

طبيعة عملية التصلد الحراري للمواد
القيرية بفعل الأكسدة الحرارية

الدكتور/ هاني أحمد قاسم دماج
قسم الهندسة الكيميائية
كلية الهندسة والبترو
جامعة حضرموت للعلوم والتكنولوجيا
الجمهورية اليمنية – حضرموت – المكلا
Dammag_h@yahoo.com

طبيعة عملية التصلد الحراري للمواد القيرية بفعل الأكسدة الحرارية

الخلاصة

تقع الجمهورية اليمنية بالقرب من خط الاستواء وتصنف ضمن الدول ذات المناخ الحار، لهذا سنخصص بحثنا هذا لدراسة عملية التصلد الحراري للمواد القيرية لإنتاج مواد لديها القدرة على الحفاظ على خواصها الأساسية في الظروف المناخية المذكورة.

في هذا البحث تم دراسة خاصية تأثير الإنعقاد الحراري بفعل الأكسدة الحرارية للمواد القيرية من خلال تحديد تغيرات أهم الخواص الأساسية للمواد القيرية، النفاذية، درجة الليونة، الاستطالة درجة التكسر، والعدد الحامضي، والمقارنة بين مختلف الأصناف التي تنتج صناعياً، والأصناف التي تم التوصل إليها في هذا البحث عن طريق مزج المواد القيرية، متفاوتة درجة الأكسدة.

تم مقارنة نتائج الفحوصات للخواص الأساسية لجميع الأصناف المدروسة، وقد تبين بأن أفضل الخواص تمتلكها المواد القيرية الممزوجة، والتي لا يمكن الحصول عليها بالطرق التقليدية.

ظهرت النتائج العملية، وأعطت رؤية واضحة بأن أفضل النتائج تأتي عند مزج القطران مع المواد القيرية عالية الأكسدة وأن عملية المعالجة الحرارية الطويلة للمواد القيرية يرافقها الكثير من التحولات الهيكلية، التي تؤثر بشكل قوي على تغير الخواص الأساسية.

الكلمات المفتاحية: التصلد الحراري، العدد الحامضي، النفاذية، الليونة، الاستطالة، درجة التكسر القطران، القار، المواد القيرية الممزوجة.

The Effected Thermo – oxidation in the thermo-
Solidification of Bitumen Material
Hani Ahmed Q. Dammag
Department of Chemical Engineering
College of Engineering & Petroleum
Science & Technology, Hadhramout University
Republic of Yemena - Mukalla
Dammag_h@yahoo.com

Yemen is Classified in the heat weather countries because it is near to the middle line.

For production of materials that have the ability to maintain their basic specifications on the weather environments mentioned above.

In this work the effect of thermo solidification by thermo-oxidation of bitumen material on state the main properties of bitumen material has been studied.

The properties were the penetration, softening point, ductility, breaking degree, and acidic number.

The Comparison between the industrial materials and the prepared material in this work by mixing the bitumen material with different oxidation degree was also studied.

The Comparison appeared that the best results obtained on mixing the bitumen material of high oxidation degree, and the long thermal treatment of bitumen material affect on thermo solidification . Which affect the main properties of materials.

Key Wards: thermo solidification, acidic number, penetration , softening point, ductility, breaking degree tar, bitumen, mixed bitumen material.

المقدمة

يعتبر القار والمركبات القيرية واحداً من أهم المواد إنتشاراً والمستخدمة في رصف الطرقات و بناء المنشآت الصناعية، ومن خلال التحليل الحسابي يتبين بأن فترة خدمة هذه المواد تقع ما بين 15-20 سنة (I)، وأن سبب انخفاض سنوات خدمة هذه المواد يرتبط بشكل شبه مؤكد بتغيرات في البنية الهيكلية وخواص القار الاستهلاكية الأساسية ، هذه التغيرات التي تحدث تحت تأثير مختلف العوامل الطبيعية أشعة الشمس ، اختلاف درجات حرارة الهواء ، تفاوت وتتابع الضغوط الميكانيكية في وجود الأكسجين - الماء(2). عادةً التحولات الكيميائية في المواد القيرية تؤدي إلى تكوين مواد حاوية على الأكسجين، أحماض، كحولات، ألدهيدات، هيدروكربونات متكثفة عالية الكتلة الجزئية وكذلك تتكون منتجات مخفضة الوزن الجزيئي لبقاات التكسير ونزع الاكثيلات (3-5).

