



## Effect of pyrolysis char produced from co-pyrolysis of waste sycamore leaves and plastic cups on bitumen viscosity and high temperature performance grade

Neslihan Atasağun\*

Department of Civil Engineering, Konya Technical University, Konya, 42250, Turkey

### Highlights:

- Using pyrolysis products in different areas
- Production of new additive for bitumen modification
- Enhancing bitumen properties

### Keywords:

- Bitumen modification
- Co-Pyrolysis
- Char
- Additive

### Article Info:

Research Article  
Received: 19.12.2020  
Accepted: 06.03.2021

### DOI:

10.17341/gazimmfd.843014

### Correspondence:

Author: Neslihan Atasağun  
e-mail:  
natasagun@ktun.edu.tr  
phone: +90 332 205 1707

### Graphical/Tabular Abstract

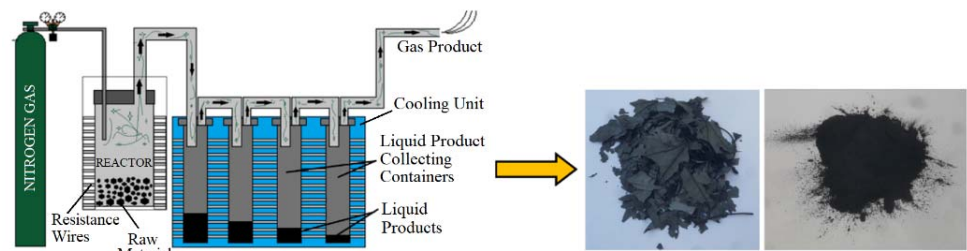


Figure A. Schematic diagram of pyrolysis system and char product

**Purpose:** The aim of this study is to investigate the effect of char produced from co-pyrolysis of sycamore leaves and waste plastic cups as additive on bitumen viscosity and high temperature performance grade.

### Theory and Methods:

The pyrolysis method was used for producing char from sycamore leaves and waste plastic cups. Pyrolysis process was carried out at 500-520°C temperature and oxygen free environment. 50/70 penetration bitumen was modified with the char produced at the ratio of 6% and 12% by weight of bitumen. Pure bitumen and modified bitumens were subjected to the penetration test, softening point test, rotational viscosity (RV) test and dynamic shear rheometer (DSR) test. Additionally, penetration index (PI) values of bituminous binders were determined to evaluate the temperature susceptibilities of bituminous binders.

### Results:

According to the rotational viscosity (RV) test results, the pyrolysis char used in this study increased the viscosity of pure bitumen approximately 33% and 83% at 135°C for the ratio of 6% and 12% respectively. Dynamic Shear Rheometer (DSR) test results showed that this additive increased the rutting parameter ( $G^*/\sin\delta$ ) of pure bitumen 46% and 24% for 6% and 12% modified bitumens at 70°C respectively. As a result, this additive increased the pure bitumen viscosity and high temperature PG of pure bitumen from PG 64 to PG 70.

### Conclusion:

The pyrolysis char used in this study as additive in bitumen increased the softening point, viscosity and high temperature PG of pure bitumen while decreased the penetration value and temperature susceptibility. Therefore, this additive increased the rutting resistance of pure bitumen. It can be said that this additive enhanced the properties of pure bitumen and it can be used as additive in bitumen in hot climate regions.



## Atık çınar yaprakları ve plastik bardakların birlikte pirolizinden üretilen piroliz çarının bitümün viskozitesi ve yüksek sıcaklık performans sınıfı üzerine etkisi

Neslihan Atasağun\*

Konya Teknik Üniversitesi, Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi, İnşaat Mühendisliği Bölümü, 42250 Selçuklu Konya, Türkiye

### Ö N E Ç İ K A N L A R

- Piroliz çarının farklı alanlarda kullanımı
- Bitüm modifikasyonu için yeni katkı maddesi üretimi
- Bitüm özelliklerinin geliştirilmesi

### Makale Bilgileri

Araştırma Makalesi

Geliş: 19.12.2020

Kabul: 06.03.2021

### DOI:

10.17341/gazimmfd.843014

### Anahtar Kelimeler:

Bitüm modifikasyonu,  
birlikte piroliz,  
çar,  
katkı maddesi

### ÖZ

Bu çalışmada, atık çınar ağacı yaprakları ve plastik bardakların birlikte pirolizinden üretilen piroliz çarının bitümün viskozitesi ve yüksek sıcaklık performans sınıfı üzerine etkileri araştırılmıştır. Bu amaçla, 50/70 penetrasyon bitüm, üretilen piroliz çarı ile %6 ve %12 oranlarında modifiye edilmiştir. Modifiye bitümler ve saf bitüm numuneleri üzerine yumuşama noktası deneyi, penetrasyon deneyi, dinamik kesme reometresi (DSR) deneyi ve dönel viskozite (RV) deneyi yapılmış, ayrıca PI değerleri belirlenerek katkı maddesinin bitümün sıcaklık hassasiyetine etkisi değerlendirilmiştir. Sonuç olarak, %6 ve %12 oranında katkı maddesi olarak kullanılan piroliz çarının saf bitümün viskozitesini 135°C de yaklaşık sırasıyla %33 ve %83 oranlarında arttırdığı, 70°C de tekerlek izi direncini sırasıyla %46 ve %24 oranında arttırdığı ve saf bitümün yüksek sıcaklık PG sınıfını arttırdığı tespit edilmiştir.

## Effect of pyrolysis char produced from co-pyrolysis of waste sycamore leaves and plastic cups on bitumen viscosity and high temperature performance grade

### H I G H L I G H T S

- Using pyrolysis char in different areas
- Production of new additive for bitumen modification
- Enhancing bitumen properties

### Article Info

Research Article

Received: 19.12.2020

Accepted: 06.03.2021

### DOI:

10.17341/gazimmfd.843014

### Keywords:

Bitumen modification,  
co-pyrolysis,  
çar,  
additive

### ABSTRACT

In this study, the effects of pyrolysis char produced from co-pyrolysis of waste sycamore leaves and plastic cups on bitumen viscosity and high temperature performance grade were investigated. For this purpose, 50/70 penetration bitumen was modified with pyrolysis char produced by weight of 6% and 12% ratios in bitumen. Softening point test, penetration test, dynamic shear rheometer (DSR) test and rotational viscosity (RV) test were applied on pure bitumen and modified bitumens, also temperature susceptibility of bituminous binders were evaluated by determining the PI values. As a result, it was detected that pyrolysis char used as additive by weight of 6% and 12% ratios in bitumen increased the viscosity of pure bitumen approximately 33% and 83% ratios at 135°C, increased the rutting resistance of pure bitumen 46% and 24% ratios at 70°C respectively and increased the high temperature PG of pure bitumen.

