

بهینه‌سازی شرایط اختلاط مواد ضایعاتی برای اصلاح قیر پایه با استفاده از طراحی مخلوط بهینه واریانس یکپارچه

اشکان ایروانچی^۱، وحید کیارستمی^{۲*}، محمد حجتی^۱، محمدرضا منافی^۱ و مهران دولو^۲

۱- گروه شیمی، دانشکده علوم، واحد تهران جنوب، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران

۲- دانشکده شیمی، واحد تهران شمال، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران

تاریخ دریافت: ۱۴۰۱/۱۱/۲۴ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۲/۰۴/۲

چکیده

ضایعات صنایع مختلف از جمله پلیمرها و لجن‌ها می‌توانند در محیط‌زیست رها شده و صدمات جبران‌ناپذیری را سبب شوند. از این رو استفاده‌ی دوباره از آن‌ها در حوزه‌های مختلف بسیار با اهمیت است. از این رو هدف از این مطالعه، استفاده‌ی همزمان از ضایعات پلی‌اتیلن (PE)، لجن ضایعاتی حاصل از فرایند تصفیه‌ی روغن‌های کارکرده (WS) و استایرن-بوتادین-استایرن میکرونیزه برای بهبود کیفیت قیر پایه (PG۵۸-۲۲) می‌باشد. استفاده از روش طراحی مخلوط بهینه واریانس یکپارچه (I-OMD) که برای اولین بار جهت بهینه‌سازی شرایط اصلاح قیر به کار می‌رود، دومین هدف این پروژه می‌باشد. پاسخ‌های درجه‌ی نفوذ (Pen)، نقطه نرمی (SP)، کشش‌پذیری (Duct)، درجه‌ی نفوذ باقی‌مانده بعد از پیرشدگی کوتاه‌مدت (rPen) و تغییرات جرم بعد از پیرشدگی کوتاه‌مدت (CM) بر اساس متغیرهای مستقل SBS، PE و WS با استفاده از روش طراحی مخلوط بهینه واریانس یکپارچه، بهینه شدند. تحت شرایط بهینه‌ی به دست آمده برای قیر اصلاح‌شده، خواص رئولوژیکی مورد مطالعه قرار گرفتند. در شرایط بهینه‌ی به دست آمده با استفاده از این روش، مقادیر فاکتورهای مستقل SBS، PE و WS به ترتیب ترتیب ۳، ۴ و ۵٪ (وزنی/وزنی) بودند. همچنین در شرایط بهینه‌ی فوق، مقادیر پاسخ‌های Pen، rPen، Duct، SP و CM به ترتیب ۵۱ dmm، ۶۴ °C، ۲۷ cm، ۸۳٪ و ۰/۰۷٪ به دست آمدند. علاوه بر این، تحت شرایط I-OMD، پارامترهای رئولوژیکی قیر پایه اصلاح‌شده‌ی پلیمری و لجن ضایعاتی با استفاده از رئومتر تیرچه خمشی و رئومتر برشی دینامیکی، ویژگی‌های قیر PG۶۴-۲۲ را از خود نشان داد. قیر اصلاح‌شده در مقایسه با مطالعات دیگر عملکرد بهتر در دماهای بالا، پیرشدگی کمتر در معرض گرما و هوا و همچنین مقاومت بیشتری در برابر شکستگی در دماهای پایین را نسبت به قیر اولیه از خود نشان داد.

کلمات کلیدی: قیر، پلی‌اتیلن، استایرن بوتادین استایرن، لجن ضایعاتی، طراحی مخلوط.

*مسئول مکاتبات

آدرس الکترونیکی V_kiarostami@iau-tnb.ac.ir

شناسه دیجیتال: (DOI:10.22078/pr.2023.5030.3246)

مقدمه

قیر به‌عنوان یک ماده‌ی ترموپلاستیک ارزان‌قیمت، در تعیین بسیاری از خصوصیات راه‌سازی، آسفالت جاده‌ها و عایق‌سازی بام‌ها نقش بسزایی دارد که به دلیل دارا بودن خاصیت ویسکوالاستیک خود، در برابر تغییر شکل و ترک‌خوردن، مقاوم و پایدار است. با این وجود، در هوای سرد شکننده و در شرایط گرم به‌راحتی نرم می‌شود. یکی از مهم‌ترین تکنیک‌های مورد‌استفاده برای تقویت خواص قیر، اختلاط آن با انواع پلیمرهای استفاده‌نشده یا ضایعاتی جهت تهیه‌ی قیر اصلاح‌شده است. الاستومرها و پلاستومرها دو گروه اصلی از افزودنی‌های مورد‌استفاده در اصلاح پلیمری قیر هستند [۱] و [۲]. کاستا و همکارانش از پلیمرهای نو و ضایعاتی پلی‌اتیلن با چگالی بالا و پایین، اتیلن وینیل استات، اکریلونیتریل بوتادین استایرن و پودر لاستیک جهت بهبود ساختار و عملکرد قیر مورد‌استفاده در روسازی جاده‌ها استفاده کردند [۳]. علاوه بر پلیمرها، از مواد ضایعاتی و ارزان‌قیمت دیگری مانند روغن‌موتور [۴]، روغن‌های گیاهی [۵]، روغن‌های آروماتیک [۶]، فسفولیپیدها [۷]، ضایعات کابل و پنجره [۸] و نانو رس [۹] به‌عنوان افزودنی‌های اصلاح‌کننده جهت بهبود خواص قیر استفاده گردیده است. دانشمندان همیشه علاقه‌مند به یافتن روش‌های جدیدی جهت رسیدن به بهترین شرایط عملیاتی بوده‌اند که در آن بتوان پاسخ‌های بهینه را به دست آورد. یکی از این روش‌های بهینه‌سازی، روش طراحی آزمایش می‌باشد که فرمول‌بندی مسئله، اولین مرحله‌ی آن می‌باشد. در این روش، سطوح متغیرهای مستقل جهت دستیابی به شرایط بهینه‌ی موردنظر قابل‌تغییر می‌باشند. هدف از انجام این کار، کمی‌سازی یک نتیجه‌ی مطلوب برای مسئله می‌باشد. در بهینه‌سازی، اهداف موردنظر به‌عنوان تابعی از متغیرهای مستقل مدل‌سازی می‌شوند. علاوه بر این، مباحث بهینه‌سازی را می‌توان به‌صورت تک یا چند هدفه فرموله کرد. برخلاف

مسائل تک‌هدفه، مسائل چندهدفه، راه‌حل‌های بالقوه متعددی دارند که توافق بین اهداف را موجب می‌شوند. در نهایت می‌توان از بین راه‌حل‌های بالقوه موجود، مطلوب‌ترین شرایط را در ارتباط با دستیابی به هدف موردنظر انتخاب نمود. در طی سالیان گذشته، محققان در ارتباط با روش‌های بهینه‌سازی چندهدفه، مطالعاتی را انجام و روابط موجود بین نتایج مختلف را مورد بررسی قرار داده‌اند [۱۰]. این روش‌های آماری با استفاده از انجام حداقل تعداد آزمایش و متعاقباً کاهش هزینه‌های مالی و زمانی، باعث دستیابی به نتایج مطلوب می‌گردند [۱۱-۱۳]. طراحی مخلوط از جمله روش‌های طراحی سطح پاسخ مبتنی بر فرآیند بهینه‌سازی می‌باشد که در این روش، پاسخ متناسب با نسبت اجزاء در مخلوط نمونه تغییر می‌کند. از مهم‌ترین روش‌های طراحی مخلوط می‌توان به طراحی مخلوط بهینه واریانس یکپارچه (I-OMD) که با روش شفه مطابقت دارد، اشاره کرد [۱۴]. در این روش، برای پیش‌بینی واریانس تمام پاسخ‌های هر ترکیب بر اساس برآورد پارامترهای مدل، از مدل‌های رگرسیونی استفاده می‌گردد [۱۵]. مفروضات مبتنی بر مدل‌های رگرسیونی که می‌توان برای یافتن طرح‌های I-optimality بهینه از آن‌ها استفاده کرد شامل مدل‌های خطی تعمیم‌یافته برای پاسخ‌های مختلف می‌باشند [۱۶]. در کارهای تحقیقاتی قبلی ما، روش‌های مختلف مدل‌سازی و بهینه‌سازی در حوزه‌های مختلف مورد استفاده قرار گرفته‌اند [۱۷-۲۴]. هدف از این تحقیق، استفاده از رویکرد جدیدی برای بهینه‌سازی اصلاح خواص قیر بر پایه پنج پاسخ درجه‌ی نفوذ (Pen)، نقطه‌ی نرمی^۲ (SP)، کشش‌پذیری^۳ (Duct)، درجه‌ی نفوذ باقی‌مانده بعد از پیرشدگی کوتاه‌مدت^۴ (rPen) و تغییرات جرم بعد از پیرشدگی کوتاه‌مدت^۵ (CM) با استفاده از