برغم من كثرة الأبحاث المنشورة حول هذا الموضوع ، تظل الكثير من الحقائق والتساؤلات غير واضحة والتي يصعب فهم جوهر التغيرات التي تحدث على حقيقتها وكذلك إمكانيات إطالة خدمة المادة القيرية ، على سبيل المثال لا توجد تصورات كيف تؤثر عملية تصلد المواد القيرية على حامضيتها وكذلك كيف يتغير هذا المؤثر نتيجة للأكسدة العميقة عند الحصول على القار المؤكسد .

هدف هذا البحث هو إيجاد الإجابة عن الأسئلة الواردة فيما سبق ، وكذلك إظهار بعض الخصوصيات لعملية الأكسدة الحرارية لتصلد المواد القيرية، دراسة تغير الخواص الاستهلاكية الأساسية للمواد القيرية تحت تأثير المعالجة الحرارية الطويلة توضيح بعض الحقائق المرتبطة ببقاء المادة القيرية في مناطق الحرارة المرتفعة وتأثير ذلك على الخواص الاستهلاكية الأساسية.

مواد وطرق البحث:

استرجاع ظروف الخزن والنقل وكذلك استخدام المواد القيرية في الظروف المعملية مستحيل ، لهذا في الغالب تحدد مقاومة هذا المواد للتصلد من خلال الثبات الحراري عند درجة حرارة قدرها ($163C^0$) ، والذي يسمح بتقليد ظروف الخزن والنقل للقرار والمواد القيرية وكذلك ظروف تجهيزه لتكوين خليط المادة المستخدمة في رصف الطرقات الذي يصاحبها أشد التغيرات في الخواص الأساسية (5).

استخدم في هذا البحث أصناف مختلفة من المواد القيرية المؤكسدة (* *RB 200/130 ، RB 90/130 ، RB 60/9 ، RB 40/60 ، BB 70/30 ، 90/10 BB*) أجريت التجارب على الثبات الحراري بالظروف القياسية (6) للمواد القيرية *mass* النفطية بتحديد تغيير كتلة هذه المواد بعد التسخين الحراري القياسي (*loss on heating*)

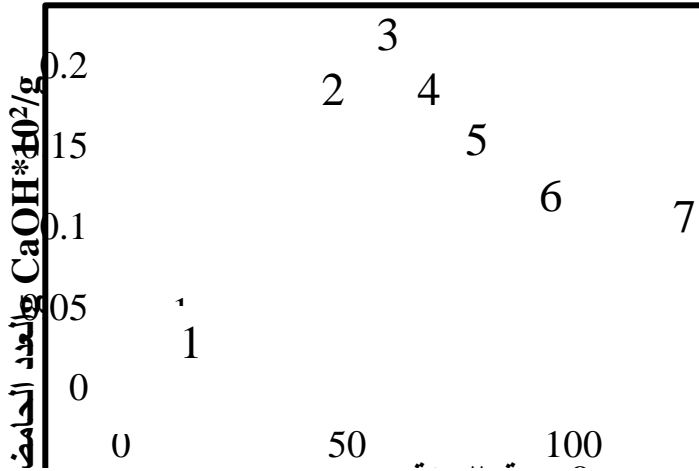
في طبقة عرضها 4 مم في غضون 5 ساعات عند درجة حرارة قدرها 163م.