## 1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Esnek kaplamalarda meydana gelen deformasyonların azaltılması amacıyla, bitüm modifikasyonunda çeşitli katkı maddeleri kullanılarak bitüm özellikleri geliştirilmeye çalışılmaktadır [1]. Araştırmacılar çoğunlukla yüksek sıcaklıklardaki tekerlek izi deformasyonlarına ve düşük sıcaklıklardaki termal çatlaklara karşı bitümün özelliklerini geliştirmeye çalışmakta ve bitümün kullanıldığı sıcaklık aralığını genişleterek dayanımını arttırmaya çalışmaktadırlar. Bu amaçla, literatürde bitüm içerisinde kullanılan katkı maddeleri incelendiğinde, çoğunluğunu SBS, farklı polimerler, atık plastikler ve polimer kompozitlerden oluşan katkı maddelerinin oluşturduğu çalışmalar [1, 2] görülmekle birlikte, çeşitli nanokatki maddelerinin bitüm özelliklerine etkilerinin araştırıldığı çalışmalar da [1] görülmektedir. Bitüm içerisinde katkı maddesi olarak, biyokütle kaynaklı pirolitik sıvı ürünlerin bitüm üzerine etkilerinin incelendiği çalışmalar [3, 1] bulunmakla birlikte, biyoçar ile bitüm modifikasyonu ile ilgili az sayıda çalışmaya [4, 5, 8] rastlanmıştır. Literatürde, çeşitli polimerlerin bitüm üzerine etkilerinin incelenmesi ile ilgili birçok çalışma mevcut olup, biyomalzeme kaynaklı ve geri dönüştürülebilir farklı atıkların bitümün reolojik özellikleri üzerine etkilerinin araştırılması önerilmektedir [1]. Bitüm içerisinde kullanılan katkı maddelerinden polimer türü katkıların genellikle bitümün yüksek sıcaklıklarda meydana gelen deformasyonlara karşı direncini arttırdığı [1] tespit edilmiştir. Bazı nanokatki maddeleri bitümün viskozitesini ve tekerlek izi direncini arttırarak bitümün yüksek sıcaklık performansını geliştirirken, bazı nanokatki maddeleri ise bitümün düşük sıcaklık deformasyonlarına karşı dayanımını arttırmıştır [1]. Biyokütle kaynaklı katkılardan pirolitik biyo yağ ve atık yağ katkılarının çoğunun bitümün düşük sıcaklık performansını geliştirdiği, yüksek sıcaklık performansını ise olumsuz etkilediği ya da önemli ölçüde etkilemediği ve genellikle soğuk iklimli bölgelerde kullanılmasının uygun olabileceği tespit edilmiştir [3, 1]. Ayrıca, bu katkı maddelerinden başka, organik esaslı magnezyum bileşiği [6] ve çinkofosfat bileşiği [7] gibi katkı maddelerinin de bitüm performansına etkileri araştırılmış ve bu katkı maddelerinin kullanılan katkı oranına bağlı olarak bitümün viskozitesini kısmen ya da önemli ölçüde azalttığı ve düşük sıcaklık performansını geliştirdiği belirlenmiştir. Literatürde, biyokütleden elde edilen biyoçarların bitüm içerisinde katkı maddesi olarak kullanıldığı birkaç çalışmaya [4, 5, 8] rastlanmıştır. Biyokütleden piroliz yöntemiyle elde edilen katı ürünün (biyoçar) bitüm içerisinde katkı maddesi olarak kullanıldığı çalışmalarda [4, 8], biyoçar katkılarının bitümün özelliklerini geliştirdiği, bitümü sertleştirdiği, viskozitesini arttırdığı, tekerlek izi deformasyonlarına karşı dayanımı arttırarak bitümün yüksek sıcaklık performansını olumlu etkilediği tespit edilmiştir.

Piroliz prosesi sonucunda, katı (çar), sıvı ve gaz ürünler elde edilmekte [9] ve biyokütlenin pirolizinden elde edilen sıvı ürünün biyoyakıt olarak ya da çeşitli alanlarda değerli

kimyasal maddeler olarak kullanılabilirliği [10] araştırılmaktadır. Piroliz yöntemi ile elde edilen bu ürünlerden katı ürünün (çar) ise, karbon kaynağı, toprak özelliklerinin iyileştirilmesi, adsorban ve atık suların metal giderimi gibi çeşitli alanlarda değerli hammadde kaynağı olarak kullanılabilirliği [11, 12] üzerine çalışmaları yapılmaktadır. Literatürdeki piroliz çalışmaları incelendiğinde, farklı biyokütlerden elde edilen piroliz ürünlerinin farklı kimyasal ve fiziksel özelliklere sahip oldukları ve elde edilen katı, sıvı ve gaz ürün bileşimlerinin biyokütle kaynağına bağlı olarak değişiklik gösterdiği [13, 14] tespit edilmiştir.

Malzemelerin birlikte pirolizi sonucunda ise daha kaliteli ve daha değerli piroliz ürünleri (çar, pirolitik yağ, gaz) elde edilebilmektedir [15, 16]. Literatürde, malzemelerin birlikte pirolizi ile ilgili yapılan çalışmalarda petrol ve türevlerine yakın özellikte daha kaliteli ve daha fazla miktarda sıvı ürünler elde edilmesi [15, 16] öncelikle amaçlanmıştır.

Bu çalışmada ise, farklı hammaddelerin birlikte pirolizinden elde edilen piroliz çarı bitüm modifikasyonunda kullanılarak piroliz katı ürününün farklı bir alanda kullanılabilirliği değerlendirilmiştir. Çalışmada, literatürde daha önce rastlanmamış olan ve ilk defa bitüm içerisinde katkı maddesi olarak kullanılan atık çınar ağacı yaprakları ve atık plastik bardakların birlikte pirolizinden üretilen piroliz çarı bitüm içerisinde katkı maddesi olarak kullanılmıştır. Çalışmada, elde edilen piroliz çarının bitümün viskozitesi, sıcaklık hassasiyeti, tekerlek izi deformasyonlarına karşı direnci ve yüksek sıcaklık PG sınıfına etkilerinin Penetrasyon indeksi [17], dönel viskozite (RV) [18] ve dinamik kesme reometresi (DSR) [19] deneyleri ile incelenerek belirlenmesi amaçlanmıştır.

## 2. MATERYAL VE METOT (MATERIALS AND METHOD)

Çalışmada 50/70 penetrasyon bitüm kullanılmıştır. Saf bitüm, katkı maddesi olarak kullanılan atık kurumuş çınar ağacı yaprakları ve polipropilen plastik bardakların birlikte pirolizinden üretilen piroliz çarı ile modifiye edilmiştir.

### 2.1. Birlikte Piroliz Yöntemi ile Piroliz Çarının Üretimi (Production of Pyrolysis Char with Co-pyrolysis Method)

Piroliz prosesi, reaktör içerisine konulan hammaddenin oksijensiz ortamda, belirlenen sıcaklığa kadar ısıtılması sonucunda ısıl bozundurulmasının sağlanarak katı, sıvı ve gaz ürünlerin elde edilmesi esasına dayanmaktadır [9]. Farklı biyokütlerden elde edilen piroliz ürünlerinin farklı kimyasal ve fiziksel özelliklere sahip oldukları ve elde edilen katı, sıvı ve gaz ürün bileşimlerinin biyokütle kaynağına bağlı olarak değişiklik gösterdiği [13, 14] tespit edilmiştir. Hammaddenin pirolizi ile elde edilen katı, sıvı ve gaz ürünlerin kalitesini arttırarak daha değerli ürünler elde etmek ve genellikle sıvı ürün verimini arttırmak amacıyla iki ya da daha fazla hammadde birlikte piroliz edilmektedir [16]. Biyokütle ve polimerlerin birlikte pirolizi ile, farklı yapısal

özelliğindeki bu hammaddelerin piroliz esnasında birlikte kimyasal tepkimeye girerek, tek başlarına pirolizlerinden elde edilen ürün kalitesinden daha farklı, daha kaliteli ve daha etkili ürünler elde edilmektedir [15, 16].

Bitkisel biyokütlelerin en önemli bileşenleri selüloz, hemiselüloz ve lignindir. Selüloz, hemiselüloz ve ligninin termal bozunma özellikleri, bu biyokütle bileşenleri arasındaki farklı kompozisyon ve yapısal özellikler sebebiyle önemli farklılıklar göstermektedir [13, 16]. Hemiselülöz 240-290°C sıcaklıkta, selüloz 320-380°C sıcaklıkta ve lignin ise 200-500°C sıcaklıkta termal bozunmaya uğramaktadır [20]. Diğer yandan, polipropilen plastikler, istenilen ürün özelliklerine göre yaklaşık 325°C-600°C aralığında farklı sıcaklıklarda piroliz edilerek değerli piroliz ürünleri elde edilebilmektedir [21, 22]. Plastik ve biyokütlenin birlikte pirolizi ile ilgili yapılan çalışmalar, bu iki hammaddeden en yüksek sinerjistik etkinin yaklaşık 500°C sıcaklıkta elde edildiğini göstermektedir [23].