1. Penetration
2. Softening Point
3. Ductility
4. Retained Penetration After Short-term Ageing
5. Change of Mass After Short-term Ageing

بخش تجربی

مواد شیمیایی مصرفی

قیمر پایه^۱ (PG۵۸-۲۲) که از طریق انجام واکنش اکسیداسیون روی ته‌مانده‌ی برج خلأ پالایشگاه نفت که به‌واسطه‌ی فرایند هواده‌ی در راکتور مخصوص انجام می‌پذیرد، از پالایشگاه نفت تهران (ایران) تهیه شد. همان‌طور که در جدول‌های ۱ و ۲ نشان داده شده است، از چندین روش آزمون^۲ ASTM جهت شناسایی مشخصات فیزیکی و رئولوژیکی قیمر موردنظر استفاده شده است. دلیل استفاده از قیمر PG۵۸-۲۲ به عنوان قیمر پایه در این کار تحقیقاتی، فراوانی و در دسترس بودن آن می‌باشد. پلی‌اتیلن ضایعاتی به‌صورت فله و خردشده از بورس مواد پلیمری در بازار بزرگ تهران از یک فروشگاه محلی خریداری شد.

مخلوط جدیدی از مواد ارزان‌قیمت بوده است. این کار تحقیقاتی می‌تواند با در نظر گرفتن موارد زیر به‌عنوان یک روش نوین در نظر گرفته شود. اولاً تا آنجا که می‌دانیم، تاکنون در هیچ‌یک از کارهای تحقیقاتی قبلی از لجن ضایعاتی (WS) به‌دست‌آمده از فرایند تصفیه‌ی روغن‌های کارکرده در کنار پلی‌اتیلن ضایعاتی (PE) و استایرن بوتادین استایرن (SBS) میکرونیزه جهت بهبود خواص قیمر استفاده نشده است. ثانیاً برای اولین بار از روش طراحی مخلوط I-OMD به عنوان یک روش کمومتری برای بهینه‌سازی همزمان پنج پاسخ مخلوط در نمونه استفاده می‌شود. همچنین بعد از بهینه‌سازی با پاسخ‌های اولیه، خواص رئولوژیکی مخلوط قیری در شرایط بهینه مورد آزمون قرار گرفته و با سایر روش‌های قبلی مقایسه می‌گردد.

جدول ۱ مشخصات فیزیکی قیمر پایه

نتیجه	شماره استاندارد آزمون	واحد	روش آزمون
۷۸	ASTM D۵	۰/۱ mm	درجه‌ی نفوذ
۴۷	ASTM D۳۶	°C	نقطه‌ی نرمی
۴	ASTM D۱۱۳	cm	کشش‌پذیری در ۱۰ درجه سانتی‌گراد
۱۳۶	ASTM D۱۱۳	cm	کشش‌پذیری در ۲۵ درجه سانتی‌گراد
۸۱	ASTM D۱۷۵۴/D۵	%	درجه‌ی نفوذ باقی‌مانده بعد از پیرشدگی کوتاه‌مدت
۰/۱۲	ASTM D۶	%	تغییرات جرم بعد از پیرشدگی کوتاه‌مدت

جدول ۲ مشخصات رئولوژیکی قیمر پایه

محدوده قابل پذیرش	نتیجه	واحد	ویژگی	روش آزمون (شماره استاندارد آزمون)
-	۵۸	°C	دما	رئومتر برشی دینامیکی (DSR, ASTM D7175)
حداقل ۱/۰	۱/۸۳۶	kPa	$G^*/\sin(\delta)$	
-	۵۸	°C	دما	رئومتر برشی دینامیکی بعد از گرم‌خانه لایه نازک متحرک (RTFOT, ASTM D2872)
حداقل ۲/۲	۲/۴۱۰	kPa	$G^*/\sin(\delta)$	
-	۲۲	°C	دما	رئومتر برشی دینامیکی بعد از پیرشدگی تحت فشار (PAV, ASTM D6521)
حداکثر ۵۰۰۰	۱۷۶۶	kPa	$G^*/\sin(\delta)$	
-	-۱۲	°C	دما	رئومتر تیرچه خمشی بعد از پیرشدگی تحت فشار (BBR, ASTM D6648)
حداقل ۰/۳	۰/۳۶	-	نرخ خزش	
حداکثر ۳۰۰	۹۳	MPa	سختی خزش	

1. Performance grade 58-22

2. American Society for Testing and Materials

تصفیه روغن‌موتورهای کارکرده می‌باشد از شرکت رهیارگستر نوین (تهران-ایران) تهیه گردید. نقطه‌ی نرمی، نقطه‌ی اشتعال باز و ویسکوزیته سینماتیک در 60°C این لجن ضایعاتی به ترتیب 10°C ، 285°C و 184 cSt گزارش گردید.

پلیمر SBS (Elastobit ۴۲۰) از شرکت به‌راه بسپار مانا (تهران-ایران) تهیه و برای اختلاط بیشتر با قیر اولیه، میکرونیزه شد. تعدادی از مشخصات پلیمر استایرن بوتادین استایرن در **جدول ۳** گزارش شده است. لجن ضایعاتی که حاصل از فرایند

جدول ۳ مشخصات پلیمر استایرن بوتادین استایرن.

نتیجه	واحد	شماره استاندارد آزمون	روش آزمون
< ۱	g/min 10	ASTM D 1238	شاخص جریان ذوب
۷۹	Shore A	ASTM D 2240	سختی
۷۵	%	ASTM D 5296	کارایی جفت‌شوندگی
۰/۳۸	%	ASTM D 5667	مقدار خاکستر
۰/۹۵	g/cm ³	ASTM D 792	وزن مخصوص

از طریق اعمال تنش‌ها و کرنش‌های برشی نوسانی به نمونه‌ی قیر در فرکانس‌های بارگذاری و دماهای متفاوت انجام می‌پذیرد و در نهایت تجزیه و تحلیل مقادیر مدول برش دینامیکی G^* و زاویه فاز^۱ δ را ممکن می‌سازد. هرچه که مقدار δ کاهش یابد، خاصیت کشسانی قیر افزایش پیدا خواهد کرد و همچنین افزایش مقدار $G^*/\sin\delta$ ، مقاومت شیارشدگی^۲ قیر در دماهای بالا را بهبود می‌بخشد [۲۵]. آزمایش خزش^{۱۱} با استفاده از رئومتر تیرچه خمشی^{۱۱} BBR مطابق با روش ASTM D ۶۶۴۸ برای اندازه‌گیری پارامترهای سختی خزش^{۱۲} و نرخ خزش^{۱۳} انجام می‌گردد. منظور از خزش یک ماده مانند قیر، تغییر شکل آهسته آن تحت تنش ثابت می‌باشد. سختی خزش خمشی عبارت است از نسبت حداکثر تنش خمشی بر حداکثر کرنش خمشی به دست آمده است. افزایش سختی خزش

تجهیزات مورد استفاده

در این پژوهش از دستگاه نفوذسنج اتوماتیک پتروتست^۱ (PNR12) ساخت کشور آلمان، دستگاه اندازه‌گیری نقطه نرمی پتروتست^۲ (RKA5) ساخت کشور آلمان، دستگاه اندازه‌گیری نقطه اشتعال باز کیولند پتروتست (CLA5) ساخت کشور آلمان، آون لایه نازک فن آزما گستر (BF120) ساخت کشور ایران، ویسکومتر چرخشی فانجی لب سری EVO ساخت کشور اسپانیا، دستگاه کشش‌پذیری پتروتست FP40 ساخت کشور آلمان، رئومتر برش دینامیکی رئوتست^۳ (RN5.3) ساخت کشور آلمان، دستگاه پیرشدگی تحت فشار ATS/PAV4 ساخت کشور آمریکا، گرم‌خانه لایه نازک متحرک ماتست (B066) ساخت کشور ایتالیا، رئومتر تیرچه خمشی ATS Co/BBR2S ساخت کشور آمریکا، همزن آتور^۴ (JZ-1) ساخت کشور چین و ترازوی دیجیتالی سارتوریوس^۵ (QUINTLX224-1S) ساخت کشور آلمان استفاده گردیده است.

