

Primljen / Received: 10.9.2015.

Ispravljen / Corrected: 2.3.2016.

Prihvaćen / Accepted: 22.7.2016.

Dostupno online / Available online: 10.4.2017.

Optimiziranje veličine i udjela aktivnog ugljena pri modifikaciji bitumena

Autori:



Doc.dr.sc. **Murat Bostancıoğlu**, dipl.ing.građ.
Sveučilište Cumhuriyet
Odjel za građevinarstvo
Sivas, Turska
bostancioglu@cumhuriyet.edu.tr



Izv.prof.dr.sc. **Şeref Oruç**, dipl.ing.građ.
Tehničko sveučilište Karadeniz
Odjel za građevinarstvo
Trabzon, Turska
oruc@ktu.edu.tr

Stručni rad

Murat Bostancıoğlu, Şeref Oruç

Optimiziranje veličine i udjela aktivnog ugljena pri modifikaciji bitumena

Svrha je ovog rada istražiti učinke dodatka aktivnog ugljena (C_A) na reološka svojstva bitumena te optimiziranje veličina i udjela aktivnog ugljena pri modifikaciji bitumena. Za modifikaciju bitumena vrednovana je primjena aktivnog ugljena proizvedenog iz otpadnih ljuski lješnjaka. Upotrijebljene su različite veličine i udjeli aktivnog ugljena. Rezultati ispitivanja pokazuju da je veličina čestica aktivnog ugljena manja od 0,063 mm najučinkovitija, a da modifikacija s aktivnim ugljenom povećava bitumensku konzistentnost i radna svojstva pri visokim temperaturama te umanjuje osjetljivost na temperaturu i promjenu mase.

Ključne riječi:

aktivni ugljen, modifikacija bitumena, dinamički smični reometar, starenje

Professional paper

Murat Bostancıoğlu, Şeref Oruç

Optimizing activated carbon size and ratio in bitumen modification

The aim of the study is to investigate the effects of activated carbon (C_A) on the rheology of bitumen, and to optimize the activated carbon size and ratio in bitumen modification. The use of C_A produced from waste hazelnut shells in bitumen modification is evaluated. Different sizes and ratios of C_A are used. Test results show that a C_A particle size smaller than 0.063 mm is the most effective, and that the C_A modification increases the bitumen consistency and high temperature performance, while reducing the temperature susceptibility and weight change.

Key words:

activated carbon, modification of bitumen, dynamic shear rheometer, ageing

Fachbericht

Murat Bostancıoğlu, Şeref Oruç

Optimierung von Größe und Anteil der Aktivkohle bei Bitumenmodifikationen

Das Ziel dieser Arbeit besteht darin, die Auswirkungen des Zusatzes von Aktivkohle (C_A) auf rheologische Eigenschaften von Bitumen zu untersuchen, sowie Größe und Anteil von Aktivkohle bei Bitumenmodifikationen zu optimieren. Dabei wurde der Zusatz aus Abfällen von Nusschalen gewonnener C_A bewertet. Es wurden verschiedene Größen und Anteile von C_A untersucht. Die Resultate der Untersuchungen zeigen, dass bei Größen unter 0,063 mm die C_A Teilchen am wirksamsten ist. Ebenso erhöht eine Modifikation mit C_A die Konsistenz des Bitumens, erleichtert die Bearbeitung bei hohen Temperaturen und mindert die Empfindlichkeit auf Temperaturänderungen sowie die Massenschwankung.

Schlüsselwörter:

Aktivkohle, Bitumenmodifikation, DSR, Alterung

1. Uvod

Bitumen je organska smjesa različitog kemijskog sastava. Primjenjuje se u brojne svrhe u cestogradnji zbog dobrog prianjanja uz mineralne agregate i viskoelastičnih svojstava [1-3]. Nažalost, pri visokim temperaturama bitumen postaje tekuć, a pri niskim temperaturama krt što može ograničiti njegovu primjenu zbog pojave kolotražanja pri visokim temperaturama i pukotina uslijed niskih temperatura [1, 4]. Zbog teškog i frekventnog prometnog opterećenja, zajedno s klimatskim učincima, stvaraju se značajni kolotrazi i pukotine. U bitumenskoj industriji poboljšanje svojstava bitumena i bitumenskih smjesa uz pomoć prikladnih dodataka predstavlja važno područje istraživanja [5].

