد بررسی قرار گرفته است. افزایش این پلیمر موجب بهبود خصوصیات و کارایی قیر در دماهای بالا می‌شود. افزایش لیگنین باعث کاهش درجه نفوذ، افزایش ویسکوزیته کینماتیک، افزایش ویسکوزیته چرخشی و افزایش نقطه نرمی قیر می‌شود. همچنین با افزایش لیگنین، حساسیت حرارتی قیر کاهش می‌یابد که این خود نشان دهنده کارایی بهتر قیر اصلاح شده در مصارف راه‌سازی است.

کلمات کلیدی

لیگنین چوب، قیر، خواص رئولوژیکی قیر.

۱- مقدمه

قیر به عنوان ماده مصرفی در صنایع مختلف به ویژه راه و ساختمان از اهمیت و جایگاه ویژه‌ای برخوردار است. قسمت عمده تحقیقات انجام شده در راهسازی معطوف به جزء قیر است، زیرا این ماده علی‌رغم درصد وزنی کم (۴ تا ۶ درصد) در استحکام پایداری پوشش جاده در مقابل عوامل فرسایشی نقش مهمی دارد و در نتیجه، هرگونه بهبود خواص قیر، باعث بهبود عملکرد آسفالت می‌شود. بنابراین تلاش‌های زیادی برای بهبود عملکرد قیر به وسیله اصلاح شیمیایی و فیزیکی آن صورت گرفته است [۱]. استفاده از مواد ضایعاتی مختلف قابل استفاده در قیر، به دلیل کاهش هزینه تولید و کمک به رفع مشکل زیست محیطی از جمله مواردی است که برای اصلاح قیر مورد توجه قرار گرفته است [۲]. در مورد اخیر می‌توان به ضایعات صنعت کاغذ سازی اشاره کرد که حاوی مقادیر زیادی لیگنین^۱ بوده و با توجه به ساختار شیمیایی آن، می‌تواند به عنوان افزودنی قیر به کار رود [۳].

لیگنین یک بایوپلیمر ناهمگن با ساختاری پیچیده، متشکل از گروه‌های فنیل پروپانویید است که شامل پیوندهای منظم و پایدار کربن-کربن با اتصالات آریل/آلکیل (حلقه‌های فنیل) می‌باشد [۴] و به طور معمول از چوب و بعضی از جلبک‌ها به دست می‌آید و ۲۰ تا ۳۰ درصد چوب را تشکیل می‌دهد. لیگنین فراوانترین پلیمر طبیعی دنیا پس از سلولز بوده و ساختار فوق‌العاده پیچیده‌ای دارد که هنوز به طور کامل مورد بررسی و ارزیابی قرار نگرفته است [۵].

به منظور دست‌یابی به خواص مکانیکی بهتر، دوام بیشتر و اصلاح خواص رئولوژیکی قیرهای پایه و نیز برای غلبه بر خرابی‌ها و به تأخیر انداختن آن‌ها، افزودنی‌های پلیمری زیادی توسط پژوهشگران مورد استفاده قرار گرفته است؛ که کاربرد آن‌ها به اوایل دهه ۷۰ میلادی بر می‌گردد [۶].

فقط تعداد اندکی از پلیمرها با مقادیر تقریباً کمی در حدود ۲ تا ۸ درصد وزنی هستند که از نظر کارایی و قیمت رضایت‌بخشند. در میان این پلیمرها، استایرن بوتادین استایرن (SBS^۲) یکی از رایج‌ترین و پرکاربردترین نوع پلیمر است که از سوی پژوهشگران برای اصلاح خواص قیر استفاده شده است [۷].

بیشترین پلیمرهایی که در اصلاح خواص قیرها کاربرد دارند، معمولاً شامل استایرن بوتادین استایرن (SBS)، لاستیک بوتادین استایرن (SBR^۳)، اتیلن وینیل استات (EVA^۴) و پلی اتیلن (PE^۵) هستند. پلیمرها به عنوان مهمترین خانواده اصلاح‌کننده قیر به منظور بهبود و افزایش کارایی به آن اضافه می‌شوند [۸].

نوعی پلیمر ارزان قیمت که در اصل ضایعات صنعت کاغذ سازی و اتانول سازی بوده و برای تولید کاغذ بایستی از بافت محصولات زراعی و چوب جدا شود، لیگنین است. لیگنین به عنوان فراوان‌ترین پلیمر طبیعی دنیا پس از سلولز، ساختار بسیار پیچیده‌ای دارد و هنوز به طور کامل، به ویژه در مورد پهن برگان، مورد بررسی و ارزیابی قرار نگرفته است. اولین تلاش برای جدا سازی لیگنین بدون تغییر شیمیایی آن در سال ۱۹۵۴ انجام گرفت که در طی آن لیگنین از چوب به شدت آسیاب شده استخراج شد. این لیگنین که به آن لیگنین چوب آسیاب شده (MWL^۶) گفته شد، به عنوان نمایاننده لیگنین واقعی چوب معروف شده و از آن برای ارزیابی واکنش‌های فتوشیمیایی لیگنین استفاده شد. لیگنین سلولیتیک (CEL^۷) و لیگنین آنزیمی (EL^۸) از انواع دیگر لیگنین است که به ترتیب به وسیله آنزیم‌های تجاری اندوسلولاز و ترکیبی از آنزیم‌های مخرب کربوهیدرات‌های چوب به همراه خالص سازی آنزیمی با پروتئاز قلیایی و سپس خالص سازی شیمیایی به وسیله دی‌متیل استامید تهیه می‌شوند. لیگنین CEL و EL دارای ناخالصی از نوع کربوهیدرات و دارای ساختارهای غیر متراکمتری نسبت به MWL می‌باشد؛ اما MWL رایج‌ترین نوع لیگنین است [۹].