خواص رئولوژیکی

بر کاربردترین روش برای تعیین مشخصات رئولوژیکی قیر، روش‌های مکانیکی-دینامیکی با بهره‌گیری از سیستم آزمون نوسانی است. این آزمون با استفاده از رئومتر برشی دینامیکی^۶ DSR انجام می‌شود که

1. Petrotest
2. Rheotest
3. Matest
4. Atur
5. Sartorius
6. Dynamic Shear Rheometer
7. Complex Shear Modulus
8. Phase Angle
9. Rutting
10. Creep Test
11. Bending Beam Rheometer
12. Stiffness
- 13 m-value

تهیه شده برپایه ترکیب فراوری‌های^۵ پیشنهادی روش I-OMD بوده که حاوی مقدار ثابت ۱۲۰ g از مقادیر مختلف افزودنی‌های SBS، PE و WS در مقدار ثابت ۸۸۰ g قیر پایه می‌باشند.

روش بهینه‌سازی

پاسخ‌های درجه‌ی نفوذ (Pen)، نقطه‌ی نرمی (SP)، کشش‌پذیری (Duct)، درجه‌ی نفوذ باقی‌مانده بعد از پیرشدگی کوتاه‌مدت (rPen) و تغییرات جرم بعد از پیرشدگی کوتاه‌مدت (CM) برپایه مقادیر متغیرهای مستقل SBS، PE و WS بهینه شدند. جهت انجام بهینه‌سازی با روش طراحی مخلوط بهینه واریانس یکپارچه، از نرم‌افزار دیزاین اکسپرت^۶ ۱۲ استفاده شده است.

روش طراحی مخلوط بهینه واریانس یکپارچه (I-OMD)

این روش با جستجوی تبادل مختصات به‌عنوان یک تکنیک روش سطح پاسخ^۷ (RSM) جهت بهینه‌سازی فاکتورهای پاسخ پنج‌گانه rPen، SP، Duct، Pen و CM با استفاده از متغیرهای مستقل SBS، PE و WS مورد استفاده قرار گرفته است. نوع مدل برای هر پاسخ با استفاده از آنالیز واریانس (ANOVA) ارزیابی شده است. این روش به‌عنوان یک تکنیک RSM جهت مکان‌یابی پاسخ پیش‌بینی‌شده بسیار مناسب می‌باشد. در این روش، واریانس پیش‌بینی‌شده در محدوده‌ی طراحی، بر اساس نقاط جمع‌آوری به حداقل رسیده و همچنین مدل رگرسیون شفه^۸ (معادله شماره ۱) برای پاسخ‌ها مورد استفاده قرار گرفت.

$$R = \sum_{i=1}^n b_i X_i + \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n b_{ij} X_{ij} \quad (1)$$

1. Short-term Ageing
2. Long-term Ageing
3. Pressure Ageing Vessel (PAV)
4. Rolling Thin Film Oven (RTFO)
5. Treatment Combinations
6. Design Expert
7. Response Surface Methodology
8. Scheffe

قیر در دماهای پایین مضر است زیرا منجر به ترک خوردن و شکستگی قیر می‌گردد. با توجه به الزامات استاندارد، مقدار این پارامتر نباید از ۳۰۰ MPa بیشتر باشد. این پارامتر با برآزش چند جمله‌ای مرتبه دوم به لگاریتم سختی اندازه‌گیری شده در ۸، ۱۵، ۳۰، ۶۰، ۱۲۰ s و ۲۴۰ s و لگاریتم زمان به دست می‌آید. همچنین افزایش پارامتر نرخ خزش، توانایی کاهش موثر تنش‌های اعمال‌شونده بر روی قیر را در هنگام کاهش دما تضمین می‌کند. مقدار این پارامتر نیز نباید از ۰/۳ کم‌تر باشد. مقدار این پارامتر برابر با مقدار مطلق شیب لگاریتم منحنی سختی در مقابل لگاریتم زمان می‌باشد. درنهایت، سختی خزش و نرخ خزش در دماهای مختلف و در زمان بارگذاری ۶۰ s تعیین می‌شوند [۲۶]. علاوه بر این، از شرایط پیرشدگی کوتاه‌مدت^۱ یا بلندمدت^۲ جهت بررسی ویژگی‌های رئولوژیکی قیر اولیه و اصلاح‌شده قبل و بعد از پیرشدگی استفاده گردید. جهت نیل به این هدف، از روش‌های آزمون استاندارد ماند پیرشدگی تحت فشار^۳ و گرمخانه لایه نازک متحرک^۴ جهت شبیه‌سازی شرایط پیرشدگی کوتاه یا بلندمدت استفاده شد [۲۷].

روش اصلاح قیر

قیر اصلاح‌شده در یک سیستم مخلوط کن فلزی از جنس فولاد ضدزنگ به حجم ۲۰۰۰ mL که توسط هیتری گرم می‌گردد تهیه شد. جرم کل این مخلوط قیری ۱۰۰۰ g بوده و سهم کل مواد افزودنی جمعاً ۱۲ درصد جرمی می‌باشند. ابتدا قیر پایه تا دمای ۱۸۰ °C حرارت داده شد تا کاملاً ذوب شود. سپس پلیمرهای PE و SBS جهت اختلاط به آن اضافه گردید. این مواد به مدت ۹۰ min جهت دستیابی به یک نمونه همگن توسط همزن مخلوط شدند. سپس لجن ضایعاتی به آرامی به مخلوط فوق اضافه و به مدت ۳۰ min همزده شدند. درنهایت، قیر اصلاح‌شده به مدت ۳۰ min در دمای ۱۲۰ °C نگهداری شد تا حباب‌های موجود آن حذف و برای نمونه‌برداری آماده شود. تمامی مخلوط نمونه‌های

نتایج و بحث

بهینه‌سازی

روش طراحی مخلوط بهینه واریانس یکپارچه (I-OMD) بر اساس ۱۷ ترکیب فراوری بر روی داده‌های به‌دست‌آمده از پنج پاسخ انجام شد. جداول تحلیل واریانس برای پاسخ‌های پنج‌گانه در **جدول‌های ۵ تا ۷** نشان داده شده است. مطابق **جدول‌های ۵ تا ۷**، مدل درجه دوم مخصوص برای Pen (فاکتور A)، مدل مکعب مخصوص برای SP (فاکتور A)، مدل مکعب برای Duct (فاکتور C) و مدل درجه دوم برای پاسخ‌های rPen و CM معنی‌دار ($P\text{-value} < 0.05$) می‌باشند. در ضمن عدم برازش مقادیر برای همه مدل‌ها غیر معنی‌دار ($P\text{-val} > 0.05$) بوده اند. مخلوط خطی شامل PE، SBS و WS به‌عنوان فاکتورهای مستقل اصلی برای همه پاسخ‌ها در تمامی مدل‌ها به صورت معنی‌دار نشان داده شده اند. لذا تغییرات آن‌ها به‌طور معنی‌داری باعث تفاوت در پاسخ‌ها خواهد شد. همان‌طور که در **جدول ۵** نشان داده شده است، برای پاسخ Duct، تمامی برهمکنش‌ها و برای پاسخ rPen فقط برهمکنش‌های PE با SBS (AB) و PE با WS (AC) معنی‌دار می‌باشند. مطابق **جدول ۶**، برای پاسخ‌های Pen و SP به ترتیب برهمکنش‌های ABC^2 و AC معنی‌دار هستند. **جدول ۷** نشان می‌دهد که تمامی برهمکنش‌های دوتایی برای پاسخ CM معنی‌دار می‌باشند. همان‌طور که در **شکل ۱** مشخص شده است، نتایج برای پاسخ‌های پنج‌گانه به‌صورت منحنی‌های توزیع نرمال با یک خط تقریباً مستقیم اختصاص داده شده است. نمودار احتمال نرمال نشان می‌دهد که آیا باقی‌مانده‌ها از توزیع نرمال پیروی می‌کنند و در این صورت نقاط به‌طور تقریبی در یک خط مستقیم قرار می‌گیرند. در صورتی که به الگوهای مشخصی مانند منحنی S شکل برخورد کنیم نشان‌دهنده آن خواهد بود که تبدیل کردن پاسخ تحلیل بهتری را نتیجه خواهد داد. معادلات رگرسیون مربوط به رابطه بین پاسخ‌های rPen، Duct، SP، Pen و CM با فاکتورهای مستقل SBS(B)، PE(A) و WS(C) به ترتیب در معادلات ۲ تا ۶ نشان داده شده است.

پارامترهای X_i ، b_i ، R و $X_i X_j$ به ترتیب پاسخ، ضریب ثابت، فاکتور مستقل و برهمکنش دوتایی هستند. در این پروژه جهت بهینه‌سازی ویژگی‌های قیر از ۱۷ نمونه تصادفی به‌عنوان ترکیبات فراوری شامل شش نقطه‌ی موردنیاز مدل، پنج نقطه‌ی عدم برازش، پنج نقطه‌ی تکراری و یک نقطه‌ی مرکزی اضافه که همگی در یک بلوک در نظر گرفته شده‌اند، استفاده شده است. سطوح سه متغیر مستقل شامل SBS، PE و WS در **جدول ۴** نشان داده شده و مقادیر کل افزودنی‌های پلیمری و لجن ضایعاتی در این روش، ۱۲ درصد جرمی معادل با ۱۲۰ g در مقابل مقدار ثابت ۸۸۰ g قیر بوده‌اند.