Dodaci koji se koriste za modifikaciju bitumena uključuju polimere, materijale koji sadrže ugljik i druge materijale različitog porijekla [6]. Modifikacijom bitumena kolnik pokazuje veću otpornost na trajnu deformaciju, na pojavu pukotina uslijed zamora materijala, termičko pucanje, isušivanje bitumenskog veziva i na temperaturne promjene [1, 4].

U ovom istraživanju korišten je aktivni ugljen (C_A) aditiv od vrlo poroznog i amorfnog materijala na osnovi ugljika. S obzirom na njegov visok stupanj mikroporoznosti, služi za apsorpciju plinova i topivih tvari iz vode. C_A se proizvodi iz materijala s izvorom ugljika poput ljuski jezgričavog voća, ljuske kokosovog oraha, drva i ugljena [7-10].

Svrha ovog istraživanja je ustanoviti učinke dodavanja C_A na reološka svojstva modificiranog bitumena kroz standardna ispitivanja točke razmekšanja i penetracije, ispitivanje otpornosti na otvrdnjavanje (eng. *thin film oven test* - TFOT) i Superpave specifikacije: rotacijski viskometar (eng. *rotational viscometer* - RV) i dinamički smični reometar (eng. *dynamic shear rheometer* - DSR). Za ovo istraživanje korišten je C_A dobiven pirolizom ljuski lješnjaka. Također su procijenjeni učinci veličine i udjela C_A na reološka svojstva.

2. Materijali i metode

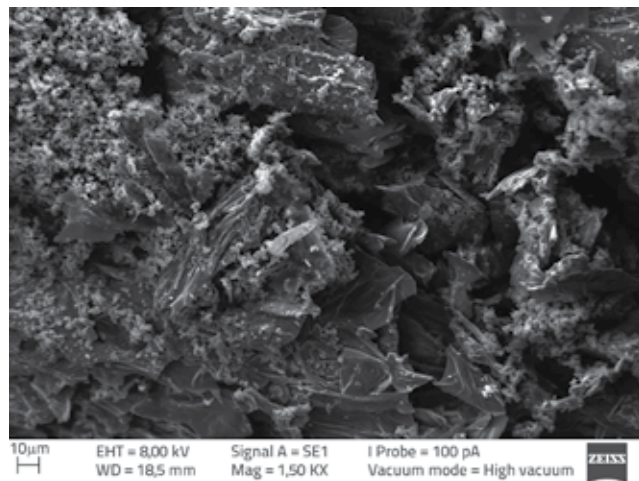
U ovom radu korišten je bitumen klase ponašanja 50/70 (originalni bitumen) iz turske naftne rafinerije, Kinkale terminala (eng. *Turkish Petroleum Refinery*). Fizikalna i reološka svojstva originalnog bitumena prikazana su u tablici 1.

2.1. Proizvodnja i karakterizacija aktivnog ugljena

Aktivni ugljen (C_A) je dobiven iz ljuski lješnjaka porijeklom iz turske regije Giresun. Ljuske su osušene, zdrobljene i prosijane na veličinu čestica od 1,0 do 2,0 milimetra. Primijenjena je kemijska aktivacija da bi se dobila površina porozne teksture. Za vrijeme aktivacijske procedure ljuske su lješnjaka natopljene s 30 % H_2SO_4 . Dobiveni uzorak, natopljen, stavljen je u peć i zagrijan ($12.5\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$) do konačne karbonizacijske temperature od $450\text{ }^\circ\text{C}$ na dva sata [7, 8, 10, 11]. Nakon hlađenja do sobne temperature, izvađeni proizvod je ispran

