

REOLOŠKO OVREDNOTENJE ALTERNATIVNEGA POMLAJEVALCA, PRIDOBLENEGA IZ ODPADNIH SNOVI

RHEOLOGICAL CHARACTERIZATION OF ALTERNATIVE REJUVENATOR PRODUCED FROM WASTE MATERIALS

dr. Lidija Ržek, univ. dipl. inž. grad
lidija.rzek@zag.si
ZAG, Dimičeva 12, 1000 Ljubljana

Znanstveni članek
UDK 620.1:622.337

Povzetek | Zaradi sodobnega načina življenja je nastanek odpadkov neizogiben. Vse večja okoljska ozaveščenost, predvsem pa tržna naravnost in ekonomičnost nas spodbujajo, da odpadke obravnavamo kot vir za nadaljnjo oz. ponovno uporabo. V raziskavi smo izdelali alternativni pomlajevalec iz odpadnih gum in pokazali, da lahko povrne prvotne lastnosti laboratorijsko postaranemu bitumnu. S postopkom pirolize smo izdelali več različnih produktov tako, da smo spreminjali čas trajanja in temperaturo pirolize. Med novo razvitimi produkti smo izbrali najprimernejšega za namen alternativnega pomlajevalca in preverjali njegov vpliv v različnih koncentracijah (3 %, 5 %, 10 % in 20 % glede na maso bitumna) na lastnosti svežega in laboratorijsko staranega bitumna. S pomočjo standardnih mehanskih raziskav, reoloških raziskav in reološkega modeliranja smo dokazali, da alternativni pomlajevalec izboljša lastnosti staranega bitumna.

Ključne besede: pomlajevalec, piroliza, asfaltni granulati, reologija, viskoelastične lastnosti

Summary | Modern way of life is the main factor for the occurrence of waste. Environmental awareness, and above all market orientation and cost-effectiveness of today's society, encourage us to treat waste as a source for new materials or to reuse waste material. In this study, we developed an alternative rejuvenator from waste tires and proved that it can revive the properties of a laboratory aged bitumen. By means of the pyrolysis process, several different products were produced, which were formed by changing the duration and the pyrolysis temperature. Among the newly developed products, we selected the most suitable for the purpose of an alternative rejuvenator. Its influence in various concentrations (3%, 5%, 10% and 20% by the bitumen mass) on the properties of fresh and laboratory aged bitumen was investigated. By using standard mechanical tests, rheological tests and rheological modelling, we have demonstrated that the alternative rejuvenator improves the properties of aged bitumen.

Key words: rejuvenator, pyrolysis, reclaimed asphalt, rheology, viscoelastic properties

1 • UVOD

Asfalt je material, ki je že dolgo v uporabi in se je v zgodovini spreminjal, razvijal in izboljševal. Najzgodnejša uporaba materiala, podobnega asfaltu, je bila že v šestem tisočlet-

ju pred našim štetjem na območju med Egiptom in Indijo (Henigman, 2011). Širša raba ponovno pridobljenega asfalta se je začela šele v sedemdesetih letih prejšnjega stoletja,

ko je nastopila naftna kriza. Trenutno se asfaltni granulati največkrat uporabljajo za ponovno vgraditev v asfaltno voziščne konstrukcije. Ker proces odstranjevanja asfalta vpliva na njegovo homogenost, moramo pri odstranjevanju asfalta paziti, da pred nadaljnjo uporabo odstranimo vključke, kot so zemljina, oznake na cesti, in druge podobne materiale.

Asfalt je kompozitni material, saj je sestavljen iz treh osnovnih komponent: kamnitega agregata, veziva in zraka. Čeprav je delež bitumna, ki se najpogosteje uporablja za vezivo, v asfaltni mešanici majhen, ima veliko vlogo pri obnašanju asfalta.

Bitumen je težko hlapljiva zmes različnih organskih substanc, ki nastane pri predelavi ustreznega zemeljskega olja. Kemijska sestava bitumna je zelo raznolika, saj ga sestavlja več kot dvajset tisoč različnih organskih spojin, večinoma ogljikovodikov. Trenutno so cestogradbeni bitumni razvrščeni v posamezne tipe zgolj na podlagi fizikalnih lastnosti, med katerimi sta za razvrščanje najpomembnejši vrednosti penetracije (SIST, 2007a) in zmehčiča (SIST, 2007b).

Ker se je bitumen v asfaltu med proizvodnjo in uporabo postaral, so se njegove lastnosti poslabšale. Staranje bitumna se začne že med proizvodnjo samo, transportom in vgradnjo asfalta (t. i. kratkotrajno staranje) ter se nadaljuje med uporabo asfalta (t. i. dolgotrajno staranje). Staranje lahko razdelimo na dva glavna mehanizma: povratno in nepovratno.

Pomembnejše je nepovratno staranje, pri katerem se spremenijo kemijske lastnosti veziva. Med te procese štejemo: oksidacijo, izgubo hlapljivih komponent in izcejanje olja. O povratnem mehanizmu govorimo pri fizikalnem otrdevanju.

Na procese staranja vpliva več dejavnikov: temperatura, UV-sevanje, izpostavljenost kisiku, izhlapevanje, izcejanje olj, vpliv vode, polimerizacija ...

Zaradi staranja postane bitumen bolj trd in krhek, njegova viskoznost se poveča, poslabšata se adhezija in kohezija, kar vodi do površinskega izletavanja agregatnih zrn in nastanka razpok. Zaradi spreminjanja komponent se obnašanje postarane bitumna razlikuje od obnašanja svežega bitumna. Da bi postarani bitumen ponovno zadostil tehničnim zahtevam, je treba pri vgradnji ponovno pridobljenega asfalta uporabiti posebne dodatke, t. i. pomlajevalce, ki bitumnu v asfaltnem granulatu povrnejo prvotne lastnosti.

Naloga pomlajevalca je, da obnovi lastnosti postarane bitumna. V osnovi je njihovo delovanje tako, da vrnejo kemijsko sestavo

postarane bitumna v prvotno stanje. Zmehčati morajo togost oksidiranega bitumna, znižati njihovo viskoznost in obnoviti razmerje med prvotnimi komponentami bitumna (Romera, 2006). Nižje temperature pri vgrajevanju omogočajo, da se povečajo razdalje transportiranja in čas vgradnje. Poleg tega da pomlajevalec omogoča ponovno vgradnjo starega bitumna, hkrati optimizira tudi kemične lastnosti glede trajnosti.