تحليل خواص المواد القيرية قبل وبعد المعالجة الحرارية تحدد بالظروف القياسية للفحوصات ، وتحدد حامضية المواد القيرية عند طريق فحص حامضية المادة قبل وبعد الثبات الحراري (*Activity bitumen 213*) *IP213/82* ، يحدد عمق نفاذ الإبرة القياسية (الختراقية-*penetration*) للمواد القيرية بالطريقة القياسية (*Penetration - ASTM-D-5*) ، تحديد درجة اللبونة

(*Softening Point*) للمواد القيرية بطريقة الحلقة والكرة *ASTM-D-5* ، *ring & ball method* ، تحدد درجة حرارة الهشاشة أو التكرس (*Breaking Degree*) للمواد القيرية النفطية بطريقة فراس (*Bitumen- Frass*) ، كذلك تحديد الاستطالة للمواد القيرية بطريقة (*method IP*) 80/78 (*ST-E-1*) ، كذلك تحديد الاستطالة للمواد القيرية بطريقة (*Ductility-ASTM-D113/79*) (4) . (* *BB- Building Bitumen's ، RB- Road Bitumen's*)

نتائج تحديد العدد الحامضي للقطران (*Tar*) للمادة الخام التي يمكن الحصول منها على مواد قيرية مؤكسدة وكذلك أصناف المواد القيرية المختلفة المبينة على الرسم (1) توضح بأن زيادة درجة الأكسدة تؤدي إلى تغيير حاد في العدد الحامضي للمواد القيرية، كذلك عند الحصول على المواد القيرية ذات درجة

الانصرهار المنخفضة ($RB130/200$ ، $RB 90/130$) والعدد الحامضي يرتفع حتى أعلى الحدود للمواد القيرية التي تمتلك درجة ليونة على مستوى من ($43 - 47C^0$) بعد هذا بزيادة عملية الأكسدة ينخفض العدد الحامض بحدود $50\% \div 30$ من القيمة العظمى له وهذا يظهر من خلال الرسم (1).



شكل (1) تغير العدد الحامضي للقطران (1) والمواد القيرية المؤكسدة (2-7) اعتماداً على تغير درجة الليونة :
RB 5 - RB 90/130، RB 60/90 - 4 - 3 - RB 200/130 - 2 - 1 - قطران،
BB 90/10 - 7، BB 70/30 - 6، 40/60 - RB
من الضروري الإشارة إلى إن القطران الخام يمتلك أصغر عدد حامضي وكذلك المواد القيرية عالية الأكسدة التي تصنف ضمن المواد القيرية الخاصة بالمنشآت (BB 90/10، BB 70/30).

من الملفت للاهتمام في النتائج المذكورة هو إمكانية دراسة ثبات خواص المواد القيرية مختلفة درجة الأكسدة لمقاومة التصلد بفعل الأكسدة الحرارية. نتائج الدراسة التي استخدمت فيها أصناف المواد القيرية الآتية :
RB 90/130، RB 60/90، RB 40/60، وكذلك BB 60/10. موضحة في الجدول رقم (1).

جدول (1) مقارنة بين خواص المواد القيرية قبل وبعد المعالجة الحرارية

بعد المعالجة الحرارية					قبل المعالجة الحرارية					خواص المواد القيرية
RB 90/10	BPR 40/60	RB 60/90	RB 90/130	القطران	RB 90/10	RB 40/60	RB 60/90	RB 90/130	القطران (Tar)	
104	59	55	51	32	102	56	51	46	31	درجة الليونة، ^o C
15	38	55	74	--	19	45	67	100	--	النفاذية عند ^o C 25 0.1mm
--	-11	-13	-14	--	--	-11	013	-16	--	حرارة التشقق (الانكسار) ^o C
5	--	49	71	--	6	--	56	80	--	الاستطالة عند ^o C 25 Cm
--	--	--	--	--	7.9	11.4	14.1	16.0	1.7	العدد الحامضي ¹⁰ mg.KOH/g

المعطيات الموضحة في الجدول (1) تبين بأنه في المواد القيرية والقطران التي تمتلك عدداً حامضياً منخفضاً سرعة تغيير الخواص الأساسية مثل النفاذية ، درجة الليون ، ودرجة التشقق (الإنكسار) أقل من المواد القارية التي تمتلك عدداً حامضياً مرتفعاً (الصنف **RB 90/130**) .

