Journal of Education and Science (ISSN 1812-125X), Vol: 29, No: 4, 2020 (22-41)

The use of lignin in the rheological modification of Dura asphalt

Saad S. Ahmed[1*], Ammar A. Hamdoon[2]

[1]Nineveh Education Directorate, Ministry of Education
[2]Department of Chemistry, College of Education for Pure Science, University of Iraq, Mosul, Iraq

E-mail: [1*]saadasalih3@gmail.com, [2]ammarhamdoon@ymail.com

(Received March 10, 2020; Accepted May 01, 2020; Available online December 01, 2020)

DOI: 10.33899/edusj.2020.126782.1055, © 2020, College of Education for Pure Science, University of Mosul.
This is an open access article under the CC BY 4.0 license (http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/).

Abstract:

This study was included treatment of the Dura asphalt with lignin as a natural polymeric additive and air blowing with three paths.

The first path: the rheological properties of the asphalt were modified by adding the lignin to the asphalt and in various proportions in the presence of anhydrous aluminum chloride as a catalyst for this process at the optimum conditions for the catalytic oxidation process that was identified which is 150 centigrade and a time of 60 min.

The second path : the rheological properties of the asphalt were modified using the use of lignin as an additive and with the presence of 1% sulfur (by weight) at a time of 60 minutes and a temperature of 180 ° C which is the optimal conditions for the non-catalytic air blowing process that was identified.

As for the third track, the lignin was treated with asphalt without the use of anhydrous aluminum chloride under optimal conditions for the non-catalytic process.

The study showed asphalt with completely different rheological properties compared to the original asphalt, which represents the primary goal behind the continuous quest for altering the rheological specifications of the original asphalt in a way that is compatible with the nature of use in different and specific fields, some samples can be using in paving as in samples (,$AS_{19,}AS_{20}$,AS_{50}). As well as a moisture inhibitor and flattening as in samples ($AS_{22,}AS_{40,}AS_{41}$,$AS_{51,}$ AS_{52}). . The use of asphalt in various fields is determined depending on the measurements made, ductility ,softening point , penetration,,asphaltenes percentage, penetration index ,aging test ,marshall test .

keywords: ,Modification of Asphalt, Lignin, air blowing

استخدام اللكنين في التحوير الريولوجي لإسفلت الدورة

سعد صالح احمد[1*]، عمار احمد حمدون[2]

[1]مديرية تربية نينوى، وزارة التربية، الموصل، العراق

[2]قسم الكيمياء، كلية التربية للعلوم الصرفة، جامعة الموصل، الموصل، العراق

الخلاصة:

اشتملت هذه الدراسة على معاملة أسفلت الدورة مع اللكنين كمضاف بوليمري طبيعي والأكسدة الهوائية وبمسارات ثلاثة . في المسار الأول تم تحويرالخواص الريولوجية للإيسفلت بإضافة اللكنين الى الإسفلت وبنسب مختلفة بوجود كلوريد الألمنيوم اللامائي كحفاز لهذه العملية عند الظروف المثلى لعملية الأكسدة المحفزة التي حددت مسبقآ وهي 150م° وزمن 60دفيقة.

وفي المسار الثاني تم تحوير الخواص الريولوجية للإسفلت باستخدام اللكنين كمضاف وبوجود 1% وزناً من الكبريت عند زمن 60 دقيقة ودرجة حرارة 180م° وهي الظروف المثلى لعملية الاكسدة غير المحفزة التي تم تحديدها مسبقآ. اما المسار الثالث فتم فيه معاملة اللكنين مع الإسفلت بدون استخدام كلوريد الالمنيوم اللامائي وعند الظروف المثلى لعملية الاكسدة غير المحفزة.

أظهرت هذه الدراسة إسفلت ذو خواص ريولوجية مختلفة تماما عن الإسفلت الأصل وتلك تمثل الغاية الاساس وراء السعي المستمر لتحوير المواصفات الريولوجية للاسفلت الاصلي بما يتلاءم وطبيعة الاستخدام في المجالات المختلفة والمحددة ,إذ تم الحصول من خلال هذه الدراسة على نماذج إسفلتية ذات مواصفات ريولوجية بالأمكان أستعمالها في المجال الأهم الا وهو مجال التبليط كما هو الحال في النماذج (AS_{18}, AS_{19}, AS_{20} AS_{50} ,). وكذلك كمانع رطوبة وفي التسطيح كما هو الحال في النماذج (AS_{51}, AS_{52} AS_{22},AS_{40}, AS_{41}) . أن استخدام الإسفلت المحور في مجالات مختلفة يتم تحديده أعتماداً على القياسات التي تم اجراؤها والتي تشمل(الأستطالة ,درجة الليونة, حساب دليل الأختراق, نسبة الإسفلتين, فضلا عن قياس المارشال والتقادم لبعض النماذج).

الكلمات المفتاحية: الاكسدة الهوائية,اللكنين ,تحوير الإسفلت

المقدمة

الإسفلت **Asphalt**

هو مادة شبه صلبة أو سائلة ذات لزوجة عالية بلونٍ بني غامق ودبقة ، وهو عبارة عن مركبات هيدروكاربونية تنتج كمخلفات لعملية تقطير النفط الخام[1، 2].

. ويعرف الإسفلت بعدة مُسميات، إذ يستخدم مصطلح بتيومين (Bitumen) في أوربا وهو مرادف لكلمة إسفلت (Asphalt) في أمريكا الشمالية ، أما خارج أمريكا الشمالية فيستخدم مصطلح اسفلت للدلالة على مخاليط البتيومين مع المواد المعدنية[3].

يمتلك الإسفلت تركيباً كيميائياً معقدا اعتمادا على طريقة تحضيره وأصل النفط الخام الذي نشأ منه . إذ يتكون من مركباتٍ هيدروكاربونية ذات أوزان جزيئيةٍ عالية (300–2000)غم\مول . ونتيجةً لوزنه الجزيئي العالي ، يُعتقَد بأنه ناجمٌ عن تجمع وترابط هذه المركبات مع بعضها البعض (Molecular Association)[6,5,4]. الإسفلت أو البتيومين مادةٌ ثرموبلاستيكية تستخدم بصورةٍ واسعة كمادةٍ لاصقة في تبليط الطرق . ونظراً لخواص الإسفلت المرغوبة التي تشمل المرونة ،, بحيث تجعله يتحمل اختلاف درجات الحرارة التي تسبب التشققات نتيجة الشد (التوتر) الفجائي ، وكذلك مقاومته للتشوهات الدائمية (الزحف) في درجات الحرارة العالية ، ومقاومته لتوترات الحمل نتيجة للتباين في درجات الحرارة ارتفاعاً وانخفاضاً [7]. ويعد الإسفلت أحد مكونات الخرسانة الإسفلتية المستعملة في أعمال إنشاء الطرق وصيانتها ، كما يستخدم في التسطيح لمنع حصول النضوح بسبب قوة التصاقه العالية ومرونته[8].