V raziskavi za pomlajevalec nismo uporabili komercialnih pomlajevalcev, temveč smo izdelali t. i. alternativni pomlajevalec (Ržek, 2018). To je pomlajevalec, pridobljen iz odpadnih gum, predelanih s postopkom pirolize in z dodanimi olji iz pirolize. Piroliza je proces termičnega razkroja organskega materiala pri močno povišanih temperaturah brez prisotnosti kisika. V preteklosti so pirolitske produkte iz odpadnih gum že uporabili za modifikacijo bitumna ((Chaal, 1999), (Yousefi, 2000)), vendar pa so bili ti produkti uporabljeni kot dodatki za zmanjševanje temperaturne občutljivosti bitumna. Do sedaj se pirolitski produkt iz odpadnih gum še ni uporabljal kot pomlajevalec.

2 • REOLOGIJA

Vpliv pomlajevalca smo poleg klasičnih mehanskih testov ovrednotili s pomočjo reoloških preiskav (Avsenik, 2016). Reologija je interdisciplinarna veda, ki določi obnašanje tekočin med tečenjem ali deformacijsko obnašanje trdnih snovi. To sta skrajni meji obravnavanih materialov. Med obema skrajnima mejama snovi je področje realnih snovi, ki jih opisujemo z obema komponentama dinamičnih modulov (viskoznega in elastičnega) v različnih deležih. Realne snovi imenujemo viskoe-

lastične snovi in mednje spada bitumen. Zaradi enoličnosti določanja merjenih količin opravljamo reološke meritve znotraj linearne-viskoelastičnega odziva (LVO). LVO zagotavlja, da so reološke lastnosti neodvisne od amplitude strižne deformacije, struktura vzorca pa ostane nespremenjena. Tako lahko opredelimo viskozni in elastični prispevek k viskoelastičnemu odzivu. Deformacije, ki določajo meje LVO, so pri nižjih temperaturah nižje in višje pri višjih temperaturah. Meritve v

splošnem opravljamo z uporabo dveh merilnih tehnik (Zupančič Valant, 2007):

- dinamični testi – oscilatorni testi,
- statični testi – testi lezenja in obnove.

Celoten odpor snovi na deformacijo je določen s kompleksnim modulom G^* . Njegovo vrednost izračunamo kot razmerje amplitud strižne napetosti, τ_a , in strižne deformacije, γ_a :

$$|G^*| = \frac{\tau_a}{\gamma_a} \quad (1)$$

Dinamični količini, ki predstavljata viskozni in elastični prispevek, sta G' , modul akumulacije energije, in G'' , modul energetskih izgub. Njunjo razmerje opisuje fazni zamik, δ .

falnega granulata v novo asfaltno mešanico moramo hkrati dodati svež bitumen, zato smo raziskave opravili tudi na svežem bitumnu.

Za simuliranje staranja v laboratoriju je na voljo več metod. Za ponazoritev kratkotrajnega staranja smo v našem delu uporabili metodo RTFOT (*angl. Rolling Thin Film Oven Test*) (SIST, 2007 c), kjer je bitumen krajši čas izpostavljen povišani temperaturi, ki je v območju delovnih temperatur bitumna. Za ponazoritev dolgotrajnega staranja smo uporabili metodo PAV (*angl. Pressure Ageing Vessel*) (SIST, 2012), pri kateri je bitumen daljši čas izpostavljen povišanemu tlaku in povišani temperaturi, ki pa je nižja kot pri RTFOT-testu.

bili podobni bitumnu. Na podlagi rezultatov standardnih mehanskih testov smo izbrali pirolitski produkt, ki smo ga uporabili kot alternativni pomlajevalec (PP).

3.1.2 Referenčni bitumen

Za referenčni oz. kontrolni bitumen smo uporabili bitumen B50/70 madžarskega proizvajalca MOL. Ker nas je zanimalo delovanje pomlajevalca, smo raziskave opravili na laboratorijsko staranem bitumnu. Pri dodajanju as-

3 • MATERIALI IN METODE

3.1 Materiali

3.1.1 Alternativni pomlajevalec

Pirolitski produkti (Ržek, 2018) so bili v naših raziskavah pridobljeni s postopkom počasne pirolize. Proces pirolize smo spreminjali tako, da smo spreminjali čas trajanja (od 10 min. do 150 min.) in temperaturo pirolize (od 280 °C do 500 °C). Dobljene pirolitske produkte smo modificirali z različnimi olji in z drobljeno gumo. Končni pirolitski produkti so

V laboratoriju smo pripravili mešanice bitumna in pomlajevalca v različnih koncentracijah: 3%, 5%, 10% in 20% mase pomlajevalca glede na referenčni bitumen. Vzorci in njihovo poimenovanje so zapisani v preglednici 1. Priprava vzorca se je začela s procesom mešanja. Najprej smo obe komponenti segreti na 130 °C za 60 minut, čemur je sledilo vlivanje zahtevanih količin nestarane in laboratorijsko starane (RTFOT + PAV) bitumna in pomlajevalca v manjšo posodo. Dobljeno zmes smo ročno mešali pet minut, da smo dobili enakomerno porazdeljeno in homogenizirano mešanico. Pripravljene mešanice smo nato hranili pri -18 °C do njihove uporabe.

globina, ki jo doseže standardizirana igla pri navpični penetraciji in pri temperaturi $T=25\text{ °C}$. Rezultat meritve penetracije uvršča bitumne v različne razrede.

Zmehčišče je določeno po metodi prstana in kroglice, opisanega v standardu SIST EN 1427 (SIST, 2007b). Zmehčišče je temperatura, pri kateri se konsistenca bitumna spremeni iz trdne v tekočo.

Pretrgališče po Fraassu opisuje krhko obnašanje bitumna v nizkotemperaturnem območju. Po standardni metodi, ki je opisana v SIST EN 12593 (SIST, 2007d), je pretrgališče določeno kot temperatura, pri kateri

3.3 Reološke meritve

3.3.1 Dinamični testi – oscilatorni testi

Dinamične reološke meritve, DSR, smo opravljali na strižnem reometru Physica MCR 301, Anton Paar. DSR meri viskoelastične lastnosti bitumna pri različnih temperaturah, frekvencah, strižnih silah in deformacijah.

