



## فرآوری لجن اسیدی تولیدی در صنایع بازیافت روغن موتور مصرف شده با مواد

### افزودنی به قیر پلیمری

نویسندگان: مالک حسن پور<sup>۱</sup> احمد جنیدی جعفری<sup>۲</sup> مهدی فرزاد کیا<sup>۲</sup> میترا غلامی<sup>۳</sup>

۱. دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی تهران

۲. نویسنده مسئول: دانشیار گروه مهندسی بهداشت محیط و حرفه ای، دانشگاه تربیت مدرس، تهران

تلفن: ۰۲۱-۸۲۸۸۳۵۶۳ Email: a.jonidi@modares.ac.ir

۳. دانشیار گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی تهران

### چکیده

**مقدمه:** لجن اسیدی محصول جانبی صنایع فراورش مجدد روغن موتور مصرف شده می باشد که به عنوان ماده زائد خطرناک به محیط زیست دفع می شود. تحت شرایط خاصی از ادغام لجن اسیدی و خاک بنتونیت و پلیمر استایرن بوتادین استایرن (SBS) قیر پلیمری تولید می شود. هدف این مطالعه بازیافت لجن اسیدی به قیر پلیمری به کمک مواد افزودنی، خاک بنتونیت و پلیمر SBS بود.

**روش بررسی:** در این تحقیق تجربی تاثیر مواد افزودنی با درصدهای وزنی مختلف بر روی پارامترهای کارایی قیر مورد ارزیابی قرار گرفت. در ابتدا فاز روغن هدر رفته به داخل لجن اسیدی با تغلیظ سانتریفیوژی جداسازی شد. سپس لجن اسیدی و مواد افزودنی با میکسر سرعت بالا، ۲۵۰۰ دور در دقیقه در دمای  $180^{\circ}\text{C}$  حدود ۳۰ دقیقه با هم مخلوط شد. در نهایت بر روی لجن اسیدی و فراورده بدست آمده آزمایشات کارایی قیر انجام شد. داده های بدست آمده به کمک برنامه Excel ۲۰۰۷ تجزیه و تحلیل شدند.

**یافته ها:** نتایج نشان دهنده آن است که پارامترهای کارایی شامل دمای نقطه نرمی، افت وزنی، درجه نفوذ، PI، دمای نقطه شکست فراس و حساسیت حرارتی به ترتیب از  $37^{\circ}\text{C}$ ، ۱/۳۸ درصد، ۲۳۰ دهم میلیمتر، ۰/۰۷۸۵۴-،  $5^{\circ}\text{C}$ ، ۰/۰۴۵۱،  $54^{\circ}\text{C}$ ، ۱ درصد، ۱۳۰ دهم میلیمتر، ۲/۷۰۹۴،  $11^{\circ}\text{C}$ ، -، ۰/۰۲۷۲۱ ارتقاء یافت.

**نتیجه گیری:** خاک بنتونیت و پلیمر SBS به ترتیب در ۲ و ۴ درصد وزنی به عنوان مواد افزودنی مناسب به منظور بازیافت لجن اسیدی به قیر پلیمری بود.

**واژه های کلیدی:** لجن اسیدی، قیر پلیمری، مواد افزودنی، روغن موتور مصرف شده

## طلوع بهداشت

فصلنامه علمی پژوهشی

دانشکده بهداشت یزد

سال دوازدهم

شماره: چهارم - ۱۳۹۲

(ویژه نامه بهداشت محیط)

شماره مسلسل: ۴۲

تاریخ وصول: ۱۳۹۱/۸/۲۳

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۱/۱۰/۱۳

**مقدمه**

ترکیب لجن اسیدی بسیار پیچیده بوده و به خوبی شناخته شده نیست. ترکیبات متنوع سولفور، از جمله اسیدهای سولفونیک استرهای نرمال و اسیدی اسید سولفوریک که بسیار واکنش پذیرند، ترکیبات اولیه سازنده لجن اسیدی هستند. طی واکنش های شیمیایی که در لجن اسیدی اتفاق می افتد محصولات رزینی با جرم مولکولی بالا که حاوی اکسیژن و سولفور است در آن تشکیل می شود (۱). برنامه محیط زیست سازمان ملل (UNEP) لجن اسیدی را جزو مواد زائد خطرناک طبقه بندی نموده است. از اثرات بهداشتی لجن اسیدی می توان به سرطان (پوست، کیسه بیضه، کبد و خون) در انسان و حیوان، تومور، پنومونی، گرانولوما در شش و بیماری های قلبی عروقی اشاره نمود (۲). از فراورش لجن اسیدی محصولات تجاری مختلف تولید می شود از جمله می توان به سورفاکتانت ها، اسید سولفوریک، هیدروکربنهای سبک، کک، کربن فعال، سوخت کوره و دیگ بخار، انواع قیرها و آسفالت ها، عایق های حرارتی و غیره را می توان نام برد (۳). بر اساس آمار سازمان صنایع کشور بیش از دویست کارخانه بازیافت روغن موتور مصرف شده در حال حاضر در سراسر کشور فعالیت دارند. روش فراوری روغن موتور مصرف شده در ایران روش اسید سولفوریک/ خاک رس است. در این فرایند روزانه از صد بشکه پانزده بشکه لجن اسیدی به صورت دورریز حاصل می شود که لجن اسیدی دورریز بسته به تعداد صنعت موجود در کشور و میزان تصفیه روغن موتور مصرف شده بسیار زیاد می باشد. این مورد اهمیت مدیریت لجن اسیدی دفع شده به محیط زیست را

آشکار می نماید. قیر جسمی هیدروکربوری با وزن مولکولی بالا شامل مواد روغنی، رزین و آسفالتین است (۴،۳). ترکیب شیمیایی قیر نفتی دارای هیدروکربورهای آلی است. ساختمان کلوئیدی آن را آسفالتین و مالتین تشکیل می دهد. آسفالتین قسمت معلق و پراکنده سیستم کلوئیدی و قسمت پیوسته را مالتن در بر می گیرد (۵). به منظور تعیین خصوصیات قیر برای مصارف راه و ساختمانی از پارامترهای کارایی قیر استفاده می شود. این پارامترها خصوصیات فیزیکی قیر را برای شرایط آب و هوایی مختلف معین می نمایند (۶).