وبسبب الحاجة الماسة لإنتاج موادٍ إسفلتية بمواصفاتٍ ريولوجيةٍ تستخدم في التبليط ومواد مانعة للرطوبة ومواد ماستك وفي المجالات الصناعية المختلفة، فقد قام العديد من الباحثين بتحسين الخواص الريولوجية للإسفلت بأساليب متعددة .

منها ما قام (ye)[9] وآخرون باستخدام الياف السليلوزوالياف البوليستير والالياف المعدنية كمعدلات لمزيج الإسفلت بنسبة 0.3 و0.4 % وزناً من أجمالي وزن خليط الإسفلت واجريت اختبارات المعامل الديناميكي في درجات حرارة وترددات مختلفة كذلك تمت دراسة خصائص الاجهاد لمخاليط الإسفلت واشارت الدراسة الى انه يمكن تقليل صلابة مخاليط الإسفلت المعدلة بالالياف وتحسين مرونة الخلائط وأيضاً تغيير خواص اللزوجة المرنة لمخاليط الإسفلت.

ودرس (Xu)[10] وجماعته اختبار فرن الغشاء الرقيق (التقادم) (TFOT) على عينات الإسفلت كذلك تم استخدام التحليل الطيفي للاشعة تحت الحمراء لدراسة تاثير ظروف التقادم المختلفة لتقييم اداء الإسفلت المحور باللكنين ,وكذلك قاموا بدراسة اختبار مقياس القص الديناميكي(DSR) ,واختبار مقياس شعاع الأنحناء (BBR) واظهرت نتائج الاختبارين ان اضافة اللكنين تؤثر ايجابا على اداء درجات الحرارة المرتفعة دون التاثير سلبا على درجات الحرارة المنخففضة . واشارت الدراسة ايضا الى ان اللكنين قد حسن مرونة الرابط الإسفلتي وقلل من تشوه الإسفلت الغير قابل للاسترداد, واكدت الدراسة ان اضافة اللكنين الى الإسفلت تعمل على تحسين الخواص الريولوجية للاسفلت مقارنة بالاصل وأشارت نتائج الدراسة الى ان اللكنين المستخلص من الخشب يعد معدلا واعدا لمواد الإسفلت ذات الوفرة الاقتصادية والفوائد البيئية .

وقام (Tang) [11] وجماعته بدراسة الخواص الريولوجية للاسلفت المحور بالمضافات البوليمرية والكبريت ,في هذه الدراسة تم تحضير رابطات الإسفلت الهجينة المحتوية على المطاط الفتات والستايرين –بيوتادايين–ستايرين (SBS) والكبريت بنسب مئوية مختلفة. اشارت النتائج الى ان (SBS) والكبريت يساعدان على تحسين خصائص درجات الحرارة العالية والسلوك المرن للرابط الإسفلتي ,واوصت الدراسة باستخدام (0.2 الى 0.3)% وزناً من الكبريت.

ودرس (pereze)[12] وجماعته اضافة اللكنين كبوليمر طبيعي مستخلص من الواح الخشب الصلب الى الإسفلت نظرا لان البوليمرات تعمل على تحسين اداء مخاليط الإسفلت ,فان هذا العمل يدرس امكانية استخدام هذه النفايات الصناعية كموسع للبتيومين في انتاج مخاليط الإسفلت .اظهرت الدراسة مقاومة التلف الناتج عن الرطوبة ,ومقاومة التشوه الدائم ومقاومة التعرض الحراري .واستنتجت الدراسة انه من المناسب استخدام النفايات الصناعية المحتوية على اللكنين في مخاليط الإسفلت..

وقام (Eskandarseft)[13] واخرون بدراسة تاثير اضافة الياف السليلوز مع استخدام البوليمر المرن والمطاط وبدون استخدام البوليمرات الى البتيومين واظهرت الدراسة ان اضافة السليلوز زادت من نقطة التليين واللزوجة في حين ادى اضافة المطاط الى تقليل نقطة التليين واللزوجة الا انها زادت من تغلغل المركبات مقارنة بتلك المحتوية على الياف بدون محتوى مطاطي وتم الاستنتاج من خلال الدراسة ان وجود المطاط مع الياف السليلوز يقلل من الصلابة ويزيد من مرونة المركبات.

ودرس (Zaihed)[14] وجماعته بدراسة تأثير اللكنين على خواص الإسفلت الريولوجية بما في ذلك درجة الاختراق والليونة واللزوجة ونسبة فقدان الوزن (التقادم) والنفاذية ودرجة الوميض ولوحظ من خلال الدراسة تحسين الخواص الريولوجية للاسفلت باضافة اللكنين.وفي هذا البحث تمت دراسة تاثير استخدام اللكنين في تحوير الخواص الريولوجية لإسفلت الدورة باستخدام عملية الاكسدة الهوائية .

الجزء العملي

اولا- المواد المستعملة **Materials Used**

1- إسفلت الدورة

تم الحصول عليه من مصفى الدورة الذي يمتاز بالمواصفات الموضحة في الجدول(1)

جدول (1) الخواص الريولوجية لإسفلت الدورة

المواصفات	القيمة المختبرية
الاستطالة (25,cmم°)	150<
درجة الليونة(م°)	50
النفاذية ,ملم (100غم,5ثا,25م°)	45.3
دليل الاختراق (PI)	-1.413
نسبة الإسفلتين %	19.2

2-كلوريد الألمنيوم اللامائي ($AlCl_3$) Anhydrous Aluminum Chloride مجهز من شركة Fluka

3-هكسان اعتيادي (n- Hexane) مجهز من شركة VWR Chemicals

4- كبريت Sulfur تم الحصول عليه من الشركة العامة لكبريت المشراق

5- لكنين lignin مجهز من شركة BDH

ثانيا: الأجهزة المستخدمة Instruments Used

1- جهاز قياس الاستطالة Ductility

يعمل هذا الجهاز على قياس المسافة التي تستطيل بها المواد الإسفلتية عند تعرضها لتأثير سحبٍ وبسرعةٍ ثابتة ، إلى ان ينقطع الأنموذج الإسفلتي . والجهاز ذو منشأ صيني من نوع (YUFENG)

2-جهازقياس النفاذية Penetrometer

يعمل هذا الجهاز على فحص نفاذية المواد البتيومينية الصلبة وشبه الصلبة . فالنفاذية هي مقياس لصلابة الإسفلت ، أو هي عبارةٌ عن قوام المادة القيرية معبر عنها بالمسافة العمودية التي تنغرس فيها إبرة القياس في الأنموذج الإسفلتي تحت ظروف معينة من درجة حرارة ، وحمولة ، وزمن, وتحسب المسافة التي قطعتها الإبرةَ في الإسفلت خلال الـ 5 ثوانٍ وتعد هذه المسافة قيمة النفاذية. والجهاز ذو منشأ صيني نوع (YUFENG) .