3.3.1.1 Testi pri konstantni frekvenci oscilacije

Da zagotovimo ponovljivost meritev, smo najprej določili meje območja LVO. To storimo tako, da opravljamo teste pri konstantni frekvenci oscilacije, pri tem pa smo zvezno povečevali amplitudo strižne deformacije. Ko se je struktura materiala porušila, tj. prehod zunaj LVO, so se merjene reološke lastnosti začele spreminjati. Meja območja LVO je določena kot deformacija, pri kateri vrednost kompleksnega strižnega modula G^* pade na 95% njegove začetne vrednosti (slika 1).

3.3.1.2 Testi pri konstantni amplitudi oscilacije

S pomočjo testov pri konstantni amplitudi oscilacije smo frekvenco oscilacije zvezno zmanjševali v območju konstantne amplitude strižne deformacije, ki je zagotavljala linearen odziv, γ_{lim} . Rezultat je frekvenčna odvisnost dinamičnih količin, ki jo imenujemo tudi mehanski spekter. Posamezna področja mehanskega spektra odziva viskoelastične tekočine v zelo širokem frekvenčnem območju so prikazana na sliki 2.

3.3.2 Časovno-temperaturna superpozicija (TTSP)

Zaradi viskoelastičnih lastnosti bitumna je pri njihovi obravnavi pomembna dolgoročna napoved obnašanja materiala. To lahko merimo

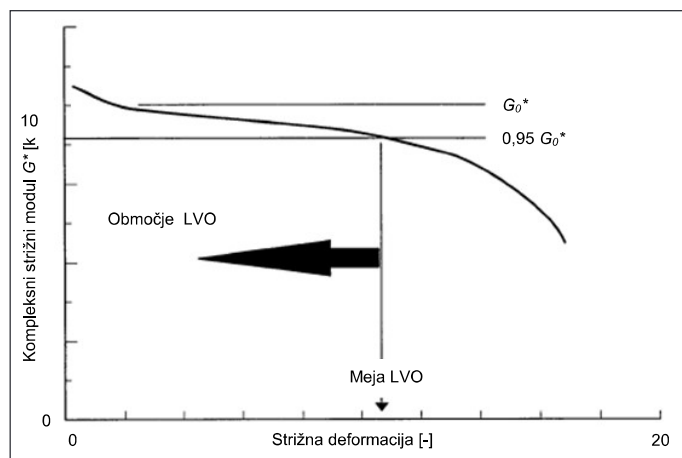
	Oznaka	Delež referenčnega bitumna (%)	Delež pomlajevalca (%)
Nestarani bitumen	B50/70	100	0
	B50/70_3%	97	3
	B50/70_5%	95	5
	B50/70_10%	90	10
	B50/70_20%	80	20
	B50/70_50%	50	50
Starani bitumen (RT-FOT + PAV)	B_PAV	100	0
	B_PAV_3%	97	3
	B_PAV_5%	95	5
	B_PAV_10%	90	10
	B_PAV_20%	80	20
Pomlajevalec	PP	0	100

Preglednica 1 • Poimenovanje vzorcev bitumna.

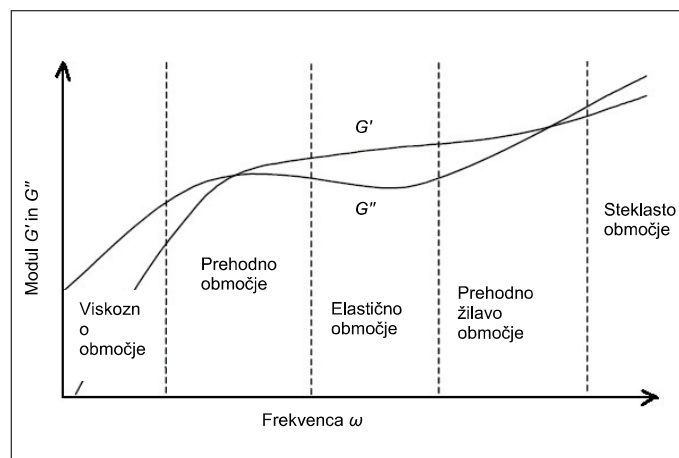
3.2 Mehanski testi

Metoda penetracije določa trdoto bitumna in je opisana v standardu SIST EN 1426 (SIST, 2007a). Trdota bitumna je izražena kot

plast bitumna, ki je nanosena na kovinsko ploščico in je izpostavljena izmeničnemu upogibanju in relaksiranju, pri stalnem ohlajanju počl.



Slika 1 • Način določanja meje območja LVO s pomočjo testov pri konstantni frekvenci oscilacije (Peterson, 1994).



Slika 2 • Frekvenčna odvisnost G' in G'' viskoelastične snovi v zelo širokem frekvenčnem območju (Zupančič Valant, 2007).

na dva načina: (i) direktno merimo odziv pri konstantni temperaturi in zelo dolgem času, vendar je to časovno in ekonomsko potratno. Drugi (ii) način izkoristi načela časovno-temperaturne superpozicije, TTSP. To pomeni, da so odzivi bitumna merjeni v kratkem časovnem območju pri določeni temperaturi. Meritve nato ponovimo pri več različnih temperaturah in sestavimo odziv. Sestavljeni odziv je enakovreden odzivu, kot ga določimo po načinu (i). TTSP pomeni, da se viskoelastična snov pri nizkih temperaturah obnaša enako kot pri velikih frekvencah (kratki časi obremenjevanja), pri visokih temperaturah pa se snov obnaša, kot bi se pri nizkih frekvencah (dolgi časi obremenjevanja). Primernost uporabe načela TTSP preverimo s t. i. »black diagramom« oz. Van Gurrp-Palmenovim diagramom (slika 5), ki prikazuje odvisnost kompleksnega strižnega modula G^* od faznega zamika δ , s čimer izločimo vpliv frekvence. Če je stopnja prekrivanja dobra in je krivulja gladka, je to dober znak za uporabo načela TTSP. Ta diagram je samo prva indikacija o primernosti uporabe TTSP, za dejansko uporabo pa mora biti izpolnjenih več kriterijev. Eden izmed njih je vsekakor dobro prekrivanje merjenih točk v nastalem mehanskem spektru. Drugi kriterij pravi, da morajo enaki faktorji zamika veljati za vse reološke količine, za katere želimo narediti mehanske spektre, npr. G^* , G' , G'' , δ ..., poleg tega pa morajo faktorji zamika slediti uveljavljenim enačbam, ki opisujejo odvis-