بناء على هذه المعطيات تم وضع تصور بأن المواد القيرية للصنف الواحد ، والتي تم الحصول عليها من أكسدة القطران ، وكذلك من مزج المواد العالية الأوكسدة مع القطران الخام تمتلك مقاومة مختلفة لعملية ال تصلد بفعل الأوكسدة الحرارية ، من أجل تأكيد هذا التصور وعن طريق مزج القطران (خلاصة التقطير الفراغي) مع القار الخاص بلببناء من الصنف (**BB 90/10**) تم تجهيز مواد قيرية مركبة من الصنف (**RB 90/60** ، قطران % 40 + قار % 60) ، وكذلك الصنف **RB 90/130** (50% قطران + % 50 قار) ، حيث تم تحديد أهم الخواص الاستهلاكية بالطرق المذكورة سابقاً من الواضح

ملاحظة أن المواد القيرية الممزوجة تمتلك خواص استهلاكية أفضل من المواد القيرية المؤكسدة انظر الجدول (2) .

جداول (2) مقارنة بين خواص المواد القيرية المؤكسدة ، و المواد القيرية الممزوجة (المركبة)

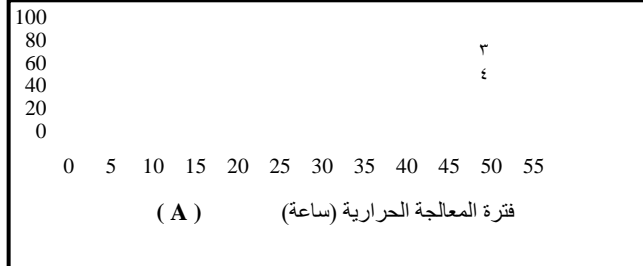
المواد القيرية الممزوجة		المواد القيرية المؤكسدة		خواص المواد القيرية
RB 60/90	RB 90/30	RB 60/90	RB 90/130	
70	125	67	100	النفاذية عند $25^{\circ}C$ 0.1mm
70	104	56	80	الاستطالة عند $25^{\circ}C$ cm
- 14	- 19	-13	-16	حرارة التشقق (الإنكسار) C°
62	51	51	46	درجة الليونة، C°
0.141	0.141	0.141	0.160	العدد الحامضي mg.KOH/g

وهكذا عند درجة ليونة قدرها $46C^{\circ}$ للمادة القيرية المؤكسدة صنف **RB 90/130** والتي تمتلك نفاذية عنده $25C^{\circ}$ قدرها 0.1 mm ، 100 ، واستطالة تساوي 80 سم عنده $25C^{\circ}$ ، فإن المادة القيرية الممزوجة (المركبة) لنفس الصنف ذات درجة ليونة قدرها $51C^{\circ}$ ، وفي نفس الظروف تمتلك نفاذية قدرها 0.1 mm 125 ، وكذلك استطالة تساوي 104 سم ، عند هذا فإن العدد الحامضي للمادة القيرية الممزوجة (المركبة) يساوي 0.5 ml g KOH/g .
المواد القيرية التي تمتلك مثل هذا الخواص لا يمكن في الواقع العملي الحصول عليها من عمليات أكسدة المواد القطرانية ، كذلك يميز المواد القيرية الممزوجة بالمقارنة مع المواد القيرية المؤكسدة ، ارتفاع المدى البلاستيكي و كذلك الخواص المطاطية .

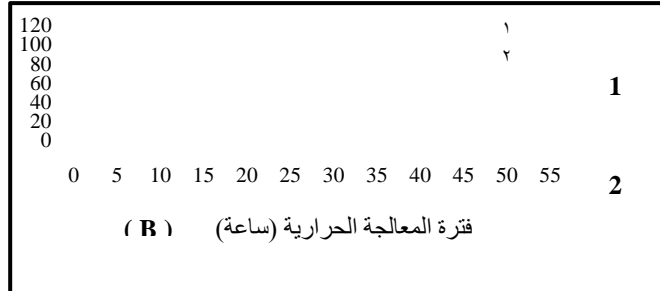
كذلك أجريت تجارب لدراسة تغيير أهم الخواص الاستهلاكية للمواد القيرية في عملية المعالجة الحرارية الطويلة عند درجة حرارة قدرها $163C^{\circ}$ تظهر أيضا إضافة إلى ما سبق ، تحسن نوعية الأصناف للمواد القيرية الممزوجة بالمقارنة مع المواد القيرية المؤكسدة نتائج هذه الدراسة موضحة على الرسم

و3 والتي توضح إن سرعة تغيير نوعية الخواص الأساسية مثل درجة الليونة ، كذلك النفاذية للمواد القيرية المزوجة ، أقل بكثير من تلك الخواص للمواد القيرية المؤكسدة .

