



دانشگاه آزاد اسلامی

واحد تهران جنوب

دانشکده تحصیلات تکمیلی

پایان نامه برای دریافت درجه کارشناسی ارشد
"M.Sc"
مهندسی شیمی _ مهندسی محیط زیست

عنوان:

تولید قیرهای پلیمری از پسمانده تقطیر در خلا (VB) و ضایعات پلی اتیلن (LMP)،
ضایعات استایرن بوتادین رابر (SBR) و ضایعات n-متیل پیرولیدون (NMP)

استاد راهنما:

استاد مشاور:

نگارش:

فهرست مطالب

شماره صفحه	عنوان مطالب
۱۲	چکیده
۱۳	مقدمه
۱۵	فصل اول: ساختار و تولید قیر
۱۶	مقدمه
۱۶	تاریخچه قیر
۱۸	انواع قیر
۱۹	قیر طبیعی
۲۱	قیر سنگها
۲۱	قیرهای نفتی
۲۴	قیر دمیده
۲۵	کاربردهای قیر
۲۶	ساختمان شیمیایی و ریولوژی قیر
۲۶	اجزا قیر
۲۸	آسفالتنها
۲۸	مالتنها
۲۸	رزینها
۳۰	آروماتیکها
۳۰	ترکیبات اشباع
۳۱	ساختمان کلوئیدی قیر
۳۳	فصل دوم: قیر و اصلاح آن
۳۴	مقدمه
۳۴	قیرهای اصلاح شده
۳۶	اصلاحات شیمیایی
۳۸	اصلاحات فیزیکی
۳۹	طبقه بندی افزودنیها
۳۹	پرکننده ها
۴۰	مواد جایگزین شونده

۴۰	گوگرد
۴۰	لیگنین
۴۱	الیاف
۴۱	اکسید کننده ها و ضد اکسید کننده ها
۴۲	هیدروکربنها
۴۲	عوامل ضد برهنگی
۴۲	گرانیت
۴۲	مواد رنگی
۴۳	مواد زاید
۴۳	پودر لاستیک
۴۸	پلیمرها
۵۰	پلیمرهای گرما سخت
۵۰	پلیمرهای گرما نرم و لاستیک ها
۵۶	اختلاط قیر با مخلوط پلیمرها
۵۸	قیرهای اصلاح شده با ضایعات پلی وینیل کلراید (PVC)
۶۲	فصل سوم: رئولوژی و قیر
۶۳	مقدمه
۶۶	انواع رئومتر
۶۷	انواع سیستم های اندازه گیری
۶۹	کاربرد رئومترها
۶۹	سامانه اندازه گیری خواص قیر
۷۰	مشخصه بندی قیر به روش Superpave
۷۱	رفتار پیرشدگی قیر
۷۲	تعیین درجه کارآیی در دمای بالای سرویس دهی
۸۵	فصل چهارم: مواد و روشها
۸۶	مقدمه
۸۶	مواد
۸۷	روشها و دستگاهها
۸۷	شناسایی قیر
۸۸	آزمایش درجه نفوذ
۸۹	آزمایش نقطه نرمی

۹۲	آزمون نقطه شکست فراس
۹۳	درجه کارایی
۹۳	آزمون پایداری و مورفولوژی
۹۴	تعیین درصد مواد فرار
۹۴	خواص رئولوژیکی
۹۴	آسفالت پلیمری
۹۴	آزمون اثر آب بر مصالح پوشیده شده با قیر
۹۶	آزمون استحکام مارشال و روانی مخلوط آسفالتی
۹۹	فصل پنجم: نتایج و بحث
۱۰۰	مقدمه
۱۰۰	اثر اختلاط و ضایعات پلی اتیلن خرد شده بر خواص پسمانده تقطیر در خلا
۱۰۷	اثر ضایعات SBR خرد شده بر خواص پسمانده تقطیر در خلا
۱۱۱	اثر ضایعات NMP بر خواص پسمانده تقطیر در خلا
۱۱۷	اثر مخلوط ضایعات پلیمری بر خواص پسمانده تقطیر در خلا
۱۲۳	درصد مواد فرار
۱۲۵	رئولوژی آمیخته های قیر-پلیمر
۱۳۱	خواص مخلوط آسفالتی
۱۳۵	نتیجه گیری کلی
۱۳۹	پیشنهادات
۱۴۰	مراجع
۱۴۶	سایتهای مرتبط
۱۴۷	چکیده انگلیسی (Abstract)