3-جهاز قياس درجة الليونة Ring and Ball Apparatus

يعمل هذا الجهاز على قياس درجة الليونة للمواد الإسفلتية التي تتراوح ليونتها بين (30-200) م° ودرجة الليونة هي الدرجة الحرارية التي ينزل عندها الأنموذج الإسفلتي مسافة (2.54) سم عند تسخينه بسرعة (5م°/ دقيقة) مع تجنب التسخين السريع (Fast heating)

4- جهاز معالجة الإسفلت بالمضافات Polymer Treated Asphalt Apparatus

5- جهاز ضخ الهواء Air Blowing Apparatus

وهومن نوع Dawson McDonald and Dawson

6- جهاز الرج الكهربائي Electrical Shaker

وهو من نوع Hamber Ggo Shaker Germany

7- جهاز اختبار المارشال Marshall Testing Apparatus

هذا الفحص يعطي دلالة عن مدى ملائمة الإسفلت للتبليط: والجهاز ذو منشأ إنكليزي نوع (WYKEHAM FARRANCE) .

8- جهاز اختبار الفرن لأغشية الإسفلت الرقيقة Thin Film Oven Test (TFOT)

يُبين هذا الفحص مدى تأثر إسفلت التبليط المُحور بظروف التقادم الزمني(Aging), والجهاز ذو منشأ ياباني موديل710812

ثالثا: الطرائق العملية Experimental Methods

1- **الأكسدة الهوائية للأسفلت Oxidation of Asphalt**

تم أُخذ وزن(100) غم من الإسفلت ووضع في جهاز معالجة المادة الإسفلتية ، ومرر عليه الهواء من جهاز ضخ الهواء وبمعدل سرعة ثابت (120سم^3/ دقيقة) ، وبأزمان تراوحت بين (30 – 120) دقيقة ، وبزيادة (30) دقيقة لكل قراءة ، وعند مدى حراري تراوح بين (100 – 200) م° وبزيادة (50) م° لكل قراءة ، وباستخدام حفاز كلوريد الألمنيوم اللامائي بنسبة (0.5)% وزناً .

2-تحديد النسبة المثلى لكلوريد الالمنيوم اللامائي

بعد تحديد درجة الحرارة المثلى والزمن الامثل لعملية الاكسدة الهوائية واعتماداً على الخطوة (1) تم تغير نسبة الحفاز المضافة، اذ استخدمت النسب (0.25، 0.5، 1، 2, 3)% وزناً لغرض تحديد النسبة المثلى من كلوريد الالمنيوم اللامائي

3- تحديد الظروف المثلى لعملية الاكسدة الهوائية بدون استخدام كلوريد الألمنيوم اللامائي

تمت معاملة المادة الإسفلتتية بعملية أكسدة هوائية كما موضح في الفقرة (1)من الجزء العملي ولكن دون استخدام كلوريد الألمنيوم اللامائي.

4- تحديد النسبة المثلى للكبريت المعامل مع الإسفلت وبعملية اكسدة هوائية

عومل الإسفلت المؤكسد الذي تم الحصول عليه من الفقرة (3) مع نسب مختلفة من الكبريت لغرض تحديد النسبة المثلى للكبريت الذي يمكن استخدامه للتحويرات اللاحقة

5- معاملة الإسفلت مع اللكنين

تم استخدام اللكنين كبوليمر طبيعي محورللأسفلت وفق المسارات التالية:

المسار الأول: عومل الإسفلت مع نسب مختلفة من اللكنين بنسب تراوحت بين (0.25-4)% وزناً عند الظروف المثلى لعملية الأكسدة الهوائية وبوجود كلوريد الالمنيوم اللامائي.

المسار الثاني: عومل الإسفلت مع نسب مختلفة من اللكنين بنسب تراوحت بين (0.25-3)% وزناً عند الظروف المثلى لعملية الاكسدة الهوائية وبدون استخدام كلوريد الالمنيوم اللامائي

المسار الثالث: عومل الإسفلت مع اللكنين وبنسب مختلفة تراوحت بين (0.25-3)% وزناً وبوجود 1%وزناً من الكبريت وعند درجة حرارة 180 وزمن 60 دقيقة وهي الظروف المثلى لعملية الاكسدة الهوائية التي تم الحصول عليها من الفقرة (3) من الطرائق العملية

6- فصل الإسفلتين

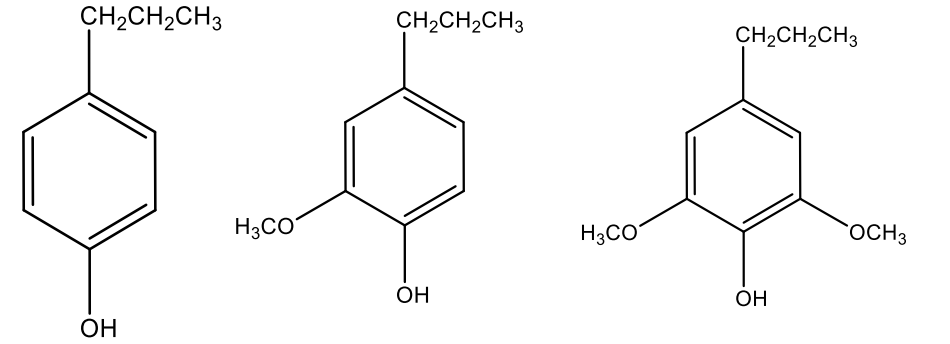
جميع النماذج المحضرة فضلا عن ألأصل أجريت عليها عملية فصل الإسفلتين , إذ وضع في دورق زجاجي غرام واحد من نماذج الإسفلت المختلفة ، وأضيف إليها (40) مل من الهكسان الإعتيادي بنسبة (1: 40) (وزن: حجم) . ورُج المحلول باستخدام جهاز الرج الكهربائي لمدة ثلاث ساعات في درجة الصفر المئوي . ثم فصل الإسفلتين عن طريق ترشيح المزيج . إذ يمثل الإسفلتين الجزء غير الذائب (المترسب) . وبعد عملية الترشيح غسل الراسب بكميات كافية من الهكسان إلى أن أصبحت قطرات الغسل عديمة اللون . وجفف الراسب عند درجة حرارة الغرفة ، ثم حسبت النسبة المئوية للإسفلتين في الأنموذج المؤكسد [15]

7- تحديد الخواص الريولوجية للأسفلت الأصل والمحور

تم تحديد المواصفات الريولوجية للمادة الإسفلتية الاصل والمعاملة وشمل ذلك قياس كل من الاستطالة[16] ودرجة الليونة[17] والنفاذية[18] وحساب دليل الاختراق لجميع النماذج[19] ,فضلا عن قياس المارشال[20] والتقادم[21] لبعض النتائج.