درجة الليونة C



النفاذية MM

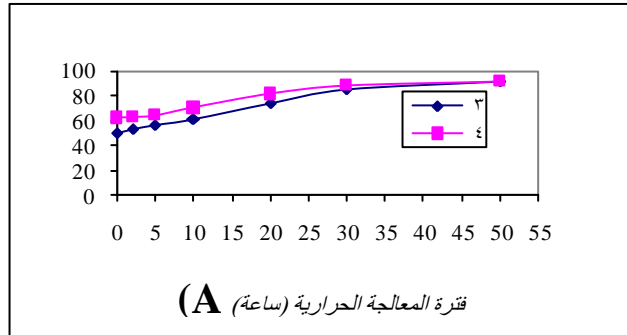


الشكل (2) تغيير درجة الليونة (*A*) والنفاذية (*B*) للمادة القيرية الممزوجة (*RB90/130*)، (2)، ومادة قيرية من عملية أكسدة القطران (1) اعتماداً على المعالجة الحرارية الطويلة .

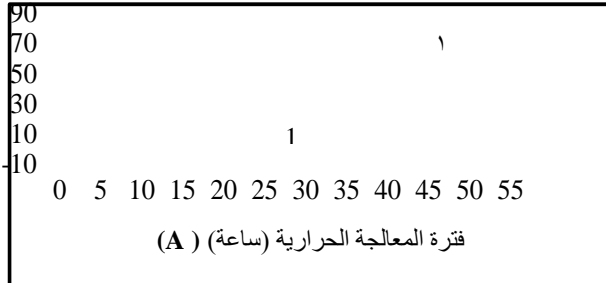
يلاحظ من خلال الشكل 2 بان تغيير درجة الليونة والنفاذية للمادة القيرية الممزوجة (*RB90/130*) التي تم الحصول عليها معملياً وتحت تأثير المعالجة الحرارية الطويلة كان اقل بالمقارنة مع هذه الخواص للمادة القيرية المنتجة من عملية أكسدة القطران التقليدية.

تأكيد لهذه العلاقة تم تكرار اجري اختبار المعالجة الحرارية الطويلة لمعرفة مقاومة التصلد الحرارية تحت تأثير الحرارة العالية تم اختبار المادة القيرة الموكسدة بالطرق التقليدية, وكذلك مادة ممزوجة (*RB60/90*)

درجة الليونة C^0



النفاذية
0.1mm



رسم (3) مقارنة تغير درجة الليونة (A) و النفاذية (B) للمادة القيرية المؤكسدة (1) مع المادة القيرية الممزوجة (RB 60 / 90) (2)، اعتماداً على المعالجة الحرارية

يتأكد من الشكل 3 بان تغير الخواص الاستهلاكية الأساسية للمواد القيرية ويقصد هنا درجة الليونة والنفاذية كان اقل للمادة القيرية الممزوجة RB 60/90، بالمقارنة مع المادة القيرية المؤكسدة بالطرق التقليدية.

أهمية هذه الحقيقة، هو إن المواصفات البلاستيكية - المطاطية للمواد القيرية والتي تعطى طبقة الإسفلت القدرة على تحمل الضغوط الميكانيكية وكذلك درجة الحرارة المختلفة التي تتعرض لها طبقة الإسفلت، أكثر ثباتاً للمواد القيرية الممزوجة مما يؤدي إلى أكلت فترة خدمت الطبقة الإسفلتية.

من أجل توضيح بعض الحقائق المرتبطة بعملية بقاء المادة القيرية في مناطق الحرارة المرتفعة لفترة طويلة، تم أجرى دراسة لتغيير خواص المواد القيرية المؤكسدة من خلال عملية معالجة حرارية طويلة (100 ساعة للصف 90/10 RB، وكذلك 70 ساعة لصف RB 90/130).