¹ Lignin

² Styrene Butadiene Styrene

³ Styrene Butadiene Rubber

⁴ Ethylene Vinyl Acetate

⁵ Polyethylene

⁶ Milled Wood Lignin

⁷ Cellulytic Lignin

⁸ Enzymatic Lignin

در پژوهشی لیگنین حاصل از محصولات زراعی استفاده شده در ساخت اتانول، به عنوان آنتی اکسیدانی برای قیر مورد مورد ارزیابی قرار گرفت. در این پژوهش چهار گونه لیگنین مختلف به دست آمده از صنعت اتانول سازی را به چهار نوع قیر در درصدهای متفاوت (۳، ۶، ۹ و ۱۲ درصد وزن قیر) اضافه نموده و این ترکیبات طبق آزمایشات شارپ^۱ مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج این پژوهش نشان داد که افزایش مقدار لیگنین باعث بهبود خواص آن در دماهای بالا می‌شود، چرا که با افزایش درصد لیگنین، قیر در دماهای بالا کمتر سخت شده و به این ترتیب لیگنین از اکسید شدن قیر جلوگیری می‌کند [۱۰].

در پژوهشی دیگر پن^۲ برای اولین بار با قواعد شیمی فیزیک به بررسی اثر آنتی اکسیدانی لیگنین چوب بر قیر حاصل از نفت خام (قیر خالص) پرداخت. در این پژوهش نمونه های مرکب از قیر و لیگنین به دست آمده از چوب، با طیف سنج فوتوالکترونی (X-ray) مورد ارزیابی قرار گرفتند. نتایج نشان دادند که می‌توان از لیگنین به عنوان آنتی اکسیدان قیر استفاده کرد، البته این موضوع تا زمانی صادق است که خود لیگنین دچار اکسایش قرار نگیرد و اکسایش لیگنین معمولاً در دمای بیش از ۱۳۰ درجه سانتی گراد اتفاق می‌افتد لذا در هنگام اضافه نمودن لیگنین به قیر بایستی دمای اکسایش لیگنین مد نظر قرار گیرد [۳].

در مطالعه‌ای دیگر وانگ^۳ و همکارش به صورت آزمایشگاهی به بررسی خواص رئولوژیکی قیر ترکیب شده با لیگنین پرداختند. در این تحقیق دو نوع قیر PG 64-22 و PG 76-22 با دو درصد متفاوت از لیگنین (۵ و ۱۰ درصد وزنی) ترکیب شده و خواص رئولوژیکی نمونه‌ها مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج آزمایش‌ها نشان دادند که افزایش مقدار لیگنین باعث بهبود عملکرد قیر در دماهای بالا می‌شود. نتایج آزمایش رنومتر برش دینامیکی (DSR^۴) نشان داد که افزایش مقدار لیگنین به قیر باعث بهبود مقاومت در برابر شیار شدگی می‌شود. آن‌ها بیان داشتند که لیگنین فقط مانند یک فیلر عمل نمی‌کند بلکه با قیر واکنش شیمیایی می‌دهد [۱۱].

در پژوهش پیش رو از لیگنین به دست آمده از پساب کارخانه ایران چوکا مازندران به عنوان افزودنی قیر استفاده شده است. لیگنین دارای خواص منحصر به فردی است که متأسفانه بدون استفاده در محیط زیست رها می‌شود. استفاده از این نوع افزودنی می‌تواند علاوه بر بهبود خواص قیر، از آلودگی محیط زیست با این ماده نیز جلوگیری کند. از این رو در مطالعه اخیر با روش‌های آزمایشگاهی به بررسی رفتار قیر اصلاح شده با لیگنین در درصدهای مختلف وزنی پرداخته خواهد شد.

۲- الگوسازی تجربی

روش تحقیق در این پژوهش به صورت آزمایشگاهی بوده و بر مبنای روش‌های استاندارد موجود به بررسی خواص قیر ترکیب شده با درصدهای مختلف لیگنین پرداخته می‌شود. لازم به ذکر است ابتدا درصدهای مختلفی از لیگنین (۳، ۶، ۹ و ۱۲ درصد وزن قیر) به قیر اضافه شده و نمونه‌های مورد نیاز ساخته شده است. پس از ساخت نمونه‌ها، هر یک از آن‌ها مورد آزمایش قرار گرفتند که در ادامه به شرح آن‌ها پرداخته می‌شود.