Bu çalışmada, atık kurumuş çınar ağacı yaprakları ve plastik bardaklar (ÇYP) hammadde olarak kullanılarak birlikte piroliz edilmiş ve piroliz çarı üretilmiştir. Kullanılan hammadde ağırlıkça 2:1 oranında ÇY:P (çınar ağacı yaprakları: plastik bardak) oluşmaktadır. Şekil 1’de çalışmada kullanılan atık çınar ağacı yaprakları, polipropilen plastik bardaklar ve bu atıkların belirlenen orandaki (2:1) karışımları görülmektedir.

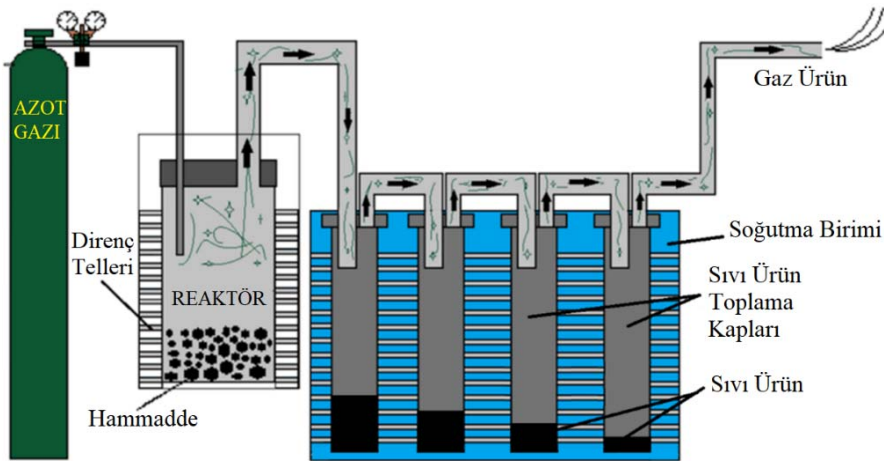
Şekil 2’de şematik olarak görülen ve bu çalışmada kullanılan laboratuvar ölçekli piroliz deney sistemi, 25 cm

yükseğinde ve 16,5 cm dış çapa sahip çelik reaktör, sıcaklık kontrol birimi, dört adet sıvı ürün toplama kabı ve soğutucu birim ile oksijensiz ortam elde etmek için kullanılan azot gazından oluşmaktadır.

ÇYP hammaddesinin birlikte pirolizi prosesinde, deneye başlamadan önce ilk olarak, yoğunlaşmanın sağlanması için, soğutucu birim çalıştırılmıştır. Şekil 1’de görülen atık çınar ağacı yaprakları ve plastik bardakların belirlenen oranlardaki karışımından oluşan hammadde, oda sıcaklığında çelik reaktör içerisine konularak reaktör kapatılmıştır. Çalışmada kullanılan laboratuvar ölçekli piroliz deney sistemi Şekil 3’de görülmektedir. Fırın içerisine yerleştirilen reaktörün azot gazı ile bağlantısı sağlandıktan sonra, piroliz sıcaklığı ve ısıtma hızı parametreleri deney için gereken şartlara ayarlanarak sistem piroliz deneyi için hazır hale getirilmiştir. Hammaddenin pirolizinde 500°C sıcaklığa ulaşmak için, sistem 420°C sıcaklığa ayarlanarak deney başlatılmıştır. Piroliz cihazının ısıtma sistemi 420°C sıcaklığa ulaşana kadar ısıtma hızı yaklaşık ortalama 7,5°C/min olarak ölçülmüştür. 25°C oda sıcaklığında başlatılan deneyin ilk 15 dakikası boyunca, reaktör içerisine azot gazı verilerek ortam oksijensiz hale getirilmiştir. Atık çınar ağacı yaprakları ve plastik bardakların birlikte pirolizi deneylerinde okunan en yüksek sıcaklık değerleri 500°C ve 520°C olarak kaydedilmiştir. Oksijensiz ortamda gerçekleştirilen piroliz deneyleri yaklaşık 2 saat 10 dakika sürede tamamlanmıştır. Deney tamamlandıktan sonra, çelik reaktörün oda sıcaklığına kadar soğuması beklenmiş ve oda sıcaklığındaki reaktörden piroliz katı ürünü çıkartılmıştır. Şekil 4’de görülen piroliz çarı 0,425 mm elekten geçen boyutta öğütülerek bitüm modifiyesi için hazır hale getirilmiştir.



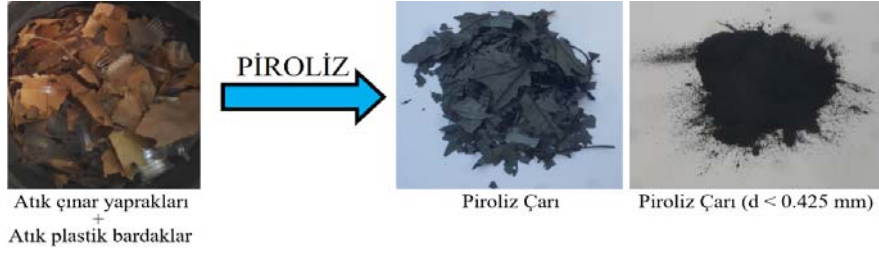
Şekil 1. Atık çınar yaprakları ve plastik bardaklar (Waste sycamore leaves and plastic cups)



Şekil 2. Piroliz sisteminin şematik olarak gösterimi (Schematic diagram of pyrolysis system)



Şekil 3. Laboratuvar ölçekli piroliz deney sistemi (Laboratory-scale pyrolysis test system)



Şekil 4. Atık çınar yaprakları ve plastik bardakların birlikte pirolizinden üretilen piroliz çarı (Pyrolysis char produced from co pyrolysis of waste sycamore leaves and plastic cups)

## 2.2. Piroliz Çarı ile Bitüm Modifikasyonu (Modification of Bitumen with Pyrolysis Char)

ÇYP hammaddesinin birlikte pirolizi sonrasında elde edilen piroliz çarı 0,425 mm elekten geçen boyutta öğütülerek bitüm içerisinde katkı maddesi olarak kullanılmıştır. % 6 ve % 12 oranlarında katkı maddesi olarak kullanılan piroliz çarı ile 50/70 bitüm 160 ± 1°C sıcaklıkta, 2 saat boyunca, 1200 rpm hızda karıştırılarak bitüm modifiye edilmiştir.

## 2.3. Bitümlü Bağlayıcı Deney Yöntemleri (Bituminous Binder Test Methods)

### 2.3.1. Yumuşama noktası ve penetrasyon deney yöntemleri (Softening point and penetration test methods)

Yumuşama noktası [24] ve penetrasyon [25] deneyleri ile bitümlü bağlayıcıların kıvamı değerlendirilebilmektedir. Bağlayıcının kıvamı sertleştikçe penetrasyon değeri azalır yumuşama noktası artarken, kıvam yumuşadıkça penetrasyon değeri artıp yumuşama noktası azalmaktadır.

### 2.3.2. Penetrasyon indeksi (PI) (Penetration index)

Bitümlü bağlayıcıların sıcaklık hassasiyetleri, esnek kaplama performansını etkileyen önemli parametrelerden biridir. Modifiye bitümler ve saf bitümün sıcaklık hassasiyetleri, bağlayıcıların yumuşama noktası ve penetrasyon deney sonuçları kullanılarak, PI değerlerinin eşitlik 1 ile hesaplanmasıyla değerlendirilmiştir [17]. Eş. 1'de görülen '(Pen)' ile bitümlü bağlayıcının 25°C sıcaklıktaki penetrasyon değeri ifade edilirken, '(SP)' ile yumuşama noktası değeri ifade edilmektedir. Bitümlü bağlayıcıların PI değerleri arttıkça sıcaklık hassasiyetleri azalmaktadır.

$$PI = \frac{1952 - 500 \cdot \log(Pen) - 20 \cdot SP}{50 \cdot \log(Pen) - SP - 120} \quad (1)$$

### 2.3.3. Dönel viskozite deneyi (RV) (Rotational viscosity test)

Bitümlü bağlayıcılar, yüksek sıcaklıklarda plentte karışımlarda, araziye yerleştirilmesinde (serilmesinde) ve sıcak karışımların sıkıştırılması sırasında yeterli akışkanlığa ve işlenebilirlik özelliğine sahip olmalıdır. Bitümlü bağlayıcıların akışkanlığı ve işlenebilirliği dönel viskozite (RV) deneyi kullanılarak değerlendirilebilmektedir. Bağlayıcıların yeterli akışkanlığa sahip olabilmeleri için, 135°C sıcaklıktaki maksimum viskozitesi 3 Pa.s ile sınırlandırılmıştır [26]. Dönel viskozite (RV) deneyi ASTM-D4402 [18] standardına uygun olarak yapılmıştır.