در مطالعه الیزابت جوموکی و همکاران در سال ۲۰۰۸ به منظور بهبود کیفیت روغن سوختی تصفیه شده، همراه خاک رس درصد های مختلف اسید سولفوریک مصرفی مورد آزمایش قرار گرفت. نتایج نشان داد که لجن اسیدی این فرایند می تواند به محصولات با ارزش تبدیل گردد و به صورت مواد خام سایر فرآیندهای ساخت و تولید از جمله بارور سازهای آلی، مواد منفجره، رنگ ها، جوهر پرینتر، الیاف شیمیایی و دترجنت های صنعتی استفاده شود (۷،۸). لجن های اسیدی تمام روش های بازیافت روغن موتور مصرف شده می توانند به عنوان اصلاح کننده مواد بیتومینوسی و آماده سازی میله های کربن مورد استفاده قرار گیرند (۹،۱۰،۱۱). طی بررسی های فنی و اقتصادی که توسط سازمان صنایع کشور انجام گرفته است مواد بیتومینوسی به عنوان ماده خام، یا یکی از مواد افزودنی چرخه تولید صنایع مختلف مورد استفاده قرار می گیرند که می توان به صنایع تولید الیاف پشمی، کاغذ کاربن، کاغذ سمباده، عکس برگردان کاغذی، دفترچه،



## روش بررسی

در این تحقیق نمونه لجن اسیدی از صنعت فرآورش مجدد روغن موتور مصرف شده بهاران شیمی و پلیمر SBS نوع خطی از شرکت پتروشیمی تهران و بنتونیت از معدن بنتونیت اصفهان تهیه شد. مشخصات پلیمر و بنتونیت استفاده شده مطابق جداول ۱ و ۲ می باشد.

این مطالعه به صورت تجربی کاربردی و در شرایط آزمایشگاه انجام گرفت. ابتدا نمونه لجن اسیدی به کمک میکسر با دور ۲۵۰۰ دور در دقیقه به مدت ۳۰ دقیقه مخلوط شد. پس از تغلیظ سانتریفیوژی، با یک روز زمان ماند، به دلیل اختلاف در چگالی دو فاز، روغن هدر رفته بدون لجن اسیدی جداسازی شد. سپس آزمایشات کارایی قیر (به منظور تعیین نوع قیر بدست آمده) بر روی لجن اسیدی (بدون وجود روغن هدر رفته) بدست آمده انجام شد. از لجن اسیدی بدست آمده به اندازه ۸۰ گرم در بشرها توزیع شد و تا دمای  $180^{\circ}\text{C}$  در فور گرم شد. سپس پلیمر SBS با درصد وزنی ۲ تا ۴ و خاک بنتونیت با درصدهای وزنی ۱۰، ۱۰، ۲۰، ۴۰، ۶۰، ۸۰، ۱۰۰ به نمونه ها اضافه شد. به منظور اختلاط از میکسر برش بالا استفاده شد. آزمون های استاندارد ASTM-D5 یا ۲۹۵۰ استاندارد ایران، ASTM-D6، ASTM-D36 یا ۲۹۵۱ استاندارد ایران، BS IP ASTM 2000: Part 80; EN 12593 به ترتیب برای اندازه گیری درجه نفوذ، افت وزنی، دمای نقطه نرمی، دمای نقطه شکست فراس به کار گرفته شد. آزمایش درجه نفوذ به منظور تعیین سختی قیر انجام شد. در این آزمایش یک سوزن استاندارد تحت اثر بار ۱۰۰ گرمی در مدت پنج ثانیه به داخل قیر در دمای

پاکت های کاغذی چند لایه، عایق ایزولاسیون آسفالت، کیسه های پلاستیکی، تسمه پروانه خودرو، کفپوش پی وی سی، عایق و پوشش لوله های گاز، قیر دمیده، قیر امولسیون، قیر پلیمری، تکمیل کننده قیر پالایشگاه، تولید باطری موتورسیکلت، رنگ، مرکب کاربن، جوهر چاپ و قیر شل را نام برد.

به منظور استفاده از لجن اسیدی به عنوان ماده خام برای تولید قیر باید اصلاحاتی روی آنها انجام گیرد. یک قیر اصلاح نشده (اصلاح فیزیکی یا شیمیایی) رفتار ایده ال ندارد و در برابر دما دچار تغییرات پیوسته می شود (۱۲). در اصلاح فیزیکی از موادی مثل بنتونیت، پلی اتیلن، اتیلن وینیل، اتیلن وینیل استات، کوپلیمر استایرن بوتادین و سایر اشکال این پلیمرها مورد استفاده قرار می گیرند (۱۳). مواد افزودنی مثل بنتونیت نوعی خاک رس از گروه مونت موریلونیت ها بوده و به عنوان پرکننده، تغلیظ کننده و پایدارکننده در قیر مورد استفاده قرار می گیرد. پلیمر استایرن-بوتادین-استایرن (SBS) یک ماده جامد پودری یا فلسی شکل است که دارای خصوصیات الاستیکی و ترموپلاستیکی می باشد. ویسکوزیته آن در دمای اختلاط بطور مطلوبی به ویسکوزیته قیر نزدیک است. همچنین با کاهش درجه حرارت به کمتر از  $100^{\circ}\text{C}$  یک شبکه لاستیکی در قیر تشکیل می دهد و آن را به صورت یک ماده لاستیکی در می آورد. البته میزان آن بستگی به نوع و درصد پلیمر دارد. در دمای  $170^{\circ}\text{C}$  توسط مخلوط کن با قیر مخلوط می شود (۱۴). این مطالعه با هدف بازیافت لجن اسیدی به قیر پلیمری بوسیله تغلیظ سانتریفیوژی و مواد افزودنی (بنتونیت، پلیمر SBS) انجام شد.



$$A = \frac{\log 800 - \log P}{T - 25}$$

حساسیت حرارتی قیر (A) با استفاده از معادله تجربی ۲ محاسبه شد. به طور کلی تغییرات حاصله در غلظت قیر (درجه نفوذ یا ویسکوزیته)، که از تغییر در شرایط حرارتی آن به وجود می آید حساسیت حرارتی نامیده می شود. حساسیت حرارتی پایین نشان دهنده بهبود خواص قیر است. در این معادله P, T به ترتیب دمای نقطه نرمی، درجه نفوذ می باشند.