۲-۱- مواد و مصالح

قیر پایه مورد استفاده در این پژوهش از نوع قیر ۶۰-۷۰ تولید شده در شرکت نفت جی اصفهان بوده که مشخصات آن در جدول ۱ ارائه شده است. لیگنین مورد استفاده در روند این پژوهش از شرکت ایرانچوکا تهیه شده که مشخصات آن طبق گزارش تولید کننده، در جدول ۲ ارائه شده است. لیگنین مورد استفاده به مدت ۲۴ ساعت در گرمخانه با دمای ۸۰ درجه سانتیگراد قرار داده شد تا کاملاً خشک شود و فاقد هرگونه رطوبت مشهود باشد. پس از خشک شدن کامل، لیگنین مذکور مورد آسیاب قرار گرفته و از الک نمره ۳۰ رد شد تا ترکیب آن با قیر با سهولت بیشتری انجام شود.

۲-۲- دستگاه‌ها و تجهیزات

به منظور اختلاط قیر پایه و پلیمر لیگنین از میکسر برشی دوار با تعداد دور بالا (از نوع Silverson) استفاده شده که در شکل ۱ نمایش داده شده است. همچنین برای انجام آزمایشات رایج قیر، تجهیزات موجود در آزمایشگاه فنی و مکانیک خاک استان اصفهان مورد استفاده

¹ Strategic Highway Research Program

² Pan

³ Wang

⁴ Dynamic Shear Rheometr

قرار گرفته است. البته برای ساخت نمونه‌ها و انجام آزمایش ویسکوزیته چرخشی (RV) از تجهیزات موجود در آزمایشگاه شرکت نفت جی اصفهان استفاده شده است. نمایی از دستگاه RV مورد استفاده در شکل ۲ نشان داده شده است.



شکل ۱: نمایی از میکسر برشی مورد استفاده



شکل ۲: دستگاه RV مورد استفاده در آزمایشات

۲-۳- ساخت نمونه‌ها

در این پژوهش ابتدا لیگنین در درصد‌های وزنی مختلف (۳، ۶، ۹ و ۱۲ درصد وزن قیر) به قیر اضافه شد. از آن‌جا که لیگنین پلیمری طبیعی است [۳] برای ترکیب آن با قیر مانند سایر پلیمرها از روش ارائه شده مطابق با استاندارد ASTM-D6373 استفاده شده است. طبق این استاندارد ابتدا قیر تا دمای ۱۵۵ درجه سانتی‌گراد گرم شده و پس از آن پودر لیگنین رد شده از الک نمره ۳۰ به صورت تدریجی به قیر اضافه شد. مخلوط مورد نظر با میکسر برشی با دور بالا (High shear)، با تعداد دور ۵۰۰۰ دور بر دقیقه و دمای ثابت به مدت ۳۰ دقیقه هم زده شد. مشخصات نمونه‌های مورد استفاده در این پژوهش در جدول ۳ آورده شده است.

جدول ۱: مشخصات قیر مورد استفاده

نتیجه آزمایش بر اساس ASTM	روش آزمایش		نوع آزمایش
	AASHTO	ASTM	
۱/۰۱۹	T228	D70	چگالی در ۲۵ درجه سانتیگراد
۶۰	T49	D5	درجه نفوذ در ۲۵ درجه سانتیگراد
۴۹/۵	T53	D36	نقطه نرمی بر حسب سانتیگراد
۱۰۰	T51	D113	مقدار کشش در ۲۵ درجه سانتیگراد
۹۹/۲۳	T44	D2042	حلالیت در تری کلرور اتیلن
۳۰۰	T48	D92	درجه اشتعال بر حسب سانتیگراد
۳۵۴	T201	D2170	ویسکوزیته کینماتیکی در ۱۳۵ درجه سانتیگراد (سانتی استوکس)

جدول ۲: ترکیبات لیگنین مورد استفاده

لیگنین چوب نرم (درصد ماده خشک)	تجزیه نهایی
۶۲/۱۷	کربن
۵/۸۹	هیدروژن
۰/۱۵	نیتروژن
۰/۰۶	گوگرد
۰/۶۲	خاکستر
۳۱/۱۱	اکسیژن

جدول ۳: نمونه قیرهای مورد استفاده

نمونه‌های مورد استفاده	نوع افزودنی	نوع قیر پایه	درصد وزنی افزودنی نسبت به قیر پایه
0L	لیگنین	قیر خالص ۶۰/۷۰	۰
3L	لیگنین	قیر خالص ۶۰/۷۰	۳
6L	لیگنین	قیر خالص ۶۰/۷۰	۶
9L	لیگنین	قیر خالص ۶۰/۷۰	۹
12L	لیگنین	قیر خالص ۶۰/۷۰	۱۲

۴-۲- آزمایشات انجام شده روی نمونه‌ها

به منظور ارزیابی تأثیر افزودنی مورد استفاده بر مشخصات قیر، آزمایش‌های مختلفی از نظیر درجه نفوذ، نقطه نرمی، شکل‌پذیری، ویسکوزیته کینماتیک و ویسکوزیته دورانی روی نمونه‌های قیر ترکیب شده با درصد‌های مختلف از لیگنین انجام شد. این آزمایش‌ها بر اساس استانداردهای ارائه شده در جدول ۴ انجام شده‌اند.