### 2.3.4. Dinamik kesme reometresi deneyi (DSR) (Dynamic shear rheometer test)

Dinamik kesme reometresi bitümlü bağlayıcıların yüksek servis sıcaklığı ve orta servis sıcaklıklarındaki viskoelastik davranışını belirlemek için geliştirilmiştir. DSR ile bitümlü bağlayıcının kaplama ömrünün ilk dönemlerindeki yüksek sıcaklıklarda tekerlek izine karşı direnci değerlendirilmektedir [27]. Bitümlü bağlayıcı numunesinin sinüsoidal gerilmelere karşı davranışının değerlendirilebildiği DSR ile bitümlü bağlayıcıların kompleks kesme modülü ile faz açısı hesaplanabilmektedir. Bitümlü bağlayıcının viskoelastik bölgedeki kesme deformasyonlarına karşı direncinin bir göstergesi olan kompleks kesme modülü (G\*) ve faz açısı (δ°) ile sıcak asfalt kaplamaların tekerlek izi potansiyeli belirlenebilmektedir [27]. Bitümlü bağlayıcılar için, kompleks kesme modülü (G\*) ve faz açısı (δ°), sıcaklık ve yükleme frekansına bağlı

olarak değişim göstermektedir. Bitümlü bağlayıcılar, yüksek sıcaklıklarda viskoz akışkanlar gibi davranırken, düşük sıcaklıklarda ise elastik katılar gibi davranmaktadırlar. Tekerlek izi parametresi olarak belirlenen  $G^*/\sin\delta$  değeri ile tekerlek izi direnci için yüksek  $G^*$  ve düşük  $\delta$  değerleri istenmektedir. Yüksek kompleks kesme modülü ( $G^*$ ) değerine sahip bir bitümlü bağlayıcı, daha sert ve deformasyonlara karşı direncin artmasını sağlarken, düşük faz açısına ( $\delta$ ) sahip bir bitümlü bağlayıcı ise, daha fazla elastik bileşene sahip olduğundan, daha fazla deformasyonun geri dönmesine olanak sağlar. Superpave bağlayıcı şartnamesinde yaşlandırılmamış bitümlü bağlayıcılar için  $G^*/\sin\delta$  değeri deney sıcaklığında minimum 1,0 kPa değeri ile sınırlandırılmıştır [27, 28].

### 2.3.5. Yüksek sıcaklık performans sınıfının belirlenmesi (Determination of high temperature performans grade)

DSR deneyi sonucunda belirlenen bitümlü bağlayıcıların yüksek sıcaklık performans sınıfları, bitümlü bağlayıcıların  $G^*/\sin\delta$  tekerlek izi parametresi şartname kriteri olan minimum 1,0 kPa değerini sağladığı sıcaklık değeri ile belirlenmektedir. Superpave sisteminde, performans sınıfı bitümlü bağlayıcılarda, bitümlü bağlayıcıların fiziksel özellikleri sabit kalırken, bu özellikler farklı sıcaklıklarda elde edilmektedir [26, 27]. Örneğin, yüksek sıcaklık performans sınıfı PG 64 olan bir bitümlü bağlayıcıda, bitümlü bağlayıcının hizmet vereceği iklim şartlarındaki en yüksek kaplama sıcaklığı olan 64°C de beklenen performans özellikleri, yüksek sıcaklık performans sınıfı PG 52 olan bitümlü bağlayıcıda 52°C de beklenmektedir.

## 3. SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR (RESULTS AND DISCUSSIONS)

### 3.1. Yumuşama Noktası ve Penetrasyon Deney Sonuçları (Softening Point and Penetration Test Results)

Saf bitüm ve modifiye bitümler üzerine ASTM-D5 standardına [25] uygun olarak yapılan penetrasyon deneyi sonucunda, katkı maddesi olarak kullanılan ÇYP birlikte

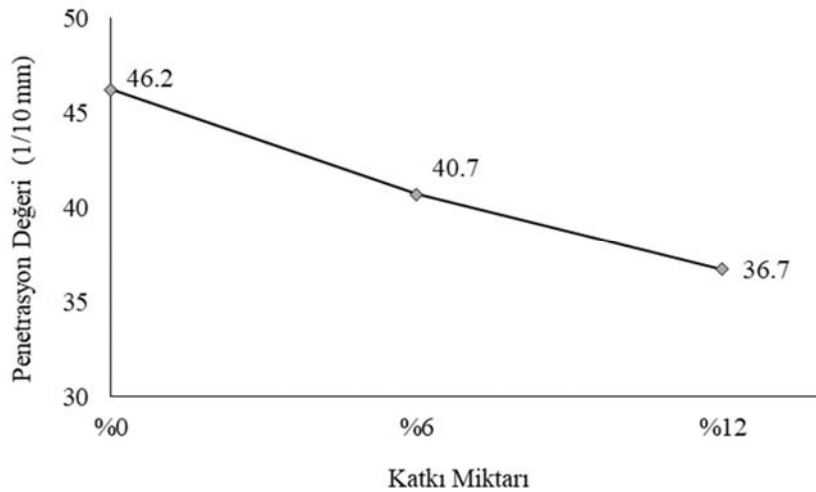
piroliz çarının saf bitümü sertleştirdiği belirlenmiştir. Şekil 5'deki deney sonuçları incelendiğinde, katkı maddesinin saf bitümün penetrasyon değerini düşürdüğü ve katkı miktarı arttıkça penetrasyon değerinin de azaldığı görülmektedir.

ASTM-D36 standardına [24] uygun olarak yapılan yumuşama noktası deneyi sonucunda, Şekil 6'da görüldüğü gibi, katkı maddesi olarak kullanılan ÇYP birlikte piroliz çarı saf bitümün yumuşama noktası değerini arttırmıştır. Bununla birlikte, katkı miktarının %6 oranından %12 oranına artırılmasıyla yumuşama noktasındaki artışın önemli oranda olmadığı söylenebilir. Literatürde katkı maddesi olarak %5, %10 ve %15 oranında kullanılan biyoçarın [8], bitümün yumuşama noktasını arttırdığı ve penetrasyon değerini azalttığı tespit edilmiştir.

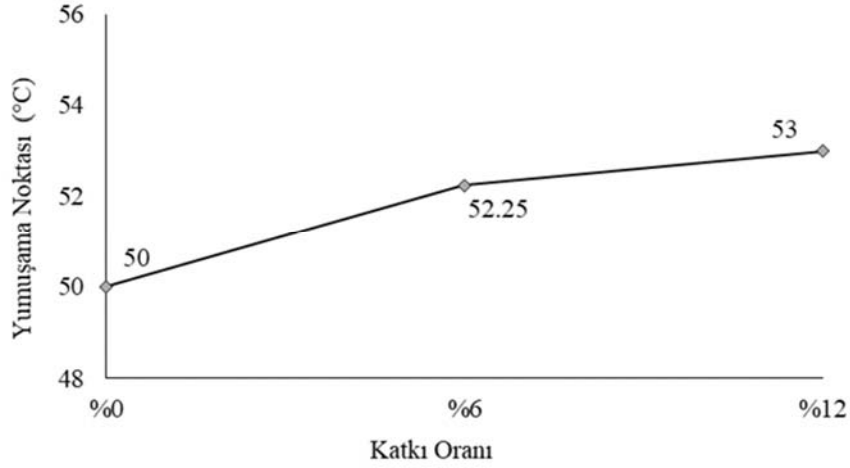
### 3.5. Penetrasyon İndeksi (PI) Değerleri (Penetration Index Values)

Saf bitüm ve modifiye bitümlerin sıcaklık hassasiyetleri, penetrasyon ve yumuşama noktası değerleri kullanılarak Eş. 1 [17] ile hesaplanan ve Şekil 7'de görülen PI değerleri ile belirlenmiştir.

