تحسين مواصفات اسفلت (هيت- ابوالجير) بأستخدام نفايات معامل الأسمنت والأسمدة لزيادة مساحة استخداماته

د.طارق عبدالجليل
كلية العلوم - قسم الكيمياء - جامعة الأنبار

راسم فراج مسلم
كلية العلوم- قسم الكيمياء - جامعة الأنبار

تاريخ الاستلام : ٢٠١٠/٦/٦
تاريخ القبول : ٢٠١١/٣/٢٩

الخلاصة.

شمل هذا البحث على اجراء تحسينات كيميائية وميكانيكية على اسفلت (هيت- ابو الجير) بأستعمال فضلات لمعامل الأسمدة النباتية مثل الفوسفوجبسم (Pg) وغبار فرن الأسمنت (CKD) .وإضافتها بمقدارها ٤٠ % الى الأسفلت الطبيعي ، فأعطت تحسنا واضحا في خواص الأختراقية ودرجة الليونة. ودرجة الوميض والأشعال مما يجعله يماثل الأسفلت الصتاعي . أجريت عمليات الكلورة المباشرة للأسفلت الطبيعي بزمن 1.5 (ساعة ونصف) وبأظافة 40% من الفضلات وبأستخدام Fe_2O_3 كعامل مساعد فأعطت تحسنا جيدا في الخواص الريولوجية والحرارية .أجريت لدراسة بالمجهر المستقطب لنماذج الأسفلت الطبيعي تحت الدراسة فأعطت صورة واضحة عن التوزيع المنتظم للمواد المظافة في جسم الأسفلت وبشكل كان متجانسا . عموما أعطت هذه الدراسة تحسا جيدا للأسفلت الطبيعي (هيت – أبوالجير) مما يمكن إستخدامه لأغراض عديدة مثل التسطيح ، الطلاءات ،التبليط ، بدلا من الصناعي .

كلمات مفتاحية : تحسين إسفلت ، فوسفوجبسم ، غبار فرن الأسمنت . تدوير فضلات .

١. المقدمة.

الأسفلت مادة سائلة ثقيلة القوام لزجة تميل الى الصلابة بدرجات الحرارة المنخفضة ولونها بين الأسود والبني الغامق ووزنها الجزيئي عالي مقارنة بالمواد الأخرى ، ويعتبر الأسفلت والنفط من أصل واحد لكنه يحتوي على عناصر معدنية مترسبة في تركيبه .

مصادر الأسفلت اما أن يكون طبيعيا أو صناعيا والأسفلت الطبيعي يوجد حرا أو متداخلا مع تراكيب معدنية وعلى ضوء ذلك تحتوي الصخور القيرية على نسبة من الأسفلت بين (5- 25 %)[1 ,2]. ويعتقد أن ترسبات الأسفلت الطبيعي سببها ترشح النفط الى سطح الأرض وبسبب العوامل الجوية حصل تأكسد المكونات النفطية الى الأسفلت ، [3] إسفلت فالق (هيت- أبو الجير) الطبيعي على شكل سيال (سائل عالي الكثافة لزج) يخرج طافيا فوق مياه العيون الكبريتية المتدفقة من الأرض مع غازات