فهرست جدول ها

شماره صفحه

عنوان

۲۰	جدول ۱-۱: مشخصات قیر طبیعی معادن کرمانشاه
۲۱	جدول ۲-۱: مشخصات قیر طبیعی دریاچه ترینیداد
۳۵	جدول ۱-۲: قیرهای اصلاح شده
۵۸	جدول ۲-۲: ضایعات پلیمری
۵۹	جدول ۳-۲: ترکیب درصد یک نمونه مخلوط پلیمری
۵۹	جدول ۴-۲: ترکیب درصد مواد فرار ضایعات پلاستیکی
۶۰	جدول ۵-۲: نتایج قیرهای تولید شده از ضایعات با استفاده از یکنوع پلیمر
۶۱	جدول ۶-۲: نمونه ضایعات پتروشیمیایی
۷۰	جدول ۱-۳: دستگاههای مورد استفاده در سامانه شارپ
۸۶	جدول ۱-۴: مشخصات مواد اولیه مورد اختلاط
۸۹	جدول ۲-۴: معیارهای قابل قبول آزمون نفوذ
۹۱	جدول ۳-۴: قابلیت تکرار پذیری برای نقطه نرمی
۹۵	جدول ۴-۴: دانه بندی مصالح سنگی
۹۷	جدول ۵-۴: تعداد ضربات چکش مارشال با توجه به نوع رفت و آمد
۱۰۲	جدول ۱-۵: اثر ضایعات PE بر خواص فیزیکی VB
۱۰۸	جدول ۲-۵: اثر ضایعات SBR بر خواص فیزیکی VB
۱۱۲	جدول ۳-۵: خواص فیزیکی و شیمیایی NMP
۱۱۵	جدول ۴-۵: اثر ضایعات NMP بر خواص فیزیکی VB
۱۲۰	جدول ۵-۵: اثر مخلوط ضایعات بر خواص فیزیکی VB
۱۲۳	جدول ۶-۵: پارامترهای آزمون مارشال مخلوط های آسفالتی

فهرست شکل ها

شماره صفحه

عنوان

- شکل ۱-۱: جاده قبل از تولید آسفالت ۱۷
- شکل ۲-۱: ایران چهارمین تولید کننده نفت جهان در سال ۲۰۰۴ ۱۷
- شکل ۳-۱: کاربردهای قیر در عایق کردن مواد در برابر آب ۱۸
- شکل ۴-۱: نمودار رشد مصرف قیر فقط در آمریکا ۱۸
- شکل ۵-۱: طبقه بندی عمومی قیر ۱۹
- شکل ۶-۱: قیر دریاچه ترینیداد ۱۹
- شکل ۷-۱: تولید قیر از نفت ۲۳
- شکل ۸-۱: فرایند تهیه قیر و قیر دمیده از نفت خام ۲۳
- شکل ۹-۱: تقسیم بندی گروههای اصلی تشکیل دهنده قیر ۲۷
- شکل ۱۰-۱: دو نمونه از ساختمان فرضی آسفالتن ۲۹
- شکل ۱۱-۱: نمونه‌ای از ساختار اجزاء قیر: جزء اشباع، آروماتیک، رزین و آسفالتن ۳۰
- شکل ۱۲-۱: طرح ساده قیر نوع سل ۳۲
- شکل ۱۳-۱: طرح ساده قیر نوع ژل ۳۲
- شکل ۲-۱: رفتار قیر ایده ال ۳۶
- شکل ۲-۲: تصویر TEM کوپلیمر SBS ۵۲
- شکل ۳-۱: تغییر شکل ناشی از اعمال نیروی برشی ثابت ۶۳
- شکل ۳-۲: شمائی از رفتار گرانرو، الاستیک و ویسکوالاستیک ۶۵
- شکل ۳-۳: رابطه تنش- کرنش سیالات مختلف ۶۶
- شکل ۳-۴: هندسه صفحات موازی ۶۸
- شکل ۳-۵: تاثیر گذشت زمان بر درجه نفوذ قیرها در 25°C ۷۱
- شکل ۳-۶: دستگاه آزمون RTFO ۷۲
- شکل ۳-۷: ریومتر برشی نوسانی ۷۳
- شکل ۳-۸: انواع صفحه‌های بکاررفته در مورد قیر ۷۳
- شکل ۳-۹: نمونه قیر روی صفحه متحرک ریومتر ۷۴
- شکل ۳-۱۰: چگونگی نمونه گذاری در ریومتر چرخشی ۷۴
- شکل ۳-۱۱: رفتار ویسکوالاستیک ۷۴
- شکل ۳-۱۲: فرکانس شارپ ۷۵
- شکل ۳-۱۳: چگونگی کارکردن یک ریومتر چرخشی نوسانی ۷۵