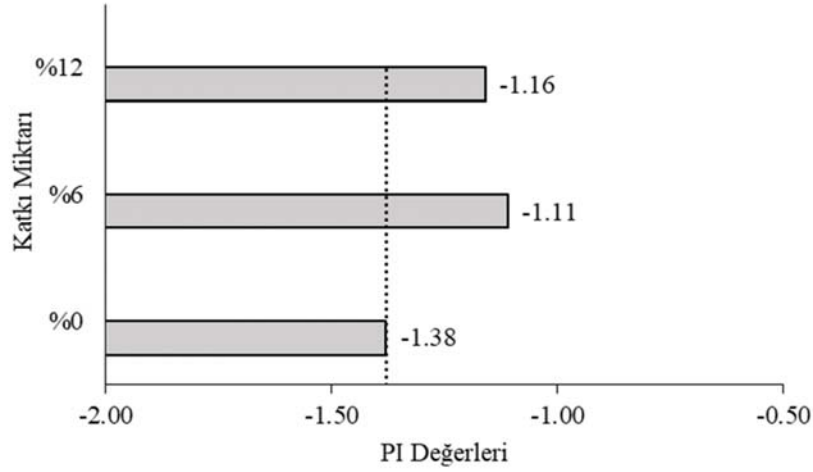
Elde edilen PI değerlerine göre, ÇYP birlikte piroliz çarı katkısının bitümün PI değerini artırarak sıcaklık hassasiyetini azalttığı ve bitüm üzerinde olumlu etkisi olduğu tespit edilmiştir. Buna ek olarak, %6 ve %12 katkılı bitümlerin PI değerlerinin birbirine yakın olduğu görülmektedir. Literatürde çeşitli katkı maddeleri ile yapılan çalışmalarda katkı maddesi türüne göre, saf bitümün sıcaklık hassasiyetini arttıran [6] ya da azaltan [4,1] katkı maddeleri bulunmaktadır. Kayısı çekirdekleri kabuklarının pirolizinden elde edilen biyoçarın katkı maddesi olarak kullanıldığı bir çalışmada [8] kullanılan biyoçarın bitümün PI değerini azaltarak sıcaklık hassasiyetini arttırdığı ve bitüm üzerinde olumsuz etkisi olduğu tespit edilmiştir. Ceviz kabukları biyoçarının ise, %5 oranında kullanılması halinde bitümün PI değerini arttırdığı, %10 ve %15 oranlarında kullanıldığında ise PI değerini azaltarak sıcaklık



Şekil 5. Piroliz çarının saf bitümün penetrasyon değerine etkisi (Effect of pyrolysis char on penetration value of pure bitumen)



Şekil 6. Piroлиз çarının saf bitümün yumuşama noktası değerine etkisi (Effect of pyrolysis char on softening point of pure bitumen)



Şekil 7. Saf bitüm ve modifiye bitümlerin PI değerleri (PI values of pure bitumen and modified bitumens)

hassasiyetini arttırdığı görülmektedir [8]. Bu çalışmada üretilen ÇYP birlikte piroliz çarı ise, bitümün sıcaklık hassasiyetini azaltarak olumlu yönde etki etmiştir.

### 3.6. Dönel Viskozite (RV) Sonuçları (The Results of Rotational Viscosity Test)

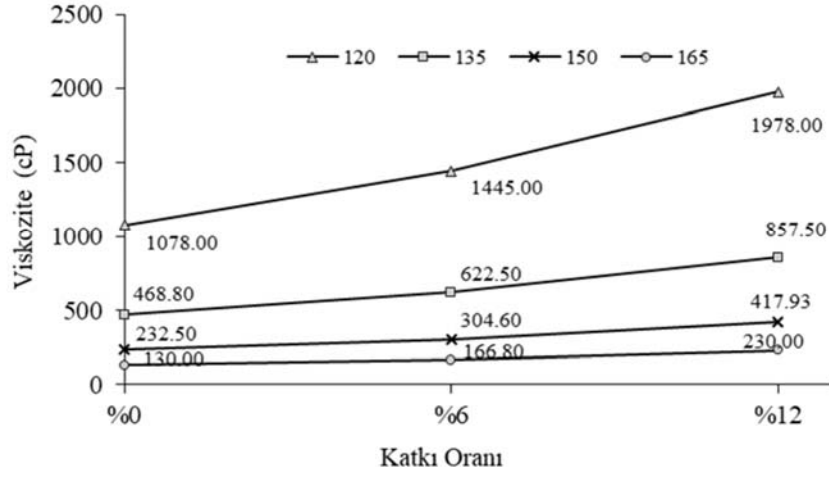
Deney sonuçları incelendiğinde, bitümlü bağlayıcıların 135°C sıcaklıktaki viskozite değerlerinin, şartname kriteri olan 3000cp değerini aşmadığı, dolayısıyla saf bitüm ve ÇYP birlikte piroliz çarı ile modifiye edilmiş bitümlü bağlayıcıların işlenebilirlik açısından uygun oldukları tespit edilmiştir.

Katkı maddesi olarak kullanılan ÇYP birlikte piroliz çarının saf bitümün viskozitesini arttırdığı ve tüm sıcaklıklarda katkı miktarı arttıkça saf bitümün viskozitesinin de arttığı belirlenmiştir. Şekil 8 ve Şekil 9 incelendiğinde, 135°C sıcaklıkta %6 ve %12 katkılı modifiye bitümlerin viskozite değerlerinin saf bitümün viskozite değerinden yaklaşık sırasıyla %33 ve %83 oranında daha fazla olduğu görülmektedir. Bitüm modifikasyonunda viskozite

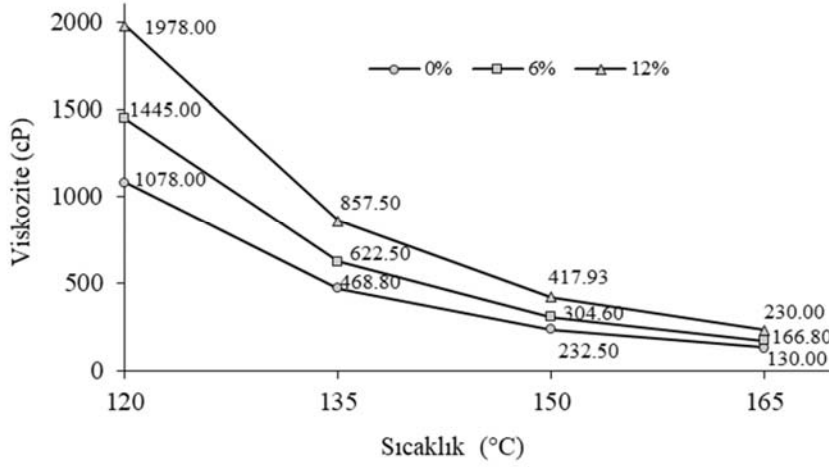
değerlerindeki artış, polimer ve nanokompozit katkılar ile bitüm modifikasyonunda görülmekle birlikte [1], bazı biyoçar katkı maddeleri ile bitüm modifikasyonunda da [4, 8] viskozite artışı görülmektedir. Bu çalışmada, bitümün viskozite değerlerindeki bu artış, ÇYP birlikte piroliz çarı katkı maddesinin bitümü sertleştirdiği ve akmaya karşı direncini arttırdığını göstermektedir.