جدول ۴ فاکتورها و سطوح آن‌ها و ترکیب فراوری‌های I-OMD.

فاکتور	حداقل %	حداکثر %
PE (A)	۱	۴
SBS (B)	۱	۴
WS (C)	۴	۱۰

آزمایش	% PE	% SBS	% WS
۱	۲/۸۵	۲/۷۵	۶/۴
۲	۲/۵	۲/۵	۷
۳	۴	۱/۳	۶/۷
۴	۲/۸	۴	۵/۲
۵	۴	۴	۴
۶	۵/۱۲	۲/۸	۴
۷	۱۰	۱	۱
۸	۷	۲/۵	۲/۵
۹	۹/۰۵	۱	۱/۹۵
۱۰	۷/۷۶	۳/۰۹	۱/۱۵
۱۱	۸/۹۴	۲/۰۶	۱
۱۲	۷	۲/۵	۲/۵
۱۳	۶/۶	۴	۱/۱۴
۱۴	۸/۹۴	۲/۰۶	۱
۱۵	۷	۲/۵	۲/۵
۱۶	۶/۷	۱/۳	۴
۱۷	۷/۹۴	۱	۳/۰۶

جدول ۵ تحلیل واریانس برای پاسخ‌های کشش‌پذیری و درجه‌ی نفوذ باقی‌مانده بعد از پیرشدگی در روش طراحی مخلوط بهینه واریانس یکپارچه.

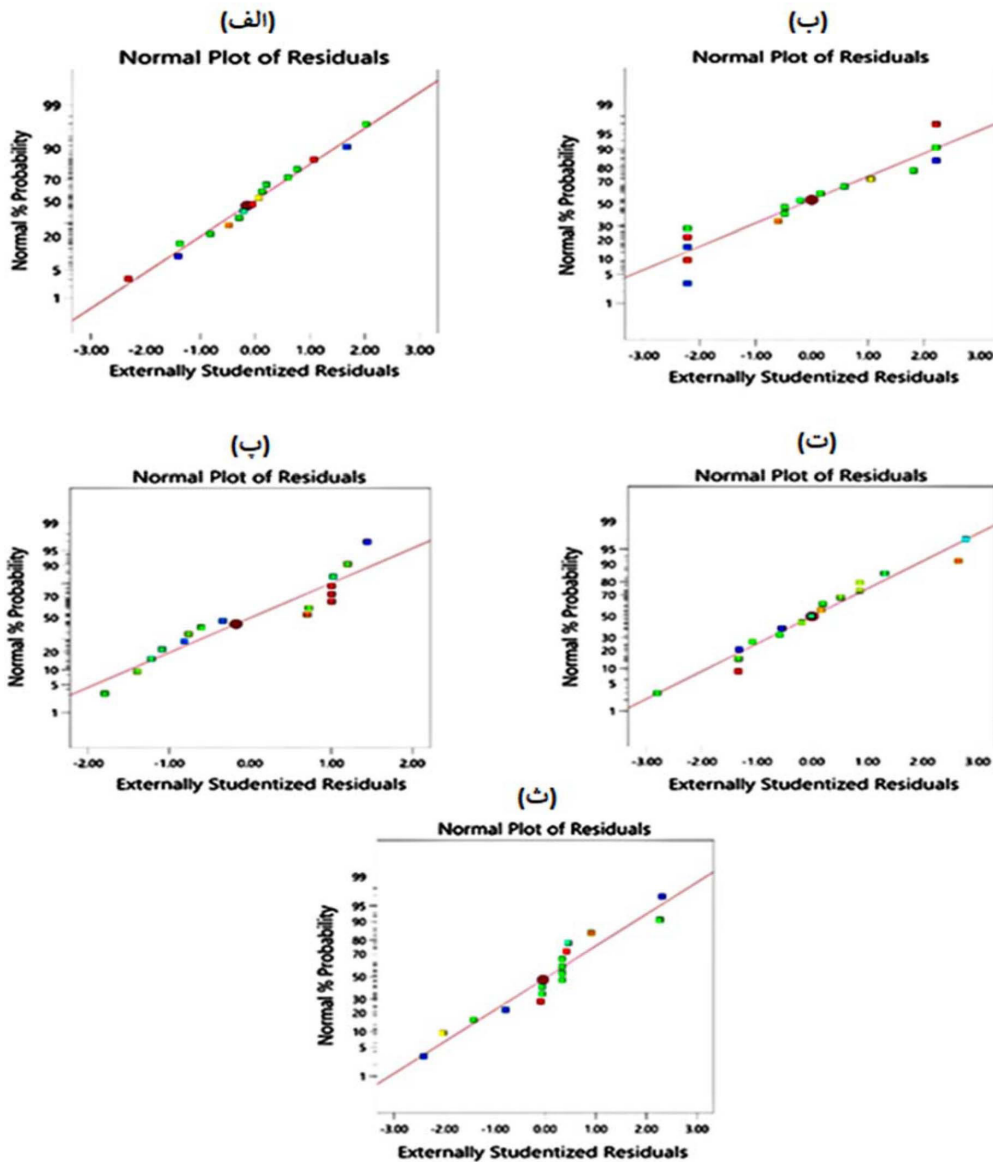
منبع پراکندگی	جمع مربعات (Duct and rPen)	df(Duct and rPen)	میانگین مربعات (Duct and rPen)	مقدار F (Duct and rPen)	مقدار P (Duct and rPen)	Prob>F
مدل	۲۵۴۲/۵۹ ۲۶۹/۷۴	۹ ۵	۲۸۲/۵۱ ۵۳/۹۵	۱۰/۳۷ ۱۰۰/۶۴	<۰/۰۰۰۱ <۰/۰۰۱۰	معنی‌دار
مخلوط خطی	۲۲۰۳/۸۶ ۲۱۳/۳۸	۲ ۲	۱۱۰۱/۹۳ ۱۰۶/۶۹	۳۹۲/۵۵ ۲۰/۵۱	<۰/۰۰۰۱ ۰/۰۰۰۳	
AB	۲۳/۵۲ ۴۷/۱۶	۱ ۱	۲۳/۵۲ ۴۷/۱۶	۸/۳۸ ۹/۰۷	۰/۰۲۷۵ ۰/۰۱۳۱	
AC	۸۱/۲۳ ۲۵/۰۶	۱ ۱	۸۱/۲۳ ۲۵/۰۶	۲۸/۹۴ ۴/۸۲	۰/۰۰۱۷ ۰/۰۵۲۹	
BC	۴۲/۶۲ ۰/۲۶۱۶	۱ ۱	۴۲/۶۲ ۰/۲۶۱۶	۱۵/۱۸ ۰/۰۵۰۳	۰/۰۰۸۰ ۰/۸۲۷۱	
ABC	۲۵/۲۱ -	۱ -	۵۲/۲۱ -	۸/۹۸ -	۰/۰۲۴۱ -	
AB(A-B)	۵۳/۸۳ -	۱ -	۵۳/۸۳ -	۱۹/۱۸ -	۰/۰۰۴۷ -	
AC(A-C)	۸۶/۳۴ -	۱ -	۸۶/۳۴ -	۳۰/۷۶ -	۰/۰۰۱۵ -	
BC(B-C)	۴۲/۸۲ -	۱ -	۴۲/۸۲ -	۱۵/۲۵ -	۰/۰۰۷۹ -	
باقیمانده	۱۶/۸۴ ۵۲/۰۱	۶ ۱۰	۲/۸۱ ۵/۲۰	- -	- -	
عدم پرازش	۸/۳۴ ۴۱/۰۱	۱ ۵	۸/۲۰ ۸/۳۴	۴/۹۱ ۳/۷۳	۰/۰۷۷۶ ۰/۰۸۷۵	غیرمعنی‌دار
خطای خالص	۸/۵۰ ۱۱/۰۰	۵ ۵	۱/۷ ۲/۲۰	- -	- -	
کل	۲۵۵۹/۴۴ ۳۲۱/۷۵	۱۵ ۱۵	- -	- -	- -	

جدول ۶ تحلیل واریانس برای پاسخ‌های درجه‌ی نفوذ و نقطه‌ی نرمی در روش طراحی مخلوط بهینه واریانس یکپارچه.