Tablica 1. Osnovna svojstva originalnog bitumena

Svojstva	Standard	Rezultati
Penetracija (0,1 mm), 100 g, 5 s	ASTM D5	57
Točka razmekšanja [$^\circ\text{C}$]	ASTM D36	48
Viskoznost (cP, 135 $^\circ\text{C}$)	ASTM D4402	675
Viskoznost (cP, 165 $^\circ\text{C}$)	ASTM D4402	175
$G^*/\sin\delta$ (kPa, 58 $^\circ\text{C}$)	AASHTO T5	4,37
Indeks penetracije (PI)*	-	-1,41
<i>Nakon TFOT</i>		
Promjena mase [%]	ASTM D2872	0,93
Penetracija (0,1 mm), 100 g, 5 s	ASTM D5	33
Zadržana penetracija [%]	-	58
Točka razmekšanja [$^\circ\text{C}$]	ASTM D36	56
Porast točke razmekšanja [$^\circ\text{C}$]	-	8
Indeks penetracije (PI)	-	-0,72
1 cP = 0,001 Pa·s = 1 mPa·s PI je izračunan pomoću formule:		
$PI = \frac{1952 - 500 \cdot \log(Pen_{25}) - 20 \cdot SP}{50 \cdot \log(Pen_{25}) - SP - 120} \quad (1)$		
gdje je Pen_{25} penetracija pri 25 $^\circ\text{C}$, a SP je točka razmekšanja.		



Slika 1. Površinska tekstura aktivnog ugljena (C_A)

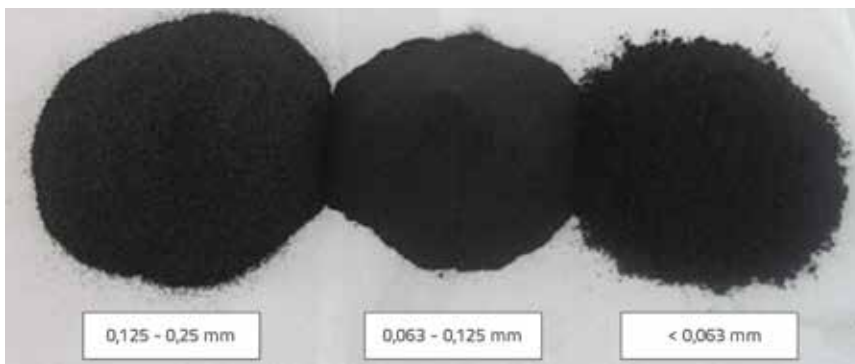
Tablica 2. Specifikacije aktivnog ugljena (C_A)

Specifikacija	C_A
Fiksirani ugljik [%]	49,2
Isparljiva tvar [%]	44,6
Pepeo [%]	6,0
Udio vlage [%]	4,9
Gustoća [g/cm^3]	1,96
Izgled	Crni
Oblik granula	Amorfni

destiliranom vodom sve dok nije postignut pH = 7,0 [7, 12, 13]. Porozna površinska tekstura C_A s makro, mikro i mezoporama, koje se heterogeno raspoređuju po površini, prikazana je na mikrofotografiji (slika 1.) dobivenoj skenirajućim elektronskim mikroskopom. Specifikacije C_A sumirane su u tablici 2.

2.2. Priprema modificiranih bitumena

Modificirani bitumeni pripremljeni su na temperaturi miješanja od 150 °C laboratorijskim mikserom Marshall pri rotaciji od 500 okretaja u minuti. C_A je dodan vrućem bitumenu u omjeru između 1 i 25 % (w/w) te miješan 45 minuta. Kategorije veličine C_A odabrane su kao veličina 1 (< 0,063 mm), veličina 2 (0,063 - 0,125 mm) i veličina 3 (0,125 - 0,25 mm) (slika 2.). Da bi se izbjegla aglomeracija C_A u bitumenu te osigurala homogenost smjese, C_A je dodavan u malim količinama [4, 6].