$$\log a_T = \frac{-C_1(T-T_0)}{C_2+(T-T_0)} \quad (2)$$

kjer je T_0 referenčna temperatura, T je temperatura, pri kateri so izmerjene reološke količine, C_1 in C_2 sta konstanti, odvisni od vrste preiskovane snovi in referenčne temperature. C_1 poda informacije o volumnu pri temperaturi faznega prehoda (T_0), medtem ko C_2 vsebuje informacije o koeficientu toplotnega raztezka in T_g (Gabbott, 2008). Faktor zamika a_T predstavlja vrednost, za katero moramo izotermo merjene dinamične količine premakniti vzdolž osi x , da tvorimo gladko krivuljo mehanskega spektra (slika 3). Faktorji zamika določajo novo, razširjeno območje frekvence. Nove frekvence izračunamo pri meritvah z DSR po enačbi: $\omega_{red} = \omega_{aT}$, kjer je ω_{red} nova frekvenca, ω pa dejanska frekvenca, pri kateri je bila izmerjena reološka količina.

Arrheniusova enačba je v splošnem podana kot:

$$\eta = A e^{\frac{E_a}{RT}} \quad (3)$$

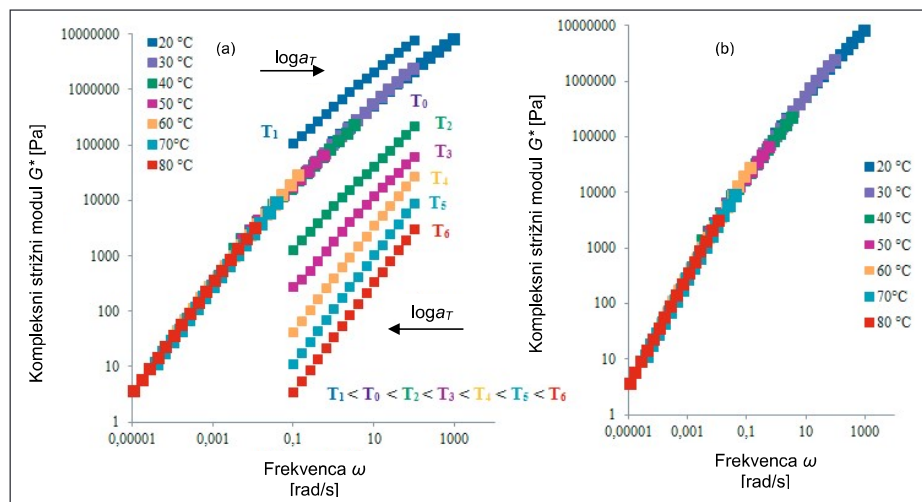
oz. jo lahko po preureditvi zapišemo kot:

$$\log a_T = \frac{E_a}{2,303 R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right), \quad (4)$$

kjer je η viskoznost (Pas), E_a aktivacijska energija (kJ/mol), R je splošna plinska konstanta ($R = 8,3014$ J/molK), A je konstanta.

WLF-enačbo lahko preuredimo tako, da dobimo linearno zvezo, ki opisuje odvisnost a_T od temperature:

$$(T - T_0)/\log a_T = -1/C_1(T - T_0) + (-C_2/C_1). \quad (5)$$



Slika 3 • (a) Izoterme kompleksnega modula G^* , merjenega pri različnih temperaturah, in (b) sestavljen mehanski spekter.

nost faktorjev zamika od temperature. Najbolj uveljavljeni sta enačbi Williams-Landau-Ferry (WLF) in Arrheniusova enačba.

Prvo zapišemo kot:

Enako lahko preoblikujemo tudi Arrheniusovo enačbo in dobimo:

$$\log a_T = (E_a/2,303 R)(1/T) + (-E_a/2,303 R)(1/T_0). \quad (6)$$

3.3.3 Statični testi – testi lezenja in obnove

Teste lezenja in obnove uporabimo kot nedestruktivno metodo določanja viskoelastičnih lastnosti snovi. Pri testu lezenja vzorec obremenimo s konstantno strižno napetostjo in merimo nastalo strižno deformacijo. Deformacija je odvisna od časa delovanja strižne napetosti. Faza obnove nastopi, ko strižno napetost odzvamemo. Odvisnost deformacije od časa lahko opišemo z različnimi mehanskimi modeli in določimo viskozno in elastično komponento snovi. Za izračun viskoelastičnih reoloških količin snovi je treba teste opravljati v LVO-območju, ki ga zagotovimo z dovolj majhnimi deformacijami ali strižnimi napetostmi. Za preučevane bitumne smo uporabili šestparametrski mehanski model iz literature (Šušteršič, 2014). V tem primeru enačbe deformacije v času lezenja zapišemo kot:

$$\gamma(t) = \frac{\tau_c \cdot t}{\eta_0} + \frac{\tau_c}{G_0} + \sum_{i=1}^2 \frac{\tau_c}{G_i} \left[1 - e^{-(t/\lambda_{rel,i})} \right]. \quad (7)$$

V fazi obnove pa:

$$\gamma(t) = \frac{\tau_c \cdot t_1}{\eta_0} + \sum_{i=1}^2 \frac{\tau_c}{G_i} e^{-(t-t_1)/\lambda_{rel,i}}. \quad (8)$$

Reološke parametre modela (viskoznost η_0 , elastični strižni modul G_0 , parameter i ponazarja prispevek posameznih elementov, iz katerih je sestavljen šestparametrski mehanski model) določimo na podlagi izmerjene strižne deformacije, $\gamma(t)$, retardacijski časi faze lezenja ($\lambda_{rel,i} = \eta_i/G_i$) pa so v območju LVO enaki relaksacijskim časom ($\lambda_{rel,i}$) faze obnove.

