Journal of Education and Science (ISSN 1812-125X), Vol: 29, No: 1, 2020 (15-21)

# Air Blowing Oxidation Process for Improving of Rheological Properties of Sulfur Treated Asphalt

**Wijdan Mohammed Saleh**

Chemical and Oil Industries, Technical Institute, Northern Technical University, Mosul, Iraq

Email: Wejdan.alhmdany@gmail.com

(Received December 26, 2017; Accepted May 16, 2019; Available online March 01, 2020)

DOI:10.33899/edusj.2020.164360, © 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

There is a growing need for the production of a certain types of asphaltic materials having a good rheological properties compared with the non-modified a asphaltic materials can be using as a paving materials.

In this research Rheological properties of Beije asphalt modified using oxidation process in the present of Sulphur and chlorides of (iron and zink).

In this research we obtained asphaltic materials which can be used in paving and mastic according to the measuring of the (ductility, penetration and softening point.

**Keyword:** Asphalt, Oxidation

# استخدام عملية الأكسدة الهوائية في تحسين الخواص الريولوجية للأسفلت المكبرت

**وجدان محمد صالح**

قسم الصناعات الكيماوية/ المعهد التقني/ الموصل/ العراق

**الخلاصة**

نظراً للحاجة الماسة لإنتاج مواد أسفلتية ذات خواص ريولوجية تصلح للاستخدام كمواد تبليط تم في هذا البحث دراسة تأثير كل من عملية الأكسدة وإضافة الكبريت وكلوريدات كل من (الحديد, الخارصين) على الخواص الريولوجية . تم الحصول من هذه الدراسة على مواد ذات خواص ريولوجية مختلفة بالإمكان استخدامها في مجالات مختلفة كمواد مانعة للرطوبة فضلاً عن الحصول على نموذج بالإمكان عده كأسفلت تبليط.

**الكلمات المفتاحية:** اسفلت، الاكسدة

**المقدمة:**

يمكن تعريف الأسفلت على أنه مادة هيدروكاربونية صلبة أو شبه صلبة ذات لزوجة عالية في درجات الحرارة السائدة, ويتحول إلى الحالة السائلة في درجات الحرارة المرتفعة. يتكون الأسفلت بصورة أساسية من مركبات هيدروكاربونية بارافينية ونفثينية

وارومية, ويشـتمل كذلك على مركبات حلقية أو غير حلقية تحتوى على النتروجين والكبريت والأوكسـجين, فضـلاً عن احتوائه على كميات قليلة من ذرات الفناديوم والحديد والنيكل, يمتاز الأسفلت بلونه الأسود أو البني الغامق وبقابلية تطايره القليلة نسبياً [1−4].

ويمكن إعطاء تعريف أخر للأسـفلت بأنه تلك المادة البيتيومينية الثقيلة المتبقية بعد إزالة المشـتقات القابلة للتقطير والتطاير من الأجزاء النفطية. كما انه يعد الإسفلت المكون الأثقل الذي ينتج من عمليات التقطير المباشر للنفط الخام, وهو أعقد المكونات إذ يزداد التعقيد بزيادة درجات الغليان وتصبح الاختلافات بين مكوناته الرئيسية غير واضحة [5−6].

وبالرجوع الى الأدبيات نجد العديد من الطرائق الفيزيائية والكيميائية التي اسـتخدمت لتحوير خواص الأسـفلت الريولوجية للحصول على مادة أسفلتية تصلح للاستخدام في أغراض مختلفة ومن هذه الطرق والدراسات.

دراسـة قام بها كل من (Vanufford & Vlugter)[7] وذلك بمعاملة الأسـفلت مع الكبريت بنسـب تراوحت بين (2−8)% وسـخن المزيج الى درجات حرارة معينة لمدة 45 دقيقة مما أعطى أسـفلتاً محوراً يمتاز بنفاذية أعلى وليونة أقل من الأصـل وكذلك لاحظ أن الزيادة في الزمن تزيد من استقرارية المزيج.