درجه کارایی (PG) این شاخص با استفاده از معادلات تجربی (۳ تا ۵) محاسبه شد. درجه کارایی بر اساس خواص قیر در شرایط به کار رفته از جمله شرایط آب و هوایی و پیر سازی قیر است. در این روش دسته بندی جدیدی بر اساس درجه کارایی ارائه می شود که مبتنی بر رفتار کامل قیر و شناخت دقیق از ویژگی های عملکردی آن است. در این معادلات  $T_{FRASS}$ ,  $H$ ,  $L$ ,  $T_{R\&B}$  به ترتیب دمای نقطه شکست فراس، حداقل دمای قابل تحمل قیر، حداکثر

دمای قابل تحمل قیر و دمای نقطه نرمی می باشد (۱۵).

$$PG = H, -L \quad \text{معادله (۳)}$$

$$H = T_{R\&B} + 20 \quad \text{معادله (۴)}$$

$$L = 2T_{FRASS} \quad \text{معادله (۵)}$$

۲۵°C نفوذ می کند. مقدار نفوذ برحسب دهم میلی متر اندازه گیری می شود. آزمایش افت وزنی قیر در اون مجهز به تهویه در دمای ۱۶۳ °C و در مدت پنج ساعت (شرایط تقریبی پخت آسفالت) از روی اختلاف وزن اولیه و نهایی اندازه گیری شد. در آزمایش دمای نقطه نرمی ساچمه مخصوص روی قالب حاوی قیر قرار می گیرد. تحت عمل گرمایش ساچمه در یک دمای خاص به ته بشر سقوط می کند. این دما، دمای نقطه نرمی نامیده می شود. در آزمایش دمای نقطه شکست فراس لایه ای از قیر روی یک پلاگ مالیده می شود و با افزایش فشار و سرما اولین شیاری که در قیر بوجود می آید، دمای نقطه شکست فراس نامیده می شود. این آزمایشات در سه مرحله انجام شد و هر آزمایش دو بار تکرار شد. نتایج با استفاده از نرم افزار Excel تجزیه و تحلیل شد. به منظور محاسبه شاخص نفوذ پذیری (PI) از معادله تجربی ۱ و ۲ استفاده شد. PI نشان دهنده حساسیت قیر در برابر دماست که با افزایش دما این حساسیت کاهش می یابد. در این معادله A, P, T به ترتیب دمای نقطه نرمی، درجه نفوذ و حساسیت حرارتی می باشند.

$$PI = \frac{20 - 500A}{1 + 50A} \quad \text{معادله (۲)}$$

جدول ۱: آنالیز شیمیایی بنتونیت

Lo.I <sup>1</sup>	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	نوع مواد
۵/۳۲	۱/۶۸	۲/۴	۰/۳۹	۲/۱۷	۳/۰۴	۱۴/۲۲	۷۰/۰۶	بنتونیت

۱- هدر رفت در شعله با دمای ۱۰۰۰°C



جدول ۲: مشخصات پلیمر SBS (Carl Prene 501)

مشخصات پلیمر	مقدار	روش آزمایش
درصد مواد فرار	۰/۴	ASTM D-5668
رنگ	۲	ASTM D-1925-70
درصد استایرن موجود	۳۱	ASTM D-5775
سختی	۷۶	ASTM D-2240
درصد خاکستر	۰/۳۵	ASTM D-5669

### یافته ها

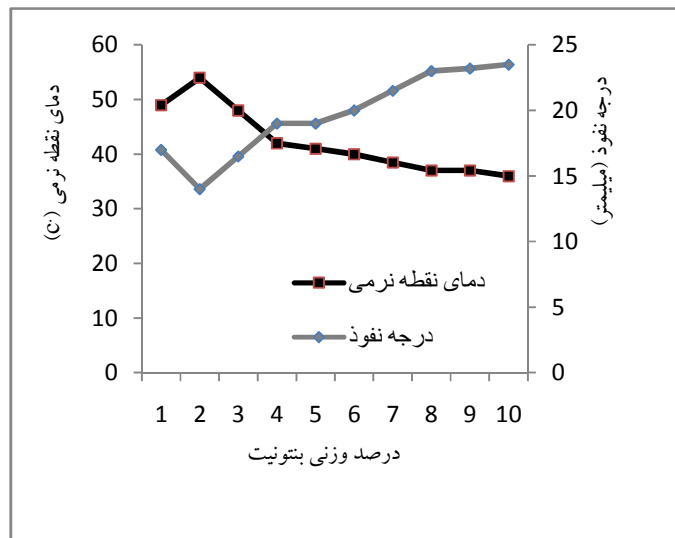
وزنی دمای نقطه نرمی تا  $36^{\circ}\text{C}$  کاهش یافت. درجه نفوذ تا  $235$  دهم میلی متر افزایش یافت.

نمودار ۲ نشان می دهد که کمترین افت وزنی و بیشترین مقدار دمای نقطه شکست فراس در ۲ درصد وزنی بنتونیت به ترتیب ۱ درصد و  $10^{\circ}\text{C}$  - حاصل شد. با افزایش درصد وزنی بنتونیت افت وزنی تا  $1/4$  درصد افزایش یافت.

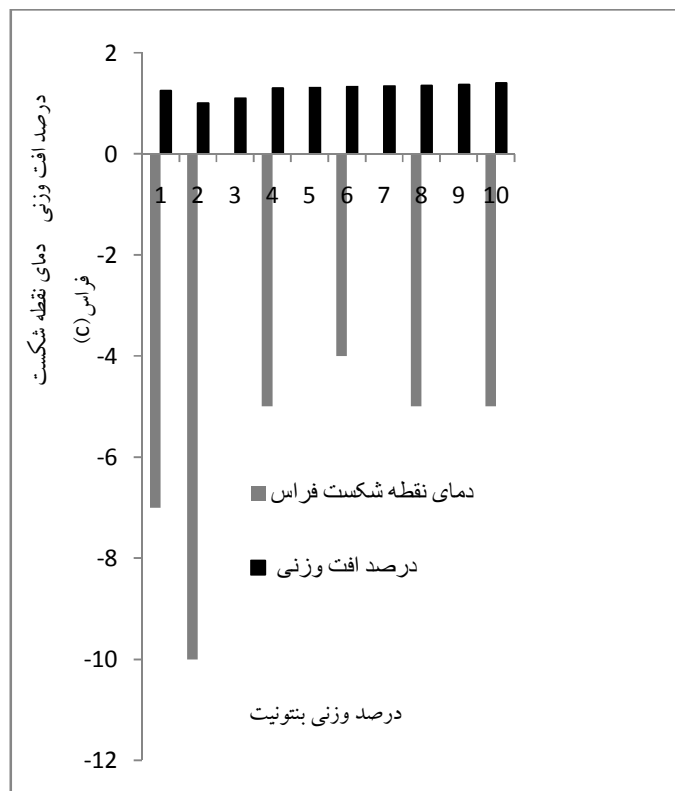
نمودار ۳ نشان دهنده آن است که با افزایش درصد وزنی پلیمر SBS دمای نقطه نرمی از  $50^{\circ}\text{C}$  تا  $54^{\circ}\text{C}$  افزایش یافت. درجه نفوذ از  $14/3$  تا  $13$  میلیمتر کاهش یافت. نمودار ۴ نشان می دهد که با افزایش درصد وزنی پلیمر SBS افت وزنی در ۱ درصد ثابت ماند. دمای نقطه شکست فراس ابتدا ثابت سپس تا  $11^{\circ}\text{C}$  - افزایش یافت. نتایج جدول ۳ بیانگر آن است که در نمونه ۲ بالاترین مقدار PI و PG و کمترین حساسیت حرارتی حاصل شد. با افزایش بنتونیت تا ده درصد وزنی حساسیت حرارتی افزایش یافت. PI نوسانات زیادی در پی داشت و PG کاهش یافت. با افزایش درصد وزنی پلیمر SBS (۲ تا ۴ درصد) حساسیت حرارتی از  $0/03$  به  $0/2721$  کاهش یافت. PI از  $2/018$  به  $2/7094$  افزایش یافت. مقدار PG در همین شرایط با نمونه ۲ برابر گردید.