- شکل ۳-۱۴: چگونگی تعیین مدول مختلط و زاویه فاز ۷۵
- شکل ۳-۱۵: اطلاعات حاصله از ریومترها ۷۷
- شکل ۴-۱: نمای دستگاه مخلوط کن دوگانه آزمایشگاهی (سرعت برش بالا و پایین) ۸۷
- شکل ۴-۲: یک نمونه از دستگاه آزمایش درجه نفوذ ۸۸
- شکل ۴-۳: یک نمونه دستگاه آزمایش نقطه نرمی به همراه نمونه آن ۹۱
- شکل ۴-۴: یک دستگاه آزمایش نقطه شکست فراس ۹۳
- شکل ۴-۵: اختلاط قیر با مصالح ۹۵
- شکل ۴-۶: تصویر مخلوط قیر با مصالح در آبجوش ۹۵
- شکل ۴-۷: نمایی از چکش دستگاه مارشال (برای فشرده کردن نمونه آسفالتی) ۹۷
- شکل ۴-۸: مخلوط فشرده شده قیر و مصالح پس از خروج از دستگاه چکش مارشال ۹۸
- شکل ۴-۹: مخلوط فشرده شده قیر و مصالح در حمام آب 60°C قبل از قرار گرفتن در دستگاه مارشال ۹۸
- شکل ۴-۱۰: دستگاه آزمون استحکام مارشال و روانی ۹۸
- شکل ۵-۱: تصویر میکروسکوپی VB ۱۰۱
- شکل ۵-۲: تصویر میکروسکوپی نمونه L1 ۱۰۴
- شکل ۵-۳: تصویر میکروسکوپی نمونه L3 ۱۰۴
- شکل ۵-۴: تصویر میکروسکوپی نمونه L3 (بالای نمونه) ۱۰۵
- شکل ۵-۵: تصویر میکروسکوپی نمونه L3 (پائین نمونه) ۱۰۵
- شکل ۵-۶: تصویر میکروسکوپی نمونه L5 ۱۰۶
- شکل ۵-۷: تصویر میکروسکوپی نمونه L7 ۱۰۶
- شکل ۵-۸: تصویر میکروسکوپی نمونه L10 ۱۰۷
- شکل ۵-۹: تصویر میکروسکوپی نمونه S3 ۱۰۹
- شکل ۵-۱۰: تصویر میکروسکوپی نمونه S3 (بالای نمونه) ۱۰۹
- شکل ۵-۱۱: تصویر میکروسکوپی نمونه S3 (پائین نمونه) ۱۱۰
- شکل ۵-۱۲: تصویر میکروسکوپی نمونه S5 ۱۱۰
- شکل ۵-۱۳: تصویر میکروسکوپی نمونه S7 ۱۱۱
- شکل ۵-۱۴: تصویر میکروسکوپی نمونه S10 ۱۱۱
- شکل ۵-۱۵: تصویر میکروسکوپی ضایعات NMP ۱۱۳
- شکل ۵-۱۶: تصویر میکروسکوپی دیگری از ضایعات NMP ۱۱۳
- شکل ۵-۱۷: طیف FTIR NMP ۱۱۴
- شکل ۵-۱۸: طیف FTIR ضایعات NMP ۱۱۴