وافترض (Smith)[8] أن التفاعل الرئيسـي بين الأسفلت والكبريت هو تفاعل إزالة هيدروجينية للحلقات النفيثينة والسـلاسل الالكبلية إذ يتم الحصول على جزيئات ذات سلاسل أقصر ومن ثم تتكون جزيئات ذات وزن جزيئي أعلى وذلك عندما يرتبط الكبريت مع هذه الجزيئات الصغيرة وهذه قد تكون الدليل لاختلاف خواص الأسفلت الريولوجية.

وقام (Lee)[9] بإضافة نسب مختلفة من الكبريت تراوحت بين (0,2−1,8)% وزناً الى الأسفلت وسخن النموذج الى درجة حرارة (150م°) اذ وجد ان قياسـات (الليونة والنفاذية والاسـتطالة) اعطت نتائج مختلفة عن الاصـل ولاحظ حدوث زيادة في نسـبة الكبريت المرتبط وكذلك زيادة في نسبة $H_2S$ المتحرر.

درس (Morchan & Lvor)[10] تأثير اضـافة الكبريت الى الأسفلت فقد حضـرا مزيجاً من (كبريت− أسفلت) عند درجة حرارة (120م°) ووجدا ان قياس الاستطالة يزداد عند اضافة (5−20)% وزناً من الكبريت وعند استخدام كمية اكبر من الكبريت فانه يؤدي الى الزيادة في المقاومة الحرارية للمزيج.

وقام (Fromn)[11] وجماعته باسـتخدام الكبريت وبشـكل سـائل واضـافته الى الإسفلت مما أدى الى الحصـول على مزيج مسـتحلب وعند اجراء الفحوصـات على المزيج المسـتخدم في تبليط الطرق اعطى مواصـفات جيدة من ناحية قوة الربط والمقاومة للجريان والتشوه وكذلك مقاومته للانزلاق والامطار والرطوبة ويقلل من احتمالية حدوث الاخاديد والتشققات في الطرق.

وتمكنت (صالح)[12] من معالجة الإسفلت كيميائياً مع نسب مختلفة من الكبريت وباستخدام حفاز كلوريد الألمنيوم وظروف تجريبية مختلفة من درجة حرارة وزمن تفاعل وقد اسـتنتجت ان معالجة الإسـفلت مع الكبريت بنسـبة (1)% وبدرجة حرارة (130م°) وبنسـبة حفاز (1,5)% كلوريد الألمنيوم ولمدة سـاعة واحدة يعطي مواصـفات جيدة من ناحية امتلاكه لقيمة اسـتطالة جيدة مع زيادة ملحوظة في درجة الليونة.

كما تمكن (القحطاني)[13] من تحوير الإسفلت كيميائيا مع نسب مختلفة من الكبريت وباستخدام كربونات الكالسيوم وكلوريد الألمنيوم وبدرجات حرارية مختلفة وحصـــل على نماذج مختلفة من الإســـفلت المحور كيميائيا ثم مزج كل نموذج من هذه النماذج فيزيائيا مع ثلاث نسـب من الكبريت وهي على التوالي (15,10,5)%. فضـلاً عن هذا عالج الأسـفلت الاعتيادي فيزيائياً مع نسـب وزنية مختلفة من الكبريت (15,10,5)% وبدرجة حرارة (130م°) بعدها تم قياس الصـفات الريولوجية للنماذج المحضـرة من خلال قياس الثبوتية الترموداينميكية عن طريق ملاحظة تجانس الشـرائح المكروسـكوبية حيث لاحظ ان بعض المزائج اعطت تجانسـا اكبر من مزائج (أسفلت _كبريت) غير المحور كيميائيا.

اما (Guian)[14] وجماعته فقد قاموا بمعالجة الأسـفلت المعامل مع (SBS) بإضـافة الكبريت عند درجات حرارة مرتفعة وتبين من خلال دراسة الريولوجي ان اضـافة الكبريت بنسبة 5% تجعل دقائق البوليمر تنتشر بشكل افضل خلال المزيج الإسفلتي مما يعطي نتائج افضل.

ودرس (Quanhonq)[15] وجماعته اداء الأسـفلت المحور بدقائق الكبريت وتبين أن إضـافة دقائق الكبريت الى الأسـفلت أدت الى زيادة حادة في الثبات الحراري, كما اقترحت نتائج الدراسة أن دقائق الكبريت المحورة تقلل وبشكل ملحوظ غاز H2S وتعزز من شدة أسفلت التبليط.