منبع	جمع مربعات (Pen and SP)	Df(Pen and SP)	میانگین مربعات (Pen and SP)	مقدار F (Pen and SP)	مقدار P (Pen and SP)	Prob>F
مدل	۹۱۶/۸ ۲۹۹/۸۰	۸ ۶	۱۱۴/۵۱ ۴۹/۹۷	۱۰۳/۳۹ ۲۰۴/۲۵	<۰/۰۰۰۱ <۰/۰۰۰۱	معنی‌دار
مخلوط خطی	۷۹۳/۹۰ ۲۹۵/۵۱	۲ ۲	۳۹۶/۹۵ ۱۴۷/۷۵	۳۵۸/۴۰ ۶۰۳/۹۹	<۰/۰۰۰۱ <۰/۰۰۰۱	
AB	۰/۱۲۲۲ ۰/۹۱۹۲	۱ ۱	۰/۱۲۲۲ ۰/۹۱۹۲	۰/۱۱۰۳ ۳/۷۶	۰/۷۴۸۴ ۰/۰۸۴۵	
AC	۰/۰۱۲۳ ۱/۵۹	۱ ۱	۰/۰۱۲۳ ۱/۵۹	۰/۰۱۱۱ ۶/۵۱	۹۱/۸۷ ۰/۰۳۱۱	
BC	۱/۴۱ ۰/۱۵۳۸	۱ ۱	۰/۱۵۳۸ ۱/۴۱	۱/۲۷ ۶۲/۸۹	۰/۲۹۲۱ ۰/۴۴۸۲	
ABC	- ۳/۷۰۵E-۰۶	۱ -	- ۳/۷۰۵E-۰۶	- ۰/۰۰	- ۰/۹۹۷۰	
A ² BC	۰/۰۲۶۱ -	- ۱	۰/۰۲۶۱ -	۰/۰۲۳۶ -	۸۸/۱۷ -	
AB ² C	۰/۲۳۸۳ -	- ۱	۰/۲۳۸۳ -	۰/۲۱۵۱ -	۰/۶۵۵۱ -	
ABC ²	۴۹/۷۲ -	- ۱	۴۹/۷۲ -	۴۴/۸۹ -	۰/۰۰۰۲ -	
باقیمانده	۸/۸۶ ۲/۲۰	۸ ۹	۱/۱۱ ۰/۲۴۴۶	- -	- -	
عدم پرازش	۵/۱۱ ۱/۷۰	۳ ۴	۱/۷۰ ۰/۴۲۵۴	۲/۲۷ ۴/۲۵	۰/۱۹۷۹ ۰/۰۷۲۱	غیرمعنی‌دار
خطای خالص	۳/۷۵ ۰/۵۰۰۰	۵ ۵	۰/۷۵ ۰/۱۰۰۰	- -	- -	
کل	۹۲۴/۹۴ ۳۰۲/۰۰	۱۶ ۱۵	- -	- -	- -	

جدول ۷ تحلیل واریانس برای پاسخ تغییرات جرم بعد از پیرشدگی در روش طراحی مخلوط بهینه واریانس یکپارچه.

منبع	جمع مربعات (CM)	df(CM)	میانگین مربعات (CM)	F value (CM)	P value (CM)	Prob>F
مدل	۰/۰۰۴۴	۵	۰/۰۰۰۹	۹/۸۶	۰/۰۰۱۳	معنی‌دار
مخلوط خطی	۰/۰۰۲۰	۲	۰/۰۰۱۰	۱۱/۱۲	۰/۰۰۲۹	
AB	۰/۰۰۱۵	۱	۰/۰۰۱۵	۱۶/۶۰	۰/۰۰۲۲	
AC	۰/۰۰۱۲	۱	۰/۰۰۱۲	۱۳/۰۴	۰/۰۰۴۸	
BC	۰/۰۰۱۰	۱	۰/۰۰۱۰	۱۱/۱۶	۰/۰۰۷۵	
باقیمانده	۰/۰۰۰۹	۱۰	۰/۰۰۰۱	-	-	
عدم برازش	۰/۰۰۰۵	۵	۰/۰۰۰۱	۱/۲۵	۰/۴۰۵۲	غیرمعنی‌دار
خطای خالص	۰/۰۰۰۴	۵	۰/۰۰۰۱	-	-	
کل	۰/۰۰۵۳	۱۵	-	-	-	



شکل ۱ منحنی توزیع نرمال پاسخ (الف) Pen، (ب) Soft، (پ) Duct، (ت) rPen و (ث) CM.

قابل توجهی پاسخ درجه نفوذ را کاهش و پاسخ نقطه نرمی را افزایش می‌دهد که در مقایسه با قیر اولیه، قیر سخت‌تری را ایجاد می‌کنند که می‌تواند مقاومت مخلوط قیری را در دماهای بالا افزایش [۲۷] و حساسیت آن را نسبت به دما کاهش دهد [۲۵]. طبیعتاً این تغییرات، اثرات مثبتی بر میزان پیرشدگی قیر اصلاح‌شده دارند، به طوری که مقادیر پاسخ‌های rPen و CM نسبت به قیر اولیه به ترتیب دارای افزایش و کاهش بوده و در نتیجه باعث افزایش پایداری قیر در دماهای بالا خواهند شد [۲۵، ۲۸]. علاوه بر این، به دلیل استفاده از سه افزودنی اصلاح‌کننده، کشش‌پذیری مخلوط قیری اصلاح‌شده در دمای ۱۰ °C نسبت به قیر اولیه دارای افزایش ۲۳ cm بوده که تأثیر قابل توجهی در کارایی و مقاومت قیر در دماهای پایین دارد.

$$\text{Pen} = 36/23A + 70/05B + 79/42C + 691/1ABC^2 \quad (۲)$$

$$\text{SP} = 80/63A + 57/67B + 47/64C - 15/98AC \quad (۳)$$

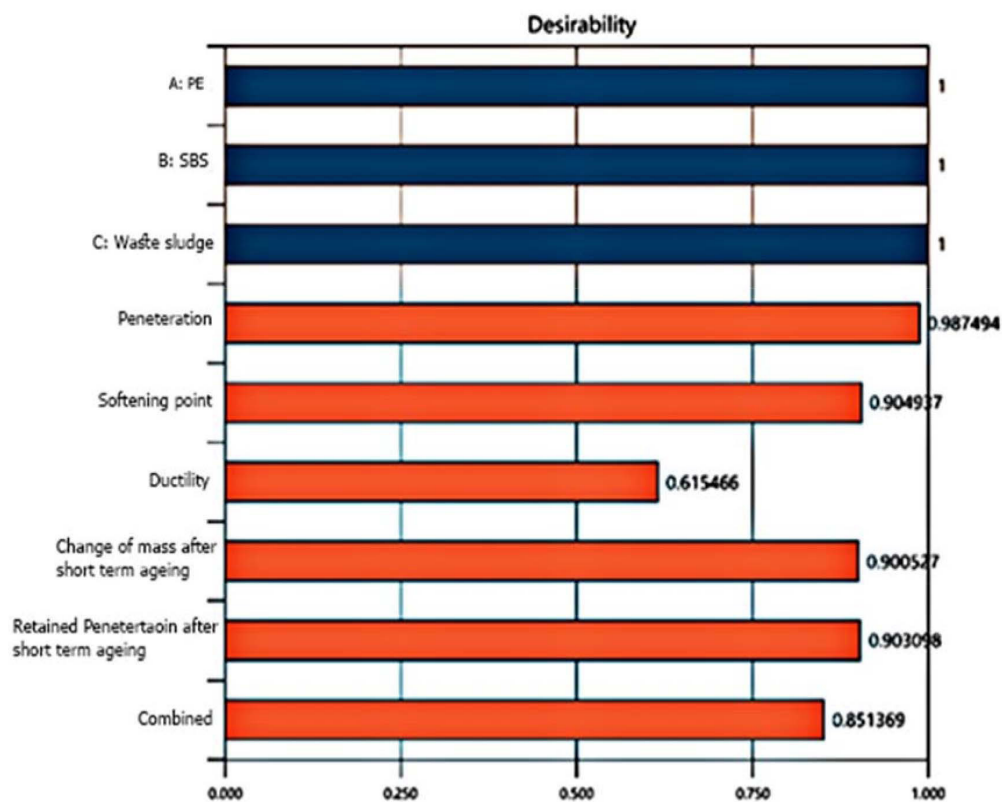
$$\text{Duct} = -2260/15A + 4284/43B + 121/16C - 3688/14AB + 4297/16AC - 8133/70BC + 5698/05ABC + 10556/92AB(A-B) + 2338/81AC(A-C) - 4806/39BC(B-C) \quad (۴)$$

$$\text{rPen} = 64/69A + 76/18B + 77/49C + 92/90AB + 50/78AC \quad (۵)$$

$$\text{CM} = -0/1203A - 0/0555B + 0/0678C + 0/5250AB + 0/3327AC + 0/2926BC \quad (۶)$$

مطابق شکل ۲، پنج پاسخ به‌طور هم‌زمان تجزیه و تحلیل شدند و تابع مرغوبیت^۱ کل تحت شرایط بهینه به دست آمده توسط روش طراحی مخلوط بهینه واریانس یکپارچه، ۰/۸۵ بود.