كبريتية تنطلق في الجو وخصوصا كبريتيد الهيدروجين ، تفجرت العيون الأسفلتية بسبب التصدعات في القشرة الأرضية وتأثيرالعوامل الجيولوجية والتي سببت اندفاع المياه الجوفية الكبريتية من باطن الأرض الى السطح ويرافقها الترسبات الأسفلتية من فالق الفرات الممتد من منطقة بروانة في حديثة مرورا بمنطقة هيت – ابو الجير ويمكن ملاحظة الترسبات الأسفلتية على سطح المنطقة واضحة ولعدة كيلومترات . وتصنف المواد القيرية الطبيعية المترسبة على السطح الى الأسفلت الطبيعي ، الأسفلتايت ، الأسفلتويدات ، الصخور البتيومينية) ويمكن بشكل عام تصنيف الأسفلت كيميائيا الى (الأسفلتيت ، البتيومين ، الأسفلتين) [4] ويمتاز الأسفلت بأنه مادة (مرنة – لزجة) Viscoelastic وهي مادة ثرموبلاستيكية ولها خواص ريولوجية تصبح صلبة بأنخفاض درجة الحرارة (عالية اللزوجة) ولينة (أقل لزوجة) عند ارتفاع درجة الحرارة [5] . الأسفلت يمتلك نظاما غرويا ويمتلك قابلية استحلاب ضعيفة لذلك توكد البحوث والدراسات الى الحصول على أسفلت أكثر تماسكا والتصاقا بغيره من المواد ومقاومة للعوامل الجوية، يتأكسد الأسفلت الطبيعي عند التسخين في الهواء أو في حيز محدود من الهواء لعدة ساعات وقد تحصل عملية الأكسدة طبيعا ويمكن اجراءها مختبريا حيث تؤدي الأكسدة الى اتحاد الهيدروكاربونات مع الأوكسجين وتكوين عملية البلمرة وتفاعلات كيميائية أخرى فتعطي خواصا جديدة للأسفلت مثل زيادة اللزوجة وسببها تطاير المركبات الخفيفة الطيارة وتحول الراتنجات الى الأسفلتينات وتحول الدهون الى الراتنج لذلك فأن الأسفلت المؤكسد يحتوي على نسبة كبيرة من الأسفلتينات والمالتينات أكثر من الأسفلت غير المؤكسد [6] . ولأن الأسفلت الطبيعي لا يمكن استخدامة لأغراض التبليط لذك تجرى عليه عمليات تحسين ومنها التحسين الميكانيكي وتشمل خلط المواد المضافة بطريقة فيزيائية معتمدة على الأمتزاز وتكوين أواصر هيدروجينية تزيد الأسفلت قوة ، وتزداد عمليات الأمتزار عندما يكون الحجم الحبيبي صغيرا جدا وبالتالي زيادة عمليات التآصر فيعطي أسفلت صلبا [7]. وتحسين كيميائي ويشتمل على تغير بناء السلسلة الهيدروكاربونية للأسفلت بأدخال مجاميع مثل الكبريت والكلور والمطاط والبلاستك وتستخدم هذه الطريقة عوامل مساعدة من نوع عوامل فرايدل – كرفت [8 ,9] . وتقوم تكنولوجيا التحسين على الطرق الآتية منها (اضافة رابط Binder Additive) وتكون المواد في الغالب هي البوليمرات المرن المطاطية، و تحوير السلسلة الهيدروكاربونية Modification (hydrocarbonic series ، و اضافة حشوات Filler) [10] . في هذه الدراسة استخدمت الطريقتين الفيزيائية والكيميائية في التحسين واستخدم الفوسفوجبسم Pg وغبار فرن الأسمنت CKD ((والفوسفوجبسم من فضلات صناعة حامض الفوسفوريك وهو ملح خليط ذائب غير مستقر في المناطق الممطرة وهو يحتوي على خامس أوكسيد الفسفور وبعض القلويات مع مواد خطرة سامة . وغبار فرن الأسمنت من فضلات معامل الأسمنت ويتكون بشكل رئيسي من أوكسيد الكالسيوم وبعض الشوائب مثل

الزرنيخ ، والكروم ، والكادميوم ، الحديد ،ثاليوم)) . استخدمت الكلورة المباشرة بغاز الكلور لأدخال مجاميع الكلور في السلسلة البنائية للأسفلت ولزيادة عوامل الحث الألكتروني الساحب مما يؤدي لزيادة قوة اللصق وألأرتباطات التآصرية لأعطاء تدعيم أكثر على البناء لجسم الأسفلت ، وأهتمت الدراسات الحديثة والسابقة بعمليات الكلورة لما تقدمه الهلجنة من تحسن واضح تجعل استخدام الأسفلت ممكنا لأغراض التطبيق والحصول على الأسفلت المكلور الغامق اللون الأمع[11] واستخدم الكبريت كمادة رابطة واعطى قيم ريولوجية جيدة حيث يعمل الكبريت كمادة جسرية بين السلاسل الهيدروكربونية.

كما أن الأكسدة مع التعتيق Oxidative agin بوجود الهواء تعمل على زيادة الترابطات التآصرية بين السلاسل الهيدروكاربونية وانتاج اسفلت قوي مقاوم لظروف الأستخدام وتحمل التجوية والقشط والتشقق .وأجريت بحوث حديثة على استخدام فضلات المعامل مثل معامل صناعة الورق ومعدات الطباعة غير المعدنية ونجحت في انتاج اسفلت من تدوير فضلات المعامل. [12].

٢. المواد وطرائق العمل.

٢.١المواد والأجهزة المستخدمة.

فوسفوجبسم Phosphogypsum (Pg) من معمل تصنيع حامض الفوسفوريك عكاشات، وغبار فرن الإسمنت (CDK) Cement Klin Dust من معمل سمنت كبيسة. برمنغنات البوتاسيوم $KMnO_4$ و حامض الهيدروكلوريك (HCl) المركز(35%)، وبرادة الحديد كعامل مساعد بحجم حبيبي 500 µm من الأسواق المحلية وحضر الكلور مختبريًا من تفاعل حامض الهيدروكلوريك مع برمنكنات البوتاسيوم .