النتائج والمناقشة

إن البوليمرات الطبيعية من المواد المتجددة والمتوفرة في الطبيعة بكثرة ,ومن هذا المنطلق تركزت دراستنا على استخدام هذه البوليمرات في مجال الحصول على تحوير ريولوجي للإسفلت يجعله ملائماً للاستخدامات المختلفة ومنها بشكل خاص مجال التبليط .وفي دراستنا هذه تم استخدام اللكنين كمادة محورة للأسفلت .واللكنين(lignin) عبارة عن مركب كيمائي معقد يستخرج في أغلب الاحيان من الخشب, يعد اللكنين من اكثر البوليمرات الطبيعية انتشارا بعد السليلوز, واللكنين مادة مكونة من تراكيب بولي فينولية معقدة,والصيغ ادناه توضح التركيب الكيمائي للوحدات البنائية للكنين[22]



(بعض الوحدات التركيبية للكنين)

تعد عملية ألاكسدة الهوائية في المجال النفطي واحدة من اهم العمليات التي تجري للحصول على مخلفات نفطية ذات استخدامات مختلفة ,وفي نقلنا لهذه العملية للجانب المختبري وباستخدام أرخص المواد المؤكسدة الا وهي الهواء أستطعنا الحصول على نماذج أسفلتية ذات خواص ريولوجية ضمن مواصفات أسفلت التبليط. نظرا لما تؤديه الأكسدة الهوائية من امكانية حدوث تفاعلات مشابهة لتفاعلات التكاثف , مما انعكس بصورة ايجابية على خواص الإسفلت الريولوجية وإعطائها التماسك المطلوب.

في البداية تم أكسدة الإسفلت كما هو موضح في الفقرة (1) من الطرائق العملية والجدول (2) يوضح النتائج التي تم الحصول عليها.

الجدول (2): الخواص الريولوجية للإسفلت المؤكسَد هوائياً عند درجات حرارةٍ وأزمانٍ مختلفة ، وبوجود 0.5% وزناً من كلوريد الألمنيوم اللامائي

الأنموذج	الزمن (دقيقة)	درجة الحرارة (°م)	الاستطالة (25,cm°م)	درجة الليونة(م°)	النفاذية,ملم (100غم,5ثا,25م°)	دليل الاختراق (PI)	نسبة الإسفلتين%
AS_0	0	0	150<	50	45.3	-1.413	19.2
AS_1	30	100	85	59	41.6	+0.387	23.3
AS_2	60	100	110	62	40.3	+0.705	25.6
AS_3	90	100	96	63	38.7	+0.986	28.3
AS_4	120	100	65	68	37.2	+1.599	30.4
AS_5	30	150	93	59	40.4	+0.320	21.7
AS_6	60	150	150<	57	41.5	-0.025	23.2
AS_7	90	150	90	62	39.5	+0.848	25.5
AS_8	120	150	74	63	37.2	+0.896	27.3
AS_9	30	200	83	62	40.1	+0.833	27.4
AS_{10}	60	200	79	62	36.7	+0.681	32.6
AS_{11}	90	200	65	64	36.4	+1.028	29.1
AS_{12}	120	200	52	66	35.2	+1.303	36.2

AS_0 النموذج الاصل بدون أي معاملة

نلحظ من الجدول(2) ان استخدام درجة حرارة 150م° وزمن 60 دقيقة ومعدل ضخ هواء 120 اعطى نموذج اسفلتي ذا خواص ريولوجية مطابقة للمواصفات القياسية والموضحة في الجدول (12) .كذلك نلحظ من الجدول أن نسبة الإسفلتين تزداد بصورةٍ عامة بإزدياد الزمن عند ثبوت درجة الحرارة ما عدا الأنموذج (AS_{11}) ، اذ شذ هذا الأنموذج عن القاعدة أعلاه ، ويعزى السبب في إزدياد نسبة الإسفلتين إلى حدوث تفاعلات التكاثف بصورة أكثر من تفاعلات التفكك التي تؤدي إلى خفض نسبة الإسفلتين . بمعنى آخر فإن تفاعلات التكاثف تكون أكثر من تفاعلات التفكك في جميع النماذج ماعدا الأنموذج (AS_{11}) التي تكون فيها نسبة تفاعلات

التفكك أكثر من تفاعلات التكثيف. بعد تحديد الظروف المثلى لعملية الاكسدة تم تغيير نسبة كلوريد الالمنيوم اللامائي المضافة, والجدول (3) يوضح النتائج التي تم الحصول عليها.

جدول (3) الخواص الريولوجية للاسفلت المعامل مع نسب مختلفة من كلوريد الالمنيوم اللامائي عند (150)م وزمن 60 دقيقة وبعملية اكسدة هوائية

الأنموذج	نسبة الحفاز (%)	الاستطالة (25,cm°م)	درجة الليونة(م°)	النفاذية,ملم (100غم,5ثا,25م°)	دليل الاختراق (PI)	نسبة الإسفلتين%
AS_0	0	150<	50	45.3	-1.413	19.2
AS*	0	91	60	38.6	+0 .414	26.3
AS_{13}	0.25	110	61	40.2	+0.699	24.2
AS_{14}	0.5	150<	57	41.5	-0.025	23.2
AS_{15}	1	58	62	36.4	+0.663	26.7
AS_{16}	2	32	66	34	+1.225	29.4
AS_{17}	3	31	64	33.4	+0.836	29.6

AS_0 الأنموذج الاصل بدون أي معاملة

***AS أنموذج مؤكسد بدون حفاز عند الظروف المثلى لعملية الاكسدة**

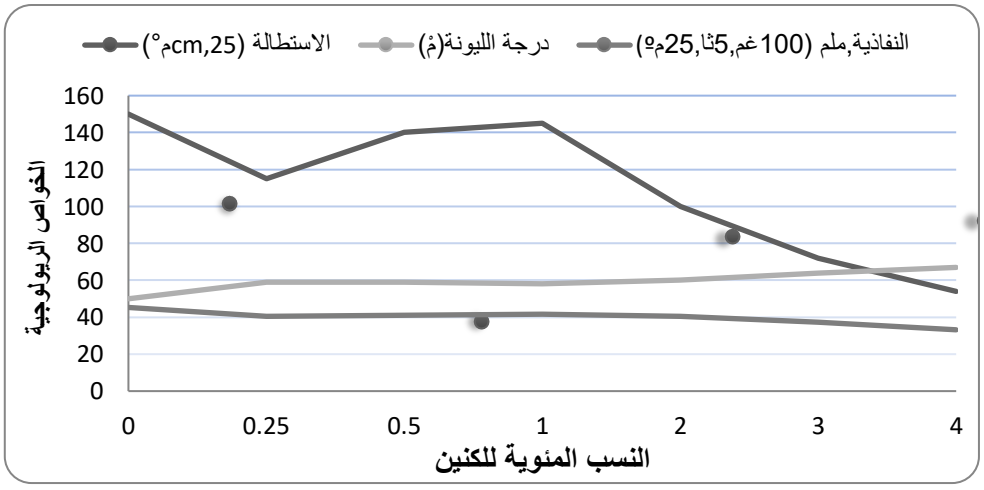
يتضح من الجدول ان النسبة التي اعتمدت في بداية الجزء العملي وهي (0.5) %وزناً من كلوريد الالمنيوم اللامائي تمثل النسبة المثلى التي بالإمكان استخدامها .