تحت شرایط بهینه به دست آمده با استفاده از این روش، مقادیر فاکتورهای مستقل PE، SBS و WS به ترتیب ۰/۳، ۰/۵ و ۰/۴ (وزنی/وزنی) به دست آمدند. همچنین در شرایط بهینه فوق، مقادیر پاسخ‌های rPen، Duct، SP، Pen و CM به ترتیب ۵۱ dmm، ۶۴ °C، ۲۷ cm، ۰/۸۳ و ۰/۰۷ بودند. افزودن PE و SBS به‌طور



شکل ۲ تابع مرغوبیت پاسخ‌ها تحت شرایط بهینه به دست آمده با روش طراحی مخلوط بهینه واریانس یکپارچه.

اصلاح‌شده به کمک این روش بهینه‌سازی در کنار نتایج حاصل از سایر روش‌ها در جدول ۱۰ نشان داده شده است. قیر اصلاح‌شده با افزودن SBS، PE و WS به کمک روش بهینه‌سازی I-OMD، به دلیل دارا بودن بیشترین مقدار نقطه نرمی و $G^*/\sin\delta$ نسبت به نتایج حاصل از سایر روش‌ها، مقاومت بیشتری را در برابر تغییر شکل و همچنین کمترین حساسیت دمایی را نسبت به سایر قیرها دارا می‌باشد [۲۵، ۸]. همچنین در این کار تحقیقاتی، افزایش قابل توجه مقدار کشش‌پذیری قیر اصلاح‌شده در دمای 10°C نسبت به سایر روش‌ها کاملاً مشهود است. اگرچه افزودن پلی‌اتیلن به‌تنهایی می‌تواند خاصیت کشش‌پذیری قیر را کاهش دهد [۲۵] اما در این روش با استفاده از SBS و WS به‌طور هم‌زمان، خاصیت ارتجاعی و کارایی قیر در دماهای پایین به مقدار قابل توجهی افزایش یافته است. کشش‌پذیری قیر اصلاح‌شده در دمای 10°C نسبت به قیر اولیه، ۲۳ cm افزایش را از خود نشان داد که نسبت به سایر روش‌های مطالعه‌شده مقدار بیشتری می‌باشد. بر اساس نتایج به‌دست‌آمده از آزمایش خزش در دماهای 12°C تا 18°C ، سختی خزش و نرخ خزش قیر اصلاح‌شده در این روش نسبت به سایر روش‌های قبلی، به ترتیب مقادیر کمتر و بیشتری را دارا بودند که با توجه به الزامات استاندارد مطلوب که نرخ خزش حداقل $0/3$ و مقدار سختی خزش حداکثر 300 MPa باشد مطابقت دارد. این نتایج حاکی از بهبود ویژگی‌های عملکردی قیر در دماهای سرد می‌باشند.

با توجه به جدول‌های ۸ و ۹، خواص رئولوژیکی قیر اصلاح‌شده‌ی به‌دست‌آمده از روش بهینه‌سازی I-OMD مورد بررسی قرار گرفته است. برای بهبود مقاومت شیارشدگی قیر PG۶۴ در دماهای بالا، حداکثر مقدار $G^*/\sin(\delta)$ مورد نیاز است که به‌طور طبیعی با کاهش نفوذپذیری و افزایش نقطه نرمی قیر اصلاح‌شده قابل‌دستیابی می‌باشد [۲۶، ۲۸]. داده‌های به‌دست‌آمده از رئومتر برشی دینامیکی قیر اصلاح‌شده قبل و بعد از پیرشدگی در جدول ۸ نشان داده شده است که دارای مقاومت نسبتاً خوبی در دماهای بالا می‌باشد. برای دستیابی به حداکثر کشش‌پذیری و مقاومت در برابر ترک‌خوردن و شکستگی در دماهای پایین، حداقل سختی خزش و حداکثر نرخ خزش حاصل از آزمون رئومتر تیرچه خمشی طبق استاندارد ASTM D6373 مورد نیاز است. در نهایت با استفاده از شرایط بهینه به‌دست‌آمده توسط روش طراحی مخلوط بهینه واریانس یکپارچه (I-OMD)، قیر ۲۲-PG۵۸ به قیر ۲۲-PG۶۴ ارتقا یافت.

مقایسه روش بهینه‌سازی با سایر روش‌های قبلی

نتایج به‌دست‌آمده جهت اصلاح و بهینه‌سازی خواص قیر به کمک روش I-OMD با نتایج حاصل از سایر روش‌ها [۳۰، ۲۹، ۸، ۶] مورد مقایسه قرار گرفته است. نتایج پارامترهایی مانند نقطه نرمی، کشش‌پذیری، سختی خزش، نرخ خزش و $G^*/\sin\delta$ قبل و بعد از پیرشدگی در دمای 64°C و 70°C برای قیر

جدول ۸ مشخصات رئولوژی برشی دینامیکی قیر اصلاح‌شده قبل و بعد از پیرشدگی گرمخانه لایه نازک متحرک.

روش بهینه‌سازی	شرایط	دما	$G^*/\sin(\delta)$	محدوده قابل پذیرش	نوع قیر تاییدشده
I-OMD	قبل از پیرشدگی	۶۴	۲/۱۱	حداقل ۱/۰	PG۶۴
		۷۰	۰/۸۷		
	بعد از پیرشدگی	۶۴	۵/۲۹	حداقل ۲/۲	
		۷۰	۲/۰۵		

جدول ۹ مشخصات رئولوژی تیرچه خمشی قیر اصلاح شده بعد از پیرشدگی تحت فشار.

روش بهینه سازی	شرایط	سختی خزش	محدوده قابل پذیرش	نرخ خزش	محدوده قابل پذیرش	دما	نوع قیر تایید شده
I-OMD	بعد از پیرشدگی	۱۱۶	حداکثر ۳۰۰ MPa	۰/۴۵	حداقل ۰/۳	-۱۲	PG(۰)-۲۲
		۲۴۹		۰/۲۳		-۱۸	

جدول ۱۰ مقایسه نتایج حاصل از روش طراحی مخلوط بهینه واریانس یکپارچه با سایر روش های قبلی.

مراجع	کشش پذیری	نرخ خزش	سختی خزش	G*/sinδ at ۶۴ °C after RTFOT	G*/sinδ at ۷۰ °C after RTFOT	G*/sinδ at ۶۴ °C	نقطه نرمی	روش بهینه سازی	روش
[۸]	-	۰/۴۱۴ at -۱۲ °C and ۰/۳۱۷ at -۱۸ °C	۱۰۴/۷۱ MPa at -۱۲ °C and ۲۱۶/۸۲ MPa at -۱۸ °C	۲/۶۶ kPa	۱/۹۶ kPa	۰/۸۹ kPa	-	یک فاکتور در زمان (OFAT)	پلیمر اصلاح شده با پلاستیک و PVC
[۲۹]	-	-	۱۶۱ MPa at -۱۲ °C	-	-	-	-	RSM	قیر اصلاح شده با پارافین و استایرن بوتادین استایرن
[۶]	cm at ۱۰ °C ۲۶/۱	۰/۷۹۰ at -۱۰ °C	۲۰ MPa at -۱۰ °C	-	-	-	-	یک فاکتور در زمان (OFAT)	آسفالت اصلاح شده با روغن آروماتیک و استایرن بوتادین استایرن
[۳۰]	Max ۵۵ cm at ۲۵ °C	-	-	-	-	-	Max ۵۲ °C	OFAT	قیر اصلاح شده با رزین و پلاستی سائزر
پروژه حاضر	۲۷ cm at ۱۰ °C	۰/۴۵۰ at -۱۲ °C	۱۱۶ MPa at -۱۲ °C and ۲۴۹ MPa at -۱۸ °C	۵/۲۹ kPa	۲/۰۵ kPa	۲/۱۱ kPa	۶۴ °C	I-OMD	قیر اصلاح شده با PE، SBS، WS

نتیجه گیری

حاصل از طراحی I-OMD به طور معنی داری مطابقت داشتند، زیرا برای تمامی مدل ها، مقادیر P-Value کمتر از ۰/۰۵ و مقادیر مربوط به عدم برآزش بالاتر از ۰/۰۵ بودند. در شرایط بهینه I-OMD، ویژگی های فیزیکی و رئولوژیکی قیر برای دستیابی به کاراترین قیر اصلاح شده، مورداستفاده قرار گرفت. همچنین در این روش بهینه سازی، از لجن ضایعاتی به عنوان یک افزودنی کم هزینه و همینطور پلیمر ضایعاتی ارزان قیمت استفاده شده که می تواند در رفع مشکلات مربوط به امحای آن ها و همچنین جلوگیری از آلودگی محیط زیست موثر باشد.