دراسة تغيير الخواص الحركية للمائع وكذلك الخواص الفيزيائية- الكيميائية للمواد القيرية في عملية التصلد،

(The Physico-Chemical & Rheological Properties) تسمح

بالحصول على معلومات إضافية لتأثير الأكسدة الحرارية على البنية الهيكلية لهذه المواد، تغيير الخواص الفيزيائية الكيميائية قيمة من خلال المعامل ▲، الذي حسب من خلال الفرق بين الخواص الاستهلاكية الأساسية للمادة القيرية قبل وبعد المعالجة الحرارية، نتائج تحديد اللزوجة الديناميكية موضحة في

الجدول (3) وكذلك أهم تغيرات الخواص الفيزيائية - الكيميائية للمادة القارية
RB 90/13

- نتيجة لعملية المعالجة الحرارية ، يتبين من الجدول (3) بأن ما بين **7-1** - ساعة من المعالجة الحرارية ، تحدث تغييرات شديدة في جميع خواص المادة القيرية وخاصة اللزوجة الديناميكية ، اعتماداً على النتائج يمكن التوقع بأنه خلال السبع الساعات الأولى من المعالجة الحرارية تجري تفاعلات لا تحدث تحولات كيميائية ملحوظة في المادة القيرية .

جدول (3) تغيير الخواص الحركية للمائع وكذلك الخواص و الفيزيائية- الكيميائية للمواد القيرية المعالجة الحرارية (*RB 90/130*) (*the physicochemical & Reological properties*) في عملية

تغير الخواص (▲ - انخفاض الموصف)				اللزوجة الديناميكية عند $80^{\circ}C$ $Pa. S. , 10^2$	فترة المعالجة الحرارية، ساعة
الاستطالة عند $25^{\circ}C$, cm	النفذية عند $25^{\circ}C$, $0.1mm$	درجة الحرارة ، $^{\circ}C$			
		التشقق ▲ $Tbr.$	الليونة ▲ $Ts.$		
-3	-3	1	2	0.29	2
-9	-26	2	5	2.93	5
-15	-38	4	7	4.06	7
---	-71	--	21	150.0	15
-45	-80	13	35	4301.2	25
---	-80	--	50	---	50
-51	-8-	20	55	---	70

نوعية تغير الخواص الفيزيائية – الكيميائية الأساسية تسمح بالتخمين بلقنه من خلال المعالجة الحرارية الطويلة للمواد القيرية ، تحدث ثلاث تحولات أساسية على أقل تقدير ، تتمايز عن بعضها البعض . إحدى هذه التحولات تلاحظ في أول خمسة إلى سبع ساعات ولا يصاحبها تغيرات شديدة في خواص وتركيب المواد القيرية كما يلاحظ من الجدول (4).

جدول (4) دراسة تغيير خواص المواد القيرية الأساسية أثناء المعالجة الحرارية بطريقة
ماركسون (*Marcson Method*)

نسبة المواد (% كتلة)				فترة المعالجة الحرارية، ساعة	صنف المادة القيرية
المركبات الزيتية	الراتنجات	الاسفلتينات والأحماش الإسفلتية	الكربينات والكربيدات		
26.6	26.5	46.9	0.0	0.0	RB 90/10
26.8	26.1	47.1	0.0	2	
22.4	23.1	53.2	1.3	7	
13.6	27.4	54.5	4.5	17	
10.9	16.8	60.5	11.8	50	
5.2	11.8	69.2	13.8	75	
4.0	8.0	60.1	27.9	100	
57.4	10.9	31.7	0.0	0.0	RB 90/10
56.8	11.1	32.1	0.0	2	
50.9	14.2	34.4	0.5	7	
33.3	6.7	53.3	6.7	25	
20.0	13.3	53.1	13.3	70	