### 3.7. Dinamik Kesme Reometresi (DSR) Sonuçları (The Results of Dynamic Shear Rheometer Test)

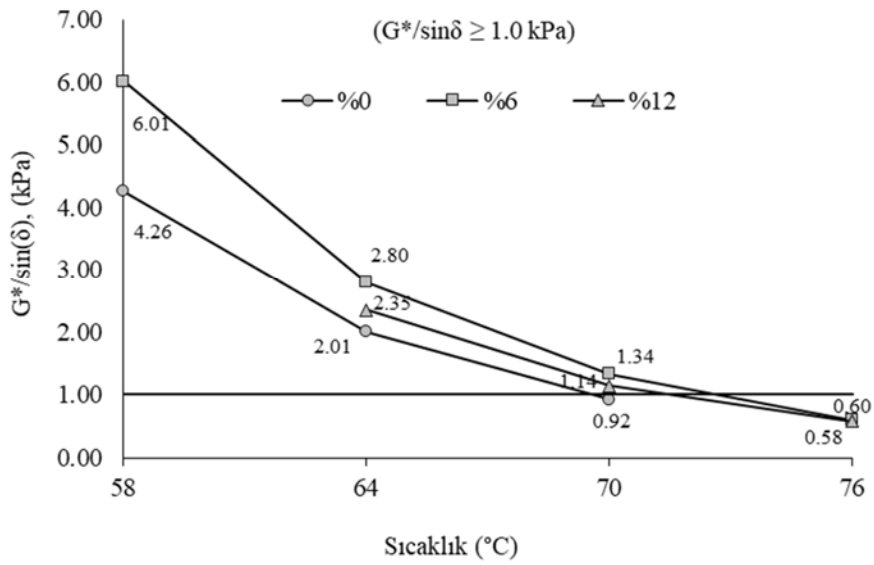
Saf bitüm ve piroliz çarı ile modifiye edilmiş bitümlerin yüksek sıcaklıklardaki performansları AASHTO-T315 [19] şartnamesine uygun olarak yapılan DSR deneyi ile belirlenmiştir. Şekil 10'daki grafik incelendiğinde,  $G^*/\sin\delta$  tekerlek izi parametresi değerlerinin sıcaklık arttıkça azaldığı görülmektedir. Saf bitüm ve modifiye bitümlerin 1,0 kPa şartname kriterini sağladığı en yüksek sıcaklık değerleri  $G^*/\sin\delta$  - sıcaklık grafiğinde görülmektedir.  $G^*/\sin\delta$  - sıcaklık grafiği incelendiğinde, %6 ve %12 oranında katkı içeren modifiye bitümler 70°C'de minimum 1.0 kPa şartname değerini sağlarken, katkısız bitüm 64°C'de bu değeri sağlamaktadır.



Şekil 8. Piroliz çarının saf bitümün viskozitesine etkisi (Effect of pyrolysis char on viscosity of pure bitumen)



Şekil 9. Saf bitüm ve modifiye bitümlerin viskozite değerleri (Viscosity values of pure bitumen and modified bitumens)



Şekil 10. Saf bitüm ve modifiye bitümlerin  $G^*/\sin\delta$  değerleri ( $G^*/\sin\delta$  values of pure bitumen and modified bitumens)



Modifiye bitümler ve saf bitümün kompleks kesme modülü ( $G^*$ ) ve faz açısı ( $\delta^\circ$ ) değerlerinin sıcaklıkla değişimi Şekil 11’de görülmektedir. Şekil 11 incelendiğinde, kompleks kesme modülünün ( $G^*$ ) sıcaklık arttıkça azaldığı ve katkı maddesinin saf bitümün kompleks kesme modülünü ( $G^*$ ) arttırdığı, dolayısıyla katkı maddesinin bitümlü bağlayıcının deformasyona karşı direncini arttırdığı söylenebilir. Katkı maddesinin bitüm içerisinde %6 oranında kullanılması halinde en yüksek kompleks kesme modülü ( $G^*$ ), en düşük faz açısı ( $\delta^\circ$ ) ve en yüksek  $G^*/\sin\delta$  değerlerinin elde edildiği tespit edilmiştir.

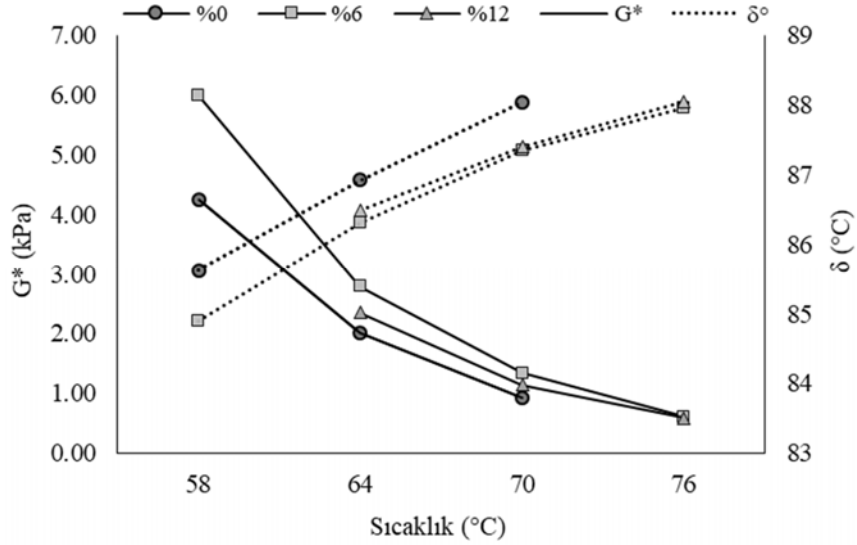
Şekil 12 incelendiğinde, 70°C’de %6 ve %12 oranında kullanılan katkı miktarının saf bitümün  $G^*/\sin\delta$  değerini sırasıyla %46 ve %24 oranında arttırdığı ve böylece şartname kriteri olan 1,0 kPa değerini aşarak saf bitümün tekerlek izi deformasyon direncini olumlu yönde etkilediği tespit edilmiştir.

Literatürde bitüm içerisinde kullanılan katkı maddeleri incelendiğinde,  $G^*/\sin\delta$  tekerlek izi parametresinin polimer türü katkıları, bazı nano katkıları [1] ve bazı biyoçar katkı maddelerinin [4, 8] farklı oranlardaki kullanımı ile arttığı görülmektedir. Bu çalışmada kullanılan ÇYP birlikte piroliz çarı katkısının  $G^*/\sin\delta$  tekerlek izi parametresi değerini arttırdığı ve %6 oranında bitüm içerisinde katkı maddesi olarak kullanılması halinde en yüksek tekerlek izi deformasyon direncinin elde edildiği belirlenmiştir.

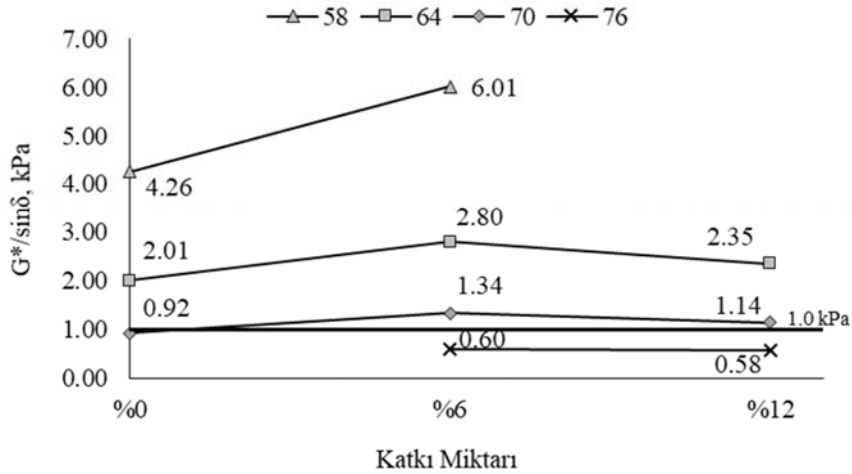
### 3.8. Bitümlü Bağlayıcıların Yüksek Sıcaklık Performans Sınıfları

(High Temperature Performans Grades of Bituminous Binders)