بعد ذلك تم معاملة الإسفلت مع اللكنين تحت الظروف المثلى لعملية الاكسدة الهوائية ونسبة كلوريد الالمنيوم اللامائي المضافة , والجدول (4) والشكل (1) يوضحان النتائج التي تم الحصول عليها .

الجدول (4): الخواص الريولوجية للإسفلت المعامل مع نسبٍ مختلفة من اللكنين عند(150) م° وزمن ساعة بوجود (0.5)% وزناً من كلوريد الألمنيوم اللامائي بعملية أكسدة هوائية

الأنموذج	نسبة اللكنين (%)	الاستطالة (25,cm°م)	درجة الليونة(م°)	النفاذية,ملم (100غم,5ثا,25م°)	دليل الاختراق	نسبة الإسفلتين (%)
AS_0	0	150<	50	45.3	-1.413	19.2
AS_{18}	0.25	115	59	40.4	+0.320	24.7
AS_{19}	0.5	140	59	41.2	+0.365	25.1
AS_{20}	1	145	58	41.7	+0.191	28.7
AS_{21}	2	100	60	40.4	+0.518	30.2
AS_{22}	3	72	64	37.3	+1.083	33.4
AS_{23}	4	54	67	33.2	+1.341	35.1

AS_0 **الانموذج الأصل بدون أي معاملة**



الشكل(1) الخواص الريولوجية للإسفلت المحور باللكنين

يتضح من الجدول اعلاه ان استخدام اللكنين كمادة محورة كان فعالا عند النسب التي لاتتجاوز 2%وزناً وفقاً للمواصفات القياسية الموضحة في الجدول(12).ويتضح من الجدول ايضا ان الخواص الريولوجية ساءت بشكل كبير عند النسب (4,3)% وزناً ممايدل على عدم حصول تفاعل مؤثر بين اللكنين والإسفلت عند النسب العالية من اللكنين عند هذه الظروف المستخدمة من عملية أكسدة هوائية ودرجة الحرارة.

وفي محاولة لأيجاد مسار آخر لأضافة اللكنين تم إجراء عملية أكسدة هوائية غير محفزة للمادة الإسفلتية من أجل معرفة الظروف المثلى لإضافة اللكنين فيما بعد كما هو موضح في الفقرة (3) من الجزء العملي والجدول (6) يوضح النتائج التي تم الحصول عليها .

الجدول (6): الخواص الريولوجية للإسفلت المؤكسَد هوائياً عند درجات حرارةٍ وأزمانٍ مختلفة

الأنموذج	الزمن (دقيقة)	درجة الحرارة (°م)	الاستطالة	درجة الليونة	النفاذية	دليل الاختراق (PI)	نسبة الإسفلتين
AS_0	0	0	150<	50	45.3	−1.413	19.2
AS_{24}	30	100	63	62	38.6	+0.795	22
AS_{25}	60	100	85	61	40.2	+0.699	24.4
AS_{26}	90	100	115	60	38.7	+0.423	24.2
AS_{27}	120	100	66	67	37.4	+1.612	29.8
AS_{28}	30	150	77	62	40.5	+0.736	23.5
AS_{29}	60	150	91	60	38.6	+0 .414	26.3
AS_{30}	90	150	90	62	38	+0.735	28.3
AS_{31}	120	150	67	65	35.4	+1.142	30.2
AS_{32}	30	180	83	61	39.1	+0.636	24.3
AS_{33}	60	180	145	58	40.7	+0.136	25.4
AS_{34}	90	180	94	64	40.2	+1.256	28.7
AS_{35}	120	180	43	67	35.2	+1.473	32.6
AS_{36}	30	200	72	59	34.5	−0.025	25.7
AS_{37}	60	200	90	63	34	+0.696	31.7
AS_{38}	90	200	66	67	33.7	+1.375	35.5
AS_{39}	120	200	36	67	31.5	+1.226	36.7

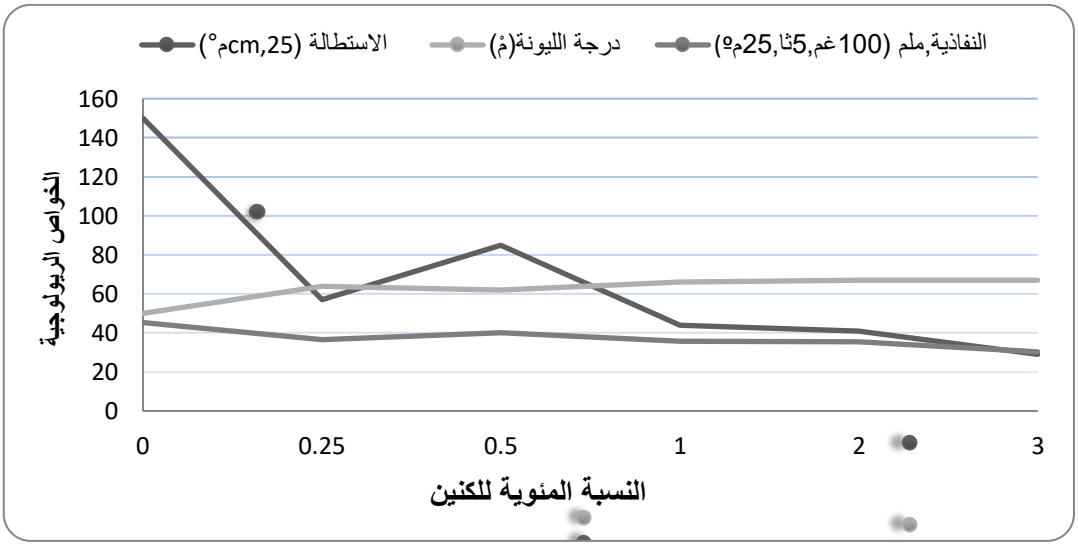
AS_0 الانموذج الأصل بدون أي معاملة

يتضح من الجدول (6) ان افضل الظروف لعملية الاكسدة الهوائية غير المحفزة هي زمن ساعة ودرجة حرارة 180م° .كذلك نلحظ من الجدول أن نسبة الإسفلتين تزداد بصورةٍ عامة بازدياد الزمن عند ثبوت درجة الحرارة ما عدا الأنموذج (AS_{26}). بعد تحديد الظروف المثلى لعملية الاكسدة الهوائية غيرالمحفزة تم معاملة الإسفلت مع اللكنين والجدول (7) والشكل (2) يوضحان النتائج التي تم الحصول عليها.