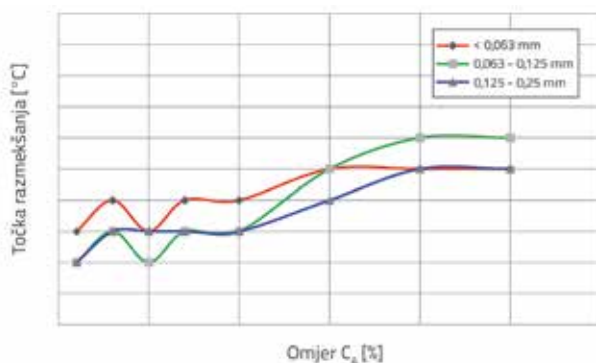


Slika 2. Veličine C_A

3. Rezultati i rasprava

3.1. Rezultati ispitivanja točke razmekšanja i penetracije

Originalni i modificirani bitumeni podvrgnuti su standardnoj metodi prstena i kugle [14, 15] da bi se odredili parametri konzistencije. Kod originalnog bitumena izmjerena je točka razmekšanja od 48 °C. Kao što je prikazano na slici 3., vrijednosti točke razmekšanja modificiranih bitumena više su od originalnog bitumena.



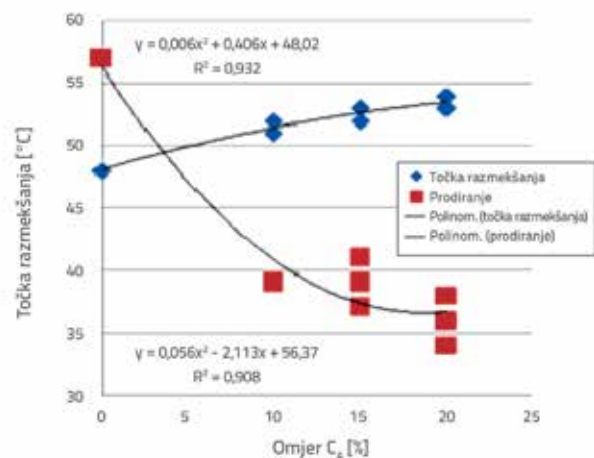
Slika 3. Rezultati točke razmekšanja modificiranih bitumena

Tablica 3. Učinkovite veličine i udjeli aktivnog ugljena (C_A)

Broj smjese	C_A veličina [mm]	C_A udio [%]
1	< 0,063	10
2	< 0,063	15
3	< 0,063	20
4	0,63 - 0,125	10
5	0,63 - 0,125	15
6	0,63 - 0,125	20
7	0,125 - 0,25	15
8	0,125 - 0,25	20

Porast točke razmekšanja, posebno pri omjerima od 10, 15 i 20 %, indikator je učinka učvršćivanja C_A . Najučinkovitije veličine i udjeli C_A određeni su prema rezultatima ispitivanja točke razmekšanja i prikazani u tablici 3. te su odabrani za daljnje ispitivanje.

Na bitumenima prikazanim u tablici 3. izveden je standardni test penetracije na 100 grama uzorka pri 25 °C, u vremenu od 5 sekundi. Nadalje, temperaturna osjetljivost bitumena izražena je prema indeksu penetracije (PI) koji je izračunan iz rezultata penetracije i točke razmekšanja. Temperaturna osjetljivost definira se kao promjena parametra konzistencije u funkciji temperature [14]. Učinak modifikacije pomoću C_A na svojstva originalnog bitumena prikazan je u tablici 4.: smanjenje penetracije i povišenje točke razmekšanja vidljivo je s povećanjem udjela C_A . Korelacije između točke razmekšanja, penetracije i udjela C_A prikazane su na slici 4.