جهاز قياس الإختراقية Pentrometer , و جهاز قياس الليونة Softing ، جهاز قياس درجة. واستخدم مطياف Fourier Transform -FTIR.. Infra SHIMADZU 8400 ومطيافية الأشعة فوق البنفسجية UV-Visible Spectrophotometer واستخدم المجهر المستقطب من Optical micro- olympus

٢.٢ طرائق العمل.

جمع العينات :- تم جمع العينات الأسفلتية من العيون القيرية من فالق (هيت – أبو الجير) بأستخدام أدوات سحب العينات وهي عصا بطول 150سم تحوي في احدى نهايتها على كوب من معدن الستنستيل بحجم 500مل. ثم وضع الأسفلت بعد ذلك في أواني من البلاستك لغرض اجراء الدراسة .

الأكسدة :- وضع الأسفلت في أوعية معدنية من الستنستيل في فرن حراري نوع Carbelat ولمدة ساعتين بدرجة حرارة 110م يتم خلالها تقليب الأسفلت لضمان طرد الماء .ثم يترك الأسفلت بدرجة حرارة 150 م ولمدة ستة (6) ساعة ، بعدها يخرج الأسفلت ذو لون أسود لامع أملس السطح وقد اصبح مؤكسدا .تم قياس الوزن النوعي للأسفلت ابو الجير فكان Sp.Gr =1.089 حسب المواصفة الأمريكية ASTM - 70 -03 وبأستخدام طريقة البكنوميتر لحساب الوزن النوعي للمواد شبة الصلبة [13] .

٣.٢ التحسين الميكانيكي.

استخدم الفوسفوجبسم (Pg) بقطر حبيبي75µm والذي تم تعينه بأستخدام منخل واستخدم جهاز الهايدروميتر المختبري لحساب التحليل الحجمي الحبيبي بأستخدام المواصفة الأمريكية ASTM [14] D422- 6 وتم قياس الوزن الجزيئي حسب المواصفة الأمريكية ASTM D854 -02 [15] وكان الوزن النوعي المحسوب Sp.Gr = 2.58 واستخدم غبار فرن الأسمنت (CKD) بحجم حبيبي كما في حالة الفوسفوجبسم وبنفس الطريقة تم حساب الحجم الحبيبي لغبار فرن الأسمنت وكان الوزن النوعي المحسوب Sp.Gr = 1.793 . **جدول رقم (1)** جري تحليل كيميائي لمكونات الفوسفوجبسم في الشركة العامة للفوسفات والأكاسيد الموجودة في غبار فرن الأسمنت في معمل سمنت كبيسة باستخدام اشعة X-Ray فتم الحصول على نتائج يبينها الجدول رقم (**2) والجدول رقم (3)** .

٤.٢النمذجة.

في بيكر حجم 500مل وبدرجة حرارة 90c (حمام مائي) تم خلط الفوسفوجبسم الجاف والخالي من الرطوبة مع اسفلت ابو الجير المؤكسد سابقا مع التحرك المستمر ميكانيكيا وبنسبة وزنية من الفوسفوجبسم (10% ، 20% ، 30 % ، 40 %) ، ولمدة زمنية 30 دقيقة بعدها يتم تحضير شرائح حرارية من نماذج الأسفلت المحضرة ودراسة شكل السطح لمعرفة طبيعة توزيع حبيبات الفوسفوجبسم ويستمر التحريك الى الوصول الى تجانس السطح .وتم تسجيل صور لسطوح النماذج تحت الدراسة . وبنفس الطريقة تم نمذجة الأسفلت مع غبار فرن الأسمنت (CKD) ودراسة شكل السطح .

٥.٢ القياسات الميكانيكية.

قياس الأختراقية : تم قياس الأختراقية لنماذج الأسفلت المحسن فيزيائيا وفق المواصفة الأمريكية ASTM D5-83 [16] بأستخدام ابرة قياسية تخرق نموذج الأسفلت في درجة حرارة 25c وبزمن 5 ثانية وبوزن 100 غم .

قياس درجة الليونة :- حسبت درجة الليونة للأسفلت على أساس نزول النموذج الأسفلتي مسافة2.54cm أي انج واحدعند تسخينه بسرعة معينة، وأجري القياس حسب المواصفة ASTM D 32- 70 [17]

٦.٢ القياسات الحرارية.

قياس درجتا الوميض والأشتعال :- إستخدمت المواصفة ASTM D 92– 02a [18] . وبأستعمال كوب كليفلاند المفتوح تم قياس درجة الوميض. و بنفس المواصفة السابقة تم حساب درجة اشتعال الأسفلت وهي أعلى من درجة الوميض.