در مرحله اول پارامترهای کارایی لجن اسیدی تعیین شد. دمای نقطه نرمی و افت وزنی لجن اسیدی به ترتیب  $25^{\circ}\text{C}$  و ۳ درصد بود. درجه نفوذ، PI، دمای نقطه شکست فراس، حساسیت حرارتی و PG قابل اندازه گیری نبود. در مرحله دوم پس از تغلیظ سانتریفیوژی و جداسازی روغن هدر رفته به درون لجن اسیدی آزمایشات کارایی قیر بر روی نمونه ها انجام شد. دمای نقطه نرمی، افت وزنی، درجه نفوذ، PI، دمای نقطه شکست فراس، حساسیت حرارتی و PG به ترتیب  $37^{\circ}\text{C}$ ،  $1/38$  درصد،  $230\text{dmm}$ ،  $-0/07854$ ،  $-5^{\circ}\text{C}$ ،  $0/0451$  و  $(57, -10)$  حاصل شد. در مرحله سوم به کمک مواد افزودنی، پلیمر SBS و خاک بنتونیت پارامترهای کارایی لجن اسیدی اصلاح شد. نتایج حاصل از این مرحله با نمودارهای ۱ تا ۴ نمایش داده شده است. در جدول ۳ نتایج مقدار حساسیت حرارتی، PI و PG نمونه های مختلف محاسبه شده است.

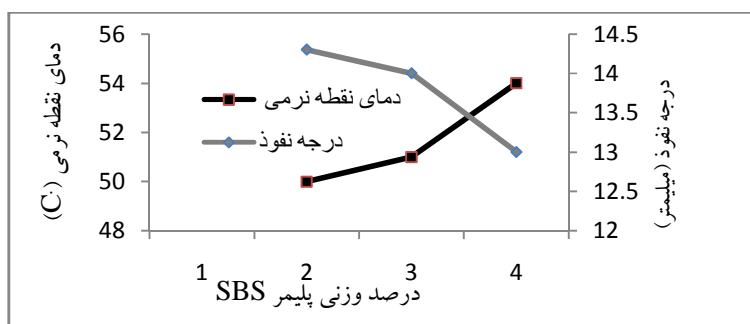
نمودار ۱ بیانگر آن است که بیشترین دمای نقطه نرمی و کمترین درجه نفوذ در ۲ درصد وزنی بنتونیت به ترتیب  $54^{\circ}\text{C}$  و  $140$  دهم میلی متر (۱۴ میلیمتر) حاصل شد. با افزایش بنتونیت تا ده درصد



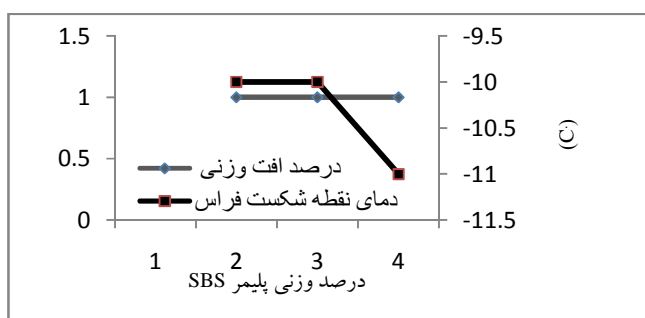
نمودار ۱: تاثیر تغییرات درصد وزنی بتونیت در ۲ درصد وزنی پلیمر SBS بر دمای نقطه نرمی و درجه نفوذ



نمودار ۲: تاثیر تغییرات درصد وزنی بتونیت در ۲ درصد وزنی پلیمر SBS بر دمای نقطه شکست فراس و افت وزنی



نمودار ۳: تاثیر تغییرات درصد وزنی پلیمر SBS در ۲ درصد وزنی بنتونیت بر دمای نقطه نرمی و درجه نفوذ



نمودار ۴: تاثیر تغییرات درصد وزنی پلیمر SBS در ۲ درصد وزنی بنتونیت بر دمای نقطه شکست فراس و افت وزنی

جدول ۳: مقادیر حساسیت حرارتی، PI و PG فرآورده بدست آمده بر اساس نتایج مرحله سوم آزمایشات

نمونه	درصد وزنی بنتونیت	درصد وزنی SBS	حساسیت حرارتی	PI	$T_{R\&B}+20^{C^1}$	(L)	PG
۱	۱	۲	۰/۰۲۸۰	-۱/۹۱۸	۶۹	-۱۴	۶۹
۲	۲	۲	۰/۰۲۶۱	۳/۰۱۴۷	۷۴	-۲۰	۶۹
۳	۲	۲	۰/۰۳	۲/۰۱۸	۷۰	-۲۰	۶۹
۴	۲	۳	۰/۰۲۹۱۱	۲/۲۱۷	۷۱	-۲۰	۶۹
۵	۲	۴	۰/۰۲۷۲۱	۲/۷۰۹۴	۷۴	-۲۲	۶۹
۶	۴	۲	۰/۰۳۶۷۲	۰/۵۷۷۴	۶۲	-۱۰	۶۲
۷	۶	۲	۰/۰۴۰۱	-۰/۰۲۲۸	۶۰	-۸	۵۵
۸	۸	۲	۰/۰۴۵۱۱	-۰/۷۸۵۴	۵۷	-۱۰	۵۵
۹	۱۰	۲	۰/۰۴۸۳۶	-۱/۲۲۵	۵۶	-۱۰	۵۵