Slika 4. Korelacija između točke razmekšanja i penetracije te udjela C_A

Visoke vrijednosti koeficijenta korelacije (0,93 i 0,91) potvrđuju ovisnost penetracije i točke razmekšanja o C_A . Porast točke razmekšanja je povoljno jer je bitumen s višom točkom razmekšanja otporniji na pojavu kolotražnja. Modifikacija

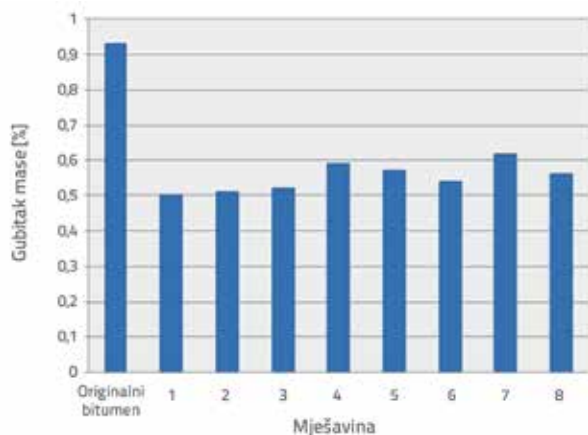
bitumena pomoću C_A smanjila je temperaturnu osjetljivost (određenu s PI) originalnog bitumena, naročito pri udjelu od 20 %. Niže vrijednosti PI upućuju na višu temperaturnu osjetljivost [14]. Utvrđeno je da je veličina 1 najučinkovitija za povećanje PI. Udio C_A od 20 % s veličinom 1 povećao je vrijednost PI od -1,41371 na -0,96942.

Tablica 4. Penetracije, točka razmekšanja i rezultati PI

Broj smjese	Točka razmekšanja [°C]	Penetracija (0,1 mm)	PI
Originalni bitumen	48	57	-1,41371
1	52	39	-1,25281
2	53	39	-1,02576
3	54	36	-0,96942
4	51	39	-1,48483
5	53	37	-1,13404
6	54	34	-1,08428
7	52	41	-1,14902
8	53	38	-1,07951

3.2. TFOT rezultati

Otpornost na otvrdnjavanje bitumena izvedeno je pomoću TFOT (ASTM D 1754) u standardiziranim uvjetima, pri 163 °C tijekom pet sati [16]. Bitumeni nakon starenja podvrgnuti su testovima penetracije i točke razmekšanja. Rezultati ispitivanja pomoću TFOT prikazani su na slici 5. i u tablici 5. Modifikacija originalnog bitumena pomoću C_A smanjila je promjenu mase. Kao što se vidi na slici 5., povećanje udjela C_A poboljšava karakteristike starenja originalnog bitumena. Prikazano poboljšanje se može objasniti djelovanjem između funkcionalnih grupa C_A i hlapivih sastojaka bitumena. Kao što je vidljivo na slici 5., najučinkovitija veličina je veličina 1. Prema ispitivanjima penetracije i točke razmekšanja nakon TFOT, vidljivo je da se penetracija smanjuje, dok se točke razmekšanja i PI povećavaju u usporedbi s originalnim bitumenom.



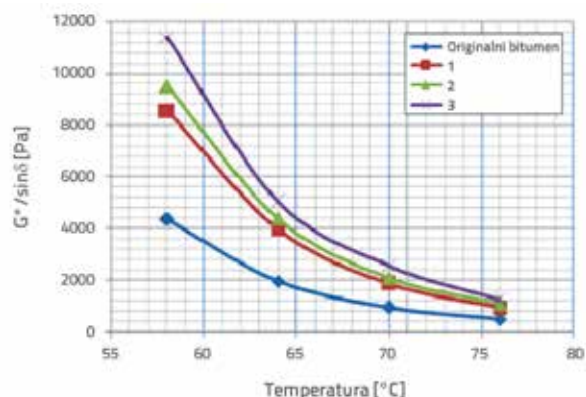
Slika 5. Promjena mase

Tablica 5. Karakteristike bitumena nakon TFOT

Broj smjese	Penetracija nakon TFOT (0,1 mm)	Točka razmekšanja nakon TFOT [°C]	PI nakon TFOT
Originalni bitumen	33	56	-0,72123
1	30	59	-0,31324
2	27	59	-0,51924
3	29	59	-0,38049
4	28	58	-0,64242
5	25	59	-0,66425
6	24	60	-0,55279
7	27	60	-0,33027
8	27	60	-0,33027