التحولات الكيميائية الأساسية المرتبطة بأكسدة المركبات تقع في الفترة الزمنية ما بين 25-7 ساعة من التصلد الناجم عن الأكسدة الحرارية، وكنتيجة لهذا تحدث تغييرات ملحوظة في الخواص الحركية والفيزيائية - الكيميائية للمواد القيرية. من الواضح بأنه بعد 25 ساعة من المعالجة الحرارية في المواد القيرية تبدو بشكل أساس تفاعلات تضخم المركبات الهيدروكربونية ذات الوزن الجزيئي المرتفع، كذلك تفاعلات تكثيف لحقات البنزول المتعددة، عند هذا الخواص الفيزيائية الكيميائية تتغير بسرعة أقل من المراحل الأولى للمعالجة الحرارية، كذلك في تركيب المواد القيرية يلاحظ ارتفاع نسبة الكربينات والكربيدات. إضافة إلى هذا وبعد مرور 25 ساعة من المعالجة الحرارية يلاحظ تكون غشاء رقيق على الطبقة السطحية للأصناف المدروسة، هذا الغشاء لا يذوب في مذيب البنزول. في المراحل اللاحقة من المعالجة الحرارية، هذا الغشاء يغطي كل سطح العينة أخذاً شكلاً متموجاً ملتويماً على شكل طيات، وفي نهاية الأمر الصنف الخاضع للمعالجة الحرارية الطويلة تتشقق (تتصدع) في كثير من النقاط حتى أعماق العينة الخاضعة للفحص.

- الاستنتاج والتوصيات

اعتماداً على النتائج التي تم الحصول عليها، و الموضحة من خلال الجداول والرسومات يمكن أن نصل إلى الاستنتاجات التالية :

1- مع تعميق عملية الأكسدة للمواد القيرية ، تتغير حامضيتها بشكل حاد، ويلاحظ عند الحصول على أصناف المواد القيرية منخفضة درجة الانصهار (**RB90/130، RB130/200**) يرتفع العدد الحامض ، الذي يصل إلى أعلاه قيمة، للمواد القيرية التي تمتلك درجة ليونة على مستوى $47C^{\circ} - 43$ ، ومن ثم زيادة عملية الأكسدة ينخفض العدد الحامضي في حدود $30 - 50\%$ من قيمه القسوى.

2- المواد القيرية التي تمتلك عدداً حامضياً منخفضاً أقل ميلان إلى التصلد بفعل الأكسدة الحرارية، لهذا يوصى بأن تكون هي المواد المستخدمة في رصف الطرقات.

3- المواد القيرية التي تمتلك أفضل المواصفات والمستخدم في رصف (سلفته) الطرقات، من الأفضل الحصول عليها عن طريقة عملية المزج (الطريقة التركيبية) للقطران الغير مؤكسد مع المواد القيرية عالية الأكسدة والمستخدم في عمليات البناء والتشييد .

4- عملية المعالجة الحرارية الطويلة للمواد القيرية في طبقة رقيقة يرافقتها الكثير من التحولات والتغيرات الكيميائية والفيزيائية - والتي تؤثر بشكل قوي على الخواص الاستهلاكية الأساسية للمواد القيرية .

المراجع—ع

- 1- Surinder Parkash., Refining Processes Handbook., Gulf Professional is an Imprint of Elsevier 2003.
- 2- James H. Gany. Glenn E. Hanawenk, petroleum refining. Economics, seconda Edition- 1984. 241-245.
- 3- جومان . ل . م، موسوفا. ني . ب . دراسة تأثير نوعية المواد القيرية على عملية التصلد في الشرائح الرقيقة للمادة القيرية : هندسة تكرير وكيمياء النفط، مجلة أكاديمية جوبكن النفطية، موسكو، 2004 رقم 2، ص 6 – 8 .
- 4-Tohn wiley and sons, standard methods for analysis and testing of petroleum and related products and british standard 2000 parts 1997 : Bunlished on behest of the institute of petroleum
- 5- رومانوف. س . ي . كازنانتوف س. ف . تأثير درجة حرارة لأكسدة المادة الخام على تماسك المواد القيرية الخاصة بالطرقات : مجلة كيمياء وتكنولوجيا الوقود والزيوت 1993م، رقم 6، ص 9 – 6 .
- 6- جوريف . أ.أ . التكنولوجيا الفيزيائية الكيمائية لانتاج واستخدام المواد القيرية النفطية، رسالة للحصول على لقب الاستاذية : أكاديمية جوبكن النفطية، موسكو، 2003م، 854 ص.