Proporcionalna količina med deformacijo in strižno napetostjo je strižni modul. Razmerje med strižno deformacijo in napetostjo lahko izrazimo tudi z voljnostjo J , ($J(t) = 1/G(t)$), ki je pri konstantni strižni napetosti sorazmerna strižni deformaciji:

$$\gamma(t) = \tau_c J(t). \quad (9)$$

Voljnost pove, kako voljna je neka snov: večja ko je, lažje se snov deformira. V območju LVO je voljnost neodvisna od velikosti uporabljene strižne napetosti. Voljnost šestparametrskega modela lahko z upoštevanjem enačb 7, 8 in 9 zapišemo v fazi lezenja:

$$J(t) = \frac{t}{\eta_0} + \frac{1}{G_0} + \sum_{i=1}^2 \frac{1}{G_i} \left[1 - e^{-(t/\lambda_{rel,i})} \right] = \frac{t}{\eta_0} + J_0 + \sum_{i=1}^2 J_i \left[1 - e^{-(t/\lambda_{rel,i})} \right] \quad (10)$$

in v fazi obnove:

$$J(t) = \frac{t_1}{\eta_0} + \sum_{i=1}^2 \frac{1}{G_i} e^{-(t-t_1)/\lambda_{rel,i}} = \frac{t_1}{\eta_0} + \sum_{i=1}^2 J_i e^{-(t-t_1)/\lambda_{rel,i}}. \quad (11)$$

Območje LVO smo določili na podlagi dejstva o neodvisnosti voljnosti od strižne napetosti, ki velja znotraj območja LVO. V našem delu smo teste opravljali pri različnih strižnih napetostih in preverili, ali se njihov odziv prekriva. Teste lezenja in obnove smo opravljali pri temperaturi 40 °C.

4 • REZULTATI IN DISKUSIJA

4.1 Rezultati standardnih mehanskih raziskav

Primerjava penetracije in pretrgališča med B50/70 in PP kaže na njuno različno kemijsko sestavo (preglednica 2). PP izkazuje občutno nižjo vrednost zmečkaišča in pretrgališča, hkrati pa precej višjo vrednost pene-

tracije. Primerjava nestarane in starane bitumna pokaže vpliv staranja, saj se je pri staranem bitumnu penetracija zmanjšala, zmečkaišče pa povišalo.

Na sliki 4 je prikazan vpliv pomlajevalca na standardne mehanske lastnosti (penetracija, zmečkaišče, pretrgališče po Fraassu) svežega

in starane bitumna. Vse dodane količine pomlajevalca so znižale vrednosti pretrgališča svežega bitumna, medtem ko se je pri staranem bitumnu pretrgališče po dodatku pomlajevalca glede na referenčni bitumen zvišalo. Vrednosti penetracije so naraščale, istočasno so vrednosti zmečkaišča padale z naraščanjem koncentracije pomlajevalca. Nelinearni vpliv lahko opazimo pri pretrgališču po Fraassu in je jasen znak kompleksnih interakcij bitumna s pomlajevalcem (absorpcijski ali strukturni učinek).

	Zmečkaišče (SIST EN 1427) (°C)	Pretrgališče po Fraassu (SIST EN 12593) (°C)	Penetracija (SIST EN1426) (1/10 mm)
B50/70	50,5	-10,8	53
B_PAV	70,4	-9,5	21
PP	37,5	-21,7	233

Preglednica 2 • Rezultati standardnih mehanskih testov referenčnega bitumna (nestarane in starane) in pomlajevalca.

B50/70	G^*	$0,95 G^*$	γ_{lim}
T (°C)	(Pa)	(Pa)	(%)
20	2460000	2327500,00	2,07
30	550000	525350,00	3,40
40	78500	73815,00	4,58
50	14100	13632,50	30,72
60	3700	3500,75	32,17
70	1045	1045,00	32,45
80	300	294,50	100,00

Preglednica 3 • Določanje meje LVO pri posamezni temperaturi.

Nestarani bitumen						
PP koncentracija (%) / Konstante	100	0	3	5	10	20
E_a (kJ)	128	166	162	162	158	149
C_1 (-)	8	11	12	11	11	11
C_2 (°C)	78	84	99	94	93	107
Starani bitumen (RTFOT+PAV)						
PP koncentracija (%) / Konstante	0	3	5	10	20	
E_a (kJ)	213	214	209	203	186	
C_1 (-)	12	10	10	9	11	
C_2 (°C)	65	47	54	41	70	

Preglednica 4 • Izračunane vrednosti aktivacijske energije E_a , konstant C_1 in C_2 za preiskovane vzorce.

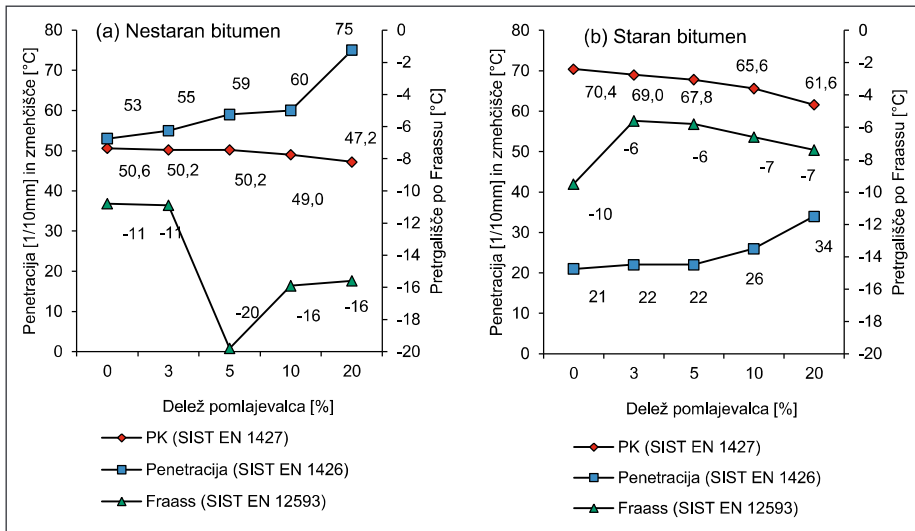
4.2 Rezultati reoloških meritev

Na podlagi testov pri konstantni frekvenci oscilacije smo pri vsaki temperaturi določili mejno vrednost deformacije, ki določa območje LVO. Rezultati za referenčni bitumen B50/70 so zbrani v preglednici 3. Rezultati za druge vzorce zaradi preglednosti niso prikazani. Za vse vzorce, merjene pri vseh temperaturah, velja, da je $\gamma_{lim} \geq 1\%$. Teste pri konstantni amplitudi oscilacije smo tako opravljali pri maksimalni strižni deformaciji, $\gamma_{max} = 1\%$, da smo zagotovili odziv preiskovanih materialov znotraj območja LVO.