3.3. Rezultati ispitivanja DSR-a

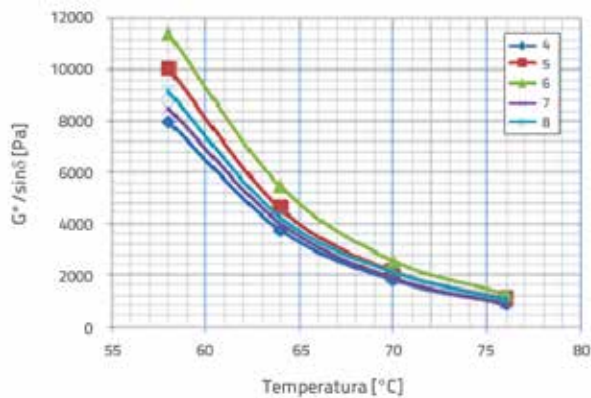
Ispitivanje DSR-om provedeno je na originalnom i C_A -modificiranom bitumenu upotrebom reometra Bohlin DSRII pod kontroliranim tlakom od 120 Pa na temperaturama između 58 i 76 °C s prirastom od 6 °C i frekvencijom od 10 rad/s, te primjenom geometrije paralelnih ploča promjera 25 milimetara s razmakom između ploča od 1 mm. Da bi se odredila visokotemperaturna svojstva bitumena, ispitivanjem je određen kompleksni posmični modul (G^*) i fazni kut (δ), glavni viskoelastični parametri. Parametar $G^*/\sin\delta$, koji određuje doprinos bitumena pri pojavi trajnih deformacija na visokim temperaturama, izračunan je i uspoređen sa specifikacijama Superpave testa za asfaltni bitumen, prema AASHTO TP5. Specifikacija provjerava da li je parametar $G^*/\sin\delta$ manji od 1000 Pa za bitumene prije starenja [17, 18]. Rezultati DSR ispitivanja (vrijednosti $G^*/\sin\delta$) prikazani su na slikama 6. i 7.



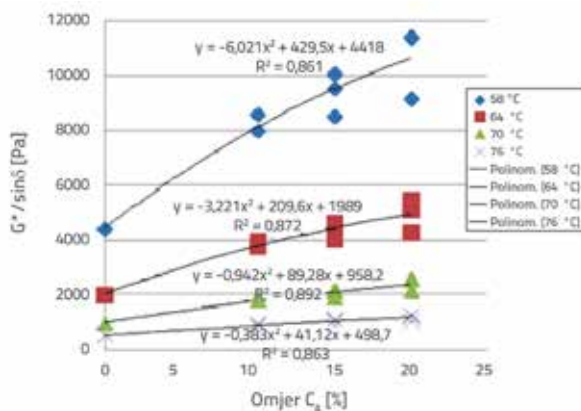
Slika 6. $G^*/\sin\delta$ za originalni bitumen i smjese 1, 2 i 3 (veličina 1)

Prema specifikacijama Superpave PG, originalni bitumen pokazuje vrijednost $G^*/\sin\delta$ od 1000 Pa pri 64 °C. Smjese 1, 4 i 7 zadovoljavaju visokotemperaturna svojstva pri 70 °C, a sve druge smjese pri 76 °C. Kao što je vidljivo na slikama 6. i 7.,

povećani udio C_A poboljšava parametar kolotražnja. Korelacije između udjela C_A i vrijednosti $G^*/\sin\delta$ prikazane su na slici 8. Vrijednosti $G^*/\sin\delta$ pri 76 °C s udjelom od 20 % aditiva pokazuju da veličine 1 i 2 imaju sličan učinak na parametar kolotražnja, a veličina 3 daje najlošije vrijednosti. To se može objasniti separacijom grubog C_A koji dovodi do opadanja homogenosti.