- ۱۱۶ شکل ۵-۱۹: تصویر میکروسکوپی نمونه N3
- ۱۱۶ شکل ۵-۲۰: تصویر میکروسکوپی نمونه N5
- ۱۱۷ شکل ۵-۲۱: تصویر میکروسکوپی نمونه N7
- ۱۱۷ شکل ۵-۲۲: تصویر میکروسکوپی نمونه N10
- ۱۱۹ شکل ۵-۲۳: اثر انواع ضایعات بر خواص فیزیکی VB
- ۱۲۰ شکل ۵-۲۴: تصویر میکروسکوپی نمونه L7S
- ۱۲۱ شکل ۵-۲۵: تصویر میکروسکوپی نمونه LS7
- ۱۲۱ شکل ۵-۲۶: تصویر میکروسکوپی نمونه LN5
- ۱۲۲ شکل ۵-۲۷: تصویر میکروسکوپی نمونه NS5
- ۱۲۲ شکل ۵-۲۸: تصویر میکروسکوپی نمونه LS77
- ۱۲۳ شکل ۵-۲۹: تصویر میکروسکوپی نمونه قیر ۶۰/۷۰
- ۱۲۳ شکل ۵-۳۰: درصد کل مواد فرار تولیدی در آمیخته های مختلف
- ۱۲۴ شکل ۵-۳۱: سهم تولید درصد مواد فرار توسط ضایعات در آمیخته های مختلف
- ۱۲۵ شکل ۵-۳۲: تولید مواد فرار توسط ضایعات نسبت به پسمانده خلا شاهد
- ۱۲۶ شکل ۵-۳۳: رابطه تنش- کرنش در 30°C
- ۱۲۷ شکل ۵-۳۴: گر انرژی مختلط نمونه ها در 30°C
- ۱۲۸ شکل ۵-۳۵: مدول ذخیره نمونه ها در 30°C
- ۱۲۹ شکل ۵-۳۶: مدول اتلافی نمونه ها در دمای 30°C
- ۱۳۰ شکل ۵-۳۷: نسبت $G^*/\text{Sin}\delta$ نمونه ها در 30°C
- ۱۳۰ شکل ۵-۳۸: توابع رئولوژیکی قیر ۶۰/۷۰ در 30°C
- ۱۳۱ شکل ۵-۳۹: توابع رئولوژیکی نمونه LS77 در 30°C
- ۱۳۲ شکل ۵-۴۰: تصویر مخلوط قیر و مصالح پس از اثر آجوش
- ۱۳۳ شکل ۵-۴۱: تصویر دیگری از مخلوط قیر و مصالح پس از اثر آجوش
- ۱۳۳ شکل ۵-۴۲: نمونه فشرده شده قیر و مصالح در دستگاه مارشال
- ۱۳۴ شکل ۵-۴۳: نمونه فشرده شده قیر و مصالح در دستگاه مارشال پس از اعمال نیرو
- ۱۳۴ شکل ۵-۴۴: نمونه فشرده شده قیر و مصالح در دستگاه مارشال پس از اعمال نیرو و خروج از دستگاه

چکیده

ضایعات پلیمری و غیر پلیمری فرآیندهای پتروشیمیایی یک مشکل جدی برای محیط زیست هستند ولی باید راه حلی پیدا کرد تا از این ضایعات به صورت مفیدی استفاده شود. در واحد تولید SBR دو ماده ضایعاتی، یکی بصورت پودر ریز لاستیکی و دیگری حلال بازیابی شده NMP ایجاد می شوند. در واحد تولید HDPE ماده ضایعاتی با وزن ملکولی پائین بدست می آید که به سادگی در طبیعت تخریب نمی شود. از طرفی، قیر معمولاً با پلیمرهای گرمانرم، لاستیک ها و یک روغن نرم کننده برای تهیه قیرهای پلیمری مخلوط می شود. اثر ضایعات SBR و PE به عنوان اصلاح کننده و ضایعات NMP به عنوان روغن نرم کننده پسمانده خلاء نفت (Vacuum Bottom, VB) بررسی شد. آمیخته های پسمانده پالایش نفت در خلاء با ضایعات پلی اتیلن و لاستیک استایرن-بوتادین تهیه شدند. نتایج نقطه نرمی، درجه نفوذ و نقطه شکست فراس قیرهای پلیمری حاصله حاکی از آن است که ضایعات پلیمری SBR و PE در دماهای بالا به عنوان یک اصلاح کننده خوب با درصد مواد فرار کمتر عمل کرده و ضایعات NMP به عنوان یک ماده جایگزین و کمکی در تولید قیر پلیمری قابل استفاده است. از آنجا که شرایط اعمال نیرو بر قیر به عنوان ماده پوششی مصالح روسازی های آسفالتی دینامیک می باشد، رفتار دینامیک مکانیکی آن بسیار اهمیت دارد. جهت تعیین مقاومت قیر در برابر شیار دار شدن با استفاده از داده های ریولوژیکی $G^*/\sin\delta$ در فرکانس 10 rad/s محاسبه گردید. نتایج این معیار و توابع ریولوژیکی مانند مدول های اتلافی، ذخیره و مختلط و گرانروی مختلط آمیخته های حاصله در محدوده مناسبی قرار دارد که حاکی از کاهش احتمال ترک در دمای پایین و شیاردار شدن در دمای بالا می باشد. از مناسب ترین آمیخته ها آسفالت پلیمری نیز تهیه شد که در مقایسه با آسفالت حاصل از قیر ۶۰/۷۰ استاندارد، استحکام مارشال بالاتر و روانی کمتری دارد. تمام نتایج بر استفاده مجدد مناسب این ضایعات مضر از نظر زیست محیطی دلالت دارند.