جدول ۴: استاندارد انجام آزمایش‌ها

روش استاندارد	نوع آزمایش
AASHTO	
T49	درجه نفوذ (دهم mm)
T53	نقطه نرمی (درجه سانتی‌گراد)
T201	ویسکوزیته کینماتیک (سانتی استوکس)
TP48	آزمایش ویسکوزیته چرخشی (RV)

۵-۲- حساسیت حرارتی قیر

به طور کلی تغییرات حاصل در غلظت قیر (درجه نفوذ یا ویسکوزیته)، که از تغییر در شرایط حرارتی آن به وجود می‌آید، حساسیت حرارتی قیر نامیده می‌شود که برای قیرهای گوناگون متفاوت است. حساسیت حرارتی قیرها به روش‌های مختلفی محاسبه می‌شوند که

از جمله این روش‌ها می‌توان به محاسبه حساسیت حرارتی قیر به روش شاخص نفوذ (Penetration Index) و عدد ویسکوزیته نفوذ (Penetration Viscosity Number) اشاره کرد. شاخص‌های PI و PVN از روابط (۱) تا (۵) قابل محاسبه هستند [۱۲].

$$PI = \frac{20 - 500A}{1 + 50A} \quad (1)$$

$$A = \frac{\log 800 - \log(\text{pen at } 25^\circ\text{C})}{T_{R\&B} - 25^\circ\text{C}} \quad (2)$$

که در آن:

$T_{R\&B}$: دمای نقطه نرمی (بر حسب درجه سانتیگراد)

$$PVN = \frac{L - X}{L - M} (-1.5) \quad (3)$$

که در آن:

X: ویسکوزیته کینماتیک قیر در دمای ۱۳۵ درجه سانتیگراد

L: لگاریتم ویسکوزیته در دمای ۱۳۵ درجه سانتیگراد وقتی PVN برابر صفر باشد

M: لگاریتم ویسکوزیته در دمای ۱۳۵ درجه سانتیگراد وقتی PVN برابر ۱/۵- باشد

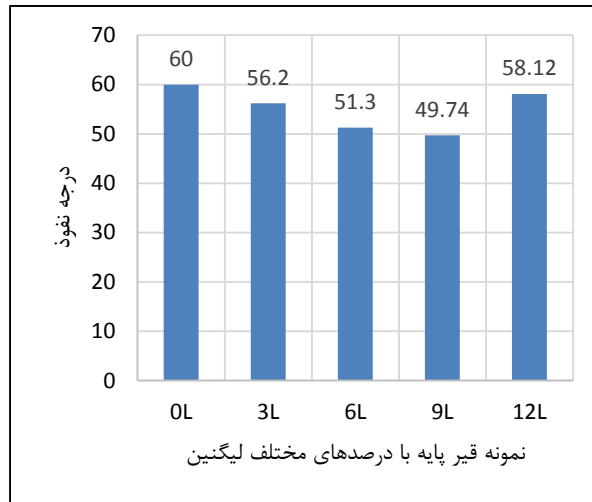
$$L = 4.258 - 0.7967 \times \log(\text{Pen at } 25^\circ\text{C}) \quad (4)$$

$$M = 3.46289 - 0.61094 \times \log(\text{Pen at } 25^\circ\text{C}) \quad (5)$$

۳- نتایج و بحث

۳-۱- اثر لیگنین بر درجه نفوذ قیر

نتایج آزمایش درجه نفوذ انجام شده (در دمای ۲۵ درجه سانتیگراد) روی نمونه‌های قیر حاوی افزودنی لیگنین در درصدهای مختلف در شکل ۳ نشان داده شده است. همان‌طور که نتایج آزمایش‌های انجام شده نشان می‌دهد افزودن لیگنین به قیر باعث کاهش درجه نفوذ آن می‌شود. در شکل ۳ مشاهده می‌شود که با افزایش مقدار لیگنین بیش از ۹ درصد وزن قیر درجه نفوذ افزایش می‌یابد. این افزایش در حالی است که درجه نفوذ قیر حاوی ۱۲ درصد لیگنین نسبت به قیر پایه همچنان دارای مقدار کمتری است. کاهش درجه نفوذ در قیر حاوی لیگنین در درصدهای کمتر از ۱۲ درصد را می‌توان در پیوندهای قطبی فراوان موجود در لیگنین که باعث سازمان‌دهی آرایش‌های خاص مولکولی در ساختارهای آروماتیکی قیر می‌شود، جستجو کرد. با افزایش مقدار پلیمر لیگنین به قیر، پیوندهای قوی‌تری بین ذرات لیگنین و قیر ایجاد می‌شود که همین مسئله باعث افزایش سختی قیر می‌شود این در حالی است که افزودن بیش از حد پلیمر به قیر باعث از بین رفتن نیروهای بین مولکول‌های قیر شده و ساختار اصلی قیر درهم می‌شکند و قیر خاصیت اصلی خود را از دست می‌دهد [۱۳]. این مسئله در قیر حاوی ۱۲ درصد لیگنین به خوبی مشهود است.