Slika 7. $G^*/\sin\delta$ za smjese 4, 5, 6, 7 i 8 (veličine 2 i 3)

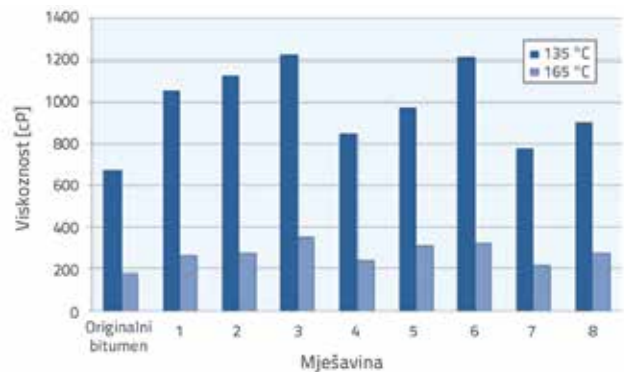


Slika 8. Korelacija između $G^*/\sin\delta$ i udjela C_A

3.4. Rezultati testa RV

Viskoznost dobivena na osnovi RV testa mjera je unutarnjeg trenja bitumena. Viskoznost na 135 °C obično služi kao mjera ugradljivosti bitumena prema specifikacijama Superpave. RV također mjeri reološka svojstva bitumena kako bi ocijenio njegovu sposobnost pumpanja pri dostavi i ugradnji. Stoga su u ovom ispitivanju upotrijebljene povišene temperature od 135 °C i 165 °C [17, 19]. Viskoznost je određena mjerenjem zakretnog

momenta koji je potreban za održavanje konstantne brzine rotiranja (20 okretaja u minuti) cilindrične osovine uronjene u bitumen pri konstantnoj temperaturi [20]. Rezultati testa RV na 135 i 165 °C prikazani su na slici 9.



Slika 9. Rezultati RV bitumena (1 cP = 0,001 Pa·s = 1 mPa·s)

Viskoznost daje jasnu indicaciju učvršćujućeg učinka C_A modifikacije s visokim udjelom aditiva. Veličina 1 je najučinkovitija veličina porasta viskoznosti za sve udjele. Utvrđeno je da je viskoznost za smjese C_A veličine 3, s udjelom aditiva od 20 % na 135 °C, 26 % manja nego kod druge dvije veličine. Uočeno smanjenje viskoznosti se može objasniti nehomogenošću smjese što su pokazali i rezultati DSR ispitivanja.

4. Zaključak

Prema rezultatima ispitivanja mogu se istaknuti sljedeći zaključci:

- Krutost i konzistencija bitumena jasno se povećavaju dodavanjem C_A .
- Prema rezultatima ispitivanja točke razmekšanja, optimalni udio aditiva varira između 10 i 20 %.
- Vrijednosti PI pokazuju da se temperaturna osjetljivost originalnog bitumena smanjuje modifikacijom sa C_A . Za sprečavanje temperaturne osjetljivosti, veličina 1 i udio od 20 % aditiva pokazali su se najučinkovitiji.
- C_A modifikacija utječe na karakteristike starenja originalnog bitumena i smanjuje promjenu mase nakon starenja.
- Pri DSR ispitivanju C_A modifikacija pridonosi višoj vrijednosti $G^*/\sin\delta$. Usporede li se tri različite veličine, veličina 3 je slabija od druge dvije. Smanjenje parametra kolotražnja s veličinom 3 je rezultat separacije grubog C_A i smanjenja homogenosti.
- Viskoznost se povećava i ugradivost se smanjuje modificiranjem bitumena s dodatkom C_A .

LITERATURA

[1] Yu, J., Zeng, X., Wu, S., Wang, L., Liu, G.: Preparation and properties of montmorillonite modified asphalts, *Mater Sci Eng*, 447 (2007), pp. 233-238, <https://doi.org/10.1016/j.msea.2006.10.037>

[2] Martinez, A., Paez, A., Martin, N.: Rheological modification of bitumens with new poly-functionalized furfural analogs, *Fuel*, 87 (2008), pp. 1148-1154, <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2007.07.010>