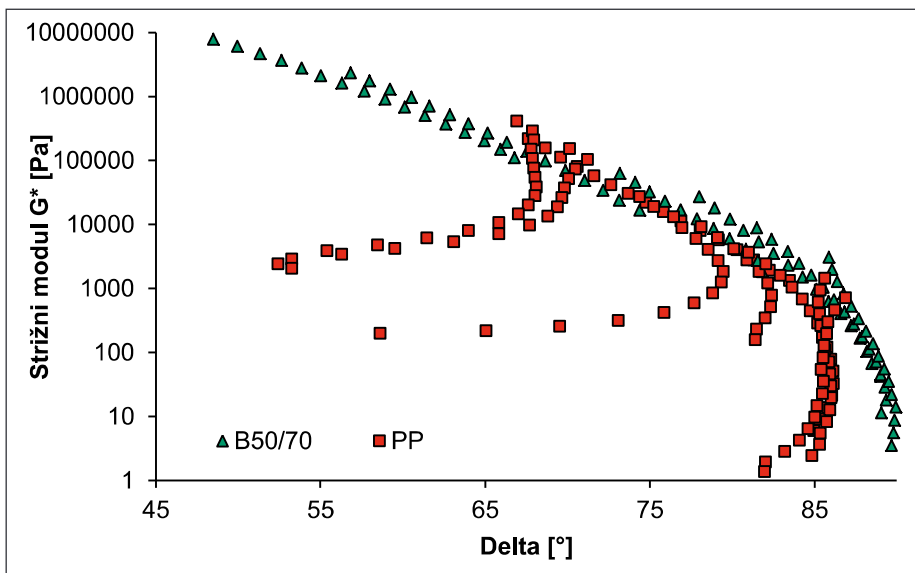
Na podlagi meritev, pri katerih smo zvezno zmanjševali oscilacije, in z uporabo načela TTSP smo sestavili mehanske spektre odziva. Za referenčno temperaturo smo izbrali $T_0 = 30^\circ\text{C}$. Primernost rabe načela TTSP za naše materiale smo preverili z Van Gorp-Palmenovimi diagrami (slika 5).

Rezultati Van Gorp-Palmenovega diagrama odvisnosti kompleksnega modula G^* od faznega kota (slika 5) prikazujejo za čisti bitumen krivuljo s precej dobro stopnjo prekrivanja. Pri pomlajevalcu je prekrivanje slabo. Načelo superpozicije smo uporabili na podlagi enačb 4 in 5, saj so faktorji zamika a_T linearno odvisni od temperature tako pri uporabi WLF-enačbe (enačba 2) kot tudi Arrheniusove enačbe (enačba 3). Linearno odvisnost smo potrdili z visokim statističnim faktorjem $R^2 \approx 1$ za vse testirane vzorce. Za sestavo mehanskega spektra so zadostovali samo horizontalni premiki a_T , ki smo jih določili glede na izbrano referenčno temperaturo, $T_0 = 30^\circ\text{C}$, da smo lahko tvorili mehanske spektre odziva. Z metodo najmanjših kvadratov smo določili konstante v WLF- in Arrheniusovi enačbi. Rezultati so zapisani v preglednici 4.

Pomlajevalac je med vsemi vzorci izkazoval najnižjo aktivacijsko energijo. Dodajanje pomlajevalca je zato znižalo tudi aktivacijsko energijo bitumna. Z naraščanjem količine

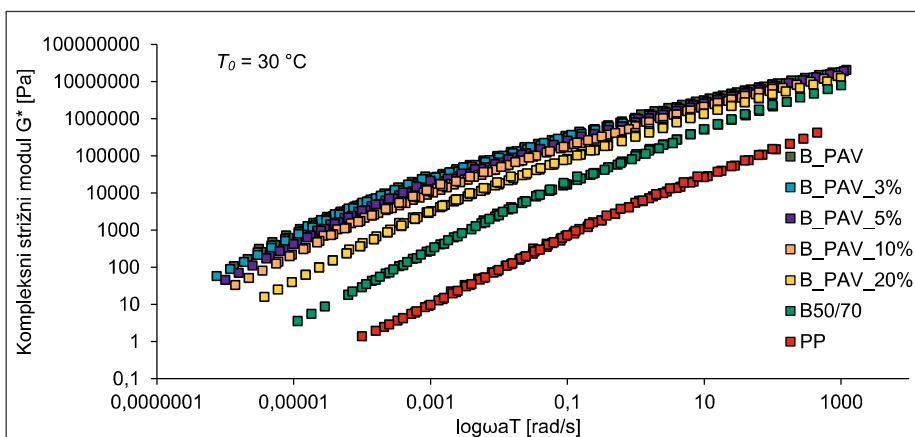


Slika 4 • Vrednosti penetracije, zmečičišča in pretrgališča po Fraassu (a) svežega in (b) staranega bitumna z različnimi koncentracijami pomlajevalca.



Slika 5 • Van Gorp-Palmenov diagram za pomlajevalec (PP) in nestarani bitumen.

pomlajevalca se je zniževala aktivacijska energija E_a . Po staranju je bitumen izkazoval precej višje vrednosti E_a , ki so se z dodajanjem pomlajevalca vračale proti vrednostim



Slika 6 • Sestavljeni spekter kompleksnega modula G^* za stare bitumne.

nestarane bitumna. Učinek pomlajevalca je bil najizrazitejši pri količinah 10% in 20%. To je potrdilo naše prejšnje ugotovitve o strukturnih učinkih (nelinearni učinki) pri manjših koncentracijah dodanega pomlajevalca.

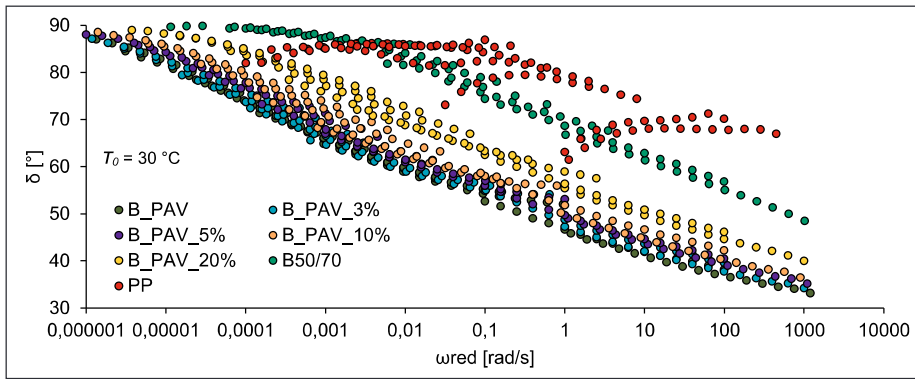
Na sliki 6 so prikazani rezultati sestavljenih krivulj kompleksnega strižnega modula. Kompleksni modul G^* pomlajevalca PP je imel pri vseh frekvencah najnižje vrednosti G^* , kar nakazuje na njegovo mehkejšo strukturo. Splošne oblike krivulj so bile med seboj primerljive. Višje vrednosti kompleksnega modula staranega bitumna so bile precej višje kot pri nestaranem bitumnu, kar kaže na otrdelost staranega bitumna. Z višanjem koncentracije pomlajevalca v staranem bitumnu se je ta mehčal, kar vidimo kot zmanjševanje G^* -ja in njegovo bližanje proti vrednostim kompleksnega modula nestarane bitumna.