**الجزء العملي**

**أولاً: المواد المستعملة**

1- أسفلت بيجي: استخدم في هذه الدراسة أسفلت تم الحصول علية من شركة نفط الشمال/ مصفى بيجي والذي يمتاز بالمواصفات الآتية: درجة الليونة (48م°) ودرجة النفاذية 40-50 ملم (100غم, 5 ثا, 25م°) واستطالة +100 (سم, 25م°).

2- كبريت تم الحصول عليه من الشركة العامة لكبريت المشراق.

3- كلوريدات كل من (الخارصين والحديد).

**ثانياً: الطرائق العملية**

**الأكسدة الهوائية للأسفلت**

1- تم اخذ وزن معين من الأسفلت ووضـع في دورق ثلاثي العنق حيث تم ضـخ الهواء من أحد الأعناق عند درجة حرارة (150م°) ووضــع في العنق الأخر مكثف والعنق الأخر وضــع فيه محرار لقياس درجة الحرارة، وتم ضــخ الهواء في النموذج الأسـفلت بمعدل (145 سم$^3$/ دقيقة)

2- أعيدت الخطوة أعلاه باستخدام كبريت بنسبة 1% وحددت الخواص الريولوجية للأسفلت الناتج.

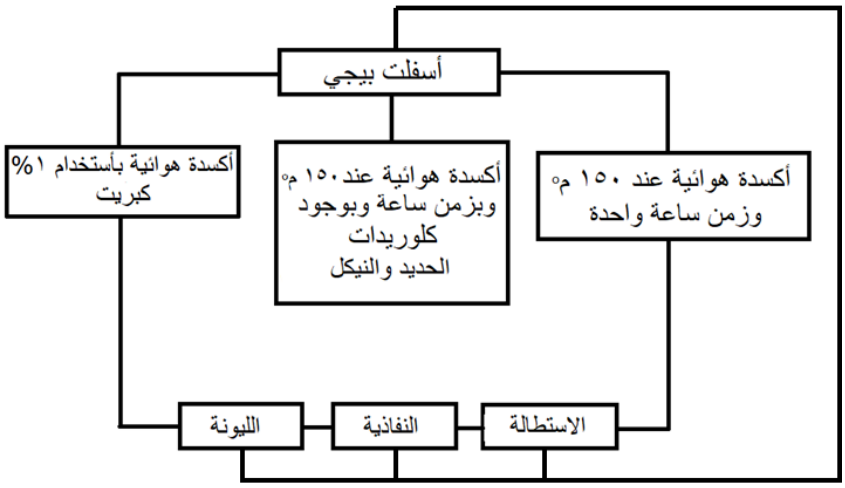
3- أعيدت الخطوة رقم (2) باستخدام بنسب مختلفة من كلوريدات كل من (الحديد والخارصين) تحت نفس ظروف عملية الأكسدة.

4- النموذج الأفضل من الخطوات أعلاه دُرست خواصه الريولوجية عند تغيير زمن عملي الأكسدة.

5- تم قياس كل من قيم الاستطالة ودرجة الليونة والنفاذية لكل من النموذج الأصل والنماذج المحورة

**النتائج والمناقشة**

المخطط ادناه يوضح الخطوات الرئيسة والفرعية التي تم اجراءها في هذا البحث.




**مخطط يوضح الخطوات التي تم اجراءها في هذا البحث**

تم اختيار درجة حرارة الأكسدة اعتماداً على الأدبيات التي تشير الى أن أغلب عمليات التحوير الريولوجية للمواد الأسفلتية تجري عند مدى حراري يتراوح بين 120– 180م لذلك أخترنا هذه الدرجة لإجراء عملية الأكسدة تم تثبيت الزمن عند هذه الخطوة (60 دقيقة) ويتضح من الجدول (1) نتائج هذه المعاملة.