در این کار تحقیقاتی، از روش بهینه سازی طراحی مخلوط بهینه واریانس یکپارچه به عنوان یک روش بهینه سازی کمومتری برای بهبود خصوصیات فیزیکی و رئولوژیکی قیر PG۵۸-۲۲ استفاده گردید. قیر اصلاح شده در شرایط بهینه، ویژگی های قیر PG۶۴-۲۲ را نشان داد؛ بنابراین قیر اصلاح شده به دست آمده، عملکرد بهتر در دماهای بالا، پیرشدگی کمتر در معرض گرما و هوا و همچنین مقاومت بیشتری در برابر شکستگی در دماهای پایین را نسبت به قیر اولیه از خود نشان داد. شایان ذکر است که تمامی داده های تجربی به دست آمده در آزمایشگاه برای پاسخ های مختلف با مدل های

مراجع

- [1]. Hunter, R., Hunter, R. N., Read, J. and Self, A. (2015). *The Shell Bitumen Handbook*, 6 edn. ICE Publishing, London.
- [2]. McNally, T. (2011). *Polymer modified bitumen: Properties and characterisation*, Elsevier, doi.org/10.1533/9780857093721.1.
- [3]. Cošta, L., Silva, H. M., Oliveira, J. R., & Fernandes, S. R. (2013). Incorporation of waste plastic in asphalt binders to improve their performance in the pavement, *International Journal of Pavement Research & Technology*, 6(4), doi:10.6135/ijprt.org.tw/2013, 6(4).457.
- [4]. Fernandes, S. R., Silva, H. M., & Oliveira, J. R. (2018). Recycled stone mastic asphalt mixtures incorporating high rates of waste materials. *Construction and Building Materials*, 187, 1-13, doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.07.157.
- [5]. Cao, X., Wang, H., Cao, X., Sun, W., Zhu, H., & Tang, B. (2018). Investigation of rheological and chemical properties asphalt binder rejuvenated with waste vegetable oil, *Construction and Building Materials*, 180, 455-463, doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.06.001.
- [6]. Hong, W., Mo, L., Pan, C., Riara, M., Wei, M., & Zhang, J. (2020). Investigation of rejuvenation and modification of aged asphalt binders by using aromatic oil-SBS polymer blend, *Construction and Building Materials*, 231, 117154, doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.117154.
- [7]. Rossi, C. O., Caputo, P., Loise, V., Miriello, D., Teltayev, B., & Angelico, R. (2017). Role of a food grade additive in the high temperature performance of modified bitumens, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 532, 618-624, doi.org/10.1016/j.colsurfa.2017.01.025.
- [8]. Kötfeçi, S., Ahmedzade, P., & Kultayev, B. (2014). Performance evaluation of bitumen modified by various types of waste plastics, *Construction and Building Materials*, 73, 592-602, doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.09.067.
- [۹]. غفاریور جهرمی. (۲۰۱۴). اصلاح خصوصیات قیر با نانورس. پژوهش نفت، ۲۴(۷۸)، ۱۰۲۲۰۷۸-۱۰۲۲۰۷۹. doi: pr.2014.379/92-105-10.22078.
- [10]. DeRousseau, M. A., Kasprzyk, J. R., & Srubar Iii, W. V. (2018). Computational design optimization of concrete mixtures: A review, *Cement and Concrete Research*, 109, 42-53, doi.org/10.1016/j.cemconres.2018.04.007.
- [11]. Hamzah, M. O., Golchin, B., & Tye, C. T. (2013). Determination of the optimum binder content of warm mix asphalt incorporating Rediset using response surface method, *Construction and Building Materials*, 47, 1328-1336, doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.06.023.
- [12]. Jeirani, Z., Jan, B. M., Ali, B. S., Noor, I. M., Hwa, S. C., & Saphanuchart, W. (2012). The optimal mixture design of experiments: Alternative method in optimizing the aqueous phase composition of a microemulsion, *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 112, 1-7, doi.org/10.1016/j.chemolab.2011.10.008.
- [13]. Varanda, C., Portugal, I., Ribeiro, J., Silva, A. M., & Silva, C. M. (2017). Optimization of bitumen formulations using mixture design of experiments (MDOE). *Construction and Building Materials*, 156, 611-620, doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.08.146.
- [15]. Wigena, A. H., Soleh, A. M., & Syafitri, U. D. (2019, October). Algorithms for i-optimal designs for ordinal response: a literature approach, In *Journal of Physics: Conference Series*, 1317(1), 012001, IOP Publishing, doi: 10.1088/1742-6596/1317/1/012001.
- [16]. Li, Y., & Deng, X. (2021). An efficient algorithm for Elastic I-optimal design of generalized linear models, *Canadian Journal of Statistics*, 49(2), 438-470, doi.org/10.1002/cjs.11571.
- [17]. Azadikhah, K., Davallo, M., Kiarostami, V., & Mortazavinik, S. (2022). Modeling of malachite green adsorption onto novel polyurethane/SrFe₁₂O₁₉/clinoptilolite nanocomposite using response surface methodology and biogeography-based optimization-assisted multilayer neural network, *Environmental Science and Pollution Research*, 29(24), 36040-36056.
- [18]. Farajvand, M., Kiarostami, V., Davallo, M., Ghaedi, A., & Fatahi, F. (2019). Rapid extraction of copper ions in water, tea, milk and apple juice by solvent-terminated dispersive liquid-liquid microextraction using p-sulfonatocalix (4) arene: optimization by artificial neural networks coupled bat inspired algorithm and response surface methodology, *Journal of food science and technology*, 56, 4224-4232.
- [19]. Farajvand, M., Kiarostami, V., Davallo, M., & Ghaedi, A. (2019). Simultaneous extraction of Cu²⁺ and Cd²⁺ ions in water, wastewater, and food samples using solvent-terminated dispersive liquid-liquid microextraction: optimization by multiobjective evolutionary algorithm based on decomposition, *Environmental Monitoring and Assessment*, 191, 1-12.
- [20]. Farajvand, M., Kiarostami, V., Davallo, M., & Ghaedi, A. (2018). Optimization of solvent terminated dispersive liquid-liquid microextraction of copper ions in water and food samples using artificial neural networks coupled bees algorithm, *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 100, 402-408.
- [21]. Ebrahimpoor, S., Kiarostami, V., Khosravi, M., Davallo, M., & Ghaedi, A. (2021). Optimization of tartrazine

- adsorption onto polypyrrole/srfe₁₂o₁₉/graphene oxide nanocomposite using central composite design and bat inspired algorithm with the aid of artificial neural networks, *Fibers and Polymers*, 22, 159-170.
- [22]. Ebrahimpour, S., Kiarostami, V., Khosravi, M., Davallo, M., & Ghaedi, A. (2019). Bees metaheuristic algorithm with the aid of artificial neural networks for optimization of acid red 27 dye adsorption onto novel polypyrrole/SrFe₁₂O₁₉/graphene oxide nanocomposite, *Polymer Bulletin*, 76, 6529-6553.
- [23]. Ghaedi, A. M., Karamipour, S., Vafaei, A., Baneshi, M. M., & Kiarostami, V. (2019). Optimization and modeling of simultaneous ultrasound-assisted adsorption of ternary dyes using copper oxide nanoparticles immobilized on activated carbon using response surface methodology and artificial neural network. *Ultrasonics sonochemistry*, 51, 264-280, doi.org/10.1016/j.ultsonch.2018.10.007.
- [24]. Vafaei, A., Ghaedi, A. M., Avazzadeh, Z., Kiarostami, V., Agarwal, S., & Gupta, V. K. (2021). Removal of hydrochlorothiazide from molecular liquids using carbon nanotubes: Radial basis function neural network modeling and culture algorithm optimization, *Journal of Molecular Liquids*, 324, 114766, doi.org/10.1016/j.molliq.2020.114766.
- [25]. Jun, L., Yuxia, Z., & Yuzhen, Z. (2008). The research of GMA-g-LDPE modified Qinhuangdao bitumen, *Construction and Building Materials*, 22(6), 1067-1073, doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2007.03.007.
- [26]. Lu, X., Isacson, U., & Ekblad, J. (1998). Low-temperature properties of styrene-butadiene-styrene polymer modified bitumens. *Construction and Building Materials*, 12(8), 405-414, doi.org/10.1016/S0950-0618(98)00032-4.
- [27]. Brasileiro, L. L., Moreno-Navarro, F., Martínez, R. T., del Sol-Sánchez, M., Matos, J. M. E., & del Carmen Rubio-Gómez, M. (2019). Study of the feasibility of producing modified asphalt bitumens using flakes made from recycled polymers, *Construction and Building Materials*, 208, 269-282, doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.02.095.
- [28]. Behnood, A., & Olek, J. (2017). Rheological properties of asphalt binders modified with styrene-butadiene-styrene (SBS), ground tire rubber (GTR), or polyphosphoric acid (PPA). *Construction and Building Materials*, 151, 464-478, doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.06.115.
- [29]. Aydemir, E. B., & Ozkul, M. H. (2020). Investigation of effect of bitumen chemical composition, elastomeric polymer and paraffin wax additives on the properties of bitumen by using response surface method. *Construction and Building Materials*, 234, 117414, doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.117414.
- [30]. Pyshyev, S., Gunka, V., Grytsenko, Y., Shved, M., & Kochubei, V. (2017). Oil and gas processing products to obtain polymers modified bitumen, *International Journal of Pavement Research and Technology*, 10(4), 289-296, doi.org/10.1016/j.ijprt.2017.05.001.