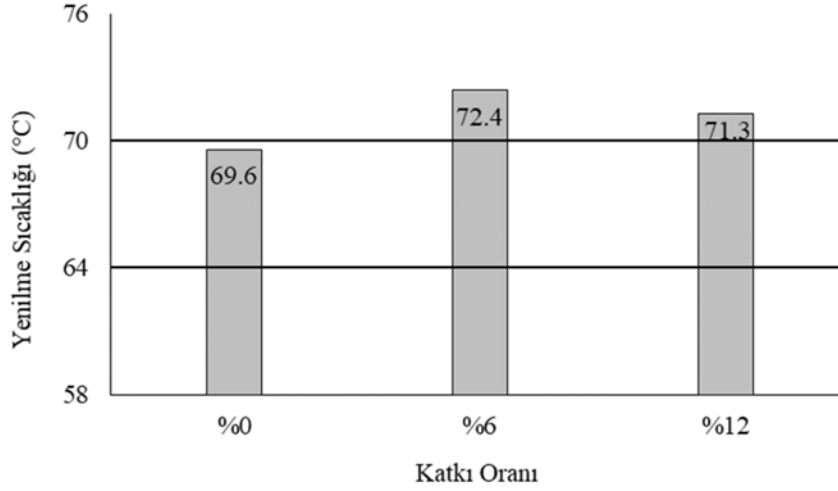
Katkı maddesi olarak kullanılan, ÇYP birlikte piroliz çarı ile modifiye edilmiş bitümlerin ve saf bitümün yüksek sıcaklık performans sınıfları (PG), Şekil 10 ve Şekil 13’deki DSR deney sonuçları incelenerek Tablo 1’de görüldüğü gibi



Şekil 11. Saf bitüm ve modifiye bitümlerin  $G^*$  ve  $\delta^\circ$  değerleri ( $G^*$  ve  $\delta^\circ$  values of pure bitumen and modified bitumens)



Şekil 12.  $G^*/\sin\delta$  değerlerinin katkı miktarına göre değişimi (Changes in  $G^*/\sin\delta$  values with additive content)



**Şekil 13.** Saf bitüm ve modifiye bitümlerin yenilme sıcaklıkları (The failure temperatures of pure bitumen and modified bitumens)

belirlenmiştir. Şekil 10'daki  $G^*/\sin\delta$  – sıcaklık grafiği incelendiğinde, %6 ve %12 oranında katkı içeren modifiye bitümler  $70^\circ\text{C}$ 'de 1,0 kPa şartname değerini sağlarken, katkısız bitümün  $64^\circ\text{C}$ 'de bu değeri sağladığı görülmektedir. DSR deneyi ile belirlenen  $G^*/\sin\delta$  değerlerine göre, saf bitümün yüksek sıcaklık performans sınıfı PG 64 olarak belirlenmiş, %6 ve %12 katkılı modifiye bitümlerin yüksek sıcaklık performans sınıfı değerleri ise PG 70 olarak belirlenmiştir.

**Tablo 1.** ÇYP piroliz çarı ile modifiye edilmiş bitümlü bağlayıcıların yüksek sıcaklık performans sınıfları (High temperature performance grades of modified bitumens with ÇYP pyrolysis char)

Dinamik Kesme Reometresi (DSR) ( $G^*/\sin\delta > 1$ kPa)	%0	%6	%12
Yenilme Sıcaklığı ( $^\circ\text{C}$ )	69,6	72,4	71,3
Yüksek Sıcaklık PG Sınıfı	PG 64	PG 70	PG 70

Literatürde bitümün yüksek sıcaklık performans sınıfındaki artış genellikle polimer ile bitüm modifikasyonu ile elde edilmekte olup, ayrıca çeşitli nanokatki maddelerinin farklı oranlarda kullanılmasıyla da [1] elde edilebilmektedir. Buna ek olarak, bazı biyoçarların bitüm içerisinde %5, %10, %15 oranlarında katkı maddesi olarak kullanıldığı çalışmada [8] bitümün yüksek sıcaklık performans sınıfını bir veya iki sınıf arttırdığı görülmektedir. Bu çalışmada kullanılan ÇYP birlikte piroliz çarı ise, bitümün yüksek sıcaklık performans sınıfını bir sınıf arttırarak PG 64 sınıfından PG 70 sınıfına çıkarmıştır. Bu sonuç katkı maddesinin bitüm içerisinde %6 oranında kullanılmasıyla elde edilmiş olup, katkı maddesinin %12 oranında kullanılmasıyla bitümün yüksek sıcaklık performans sınıfı daha fazla artmamıştır.

#### 4. EKONOMİK ANALİZ (ECONOMIC ANALYSIS)

Bu çalışmada, bitüm içerisinde katkı maddesi olarak kullanmak amacıyla, farklı oranlardaki biyokütle (atık çınar ağacı yaprakları) ve plastik polpropilen atıkları birlikte

piroliz edilerek piroliz çarı üretilmiş ve bu katkı maddesinin bitüm özellikleri üzerine olumlu etkisi olduğu belirlenmiştir. Ekonomik açıdan incelendiğinde, çalışmada katkı maddesi olarak piroliz çarı üretmek için kullanılan hammaddelerin atık olması sebebiyle herhangi bir maliyeti yoktur. Buna ek olarak, biyokütle ve plastik atıkların bitüm içerisinde katkı maddesi olarak kullanılarak değerlendirilmesi ile hem çevreye hem de ülke ekonomisine katkı sağlanmaktadır. Dünyanın çeşitli ülkelerinde, piroliz tesisleri kurulmakta ve bu tesislerden yalnızca katı ürün değil, aynı zamanda sıvı ürün ve gaz ürünler de elde edilerek çeşitli alanlarda fayda sağlanarak atıklar değerlendirilmektedir [29]. Bu tesisler yatırım maliyetlerini kısa sürelerde (tesis özelliklerine bağlı olarak değişen süreler) karşılamakta ve ülke ekonomisine katkı sağlamaktadır [29].

Tüpraş raporlarına göre [30], 2017-2019 yılları arasında ülkemizde üretilen bitüm miktarı sırasıyla yıllık 3,496, 2,975 ve 2,248 milyon ton dur. Üç yılın ortalamasının ise 2,906 milyon ton bitüm üretimi olduğu görülmektedir. Bu bitüm miktarının yaklaşık yarısının karayollarında yol yapım malzemesi olarak kullanıldığı ve kullanılan bitümün yaklaşık olarak %5 i kadar katkı maddesi kullanıldığı varsayıldığında;  $(2\ 906\ 000/2) \times 0.05 = 72\ 650$  ton katkı maddesi kullanılmaktadır.

Ülkemizde karayollarında yaygın olarak kullanılan katkı maddesi SBS in birim fiyatının yaklaşık 3800 \$/ton [31] olduğu bilinmektedir. Buna göre;  $72\ 650 \times 3\ 800\ \$ = 276\ 070\ 000\ \$$  yaklaşık maliyetle SBS katkı maddesi yurtdışından ithal edilmektedir.

Piroliz prosesi ile üretilen ve katkı maddesi olarak kullanılan katı ürünlerin bitüm üzerindeki etkileri kullanılan hammaddelerin özelliklerine bağlı olarak değişmektedir. Üretilen piroliz ürünlerinden, SBS katkı maddesi ile bitüm üzerinde benzer etkiyi gösteren piroliz ürünü/ürünleri elde edilmesi halinde, SBS için harcanan katkı maddesi maliyetinin ülke ekonomisine kazandırılması anlamına gelmektedir.