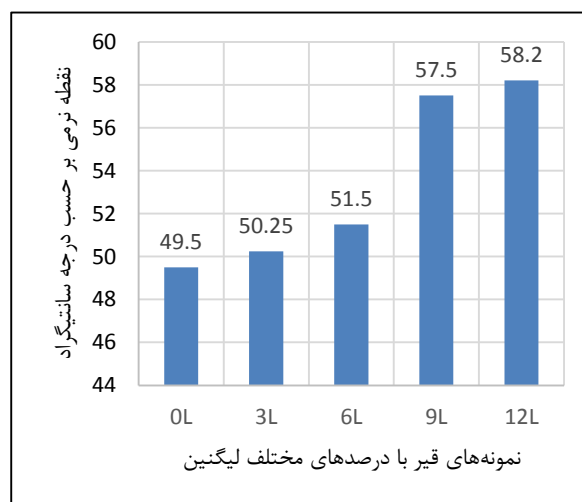
شکل ۳: گراف درجه نفوذ برای نمونه های قیری

۳-۲- اثر لیگنین بر نقطه نرمی قیر

در شکل ۴ نتایج به دست آمده از آزمایش نقطه نرمی انجام گرفته بر روی نمونه قیرهای ترکیب شده با لیگنین در درصد های مختلف وزنی ارائه شده است. همان طور که از شکل ۲ مشاهده می شود با افزایش درصد لیگنین نقطه نرمی افزایش می یابد به گونه ای که با افزایش ۹ درصد لیگنین نقطه نرمی ۸ درجه سانتی گراد افزایش یافته است. روند افزایش نقطه نرمی در درصد های پایین لیگنین (۳ درصد) جزئی است و تفاوت چندانی با قیر پایه ندارد. علت این امر را این طور می توان توجیه کرد که با افزایش دما، ویسکوزیته قیر کاهش می یابد و پلیمر آزادی حرکت بیشتری پیدا می کند و نیروهای بین مولکولی در بین آن ها حائز اهمیت می شود. با افزایش مقدار پلیمر، نیروهای قوی تری بین مولکول های آن تشکیل شده که منجر به بهبود عملکرد قیر در برابر افزایش دما می شود [۱۴].

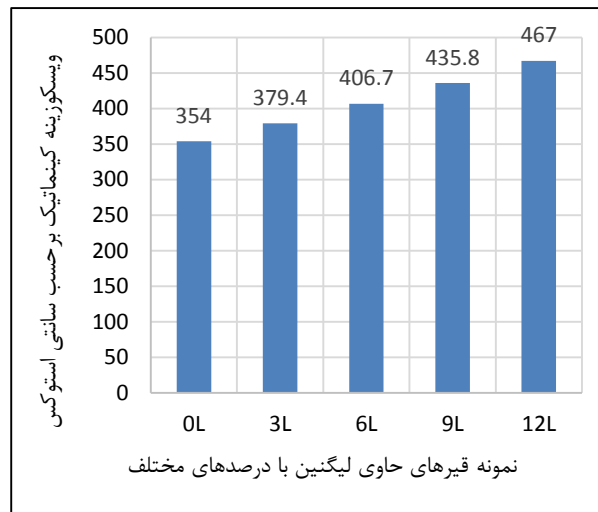
۳-۳- اثر لیگنین بر کندروانی قیر

ویسکوزیته کینماتیک قیر پایه و قیرهای اصلاح شده با درصد های مختلف لیگنین در درصد های مختلف وزنی در دمای ۱۳۵ درجه سانتیگراد تعیین شد که در شکل ۵ نشان داده شده است. با استناد به شکل ۵ با افزودن لیگنین به قیر، ویسکوزیته کینماتیک آن افزایش می یابد.



شکل ۴: تغییرات نقطه نرمی قیر با درصد های مختلف لیگنین

این افزایش ممکن است به این خاطر باشد که ساختار مولکولی لیگنین با توجه به ماهیت آروماتیکی که دارد با ساختارهای آروماتیکی قیر برهمکنش‌های آروماتیکی داشته باشد. از طرف دیگر گروه‌های اتری و فنولی و قطبی ساختار آن نیز باعث می‌شود که بتواند با ساختارهای قطبی و هترواتم‌های قیر مانند آسفالتین و رزین‌های قیر برهمکنش‌های قوی و حتی کووالانسی داشته باشد. به عبارت دیگر لیگنین همانند یک فاکتور لینک کننده می‌تواند باعث تشکیل پیوندهای عرضی فراوان در بین ساختارهای سنگین قیر گشته و باعث انسجام و استحکام بیشتر ساختار قیر گردد. ساختار لیگنین باعث سه بعدی و شبکه‌ای‌تر شدن ساختار قیر می‌شود [۳].