الجدول(7): الخواص الريولوجية للإسفلت المعامل مع نسبٍ مختلفة من اللكنين عند(180) م° وزمن 60دقيقة بعملية أكسدة هوائية هوائية

الأنموذج	نسبة اللكنين (%)	الاستطالة (°م25,cm)	درجة الليونة(مº)	النفاذية,ملم (100غم,5ثا,25مº)	دليل الاختراق	نسبة الإسفلتين (%)
AS_0	0	150<	50	45.3	-1.413	19.2
AS_{40}	0.25	57	64	36.5	+1.034	24.7
AS_{41}	0.5	85	62	40	+0.877	26.6
AS_{42}	1	44	66	35.6	+1.328	28.3
AS_{43}	2	41	67	35.5	+1.492.	31.4
AS_{44}	3	29	67	30.3	+1.142	32.5

AS_0 الانموذج الأصل بدون اي معاملة



الشكل (2) الخواص الريولوجية للإسفلت المحور باللكنين عند ظروف الاكسدة الغير محفزة

يتضح من الجدول اعلاه ان النتائج التي تم الحصول عليها كانت رديئة جدا ولايمكن استخدامها في المجال الأهم الا وهو مجال التبليط حسب المواصفات الموضحة في الجدول(12),مما يعطي دليلا واضحا على دور الحفاز في عملية ربط اللكنين بالمادة الإسفلتية وبالتالي حدوث تفاعلات شبيهة بتفاعلات الألكلة أدت الى تحسين خواص الإسفلت الريولوجية ,علماً ان النماذج التي تم

الحصول عليها يمكن استخدامها في مجالات اخرى مثل التسطيح وكمانع للرطوبة فضلا عن امكانية استخدام المادة ذات المحتوى الإسفلتيني العالي في مجال تحضير الكاربون المنشط والذي يعد مادة ذات جدوى اقتصادية كبيرة في مجال السيطرة على التلوث البيئي .

تشير الادبيات الى ان استخدام اللكنين في التحوير الريولوجي للاسفلت يؤدي الى الحصول على اسفلت ذو خواص ريولوجية قليلة التأثر بعامل التقادم الزمني[10],وهو عامل مهم جدا في مجال العمر التشغيلي للأسفلت . ومن هذا المنطلق حاولنا استخدام مسار آخر في التحوير باللكنين الا وهو استخدام الكبريت مع اللكنين.

تم في البدء تحديد النسبة المثلى من الكبريت التي بالإمكان استخدامها في تحوير خواص الإسفلت الريولوجية بوجود عملية أكسدة هوائية , كما موضح في الفقرة (4) من الطرائق العملية والجدول (8) يوضح النتائج التي تم الحصول عليها.

الجدول (8): الخواص الريولوجية للإسفلت المعامل مع نسبٍ مختلفة من الكبريت عند(180) م° وزمن 60 دقيقة بعملية أكسدة هوائية

الأنموذج	نسبة الكبريت (%)	الاستطالة (25,cm م°)	درجة الليونة(م°)	النفاذية,ملم (100غم,5ثا,25م°)	دليل الاختراق	نسبة الإسفلتين (%)
AS_0	0	150<	50	45.3	−1.413	19.2
AS_{45}	0.25	150<	52	44.5	-0.973	25.4
AS_{46}	0.5	150<	53	43.7	-0.791	27.3
AS_{47}	1	150<	56	42.6	-0.177	28.4
AS_{48}	2	120	61	40	+0.688	35.2
AS_{49}	3	74	64	37.4	+1.089	39.7

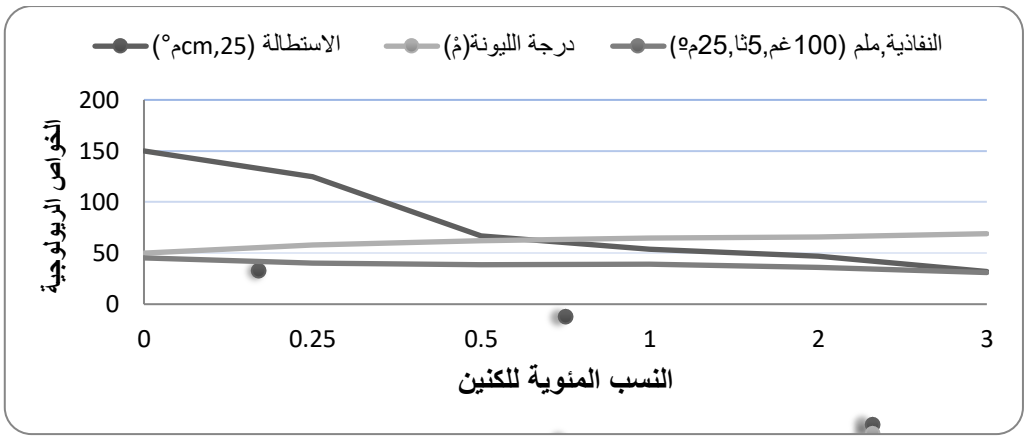
AS_0 الانموذج الأصل دون اي معاملة

يتضح من الجدول ان افضل نسبة مستخدمة هي نسبة 1% وزناً من الكبريت .ان تسخين الإسفلت مع الكبريت عند 180م° تؤدي الى تحول حلقات الكبريت الثماني الى جذور حرة ومن ثم أرتباطه بالإسفلت وبالتالي اعطاء مرونة للسلاسل التي يدخل بينها [23,11]. بعد ذلك تم معاملة اللكنين مع الإسفلت بعملية أكسدة هوائية عند 180م° وبنسب تراوحت بين (0.25−3) وبوجود 1% وزناً من الكبريت والجدول (9) والشكل (4)يوضحان النتائج التي تم الحصول عليها

الجدول (9): الخواص الريولوجية للإسفلت المعامل مع نسبٍ مختلفة من اللكنين بوجود 1% وزناً من الكبريت عند(180) م° وزمن 60 دقيقة بعملية أكسدة هوائية

الأنموذج	نسبة اللكنين (%)	الاستطالة (25,cm°م)	درجة الليونة(م°)	النفاذية,ملم (100غم,5ثا,25م°)	دليل الاختراق	نسبة الإسفلتين (%)
AS_0	0	150<	50	45.3	-1.413	19.2
AS_{50}	0.25	125	58	40.1	+0.102	26.2
AS_{51}	0.5	67	62	38.7	+0.801	27.3
AS_{52}	1	54	65	39.3	+1.382	27.5
AS_{53}	2	47	66	36	+1.353	31.2
AS_{54}	3	32	69	31	+1.520	33.5

AS_0 الانموذج الأصل دون اي معاملة



الشكل(3) الخواص الريولوجية للإسفلت المحور باللكنين بوجود 1% وزناً الكبريت

نلحظ من الجدول (9) اعلاه ان النتائج التي تم الحصول عليها لم تكن جيدة عدا النموذج (AS_{50})الذي يمثل النسبة الاقل المستخدمة من اللكنين إذ كانت كانت الخواص الريولوجية له ضمن المواصفات القياسة لإسفلت ألتبليط الموضحة في الجدول (12) اما النماذج الاخري فيمكن استخدامها كماستك واخرى للتسطيح .