## 5. SİMGELER (SYMBOLS)

ÇYP	: Atık kurumuş çınar ağacı yaprakları ve plastik bardaklar
$\delta$	: Faz Açısı
G*	: Kompleks Kesme Modülü
DSR	: Dinamik Kesme Reometresi
RV	: Dönel Viskozite
PG	: Performans Sınıfı
SBS	: Stiren Butadiyen Stiren

## 6. SONUÇLAR (CONCLUSIONS)

ÇYP birlikte pirolizinden üretilen piroliz çarı bitüm içerisinde katkı maddesi olarak kullanılmıştır. Katkı maddesi olarak kullanılan ÇYP piroliz çarının saf bitümün penetrasyon değerini düşürdüğü, yumuşama noktasını ve viskozitesini ise arttırdığı, bitümü sertleştirdiği ve sıcaklık hassasiyetini azalttığı tespit edilmiştir. Saf bitüm ve modifiye bitümlerin DSR deney sonuçları incelendiğinde, bu katkı maddesinin saf bitümün yüksek sıcaklıklardaki tekerlek izi deformasyonlarına karşı direncini arttırdığı, yüksek sıcaklık PG sınıfını artırarak saf bitüm üzerinde olumlu etki gösterdiği belirlenmiştir. Sonuçlara göre, bitüm içerisinde %12 oranında katkı maddesi kullanılmasıyla 135°C'de saf bitümün viskozitesinde yaklaşık %83 oranı ile en yüksek viskozite artışı elde edilirken, saf bitümün yüksek sıcaklık performans sınıfı, PG64 sınıfından PG70 sınıfına yükselmiştir. ÇYP birlikte piroliz çarının, bitüm içerisinde katkı maddesi olarak sıcak iklimli bölgelerde kullanılmasının uygun olabileceği düşünülmektedir.

Piroliz prosesi ile bitüm modifikasyonu için katkı maddesi üretiminde, kullanılan hammaddelerin özellikleri büyük önem taşımaktadır. Bu sebeple, farklı biyokütleler ve plastik atıkların farklı oranlardaki karışımlarının birlikte pirolizinden elde edilen ürünlerin katkı maddesi olarak bitüm üzerindeki etkileri araştırılmalıdır.

## KAYNAKLAR (REFERENCES)

- Behnood A., Gharehveran M. M., Morphology, rheology, and physical properties of polymer-modified asphalt binders, *Eur Polym J*, 112, 766–791, 2019.
- Sarışın E., Yalçın E., Öner J., Analysis of rheological properties of modified bitumen with hybrid polymers, *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 36 (1), 201–212, 2021.
- Atasağun N., Investigation of Some Properties of Bio Oil Obtained from Nigella Pulp and Usability in Bitumen as Additive with Economic Evaluation, II. International Scientific and Vocational Studies Congress (BILMES), Nevşehir –Türkiye, 1073-1080, 05-08 Temmuz 2018.
- Zhao S., Huang B., Ye X.P., Shu X, Jia X., Utilizing bio-char as a bio-modifier for asphalt cement: A sustainable application of bio-fuel by-product, *Fuel* 133, 52–62, 2014.
- Walters R.C., Fini E.H., Abu-Lebdeh T., Enhancing Asphalt Rheological Behavior and Aging Susceptibility Using Bio-Char and Nano-Clay, *American Journal of Engineering and Applied Sciences*, 7 (1), 66-76, 2014.
- Çubuk M., Gürü M., Çubuk M.K., Arslan D., Improvement of Properties of Bitumen by Organic-Based Magnesium Additive, *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 28 (2), 257-264, 2013.
- Arslan D., Gürü M., Çubuk M.K., Improvement of Bitumen and Bituminous Mixtures Performance Properties with Organic Based Zincphosphate Compound, *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 27 (2), 459-466, 2012.
- Çeloğlu M. E., Yılmaz M., Kök B.V., Yalçın E., Effects of various biochars on the high temperature performance of bituminous binder, *E&E Congress, 6th Eurasphalt & Eurobitume Congress, Prague, Czech Republic, 01-03 Haziran 2016*.
- Bridgwater A.V., Grassi G., *Biomass Pyrolysis Liquids Upgrading and Utilisation*, London and New York, Elsevier Applied Science, 377, 1991.
- Hu X., Gholizadeh M., Progress of the applications of bio-oil, *Renew Sust Energ Rev*, 134, 110124, 2020.
- Toptas Tag A., Duman G., Ucar S, Yanik J., Effects of feedstock type and pyrolysis temperature on potential applications of biochar, *J Anal Appl Pyrol*, 120, 200–206, 2016.
- Abdel-Fattah T.M., Mahmoud M.E., Ahmed S.B., Matthew D. Huff M.D., Lee J.W., Kumar S., Biochar from woody biomass for removing metal contaminants and carbon sequestration, *J Ind Eng Chem*, 22, 103–109, 2015.
- Gholizadeh M., Hu X., Liu Q., A mini review of the specialties of the bio-oils produced from pyrolysis of 20 different biomasses, *Renew Sust Energ Rev*, 114, 109313, 2019.
- Hassan M., Liu Y., Naidu R., Parikh S.J., Du J., Qi F., Willett I.R., Influences of feedstock sources and pyrolysis temperature on the properties of biochar and functionality as adsorbents: A meta-analysis, *Sci Total Environ*, 744, 140714, 2020.
- Uzoejinwa B.B., He X., Wang S., Abomohra A.F., Hua Y, Wang Q., Co-pyrolysis of biomass and waste plastics as a thermochemical conversion technology for high-grade biofuel production: Recent progress and future directions elsewhere worldwide, *Energ Convers Manage*, 163, 468–492, 2018.
- Hassan H., Lim J.K., Hameed B.H., Recent progress on biomass co-pyrolysis conversion into high-quality bio-oil, *Bioresource Technol*, 221, 645–655, 2016.
- Whiteoak, D., *Shell Bitüm El Kitabı, İsfalt Bilimsel Yayın No:3*, İstanbul, 334, 2004.
- D-4402, ASTM, Standard Test Method for Viscosity Determination of Asphalt at Elevated Temperatures Using a Rotational Viscometer, West Conshohocken, 2002.
- T315, AASHTO, Determining the Rheological Properties of Asphalt Binder Using a Dynamic Shear Rheometer, Washington, D.C., 2012.
- Zabeti M., Baltrusaitis J., Seshan K., Chemical routes to hydrocarbons from pyrolysis of lignocellulose using Cs

- promoted amorphous silica alumina catalyst, *Catal Today*, 269, 156–165, 2016.
21. Das P., Tiwari P., Valorization of packaging plastic waste by slow pyrolysis, *Resour Conserv Recy*, 128, 69-77, 2018.
  22. Arabiourrutia M., Elordi G., Lopez G., Borsella E., Bilbao J., Olazar M., Characterization of the waxes obtained by the pyrolysis of polyolefin plastics in a conical spouted bed reactor, *J Anal Appl Pyrol*, 94, 230–237, 2012.
  23. Salvilla J.N.V., Ofrasio B.I.G., Rollon A.P., Manegdeg F.G., Abarca R.R.M., de Luna M.D.G., Synergistic co-pyrolysis of polyolefin plastics with wood and agricultural wastes for biofuel production, *Appl Energ*, 279, 115668, 2020.
  24. D-36, ASTM, Standard Test Method for Softening Point of Bitumen (Ring-and-Ball Apparatus), West Conshohocken, 2006.
  25. D-5, ASTM, Standard Test Method for Penetration of Bituminous Materials, West Conshohocken, 2006.
  26. Mc Gennis R.B., Shuler S., Bahia H.U., Background of Superpave Asphalt Binder Test Methods, FHWA SA 94-069, Asphalt Institute, Washington, DC, 1994.
  27. Zaniwski J. P., Pumphrey M. E., Evaluation of Performance-Graded Asphalt Binder Equipment and Testing Protocol, West Virginia, 2004.
  28. MP1, AASHTO, Standard Specification for Performance Graded Binder, Washington, D.C., 1998.
  29. Ji L.Q, Zhang C., Fang J.Q., Economic analysis of converting of waste agricultural biomass into liquid fuel: A case study on a biofuel plant in China, *Renew Sust Energ Rev*, 70, 224–229, 2017.
  30. TÜPRAŞ 2019 Faaliyet Raporu, <https://www.tupras.com.tr/> Erişim tarihi Şubat 25, 2021.
  31. İstanbulteknik Firması, İstanbulteknik satış sorumlusundan edinilen bilgi, <https://www.istanbulteknik.com/> Erişim tarihi Mayıs 17, 2018.