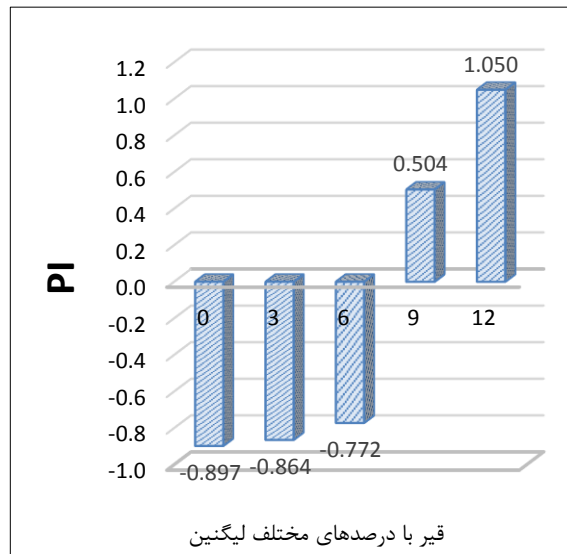
شکل ۵: اثر لیگنین بر ویسکوزیته قیر در ۱۳۵ درجه سانتی‌گراد

۳-۴- اثر لیگنین بر حساسیت حرارتی قیر

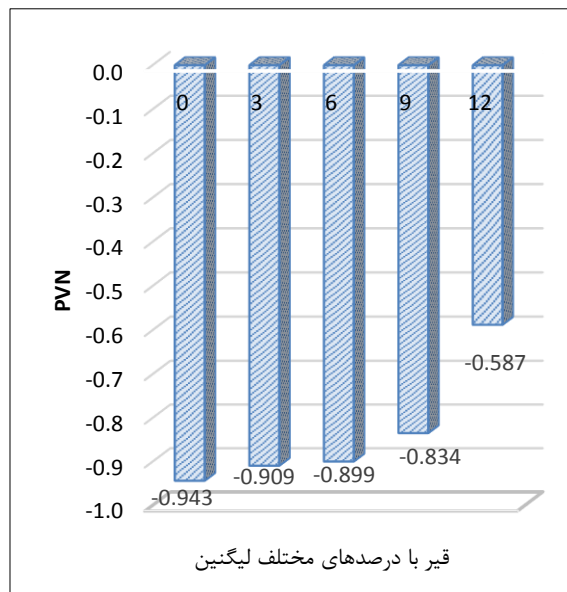
تغییرات حاصل در غلظت قیر (درجه نفوذ یا ویسکوزیته)، که از تغییر در شرایط حرارتی آن به وجود می‌آید، حساسیت حرارتی قیر نامیده می‌شود که برای قیرهای گوناگون متفاوت است. حساسیت حرارتی قیر را می‌توان با دو پارامتر شاخص نفوذپذیری (PI) و عدد نفوذپذیری ویسکوز (PVN) بیان کرد. به طور کلی هرچه پارامترهای معرفی شده به +۱ نزدیک‌تر باشد حساسیت حرارتی قیر کمتر بوده و قیر در شرایط ایده‌آل‌تری است. محاسبات مربوط به شاخص‌های PI و PVN بر اساس روابط ۱ تا ۵، در جدول ۵ ارائه شده است. تغییرات PI و PVN قیرهای اصلاح‌شده و اصلاح‌نشده با لیگنین در درصدهای وزنی مختلف به ترتیب در شکل‌های ۶ و ۷ نشان داده شده است. با توجه به نتایج مندرج در جدول ۵ مشاهده می‌شود که با افزایش لیگنین پارامترهای PI و PVN به +۱ نزدیک‌تر می‌شوند لذا می‌توان نتیجه گرفت که با افزایش در مقدار لیگنین حساسیت قیر نسبت به تغییرات دما کاهش می‌یابد. این موضوع دلالت بر این است که قیر اصلاح‌شده با لیگنین برای مناطق با اختلاف حرارتی زیاد رفتار مطلوب‌تری از خود نشان می‌دهد. همانطور که از شکل ۶ مشاهده می‌شود بیشترین کاهش حساسیت حرارتی قیر مربوط به نمونه حاوی ۹ درصد لیگنین است.