- [3] Kok, B.V., Yılmaz, M., Sengoz, B., Sengur, A., Avci, E.: Investigation of complex modulus of base and SBS modified bitumen with artificial neural networks, *Expert Syst Appl*, 37 (2010), pp. 7775-7780, <https://doi.org/10.1016/j.eswa.2010.04.063>
- [4] Zhang, J., Wang, J., Wu, Y., Wang, Y., Wang, Y.: Evaluation of the improved properties of SBR/weathered coal modified bitumen containing carbon black, *Constr Build Mater*, 23 (2009), pp. 2678-2687, <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2008.12.020>
- [5] Arslan, D., Gürü, M., Çubuk, M.K., Çubuk, M.: Improvement of bitumen and bituminous mixtures performances by triethylene glycol based synthetic polyboron, *Constr Build Mater*, 25 (2011), pp. 3863-3868, <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2011.04.007>
- [6] Chebil, S., Chaala, A., Roy, C.: Use of softwood bark charcoal as a modifier for road bitumen, *Fuel*, 79 (2000), pp. 671-683, [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(99\)00196-9](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(99)00196-9)
- [7] Şen, N.: Production of activated carbon from hazelnut shell and its characterization, Elazığ Turkey, Firat University, MSc thesis, 2009.
- [8] Çuhadar, Ç.: Production and characterization of activated carbon from hazelnut shell and hazelnut husk, Ankara Turkey, Middle East Technical University, MSc thesis, 2005.
- [9] Hayashi, J., Kazehaya, A., Muroyama, K., Watkinson, A.P.: Preparation of activated carbon from lignin by chemical activation, *Carbon*, 38 (2000) pp. 1873-1878, [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(00\)00027-0](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(00)00027-0)
- [10] Guo, J., Xu, W.S., Chen, Y.L., Lua, A.C.: Adsorption of NH₃ onto activated carbon prepared from palm shells impregnated with H₂SO₄, *J Colloid InterfSci*, 281 (2005), pp. 285-290, <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2004.08.101>
- [11] Sabio, M.M., Reinoso, F.R.: Role of chemical activation in the development of carbon porosity, *Colloid Surface A*, 241 (2004), pp. 15-25, <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2004.04.007>
- [12] Akıldız, H.: Production of activated carbon from olive stones with H₃PO₄ activation, Istanbul Turkey, Istanbul Technical University, MSc thesis, 2007.
- [13] Kim, D.S.: Activated carbon from peach stones using phosphoric acid activation at medium temperatures, *J Environ Sci Heal A*, 39 (2004) 5, pp. 1301-1318, <https://doi.org/10.1081/ESE-120030333>
- [14] Sengoz, B., Isikyakar, G.: Evaluation of the properties and microstructure of SBS and EVA polymer modified bitumen, *Constr Build Mater*, 22 (2008), pp. 1897-1905, <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2007.07.013>
- [15] Hadavand, B.S.: Bitumen modification with polysulphide polymer prepared from heavy end waste, *Iran Polym J*, 19 (2010) 5, pp. 363-373.
- [16] Lu, X., Isacsson, U.: Effect of ageing on bitumen chemistry and rheology, *Constr Build Mater*, 16 (2002), pp. 15-22, [https://doi.org/10.1016/S0950-0618\(01\)00033-2](https://doi.org/10.1016/S0950-0618(01)00033-2)
- [17] Kök, B.V., Çolak, H.: Laboratory comparison of the crumb-rubber and SBS modified bitumen and hot mix asphalt, *Constr Build Mater*, 25 (2011), pp. 3204-3212, <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2011.03.005>
- [18] Kök, B.V., Yılmaz, M., Guler, M.: Evaluation of high temperature performance of SBS + gilsonite modified binder, *Fuel*, 90 (2011), pp. 3093-3099, <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2011.05.021>
- [19] Zargar, M., Ahmadiania, E., Asli, H., Karim, M.R.: Investigation of the possibility of using waste cooking oil as a rejuvenating agent for aged bitumen, *J Hazard Mater*, 233-4 (2012), pp. 254-258, <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.06.021>
- [20] Yılmaz, M., Kok, B.V.: Effects of ferrochromium slag with neat and polymer modified binders in hot bituminous mix, *Indian J Eng Mater S*, 16 (2009), pp. 310-318.