اتضح من هذه المعاملات ان افضل مسار يمكن استخدامه لتحوير خواص الإسفلت الريولوجية بوجود اللكنين كمضاف هو استخدام عملية الاكسدة المحفزة بكلوريد الالمنيوم اللامائي .

اما دليل الاختراق (PI) فيستخدم لمعرفة حساسية الإسفلت لدرجات الحرارة [21] ,وهو عبارة عن علاقة تربط بين درجة نفاذية الأنموذج الإسفلتي ودرجة ليونته عند (25م°) , ويمكن حساب دليل النفاذية (PI) من العلاقة الرياضية الآتية[22]

$$g\frac{20-PI}{10+PI} = 50\left[\frac{log800-\log pent}{T.R.B-T}\right]$$

PI: دليل النفاذية أو دليل الاختراق

Pent: درجة نفاذية الأنموذج الإسفلتي

T: درجة الحرارة التي عندها يتم قياس النفاذية وتساوي (25)م°

T.R.B: درجة ليونة الأنموذج المقاسة بطريقة الكرة والحلقية (Ring & Boll)

يجب ان تمتلك النماذج الإسفلتية ذات المواصفات الملائمة للاستخدام في مجال التبليط دليل اختراق ذا قيمة تقع بين(−2, +2)[24].

بعد ملاحظة النتائج التي تم الحصول عليها, نجد أن هناك بعض النماذج المحورة يمكن استخدامها كإسفلت تبليط بعد إخضاعُها للاختبارات الهندسية, وكذلك ووجد أن بعض النماذج تميزت بقيم نفاذية واستطالة واطئة وبدرجات ليونة عالية تؤهلها للاستخدام في إنتاج الماستك (Mastic) المستعمل كمادة عازلة للرطوبة (Water Proofing)، ونماذج أُخرى بالإمكان استخدامها في التسطيح.وذلك أعتمادا على المواصفات القياسية الموضحة في الجداول (10−12)

الجدول (10) المواصفات القياسية الأمريكية (ASTM (D491- 88 للإسفلت المستخدم لانتاج الماستك [25]

القياسات الريولوجية	الحد الأدنى	الحد الأعلى
درجة الليونة (°م)	54	65
النفاذية ، ملم (100غم ، 5ثا ،25°م)	20	40
الاستطالة سم (25°م)	15	---

الجدول (11) المواصفات القياسية العراقية للإسفلت المستخدم في التسطيح[26]

القياسات الريولوجية	الحد الأدنى	الحد الأعلى
درجة الليونة (°م)	57	66
النفاذية ، ملم (100غم ، 5ثا ،25°م)	18	40
الاستطالة (سم ، 25°م)	10	---

الجدول (12) الخواص الريولوجية للإسفلت المستخدم في التبليط حسب مواصفات هيئة الطرق والجسور العراقية (S.C.B.R)[27]

القياسات الريولوجية	الحد الأدنى	الحد الأعلى
درجة الليونة (°م)	54	60
النفاذية ، ملم (100غم ، 5ثا ،25°م)	40	50
الاستطالة (سم ، 25°م)	100	---

من أجل معرفة مدى ملائمة النماذج الإسفلتية لأغراض التبليط ، تم إجراء فحص المارشال (التبليط بالإسفلت) لافضل أنموذج من النماذج التي تم الحصول عليها من نتائج القياسات السابقة فضلا عن الإسفلت الاصل. يعطي هذا القياس دلالةً عن مدى ملائمة الإسفلت المراد استخدامه للتبليط من خلال تسليط ضغطٍ على الأنموذج المراد أختباره وعندما يبدأ الأنموذج بالتشوه ، يتم أخذ قياس الاستقرارية (الثباتية) (Stability) والزحف (Flow) من خلال تدرجاتٍ معينة موجودةٍ في الجهاز , ويتم حساب حاصل قسمة المارشال(Marshall Quotient) من حاصل قسمة ثباتية المارشال على قيمة الزحف[28].والجدول (13) يوضح قيم الاستقرارية والزحف لأفضل نموذج تم الحصول عليه ومقارنته مع الأنموذج الاصل حسب مواصفات هيئة الطرق والجسور العراقية (S.C.R.B) [27]

جدول (13)

قيم الإستقرارية والزحف للاسفلت الأصل والمحوَر باللكنين ومواصفات هيئة الطرق والجسور (S.C.R.B)

رقم الأنموذج	نسبة الإسفلت المضاف إلى الركام (%)	الإسفلت المُحوَر		
		الإستقرارية	الزحف	MQ
AS_0	4.5	11.3	5.1	2.21
AS_{20}		18.2	2.9	6.27
AS**		7	2-4	3.5

AS مواصفات هيئة الطرق والجسور العراقية [27] .**

يتبين من الجدول اعلاه ان الأنموذج المحور أفضل من الأنموذج الأصل في حال استخدامه كإسفلت تبليط , كذلك يمكن ملاحظة ان قيمة MQ للإسفلت المحور باللكنين اعلى من قيمة MQ للإسفلت الاصل, وهذا يدل على ان الإسفلت المحور باللكنين أكثر مقاومة للتشوه الدائمي من الإسفلت الاصل .وهذا يعود الى توافق كل من الاكسدة الهوائية والمضاف البوليمري الطبيعي الذي استخدم في التحوير.

ولأجل معرفة مدى درجة تأثر النماذج الإسفلتية المحورة بظروف التقادم الزمني تم اجراء فحص الفرن لأغشية الإسفلت الرقيقة, تم إجراء القياس على كل من الانموذج الأصل و المُحوّر، وقد أُجريَ الفحص على وفق المواصفات القياسية الأمريكية ASTM,(D1754-97R2002)[21] وكما هو موضح في الجدول (14)

الجدول (14) الخواص الريولوجية للأسفلت الاصل والإسفلت المحور باللكنين قبل وبعد اخضاعهما لفحص الفرن لأغشية الإسفلت الرقيقة (TFOT)

الانموذج	وصف الانموذج	الخواص الريولوجية	قبل الفحص	بعد الفحص	الفرق
AS_0	الأصل	الاستطالة سم (25°م)	150<	150<	
		درجة الليونة (م°)	50	53	3
		النفاذية,ملم(100غم,5ثا,25م°)	45.3	42.1	3.2
		دليل الاختراق (PI)	-1.413	-0.863	
		نسبة الفقدان بالوزن %	-----	0.05	
AS_{20}	المحور باللكنين	الاستطالة (25,cmم°)	145	141	4
		درجة الليونة (م°)	58	60	2
		النفاذية,ملم(100غم,5ثا,25م°)	41.7	41.6	0.1
		دليل الاختراق (PI)	+0.191	+0.585	
		نسبة الفقدان بالوزن %	------	0.01	

نلحظ من الجدول اعلاه ان درجة تاثر الإسفلت المحور بظروف التقادم الزمني من درجةحرارة و اوكسجين بشكل عام تكون أقل من درجة تأثر الإسفلت الأصل وخاصة نسبة الفقدان بالوزن ونستدل من هذا ان الانموذج الإسفلتي المحور يمتاز بمقاومة كبيرة للاجهاد وتشققات اقل فضلا عن العمر التشغيلي الطويل ويعد هذا امراً ايجابياً للتحوير بالبوليمرات الطبيعية

الأستنتاجات

1- إن إضافة اللكنين إلى الإسفلت أثر على الخواص الريولوجية للنظام الإسفلتي بنسب متفاوتة .