جدول ۵: محاسبه شاخص نفوذپذیری و عدد نفوذپذیری ویسکوز

نوع نمونه	درصد لیگنین	L	M	A	PI	PVN
0L	۰	۲/۸۴۱	۲/۳۷۷	۰/۰۴۶	-۰/۸۹۷	-۰/۹۴۳
3L	۳	۲/۸۶۴	۲/۳۹۴	۰/۰۴۶	-۰/۸۶۴	-۰/۹۰۹
6L	۶	۲/۸۹۶	۲/۴۱۸	۰/۰۴۵	-۰/۷۷۲	-۰/۸۹۹
9L	۹	۲/۹۰۶	۲/۴۲۶	۰/۰۳۷	۰/۵۰۴	-۰/۸۳۴
12L	۱۲	۲/۸۵۲	۲/۳۸۵	۰/۰۳۴	۱/۰۵۰	-۰/۵۸۷



شکل ۶: تأثیر لیگنین بر شاخص نفوذپذیری قیر



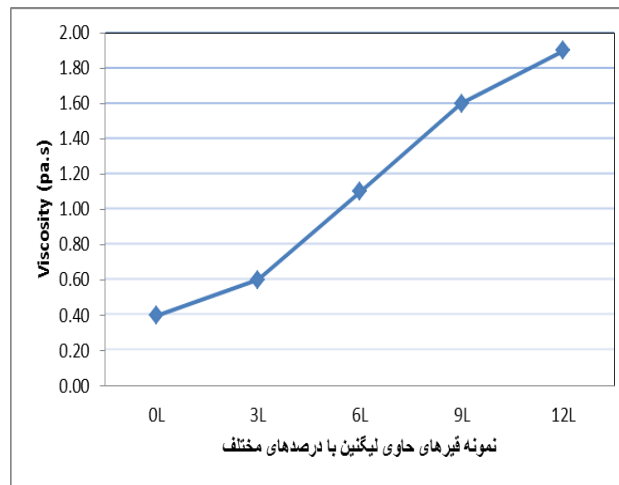
شکل ۷: تأثیر لیگنین بر عدد نفوذپذیری ویسکوز

۴-۵- اثر لیگنین بر ویسکوزیته چرخشی قیر

ویسکوزیته یک قیر نسبت تنش برشی به نرخ کرنش برشی می‌باشد و نشان دهنده مقاومت یک قیر در برابر تغییر شکل و روانی می‌باشد. شکل ۶ نمودار تغییرات ویسکوزیته قیر پیر نشده بر حسب درصد لیگنین در دمای ۱۳۵ درجه سانتیگراد را نشان می‌دهد. همان طور که در شکل ۴ نشان داده شده است با افزایش درصد لیگنین ویسکوزیته چرخشی قیر نیز افزایش می‌یابد. دلایل به وجود آمدن این افزایش به شرح زیر می‌باشد [۱۴]:

- پیرشدگی کوتاه مدت که در حین ساخت نمونه‌های قیر و لیگنین بر اثر بالا بردن درجه حرارت قیر به وجود می‌آید (درجه حرارت بالاتر و نیز زمان اختلاط طولانی‌تر پیرشدگی شدیدتری را به وجود می‌آورند).

• جذب مواد روغنی توسط لیگنین (مواد روغنی وزن مولکولی پایین تری نسبت به رزین‌ها و آسفالتین‌ها دارند). این دو عامل باعث به وجود آمدن موادی با وزن مولکولی بالاتر در قیر ترکیب شده با لیگنین نسبت به قیر بدون افزودنی شده و ویسکوزیته قیر حاوی لیگنین را افزایش می‌دهند [۱۴].



شکل ۸: تأثیر لیگنین بر ویسکوزیته چرخشی قیر (RV)

۵- نتیجه گیری

در پژوهش اخیر استفاده از لیگنین که جزو ضایعات صنعت کاغذسازی به شمار می‌آید به عنوان افزودنی قیر مورد تحقیق قرار گرفت. استفاده از این ماده ضایعاتی علاوه بر بهبود عملکرد قیر در دماهای بالا باعث جلوگیری از آلودگی محیط زیست نیز می‌شود. نمونه قیرهای ترکیب شده با لیگنین در درصدهای مختلف وزنی، به شیوه آزمایشگاهی مطالعه شده و نتایج زیر به دست آمد:

- افزایش مقدار لیگنین به قیر (تا ۹ درصد) باعث کاهش درجه نفوذ قیر می‌شود. قیرهای با درجه نفوذ پایین تر برای مناطق گرمسیر مناسب می‌باشد.
- لیگنین باعث افزایش قابل توجه نقطه نرمی قیر می‌شود. از این رو قیر اصلاح شده با لیگنین مقاومت بیشتری در مقابل افزایش دما داشته و در دماهای بالاتری نسبت به قیر اصلاح نشده از حالت الاستیک به حالت ویسکوز و مایع تبدیل می‌شود.
- با افزایش مقدار لیگنین کندروانی قیر افزایش می‌یابد. افزایش کندروانی قیر در مناطق گرمسیر یک نکته مثبت تلقی می‌شود.
- شاخص‌های PI و PVN برای قیرهای اصلاح شده، با افزایش مقدار لیگنین افزایش یافته‌اند. مقدار PI و PVN بیشتر دلالت بر مقدار کمتر حساسیت حرارتی قیر است و این امر نشان دهنده این موضوع می‌باشد که این نوع قیر می‌تواند در مناطق با اختلاف حرارتی زیاد خواص مطلوب تری از خود نشان دهد.
- استفاده از لیگنین باعث افزایش ویسکوزیته چرخشی قیر می‌شود طوری که با افزایش مقدار لیگنین ویسکوزیته چرخشی (RV) نیز افزایش می‌یابد.