**جدول (1) الخواص الريولوجية لأسفلت بيجي المعرض لعملية أكسدة هوائية عند (150م°) وزمن ساعة واحدة.**

| النموذج | الليونة م° | النفاذية ملم 100غم, 5 ثا, 25م° | الاستطالة سم, 25م° |
|---|---|---|---|
| $AS_0$أسفلت بيجي | 48 | 66.8 | 100 |
| $AS_1$أسفلت مؤكسد | 49.5 | 23.5 | 68 |

يتضح من الجدول اعلاه ان عملية الاكسدة هذه ادت الى انحدار الخواص الريولوجية بشكل كبير جداً اذ انخفضت قيمة الاستطالة بما يقارب الثلث عن النموذج الاصل وكذلك انخفاض قيمة النفاذية فيما بقت قيمة الليونة عند حدود قيمة النموذج الاصل.

وفي محاولة لتحسين خواص الأسفلت المعالج تم استخدم نسبة ثابتة من الكبريت وتحت نفس ظروف عملية الاكسدة والجدول (2) يوضح النتائج التي تم الحصول عليها.

**جدول (2) الخواص الريولوجية لإسفلت بيجي المعامل مع (1%) كبريت والمعرض لعملية أكسدة هوائية عند (150م°) لمدة ساعة واحدة**

| النموذج | الليونة م° | النفاذية ملم 100غم, 5 ثا, 25م° | الاستطالة سم, 25م° |
|---|---|---|---|
| اسفلت مؤكسد مكبرت | 57,5 | 23 | 81 |

يتضح من الجدول اعلاه ان عملية اضافة الكبريت أدت إلى تحسين من قيم الاستطالة عما هو الحال في نموذج الاسفلت المؤكسد. وهذا يعزى إلى ان اضافة الكبريت وعند درجة الحرارة (150م°) يتحول إلى جذور حرة تدخل في تفاعلات مع المواد الاسفلتية مما يؤدي إلى اعطاءه مرونة في السلاسل اليهدروكاربونية وهو ما دلّ عليه تحسن في قيم الاستطالة.

وفي محاولة اخرى لتحسين الخواص الريولوجية للأسفلت بيجي تم اللجوء الى استخدام اسلوب الاكسدة الهوائية المحفزة باستخدام كلوريدات (الخارصين, الحديد). والجدول (3) يوضح النتائج التي تم الحصول عليها.

**جدول (3) الخواص الريولوجية لاسفلت بيجي المعامل مع نسب مختلفة من كلوريدات (الخارصين, الحديد) عند 150م° وبوجود 1% كبريت وعملية اكسدة هوائية لمدة ساعة واحدة**

| النموذج | الليونة م° | النفاذية ملم 100غم, 5 ثا, 25م° | الاستطالة سم, 25م° | النموذج |
|---|---|---|---|---|
| $AS_3$مكبرت مؤكسد أسفلت | **0.5** $ZnCl_2$ | **54** | 23.4 | 65 |
| AS مكبرت 4 مؤكسد اسفلت | **1** $ZnCl_2$ | **64** | 21.1 | 67 |
| $AS_5$مكبرت مؤكسد اسفلت | **2** $ZnCl_2$ | **73.5** | 20.5 | 75 |
| $AS_6$مكبرت مؤكسد إسفلت | **0.5** $FeCL_3$ | **62.5** | 23.2 | 28 |
| $AS_7$مؤكسد مكبرت إسفلت | **1** $FeCL_3$ | **74.5** | 18.1 | 33 |
| $AS_8$ مكبرت مؤكسد إسفلت | **2** $FeCL_3$ | **75** | 18 | 12 |

يتضح من الجدول أن تأثير كلوريد الخارصين على خواص الاستطالة أكبر من تأثير كلوريد الحديد على الاستطالة وذلك ربما يعزى إلى تأثر حجم الأيون الموجب في التفاعل وذلك يحتاج إلى دراسة واسعة عن طريق أخذ عدة كلوريدات ذات حجم أيون موجب مختلف وهو ما سيتم تناوله في دراسة مستقبلية أخرى.

بعد ما تقدم وفي ضوء عدم حصولنا على نموذج اسفلتي ذو مواصفات قريبة لمواصفات اسفلت التبليط ارتأينا ان نزيد من زمن عملية الأكسدة عند نفس الدرجة الحرارية (150م°) والجدول (4) يوضح النتائج التي تم الحصول عليها.