۱- حداکثر دمای قابل قبول قیر (دمای نقطه نرمی به اضافه بیست درجه سانتیگراد)

**بحث و نتیجه گیری**

به دلیل نامناسب بودن کیفیت روغن بازیافتی به منظور عملیات فراورش مجدد، در صنعت بازیافت روغن موتور مصرف شده به نسبت معین روغن موتور (غیر مصرف شده) به روغن موتور مصرف شده اضافه می شود. این عامل باعث می شود در زمان بازیافت میزان روغن هدر رفته به داخل لجن اسیدی افزایش یابد. در نتیجه ویسکوزیته کاهش می یابد. به همین دلیل همه پارامترهای کارایی بجز دمای نرمی و افت وزنی لجن اسیدی در مرحله اول آزمایشات غیر قابل اندازه گیری بودند. نتایج مرحله دوم آزمایشات بیانگر آن است که جداسازی فاز روغن هدر رفته بدون لجن اسیدی بدلیل افزایش ویسکوزیته باعث تقویت و ارتقاء پارامترهای کارایی لجن اسیدی شد. بر اساس نتیجه مطالعه رسول زاده و همکاران با افزودن روغن HVS (بخش سنگین نفت خام که برای تولید روغن موتور بکار می رود) از ۱ تا ۵ درصد وزنی به ته مانده برج تقطیر (VB)، بدلیل بهم خوردن نسبت مالتین به آسفالتن در ساختار VB و کاهش ویسکوزیته دمای نقطه نرمی از ۴۱ به ۳۲ °C کاهش یافت. درجه نفوذ و دمای نقطه شکست فراس به ترتیب از ۲۰۲ به ۲۸۰ دهم میلیمتر و ۱۹- به ۲۷- °C افزایش یافت. نتایج بدست آمده یافته های این تحقیق را تایید می کند (۱۶).

نتایج نمودار ۱ بیانگر آن است که در دو درصد وزنی بنتونیت، درجه نفوذ و دمای نقطه نرمی کاهش و افزایش معناداری را در فرآورده بدست آمده نشان داد. همچنین بدلیل خاصیت پراکنندگی، تغلیظ و پایدارسازی بنتونیت نسبت به درجه نفوذ و دمای نقطه

نرمی لجن اسیدی تغلیظ شده و اولیه افزایش چشمگیری نشان داد. با افزایش بنتونیت تا ده درصد وزنی، به دلیل آماس، افزایش حجم و محبوس شدن هوا در داخل لجن اسیدی تغلیظ شده درجه نفوذ افزایش یافت. به همین دلیل دمای نقطه نرمی کاهش یافت (۱۷). کاهش درجه نفوذ به معنی کاهش روانی می باشد. کاهش درجه نفوذ یک قیر پلیمری در مقایسه با قیر اولیه می تواند به مقاومت زیاد آن در دماهای بالا و متوسط مرتبط باشد. در عین حال چنین کاهشی می تواند به معنی کاهش انعطاف پذیری در دماهای کم و در نتیجه شکننده شدن قیر نیز باشد (۱۸، ۱۹). حمیدی و همکاران در مطالعه اثر افزودن بنتونیت به قیر لاستیکی به این نتیجه رسیدند که با افزایش درصد وزنی بنتونیت از ۱/۵ تا ۶ دمای نقطه نرمی از ۶۳ به ۶۷ °C افزایش یافت. کمترین درجه نفوذ در ۳ درصد وزنی بنتونیت (۲۵ دهم میلیمتر) حاصل شد که با یافته های این تحقیق مطابقت دارد (۲۰).

نتایج نمودار ۲ نشان می دهد که کمترین افت وزنی در ۲ درصد وزنی بنتونیت حاصل شد که نسبت به افت وزنی لجن اسیدی اولیه و تغلیظ شده کاهش قابل ملاحظه ای نشان داد. با افزایش درصد وزنی بنتونیت افت وزنی به دلیل خارج شدن هوای محبوس شده در درون لجن اسیدی تغلیظ شده افزایش یافت. افت وزنی هر چه به یک درصد نزدیک شود بهترین حالت بوده و به افت وزنی قیر طبیعی نزدیک می شود. هر چقدر میزان افت وزنی کمتر باشد در موقع پخت آسفالت هدر رفت قیر و انتشار ترکیبات آلی فرار کم بوده و مانع از سخت شدن قیر آسفالت می شود (۲۱). به منظور تشریح رفتار قیر در دماهای کم یا مناطق سردسیر با زمان طولانی





در زمینه اصلاح خواص قیر با استفاده از پلیمر SBS روی یک نمونه قیر ۶۰/۷۰ پالایشگاه اصفهان پارامترهای کارایی قیر را بررسی نموده اند. نتایج حاکی از آن است که با افزایش درصد وزنی پلیمر SBS از ۲ تا ۵ دمای نقطه نرمی و درجه نفوذ به ترتیب از ۵۱ تا ۶۱°C و ۶۶ به ۳۶ دهم میلی متر تغییر نمود. بر اساس نتایج بدست آمده در مطالعه رسول زاده و همکاران تاثیر پلی اتیلن بازیافتی بر خواص پسمانده تقطیر در خلا، نتایج حاکی از آن است که پلی اتیلن بازیافتی ( پلیمر SBS حاوی حدود ۲۰-۳۰ درصد پلی اتیلن است) دمای نقطه نرمی از ۴۱ تا ۱۱۷°C افزایش یافت. درجه نفوذ از ۲۰۲ به ۴۷ دهم میلی متر کاهش یافت. نتایج مطالعه چن و همکاران نشان می دهد که با افزایش درصد وزنی SBS از ۲ تا ۴، نقطه نرمی قیر از ۳۹/۸ به ۴۶/۵°C افزایش یافت (۲۴). در مطالعه آیری و همکاران از درصدهای وزنی ۳ تا ۷ SBS استفاده شده بود نتایج نشان می دهد که درجه نفوذ و نرمی قیر از ۷۳ به ۴۹ میلیمتر و ۴۷ به ۸۸°C تغییر یافت (۲۵). در همین راستا در نتایج مطالعه سنگوز و همکاران گزارش شده است که با افزایش درصد وزنی پلیمر SBS از ۲ تا ۶ بر روی یک نمونه قیر ۵۰/۷۰ نقطه نرمی از ۴۹ به ۶۹°C افزایش یافت در حالی که درجه نفوذ از ۶۳ به ۴۸ دهم میلیمتر کاهش یافت (۲۶). نتایج فوق مصدافی بر یافته های این تحقیق می باشد.