مراجع

- [۱] غفارپور جهرمی، س؛ احمدی، ن؛ وثوق، ش؛ و خدایی، ع؛ "تأثیر نانورس و کربنات کلسیم رسوبی در اصلاح مشخصات و رفتار رئولوژیکی قیر"، نشریه مهندسی عمران، سال بیست و سوم، شماره یک، ۱۳۹۰.
- [۲] زیاری، ح؛ ابطحی، س، م؛ و گلی، احمد؛ "اثر پلیمر SBS بر خواص دینامیکی آسفالت"، مجله علوم و تکنولوژی پلیمر، سال بیست و یکم، شماره ۶، صفحه ۴۶۵-۴۷۰، ۱۳۸۷.
- [3] Pan, T., 2012. "A First-principles Based Chemophysical Environment for Studying Lignins as an Asphalt Antioxidant", Construction and Building Materials, 36, pp. 654-664.
- [4] Sjostrom, E., 1993, "Wood chemistry, fundamentals and application", 2nd ed, Academic Press: San Diego.

- [5] Rabinovich, M, L., Melnik, M, S., and Bolobova, A, V., 2002, "Microbial celluloses: A review", *Applied Biochemistry and Microbiology*, 38, pp. 305-321.
- [6] Alonso, S., Torres, L. M., Zitzumbo, R., and Avalos, F., 2010, "Rheology of Asphalt and Styrene-Butadiene Blends", Springer Science.
- [7] Polacco, G., Berlincioni, S., Biondi, D., Stastna, J., and Zanzotto, L., 2005, "Asphalt Modification with Different polyethylene-based polymers", *Eur. Polym. J.* 41, pp. 2831-2844.
- [۸] زیاری، ح؛ ابطحی، س م؛ گلی، ا؛ "اثر پلیمر SBS بر خواص دینامیکی آسفالت"، *مجله علوم و تکنولوژی پلیمر*، سال بیست و یکم، شماره ۶، ۴۶۵-۴۷۰، ۱۳۸۷.
- [۹] میر شکرایی، س؛ "مقایسه ساختار شیمیایی لیگنین‌های MWL و EL استخراج شده از چوب صنوبر دلتوئیدس"، *نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران*، دوره ۳۰، شماره ۴، ۶۷-۸۲، ۱۳۹۰.
- [10] Williams, R, C., and McCeady, N, S., 2008, "The Utilization of Agriculturally Derived Lignin as an Antioxidant in Asphalt Binder", Center for Transportation Research and Education Iowa State University ,Intrans Project Reports. Paper 14.
- [11] Wang, H., and Derewecki, K., 2013, "Rheological Properties of Asphalt Binder Partially Substituted with Wood Lignin", *Airfield & Highway Pavement Conference Los Angeles, California, United States*, June 9-12.
- [12] Robers, F.L., Kandhal, P.S, Brown, E.R., Lee, D.Y., 1991, "Hot mix asphalt materials, mixture design, and construction", NAPA Educational Foundation, Lanham, Maryland, USA.
- [13] Stroup-Gardiner, M. A., 1997, "Relationships between rheological properties and morphology for polymer-modified asphalts", Ph.D. 9721645, University of Minnesota.
- [۱۴] عامری، م؛ شیخ متولی، ا؛ "مقایسه عملکرد مخلوط‌های آسفالتی اصلاح شده با پلیمر EVA و مخلوط‌های آسفالتی اصلاح نشده"، *پایان‌نامه کارشناسی ارشد دانشکده مهندسی عمران، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، ایران*، ۱۳۹۰.



Evaluated rheological properties of bitumen modified lignin derived from waste paper

Mohsen Zahedi¹, Ali Zarei², Yahya Adineh far^{3*}

^{1,2,3} Department of Civil Engineering, Razi University, Kermanshah, Iran

*E-mail: Yahya.Adineh64@gmail.com

ABSTRACT

The use of various additives including polymer additives to modify the properties of bitumen used in road pavement construction was crucial for researchers to use modified bitumen in the asphalt significantly increased pavement and operational life of them. Accordingly, in this study the effect of lignin derived from waste paper companies Chukka (Wood and Paper industries of Iran) on the performance of bitumen based on laboratory practices have been investigated. Lignin including natural polymers that in the paper production process must be separated from the texture of wood, so papermaking waste treatment plants to be found in large quantities. In this study different weight percentages of lignin polymer (3, 6, 9 and 12%) has been mixed with bitumen 60-70 Isfahan refinery and its impact on the various properties of bitumen was studied. Add this polymer improves the performance characteristics of the bitumen at high temperatures. Increasing lignin reduces the penetration grade, increase viscosity, increase rotary viscosity and softening point of bitumen. Also by increasing lignin, bitumen thermal sensitivity is reduced which indicates better performance is bitumen for road construction.

KEYWORDS

Wood lignin, Bitumen, Rheological properties.