تم إجراء تأثير زيادة زمن الأكسدة على النموذج المكبرت بوصفه النموذج الأفضل في الدراسة.

**جدول (4) الخواص الريولوجية لإسفلت بيجي المؤكسد لزمن (1–3) ساعة عند 150م°.**

| النموذج | الزمن/ ساعة | الليونة | النفاذية | الاستطالة |
|---|---|---|---|---|
| $AS_{15}$أسفلت مؤكسد | 1 | 49 | 23.5 | 68 |
| $AS_{16}$ أسفلت مؤكسد | 2 | 56 | 33.5 | 100+ |
| $AS_{17}$أسفلت مؤكسد | 3 | 61 | 46.5 | 94 |

يتضح من الجدول أن زيادة زمن الأكسدة إلى 2 ساعة أدى إلى الحصول على نموذج اسفلتي ذو مواصفات قريبة لمواصفات أسفلت التبليط.

والجداول (5 و6) توضح مواصفات الاسفلت المستخدم في التبليط والتسطح والتماسك (19).

**جدول (5) الموصفات القياسية للإسفلت المستخدم كمانع للرطوبة.**

| القياسات الريولوجية | الحد الأدنى | الحد الأعلى |
|---|---|---|
| درجة الليونة (م°) | 54 | 66 |
| النفاذية, ملم (100غم, 5ثا, 25م°) | 20 | 40 |
| الاستطالة (سم, 25م°) | 10 | - |

**جدول (6) الموصفات القياسية للإسفلت المستخدم في التبليط (20).**

| المواصفات الريولوجية | الحدود |
|---|---|
| الاستطالة (سم, 25م°) | 100 < |
| النفاذية ملم (100غم, 5ثا, 25م°) | 50-40 |
| درجة الليونة (م°) | 62-51 |
| الاستقرارية (R&B) (KN) | 5 كحد أدنى |
| الزحف (mm) | 4-2 |

**المصادر**


1- Abraham, H., Vol. 1, 6thed, New Jersey, PP. 5, 19, 23, 56, 69-70, (1960).

2- Goodrich, J. L.; Goodrich, J. E. and Kari, W. J., "Asphalt Composition Tests: Their Application and Relation to Field Performance ".Transportation Research Record, No.1069, PP.146-154, (1986).

3- Hobson ,G. D., "Modern Petroleum Technology". 4thed., LTD. Britain, PP. 804-806, (1973).

4- Schmerling, L., Vol. 10. 5thed., Mc Graw-Hill, Inc., New York, PP.76, (1982).

5- Al-Dabouni, P.A., Ali, L,H, "Oil Origin, Installation and Technology". University of Al Mosul, (1986).

6- Lesueur D., The Colloidal Structure of Bitumen: Consequences on the Rheology and on the Mechanisms Modification", Advances in colloid and Interface science, P. 145, 28-42, (2009).

7- Vanufford J. J. Q., and Viugter J .C., J. of chemical technology and Biotechnology .Vol. 13. p .43, 31, (1962).

8- Smith D.B., Ph.D Thesis ,University of Florida, (1964).

9- Lee, D, Y., Ind, Eng. Chem., 14, 171., Chem. Abstr., Vol. 83, (1975)..

10- Lvor, O., N. and Mocchan, N. I. Vision Lvov Politelch. Inst., 155, 46, Chem .Abstr., 96: 222296x (1682), (1981).

11- Fromn, H.J., Bean, D.C. and Asphalt Paving Technology, 50, 98, Chem: Abstr., 97; 10995v (1982), (1981).

12- Salih, L.A., Master Thesis, Mosul University, (1998).

13- Al-Qahtany, A.A., Master Thesis, Mosul University (2002).

14- Guian, W., Yong, Z., Yinxi, Z., Kang, S. and Yongzhong, F.,Polymer Testing, Vol., 21, PP, 295-302, (2002).

15- Quanhong, M., Tengfei, Ya. And Mali, Z., (2011), "Study on the Performance of Asphalt containing modified sulfr pellents" ,International Conference on Remot Sensing ,Environment and Transportation Engineering, PP. 2594-2597.