Viskoelastično obnašanje preiskovanih vzorcev je prikazano na sliki 7. Sestavljeni spekter faznega zamika pomlajevalca je opazno odstopal od sestavljenih spektrov ostalih vzorcev, saj so bile vrednosti precej višje, rezultati pri posameznih temperaturah pa precej nepovezani in niso tvorili enotne krivulje. Starani bitumen brez dodatkov je izkazoval najnižjo krivuljo faznega zamika, kar pomeni, da je bilo njegovo obnašanje izmed vseh najbolj elastično in izkazuje trdno strukturo z visoko togostjo. Po dodatku pomlajevalca so se sestavljene krivulje faznega zamika premikale proti nestaranemu bitumnu.

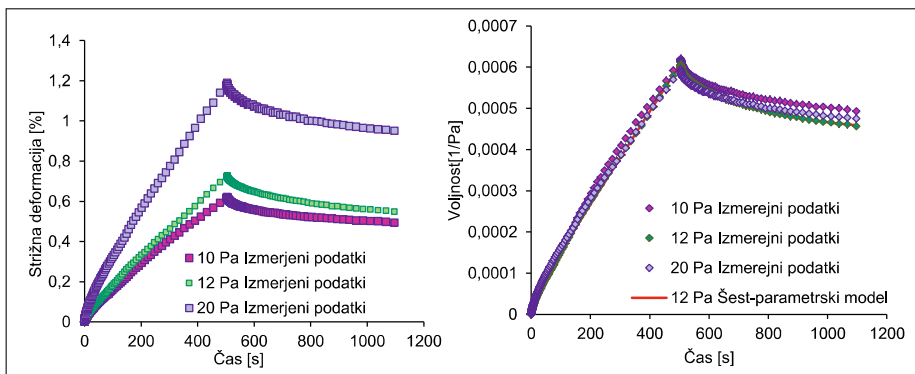
4.3 Rezultati testov lezenja in obnove

Teste lezenja in obnove se opravlja v dveh fazah. V fazi lezenja se vzorec obremeni s strižno napetostjo, ki se jo v fazi obnove v trenutku odstrani. Meri se odziv časovno odvisne strižne deformacije $\gamma(t)$. Funkcija deformacije je bila aproksimirana s šestparametrskim modelom. Strižno deformacijo $\gamma(t)$ smo pretvorili v voljnost. Pri različnih napetostih so se odzivi $J(t)$ prekrivali in tako smo določili LVO, znotraj katerega smo opravili teste. Na sliki 8 vidimo, da so bile meritve opravljene znotraj LVO, saj so se odzivi voljnosti $J(t)$ prekrivali in se niso spreminjali z naraščajočo strižno napetostjo. Prikazano je tudi ujemanje med izmerjenimi rezultati in vrednostmi, napovedanimi s pomočjo šestparametrskega modela.

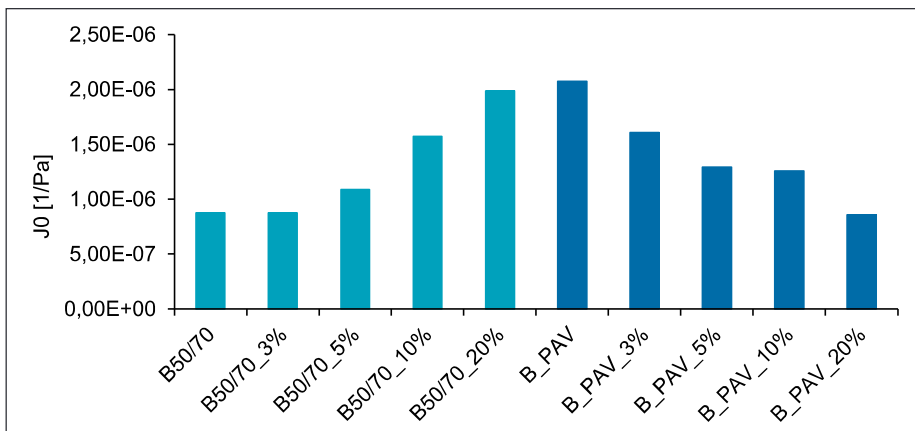
Z metodo najmanjših kvadratov smo določili parametre odziva $J(t)$ v fazi lezenja, določene z enačbo 10 in v fazi obnove z enačbo



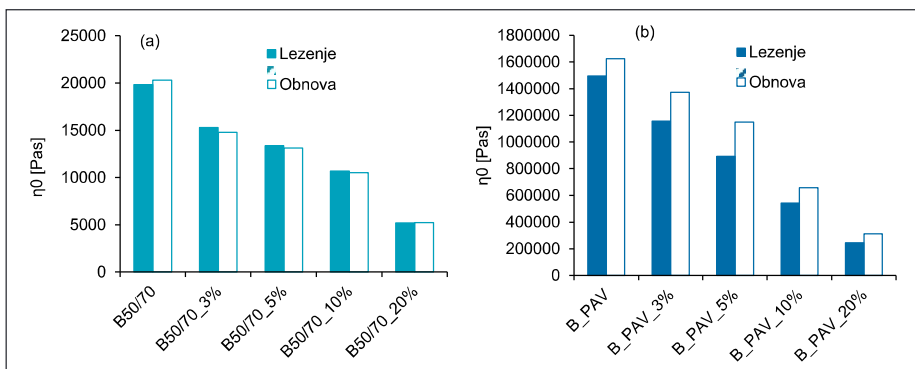
Slika 7 • Sestavljeni spekter faznega zamika δ za starane bitumne z dodanim pomlajevalcem.



Slika 8 • Mehanski model testa lezenja in obnove za vzorec B_PAV_5%: (a) $\gamma(t)$ in (b) $J(t)$ glede na naraščajočo strižno napetost.