Optimization of the Mixing Conditions of Waste Materials for the Modification of Base Bitumen Using Integrated Variance Optimal Mixture Design

Ashkan Iravanchi¹, Vahid Kiarostami^{2*}, Mohammad Hojjati¹, Mohammadreza Manafi¹ and Mehran Davallo²

1. Chemistry Department, Faculty of Science, South Tehran Branch, Islamic Azad University, Iran.

2. Chemistry Faculty, North Tehran Branch, Islamic Azad University, Iran

V_kiarostami@iau-tnb.ac.ir

DOI:10.22078/pr.2023.5030.3246

Received: February/13/2023

Accepted: June/23/2023

Introduction

Hazardous materials, such as waste from various fields, including polymers and sludges, can be released into the environment and cause great damage to the ecosystem and all animals, even humans. Consequently, the reuse of these materials as dirty gold in various industries has been considered. Bitumen, as an inexpensive liquid, is one of the most important materials in the oil industry, which is used in various fields, especially roofing and pavement applications. Various reports on improving the properties of bitumen using different materials, such as several polymers and non-polymer materials, have been published so far. Costa and coworkers used polyethylene and rubber powder to improve the performance and structure of bitumen [1]. Other low-cost nonpolymeric waste materials, including engine oil [2], vegetable oils [3], aromatic oils [4], phospholipids [5], window, blind, and cable waste [6], and nonclay [7] have been applied as modifiers for the bitumen mixture. This study can be considered a novel method due to the following points: Firstly, as far as we know, no previous research has been carried out on the use of oily waste sludge (WS) from the oil refining process along with waste polyethylene (PE) and micronized polystyrene-butadiene-styrene (SBS) to modify bitumen composite characteristics. Secondly, previous studies have exclusively focused on classical optimization techniques. In classical optimization, such as one factor at a time, interactions between factors

cannot be investigated, and the probability of being in a local optimal condition is very high. The first goal of this project is to improve the physical and rheological properties of the base bitumen (PG58-22) using different percentages (As treatment combinations) of waste polyethylene (PE), oily waste sludge (WS) from the oil purification process, and micronized styrene-butadiene-styrene (SBS). The use of the efficient chemometric method for the optimization and modeling of several processes has attracted the most attention in recent years due to their ability to achieve optimal global conditions simultaneously for all responses. In our previous studies, several chemometrics methods were employed for the optimization and modeling in some fields. In this study, integrated variance optimal mixture design was used to optimize base bitumen modification conditions with the aid of oily waste sludge and waste polymer modifiers simultaneously, which is the project's second goal.

Materials and Methods

The raw bitumen was obtained from the vacuum bottom of the Tehran oil refinery (Iran) and converted to the base bitumen (PG58-22) through air blowing. The modified bitumen composite was prepared in a stainless-steel shear mixer (2 L) with a heater at the bottom. The total mass of the mixture, including the base bitumen to all additives in the mass ratio of 22:3, was 1000 g. The independent variables, including PE, SBS, and

WS, were optimized based on the several responses such as penetration (Pen), softening point (SP), ductility (Duct), retained penetration after short-term ageing (rPen), and change of mass after short-term ageing (CM). The integrated variance optimal mixture design (I-OMD) was used as an RSM method to optimize the modified bitumen conditions using Design Expert12 software. In this project, 17 treatment combinations (randomized runs), with three replications, including six needed model points, five lack of fit points, five replicate points, and one additional center point, were performed to obtain the optimal conditions to modify the bitumen composite characteristics

Results and Discussion

According to the results obtained from ANOVA tables, the special quadratic model for Pen, the special cubic for SP, the cubic for Duct, and the quadratic model for two responses, including rPen and CM, were significant ($P\text{-value} < 0.05$). The lack of fit values were non-significant ($P\text{-value} > 0.05$) for all models. The linear mixture, including PE, SBS, and WS as the main independent factors, was significant for all of the responses in each model. The only significant interactions for the penetration and softening point responses were ABC^2 and AC, respectively. All of the interactions for the Duct response and the only AB interaction for rPen response were significant. The binary interactions for the CM response were significant. The results for five responses are assigned as the normal plot with an approximately straight line. Under I-OMD optimal conditions, the amounts of independent factors such as PE, SBS, and WS were 3, 5, and 4% (w/w), respectively, and also, the values of Pen, SP, Duct, rPen, and CM were 51 dmm, 64°C, 27 cm, 83%, and 0.07%, respectively. The addition of PE and SBS significantly reduces the penetration and increases the SP response factor, producing a harder bitumen composite than the base bitumen and decreasing sensitivity against temperature. Naturally, these changes have shown their positive effects on the ageing of the bitumen composite, so the rPen value increased by 2%, and CM values decreased by 0.05% compared to the base bitumen. The values for rPen and CM for modified bitumen due to short-term ageing indicated that the value of rPen is higher and the value of CM is lower than that obtained for the base bitumen. In addition, due to the use of ternary modifiers, the ductility of the bitumen composite at 10 °C was higher than the base bitumen, about 23 cm, which caused a significant effect on the low-temperature efficiency of modified bitumen.

Conclusions

The results obtained from this project showed that the integrated variance optimal mixture design (I-OMD) as a chemometric method has a suitable ability to obtain optimal mixing conditions for the preparation of modified bitumen using the base bitumen (PG58-22). In these circumstances, the rheological parameters of the modified composite were reached to the characteristics of PG64-22 bitumen. Consequently, the results obtained show that the use of small amounts of hazardous waste improves the rheological and physicochemical characteristics of the base bitumen and turns it into PG64-22 bitumen with better quality.

References

1. Costa, L., Silva, H. M., Oliveira, J. R., & Fernandes, S. R. (2013). Incorporation of waste plastic in asphalt binders to improve their performance in the pavement, *International Journal of Pavement Research & Technology*, 6(4), doi:10.6135/ijprt.org.tw/2013.6(4).457.
2. Fernandes, S. R., Silva, H. M., & Oliveira, J. R. (2018). Recycled stone mastic asphalt mixtures incorporating high rates of waste materials, *Construction and Building Materials*, 187, 1-13, doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.07.157.
3. Cao, X., Wang, H., Cao, X., Sun, W., Zhu, H., & Tang, B. (2018). Investigation of rheological and chemical properties asphalt binder rejuvenated with waste vegetable oil. *Construction and building materials*, 180, 455-463, doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.06.001.
4. Hong, W., Mo, L., Pan, C., Riara, M., Wei, M., & Zhang, J. (2020). Investigation of rejuvenation and modification of aged asphalt binders by using aromatic oil-SBS polymer blend, *Construction and Building Materials*, 231, 117154, doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.117154.
5. Rossi, C. O., Caputo, P., Loise, V., Miriello, D., Teltayev, B., & Angelico, R. (2017). Role of a food grade additive in the high temperature performance of modified bitumens. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 532, 618-624, doi.org/10.1016/j.colsurfa.2017.01.025.
6. Köfteci, S., Ahmedzade, P., & Kultayev, B. (2014). Performance evaluation of bitumen modified by various types of waste plastics. *Construction and Building Materials*, 73, 592-602, doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.09.067.
7. Ghaffarpour Jahromi, S. (2014). Modification of bitumen binder with nanoclay, *Journal of petroleum research* 24: 92-105, 92-105/10.22078/pr.2014.379.