نتایج نمودار ۴ بیانگر آن است که با افزایش درصد وزنی پلیمر SBS افت وزنی فراورده بدست آمده با حد استاندارد تعیین شده قیر (یک درصد)، برابر گردید که این مورد می تواند بدلیل خواص ذکر شده برای بنتونیت و پلیمر SBS باشد (۲۷، ۲۸). در

یخبندان از نتایج آزمایش دمای نقطه شکست فراس استفاده می شود. پس از افزودن مواد افزودنی به لجن اسیدی تغلیظ شده به دلیل کاهش ویسکوزیته و سفت شدن فراورده، بالاترین دمای نقطه شکست در ۲ درصد وزنی بنتونیت بدست آمد. با افزایش درصد وزنی بنتونیت، به دلیل آماس لجن اسیدی تغلیظ شده، دمای نقطه شکست فراس افزایش یافت (۲۲).

نتایج نمودار ۳ گویای آن است که با افزایش درصد وزنی پلیمر SBS، خاصیت تغلیظ کنندگی، پایدارسازی بنتونیت و خاصیت لاستیکی و ترموپلاستیکی شبکه سه بعدی پلیمر باعث افزایش ویسکوزیته شد و در نتیجه حالت روانی کاهش یافت. به همین دلیل دمای نقطه نرمی تا ۵۴°C افزایش و درجه نفوذ تا ۱۳۰ دهم میلیمتر کاهش یافت. دلیل مساوی بودن دمای نقطه نرمی در این حالت نسبت به ۲ درصد وزنی بنتونیت و دو درصد وزنی ثابت پلیمر SBS (۵۴°C) می تواند به تاثیر متقابل دو ماده افزودنی یا عدم یکنواختی دو نمونه لجن اسیدی تغلیظ شده و یا به دلیل یکسان نبودن میزان روغن هدر رفته جدا شده باشد. هرچه درجه نرمی قیر بیشتر باشد، حساسیت کمتری نسبت به تغییرات دما دارد. دمای نقطه نرمی و درجه نفوذ به طور متوسط حدود ۷۰°C (۲۰ تا ۸۵) و (۳۰ تا ۱۳۰ دهم میلیمتر) ۱۰۰ دهم میلیمتر به ترتیب؛ یک قیر بهینه برای شرایط آب و هوایی کشور ایران می باشد (۲۳).

دمای نقطه نرمی نمادی از دمایی است که قیر تحت یک فشار معین روان می شود. هر چه روانی قیر در دمای بالاتر اتفاق بیافتد مقاومت قیر و در نتیجه مخلوط آسفالتی ساخته شده از آن در برابر تغییر شکل دائمی یا پلاستیک بیشتر می شود. ابطیحی و همکاران



مطالعه ابطحی و همکاران با افزایش درصد وزنی پلیمر SBS افت وزنی نمونه ها از ۱/۳۶ درصد به چهار صدم درصد کاهش یافت. نتیجه فوق با یافته های این تحقیق مطابقت دارد. با افزایش مقدار پلیمر SBS تا ۴ درصد، دمای نقطه شکست فراس تا  $11^{\circ}\text{C}$  - کاهش یافت. این بیانگر این امر است که با منفی تر شدن دمای نقطه شکست فراس شکننده بودن آسفالت در دمای پایین کمتر می شود و خاصیت ارتجاعی قیر و آسفالت را حفظ میکند. دمای نقطه شکست فراس در اثر همزنی قیر در دمای بالا، سخت تر شدن قیر، افزایش می یابد. اختلاط در دمای بالا باعث فرار شدن برخی از مواد فرار سبک قیر می شود و برخی تغییر ساختار می دهند و دمای نقطه شکست فراس افزایش می یابد. کاهش دمای نقطه شکست فراس قیر باعث کاهش ترکهای گرمایش روکش آسفالتی در دماهای کم می شود و عمر آسفالت افزایش می یابد. دمای نقطه شکست فراس  $12^{\circ}\text{C}$  - یک قیر بهینه برای شرایط آب و هوایی کشور می باشد (۲۹). در تحقیق ابطحی و همکاران با افزایش درصد وزنی پلیمر SBS دمای نقطه شکست فراس از ۸- به  $14^{\circ}\text{C}$  - کاهش یافت (۳۰). در مطالعه آیری و همکاران دمای نقطه شکست فراس بین  $12^{\circ}\text{C}$  - و  $28^{\circ}\text{C}$  - در نوسان بود. این نتایج با یافته های این تحقیق مطابقت دارد.

نتایج جدول ۳ نشان می دهد که کمترین حساسیت حرارتی در نمونه ۲ با دو درصد وزنی بنتونیت حاصل شد. با افزایش درصد وزنی پلیمر SBS به دلیل افزایش دمای نقطه نرمی و کاهش درجه نفوذ، حساسیت حرارتی کاهش یافت. حساسیت حرارتی هر چقدر کمتر باشد بهتر است. در مطالعه حمیدی و همکاران با افزایش

درصد وزنی بنتونیت از ۱/۵ تا ۶ حساسیت حرارتی کاهش یافت. کمترین حساسیت حرارتی در ۶ درصد وزنی بنتونیت حاصل شد. حساسیت حرارتی در مقادیر PI تاثیر می گذارد. از روی مقادیر عددی PI حالت سل یا ژل بودن قیر بررسی می شود. در حالت سل ذرات به صورت یکنواخت و همگن در محلول پراکنده می شوند. در حالت ژل، ساختار قیر به صورت نیمه جامه است. هر چه PI به ۱+ نزدیک شود قیر از کارایی بهتری برخوردار است. در این مطالعه با افزایش درصد وزنی بنتونیت PI تغییرات زیادی از خود نشان داد که این مورد به دلیل پراکنده‌گی داده های دمای نقطه نرمی و درجه نفوذ است که در محاسبه از طریق فرمول تجربی بر PI تاثیر می گذارد (۳۰، ۳۱). با افزایش درصد وزنی پلیمر SBS ، PI به سمت ۱+ گرایش یافت . مقدار عددی PI بزرگتر از یک دلالت بر حساسیت حرارتی کمتر قیر دارد و بیانگر این امر است که این نوع قیر می تواند در مناطق با اختلاف حرارتی زیاد خواص مطلوبی از خود نشان دهد. افزایش بنتونیت پایداری گرمایی و افزایش پلیمر SBS ضمن بهبود پیوستگی باعث توسعه محدوده دمایی قابل تحمل می شود. در تحقیق ابطحی و همکاران، با افزایش درصد وزنی پلیمر SBS، PI از ۲۷۱۶- به ۴۵+ افزایش یافت. در مطالعه آیری و همکاران، PI از ۰/۰۹ به ۵/۲۹ تغییر یافت. در مطالعه سنگوز و همکاران PI از ۰/۹۲- به ۲/۴۶ افزایش یافت. این یافته ها با نتایج بدست آمده در این تحقیق مطابقت دارد (۳۱).