2- أدت عملية الأكسدة الهوائية باستخدام اللكنين كمضاف الى الإسفلت وبوجود كلوريد الالمنيوم اللامائي إلى تحسين الخواص الريولوجية للإسفلت بصورةٍ كبيرة عند مقارنتها مع النماذج المستحصل عليها باستخدام المسارات الاخرى

3- أعطت هذه الدراسة قيماً لمارشال أفضل للأنموذج المحور باللكنين مما هو عليه في الإسفلت الأصل وهذا يدل على إمكانية استخدام هذا المضاف في عمليات التبليط وبما يلائم أجواء ومناخ بلدنا .

4- دلت هذه الدراسة على ان النماذج المحورة باللكنين قليلة التأثر بظروف التقادم الزمني مقارنة بالإسفلت الاصل

5- نلحظ من الدراسة ان نسبة الإسفلتين ازدادت بصورة عامة بزيادة زمن الاكسدة وكذلك بزيادة نسبة المضاف البوليمري

شكر وتقدير : (Acknowledgement)

يتقدم الباحثون بالشكر والتقدير لقسم الكيمياء في كلية التربية للعلوم الصرفة – جامعة الموصل والى كلية الهندسة جامعة الموصل لتقديم التسهيلات اللازمة لإكمال هذا البحث

المصادر

1- Parkash, S "Petroleum Fuels Manufacturing Hand Book", McGraw-Hill Cogmpanies, Inc. 102-131., (2010),.

2- Zhang, L. and Greenfield ML, Energy & Fuels, Vol. 22, pp. 3363-3375, (2008),.

3- Asphalt Institute Inc. and European Bitumen Association, EurobitumeThe Bitumen Industry, A Global Perspective, 3rd ed., USA, (2015),.

4- Holtherly L.W. and Leaver P.C, "Asphaltic Road Materials" Edward Arnold, Ltd. London, pp. 17-20, 23-24., (1967),.

5- Stastna., Zanzotto L., Vacin O, J. Applied Rheology, Vol. 10, P.1, 2, 134 – 134., (2000),.

6- , Research Circular. No. 499, Transportation Research Board, National Research Council(2000).

7- Bulatovic V. O., Rek V. and Markovic K. J.. Polym. Eng. Sci. 53 (11) 2276 – 2283,(2013).

8- Masson, J. F. Pelletier, L. & Collins, P. Rapid FTIR method for quantification of styrene-butadiene type copolymers in bitumen. Journal of Applied Polymer Science, 79(6), 1034-1041,(2001).

9- Ye, Q., Wu, S., & Li, N.. Investigation of the dynamic and fatigue properties of fiber-modified asphalt mixtures. International Journal of Fatigue, 31(10), 1598-1602, (2009),.

10- Xu, G., Wang, H., & Zhu, H.. Rheological properties and anti-aging performance of asphalt binder modified with wood lignin. Construction and Building Materials, 151, 801-808,(2017),.

11--Tang, N., Huang, W., Hu, J., & Xiao, F. Rheological characterisation of terminal blend rubberised asphalt binder containing polymeric additive and sulphur. Road Materials and Pavement Design, 19(6), 1288-1300, . (2018),.

12-- Pérez, I. P., Pasandín, A. M. R., Pais, J. C., & Pereira, P. A. A. Use of lignin biopolymer from industrial waste as bitumen extender for asphalt mixtures. Journal of Cleaner Production, 220, 87-98, . (2019),.

13--Eskandarsefat, S., Hofko, B., Rossi, C. O., & Sangiorgi, C.. Fundamental properties of bitumen binders containing novel cellulose-based poly-functional fibres. Composites Part B: Engineering, 163, 339-350, (2019),.

14-.Zahedi, M., Zarei, A., Zarei, M., & Janmohammadi, O. Experimental determination of the optimum percentage of asphalt mixtures reinforced with Lignin. SN Applied Sciences, 2(2), 258, (2020),.

15-Ali L. H., Al- Ghannam K. A J. Fuel, Vol. 60, PP. 1043 – 1046., (1981),.

16-American Society for Testing and Materials, (D113 – 07), (2008).

17-American Society for Testing and Materials, (D36-95) ,(2000)

18-American Society for Testing and Materials, (D5/ D5M -13), (2013).

19-17ASTM, (D1559 – 2004). Standard specification, section 4, Vol., 04 – 03.

20-ASTM D1754-97R,Section 4,Vol .04 .03,Road and paving materials-vehicle-pavement systems, New york, Ny(2002),.

21-Yoder, E. J. and Witczak, M. W. "principle of pavement design", 3rd ed., Jhon Willy and Sons., pp. 269-27, (1964),.

22-Basu, P. (2010). "Biomass gasification and pyrolysis",Elsevier Inc,pp. 37-78,(2010)..

23-Kuriacose J. C., Rajarm J. "Chemistry in Engineering and Technology", Vol. 2, Tata McGraw-Hill Publishing Company Limited, Naew Delhi,(1984),

24-Al- Frakh and Abu Shihada, A., (1981), Brit, UK Pat. App1 GB2, 028, 406, Chem. Abs. Vol. 96, 126085g(1982),.

25-Hobson, G. D. "Modern Petroleum Technology", 4th ed, Ltd. Britain, PP. 804 – 806, (1973),.

26-ASTM D491-88, "Specification for Asphalt Mastic used in waterproofing (withdrawn 1988), withdrawn standards until (2006)" , New York , N.Y.

27-Standard Specifications No. 1196 of 1988 issued by the Central Agency for Measurement and Quality Control of the bitumen used for flatness.

28-. State Cooperation of Road & Bridges (S.C.R.B). Iraqi Standard Specification , Ministry of Housing and Construction . Department of Design and Study, Section R9.), (2003),

29-Zoorob, S. E. and Suparma, L. B., Cem Cencr Compos; 22: 233-242, (2000),.