Slika 9 • Trenutni elastični odziv J_0 za referenčni bitumen in vse modificirane vzorce bitumna.



Slika 10 • Viskozni odziv modela η_0 za (a) nestarani bitumen in (b) starani bitumen.

11. Trenutni elastični odziv (slika 10), J_0 , je parameter, ki opredeli elastično deformabilnost materiala. Materiali, ki ne tečejo, izkazujejo vrednost J_0 blizu nič, kar pomeni, da je material absolutno tog. Rezultati pokažejo, da naši vzorci pri 40 °C niso izkazovali strukture tekočine, ker je bil J_0 zelo majhen za vse testirane vzorce bitumna. J_0 se je zviševal z dodajanjem pomlajevalca pri nestaranim bitumnu. Pri staranem bitumnu se je J_0 zniževal z večanjem količine pomlajevalca.

Viskozni odziv modela, η_0 , (slika 10) se je po staranju precej zvišal, saj se je zaradi oksidacije in izhlapevanja povečal del trdne faze v bitumnu. Pri nestaranih vzorcih je vrednost η_0 podobno velika tako v fazi lezenja kot tudi v fazi obnove. Po drugi strani pa pri staranih vzorcih vidimo, da je η_0 večja v fazi lezenja kot v fazi obnove. Ko smo dodajali pomlajevalec, se je vrednost η_0 zniževala.

5 • ZAKLJUČEK

V predstavljeni raziskavi smo preiskovali, ali lahko uporabimo pirolitski produkt kot alternativni pomlajevalec. Rezultati standardnih mehanskih raziskav kažejo, da se je bitumen zaradi pomlajevalca zmeščal, saj se je zmeščišče znižalo, penetracija pa povečala. Pretrgališče po Fraassu se je pri staranem bitumnu po dodatku pomlajevalca povišalo, kar pa kaže na poslabšanje lastnosti bitumna.

Pogled v obnašanje frekvenčno odvisnih modulov pokaže, da je struktura čistega pomlajev

valca najmehkejša, saj je ta vzorec izkazoval najnižje vrednosti kompleksnega strižnega modula G^* . Podobna splošna oblika krivulj nakazuje na kompatibilnost bitumna B50/70 s pomlajevalcem. Laboratorijsko staranje je pričakovano povečalo trdoto bitumna, kar se je odražalo z višjimi vrednostmi G^* glede na vrednosti modula nestaranega bitumna. Pomlajevalec je bitumen mehščal, kar se vidi kot zmanjšane vrednosti G^* .

Sestavljen spekter faznega zamika pomlajev

valca se je v nasprotju z mehanskim spektrom kompleksnega modula zelo razlikoval od spektra osnovnega bitumna. Učinek pomlajevalca pri odzivu bitumna je bil opazen pri višjih frekvencah, kar ustreza nižjim temperaturam. Zaradi dodanega pomlajevalca so se vrednosti faznega zamika povečale, kar pomeni, da se je višal viskozni in manjšal elastični prispevek k viskoelastičnemu odzivu materiala.

Rezultati mehanskih in reoloških raziskav kažejo, da je pomlajevalec deloval v skladu z našimi pričakovanji. Vendar pa celovita obnova staranega bitumna tudi pri najvišji koncentraciji dodanega pomlajevalca ni bila dosežena. Dobljeni rezultati kažejo delno obnovo staranega bitumna.

6 • LITERATURA

Avsenik, L., Klinar, D., Tušar, M. in Slemenik Perše, L., Use of modified slow tire pyrolysis product as a rejuvenator for aged bitumen, *Construction & building materials*, zv. 120, 605–616, 2016.

Chaala, A., Ciochina, O. G. in Roy, C., Vacuum pyrolysis of automobile shredder residues: use of the pyrolytic oil as a modifier for road bitumen, *Resources, Conservation and Recycling*, št. 26, 155–172, 1999.

Gabbott, P., *Principles and Applications of Thermal Analysis*, Published online: Blackwell Publishing Ltd., 2008.

Henigman, S., Bašelj, R., Britovšek, Z. in idr., *Asfalt*, Ljubljana: Združenje asfalterjev Slovenije, 2011.

Ržek, L., Klinar, D. in Tušar, M., Increase of asphalt recycling by using pyrolysis products of waste tires, v *Road and rail infrastructure V, Fifth International Conference on Road and Rail Infrastructures*, Zadar, Croatia, 2018.

SIST, SIST EN 1426:2007. Bitumen in bitumenska veziva - Določanje penetracije z iglo, 2007a.

SIST, SIST EN 1427:2007. Bitumen in bitumenska veziva - Določanje zmeščišča - Metoda prstana in kroglice, 2007b.

SIST, SIST EN 12607:2007. Bitumen in bitumenska veziva - Določevanje odpornosti proti utrjevanju pod vplivom toplote in zraka, 2007c.

SIST, SIST EN 14769:2012. Bitumen in bitumenska veziva - Pospušeno staranje v tlačni posodi (PAV), 2012.

SIST, SIST EN 12593:2007. Bitumen in bitumenska veziva - Določanje pretrgališča po Fraassu, 2007d.

Petersen, J. C., Robertson, R. E., Branthaver, J. F., Harnsberger, P. M., Duvall, J. J., Kim, S. S., Anderson, D. A., Christiansen, D. W., Bahia, H. U., Dongre, R., Antle, C. E., Sharma, M. G., Bulton J. W. in Glover, C. J., *Binder Characterization and Evaluation Volume 4: Test Methods*, Washington, DC: Strategic Highway Research Program, National Research Council, 1994.

Romera, R., Santamaria, A., Pena, J. J., Munoz, M. E., Barral, M., Garcia, E., Janez, V., *Rheological aspects of the rejuvenation of aged bitumen*, *Rheologica Acta* 45, 4, 474–478, 2006.

Šušteršič, E., Optimizacija sestave asfalne zmesi z odpadnim polimetilmetakrilat aluminijevim hidroksid kompozitom, Ljubljana: UL FKKT, p. 124, 2014.

Yousefi, A. A., Ait-Kadi, A. in Roy, C. Effect of used-tire-derived pyrolytic oil residue on the properties of modified asphalts, *Fuel*, zv. 75, pp. 975–986, 2000.

Zupančič Valant, A. *Uvod v reologijo*, Ljubljana: UL FKKT, 2007.