در محاسبه PG تغییرات شش درجه ای است یعنی این که هر شش درجه تغییر در حداکثر دمای قابل تحمل قیر و حداقل دمای قابل



روغن هدر رفته به درون لجن اسیدی باعث تقویت پارامترهای کارایی لجن اسیدی گردید. مواد افزودنی نیز پارامترهای کارایی را ارتقاء و بهبود نمود. می توان ذکر نمود که پارامترهای کارایی از جمله افت وزنی، با حدود استاندارد تعیین شده قیر (یک درصد) برابر گردید. PI از حدود استاندارد تعیین شده قیر (+1) بیشتر گردید. حساسیت حرارتی کاهش یافت. درجه نفوذ و دمای نقطه شکست فراس و دمای نقطه نرمی به محدوده تعیین شده (به ترتیب ۱۰۰ دهم میلیمتر،  $-12^{\circ}\text{C}$ ،  $70^{\circ}\text{C}$ ) قیر خالص معمول راه سازی بسیار نزدیک گردید. در نتیجه کارایی لجن اسیدی تغلیظ شده بهبود یافت و فراورده بدست آمده می تواند در مصارف راهسازی و ساختمانی در نقاط مختلف کشور مورد استفاده قرار گیرد.

### تشکر و قدردانی

این تحقیق حاصل پایان نامه می باشد و در آزمایشگاه انجام گرفته است. از زحمات مدیریت صنعت بهاران شیمی در ارسال نمونه لجن اسیدی لازم است تشکر و قدردانی شود.

تحمل قیر PG یک درجه تغییر می کند. از نتایج PG جهت استفاده از قیر در شرایط آب و هوایی مختلف و دستیابی به خواص مهندسی قیر و دسته بندی فراورده بدست آمده استفاده می شود. شرایط ترافیکی نیز در انتخاب نوع قیر نقش اساسی دارد. وقتی میزان ترافیک بر حسب تعداد محورهای معادل استاندارد ( $80\text{KN}$ ) ( از  $10^7$  تجاوز نماید. طراح باید انتخاب قیر را با یک درجه افزایش در دمای بالای PG مورد بررسی و مطالعه قرار دهد. در شرایطی که این عدد به  $3 \times 10^7$  افزایش یابد دمای بالای PG قیر باید یک درجه افزایش یابد. مثلاً به جای قیر ۱۶-۶۴ PG از قیر با ۱۶-۷۰ PG استفاده شود. مطابق نتایج جدول ۳ در این مطالعه چهار نوع قیر بر اساس PG (۱۴-۶۹، ۲۰-۶۹، ۸-۶۲ و ۸-۵۵) دسته بندی شده است. نتایج بدست آمده حاکی از آن است که این فراورده ها در مناطق مختلف کشور از لحاظ شرایط آب و هوایی قابل استفاده می باشند (۳۲). نتایج این تحقیق نشان می دهد که تغلیظ سانتریفیوژی و جداسازی

### References

- 1-kolmakov G A, Grishin D F , Zorin A D , et al. Environmental Aspect of Storage of Acid Tars and Their Utilization in Commercial Petroleum Products. *Petroleum Chemistry* 2007; 47: 379–88.
- 2-Asadi M, Faezirazi D, Nabizadeh R, et al. Hazardous Waste Materials Management. Tehran: Environmental Protection Agency Publication; 1992: 58-62. [Persian]
- 3-Rahman M M , Siddiquee T A , Samdani S, et al. Effect of operating Variables on Regeneration of Base oil from Waste oil by Conventional Acid-clay Method. *Chemical Engineering Research Bulletin* 2008; 1224-27: 14-122.
- 4-Habibzade F. The First Integrated Book Landscaping. 1<sup>st</sup> ed. Tehran: Mahabe Publication; 2009: 100-20 . [Persian]
- 5-Tabatabayi A . Road Pavement. 5<sup>nd</sup> ed. Tehran: Center For Academic Publication; 1997: 155-70 . [Persian]



- 6-HajMohammadrezayi A. Road and Asphalt. 5<sup>nd</sup> ed. Tehran: Adena Publication; 1998:134. [Persian]
- 7- Jumoke E E , Moses A O. Quality Improvement of an Acid Treated Fuel oil, 2008;12:95-104.
- 8-Hamed A , Alzubaidy E , muhammad E. Assessment of Used Motor oil Recycling opportunity in The United Arab Emirates. J.king Saud univ 2004; 16 (2): 18(3) :215-28.
- 9-Ogbeide O S. An Investigation to The Recycling of Spent Engine oil.Journal of Engineering Science and Technology Review 2010; 3(1): 23-35.
- 10-Hamed A, Alzubaidy E, Aidan A, et al. Used oil Recycling and Treatment in The united Arab Emirates Economical and and Environmental Assessment 2011;2:25-32.
- 11-Shakirullah M, Imtiaz A , Saeed M , et al. Environmentally Friendly Recovery and Characterization of oil From Used Engine Lubricants. Journal of the Chines Chemical Society, 2006;53: 335-342.
- 12-Sadraddini M M, Yousefi A A, Kavosi A. Improving Bitumen Properties by Polymeric Materials. Iran.j.Polym.Sci.Technol 2002;103-19.[Persian]
- 13-Behbahani H, Rahmani J, Sadegi E. Labratory Assessment of Effect SBS Polymer on Tension Parametrs of Porous Asphalt 2006;16-23.[Persian]
- 14-Mansorian T M. Producing of Anionic Bitumens Emulsions and Clay Modify by Polymer. Proceedings 9<sup>th</sup> International Conference Iran Chemical Engineering:2003.3926-33:Iran science and Industry University. [Persian]
- 15-Ziari H,Abtahi M,Goli A. Effect of polymer on Bitumen Properties and Its Performance Grade. Iran.J.Polym.Sci.Technol 2008;3:201-8. [Persian]
- 16-Rasoulzadeh Y,Mortazavi S B,Yousefi AA, et al. Effect of Recycled Waste Polymers,Natural Bitumen and HVS Cut on The Properties of Vacuum Bottom. Iranian j.Polymer Sci,Technology 2010;23:85-95. [Persian]
- 17-Mojarradi A , Rahimi H , Bageralavi S M. Improved Physical and Mechanical Properties of Clay-based Systems Using Natural Polymer Asphodel. Proceedings Ninth National Iranian Chemical Engineering Congress:2003.20-28: Iran University of Science and Technology. [Persian]
- 18- Sadraddini M , R,Yousefi A , kavussi A. Improving Bitumen Properties by Polymeric Materic Material .Iran. j.Polymer sci, technology 2002;15:103-20. [Persian]
- 19-Haddadi V,Taghdir E,Ghasri M A, et al. Effect of SBS/HVS blend on Modification of Physical and Chemical Properties of Bituminous Emulsion Insulators. Iran.J.Polym.Sci.Technol 2010;23(4):335-44. [Persian]
- 20-Hamidi Y,Sarafi A ,Tahmoresi M. Effect of Addition Bentonit to The Rubber tar. Proceedings Twelfth National Iranian Chemical Engineering congress:2010.10-17:Iran.[Persian]
- 21-Samsarzade M A , Bakhshandeh G , Gasemzadeh B M.The Determine The Amount of Bound Rubber as a Measure of The Interaction of Carbon Black N330, N660 with alloys EPDM / BR , EPDM / NR , SBR/ NR



- ,SBR/ BR. Proceedings Ninth National Iranian Chemical Engineering Congress:2003.20-27: Iran University of Science and Technology. [Persian]
- 22-Yousefi A , Yousefi A A , Arjomand M.The Properties of Polymer –Modified Drived From Vacuum Bottom and Wastes of PE and SBR Plants.Iran.J.Polym.Sci.Technol2008;3(21):235-41.[Persian]
- 23- Mojarradi A , Rahimi H , Bageralavi S M. Investigation of Physical and Mechanical Properties of the Modified Clay Systems With Linseed oil. Proceedings Ninth National Iranian Chemical Engineering Congress:2003.20-8: Iran University of Science and Technology. [Persian]
- 24-Chen J S, LiaoM C, Lin C H. Determination of Polymer Content in Modified Bitumen.Materials and Structures J 2003;594-98.
- 25-Sengoz B, Isikyakar G. Evaluation of the Properties and Microstructure of SBS and EVA Polymer Modified Bitumen. Construction and Bilding Materials J 2008;509-15.
- 26-Gordon D A.Rheological Properties of SBS Modified Road Bitumen.Fuel J 2003;125-29.
- 27- Golestani B. Investigation of The Practical Impact of Indicator Polymers on The Properties of Country Bitumens due to The Climatic Conditions of Iran (dissertation). Azad University, Science Research Unit 2010-2011.[Persian]
- 28-Delaviz M Examine the practical impact of extension on the properties of polymer asphalt pavement due to the climatic conditions of Iran(dissertation). Azad University, Science Research unit.2010-2011. [Persian]
- 29- Mojarradi A , Rahimi H, Bageralavi S M, et al. Modified Clay and Polymer-based Composites Reinforced With Natural Fibers. Proceeding Ninth National Iranian Chemical Engineering Congress:2003.85-92: Iran University of Science and Technology:2003. [Persian]
- 30- Shafabakhsh G , rezayan M.The Effect of Additives on The Type and Strength Parameters of Cold Recycled Mixtures With Foam Bitumen. Transportation Research 2010;7(1):105-11. [Persian]
- 31-Shafabakhsh G, Haddad A, Akbari M. Application of Polymer in The Modification Properties Bitumen and Polymer Asphalt Production 2008;215-27. [Persian]
- 32-Classification Climatic of Isfahan Province to use from Optimal Bitumen Based on PG. Proceeding Fourth National Iranian Civil Engineering Congress:2008.20-25.Tehran University. [Persian]



## Processing Of Produced Acidic Sludge From Used Motor Oil Recycling Industries With Additives to Polymer Bitumen

Hassanpour M(MS.c)<sup>1</sup>, Jonidi Jafari A (Ph.D)<sup>2</sup>, Farzadkia M (Ph.D)<sup>3</sup>, Gholami M (Ph.D)<sup>3</sup>

1.MS.cStudent of Environmental Health Engineering, School of Health, Tehran University of Medical Science, Tehran,Iran.

2.Corresponding Author: Associate Professor, Department of Environmental and occupational Health Engineering Tarbiat Modares University of Medical Science, Tehran, Iran

3.Associate Professor,Department of Environmental Health Engineering, School of Health, Tehran University of Medical Science, Iran

### Abstract

**Introduction:** Acidic sludge is a by-product of used motor-oil reprocessing industries which is disposed of in the environment as hazardous waste material. The polymer bitumen under certain conditions is produced from mixing Bentonite soil, polymer styrene - butadiene – styrene(SBS) and acidic sludge. The aim of this study was retrieval of acidic sludge from polymer bitumen using additives such as bentonite soil and polymer SBS.

**Methods:** In this experimental study, the effect of additives with different weight percentages on the performance parameters of bitumen was evaluated. At first, spilled oil phase into the acidic sludge was isolated with centrifugal concentrator. Acidic sludge and additives with a high shear mixer 2500 rpm were mixed together for 30 minutes at 180 °C. Finally, performance tests on acidic sludge and obtained products were performed. The obtained data were analyzed using Excel microsoft 2007.

**Results:** The results indicated that the performance parameters such as softening point temperature, weight loss , penetration degree , PI , Frass breaking point and thermal sensitivity increased from 37 °C, 1/3 %, 230 dmm, -0.07854, -5 °C and 0.0451 to 54 °C, 1%, 130 dmm, 2/7094, -11 °C , 0.02721 respectively.

**Conclusion:** The bentonite soil and SBS polymer in weight percentages of 2 and 4 respectively were the suitable additives in retrieval of acidic sludge from the polymer bitumen.

**Keywords:** Acidic sludge, Polymer bitumen, Additives, Used-engine oil