٧.٢ القياسات الطيفية.

تم اجراء قياس طيف FT- IR للنماذج الأسفلتية في هذه الدراسة لتحديد مواقع امتصاص الأواصر للمجاميع الفعالة بأستعمال راباعي كلوريد الكاربون CCl4 كمذيب للتخفيف .وكذلك تم قياس طيف الأشعة فوق البنفسجية U.V وبنفس مذيب التخفيف لغرض دراسة المجاميع الكروموفورمية في الأسفلت.

٨.٢ الصور المرفولوجية.

لغرض الحصول على امتزاج كامل وتوزيع متجانس للفوسفوجبسم وغبار فرن الأسمنت مع الأسفلت ، استخدم المجهر الضوئي المستقطب لمتابعة عملية المزج بواسطة نماذج من الخليط على شرائح حرارية وتم تصوير النموذج المثالي واعتماده لغرض أخذ القياسات الريولوجية والحرارية له .

٩.٢ التحسين الكيميائي .

الكلورة : أجريت كلورة الأسفلت بأستخدام غاز الكلور بصورة مباشرة حيث تم تحضيره من تفاعل برمنكنات البوتاسيوم مع حامض الهيدروكلوريك المركز وامرار الغاز الناتج مباشرة على نموذج الأسفلت 400g المسخن االى درجة حرارة ثابتة 90c وبأستخدام حفاز برادة الحديد Fe_2O_3 وبنسبة 1% مع التحريك الميكانيكي المستمر لضمان تعرض جميع جزيئات الأسفلت للكلور وذلك لكون لزوجة الأسفلت تقلل نفاذية الغاز الى داخل جسم النموذج، وبتوقيتات أربعة هي (0.5 ، 1 ، 1.5 ، 2) ساعة . وبعدالأنتهاء من كلورة جميع النماذج أجريت عليها (الدراسات الريولوجية، والحرارية ، والطيفية ، والمرفولوجية) .كما في التحسين الميكانيكي .

٣. النتائج والمناقشة.

١.٣ **التحسين الميكانيكي** .

(درجتا الليونة والأختراقية) : لقد لوحظ وبشكل عام زيادة في درجة الليونة ونقصان في درجة الإختراقية مع زيادة نسبة الإضافة للفوسفوجبسم المغسولً بالماء المقطر والسبب في ذلك هو زيادة قوة ترابط الإسفلت مع زيادة النسبة المضافة وبالتالي فإن ذلك يعطي للإسفلت قوة تحملية تجاه درجة الحرارة وقوة متانة تقاوم عملية الإختراقية والضغط. فمن المعروف أنّ الفوسفوجبسم يستعمل في صناعة الإسمنت عالي الكبريتات الذي يتميز بمقاومته الجيدة لتأثير الكبريتات ولتحمّله الجيد الذي يكون في الغالب أعلى من تحمّل إسمنت بورتلاند الاعتيادي. إضافةًً إلى ذلك فأنّ الزيادة في درجة الليونة والنقصان في درجة الإختراقية سببها هو إحتمال وجود شوائب من ضمنها بقايا (حامض الفوسفوريك) والتي تزداد قابلية أكسدتها للإسفلت مع زيادة درجة الحرارة وهذا ما يؤكده الدراسات في أن حامض لفسفوريك أو نسبة خامس أوكسيد الفسفور يؤثر على متانة الأسفلت [19] وتم غسل الفوسفوجبسم لتقليل من كميته والذي يجب أن لا تزيد نسبته عن 0.1%. إن إضافة غبار فرن الإسمنت أدت إلى الحصول على أنواع جيدة من الإسفلت تمتلك صفات مقاربة لصفات الإسفلت الصناعي ويمكن تفسير ذلك بأنّ المادة الرئيسية المكونة لغبار فرن الإسمنت هي (أوكسيد الكالسيوم) والتي تعدّ من المواد الرابطة الممتازة إضافة إلى وجود الأكاسيد الأخرى التي يبدو أنّ لها تأثيرا كبيرًا في تحسين صفات الإسفلت. **جدول (4)**.

٢.٣ **الدراسة الحرارية:-** (درجتا الوميض والأحتراق)

عند إضافة 10% من الفوسفوجبسم المغسول بالماء المقطر لوحظ بأنّ درجتا الوميض والاحتراق قد ارتفعتا أما في النسبتين 20% و 30% لم يكن الارتفاع ملحوظًا بالمقارنة مع النسبة 10% ويمكن تفسير ذلك بأن الإسفلت في النسبة 10% استطاع أن يرتب جزيئات الفوسفوجبسم ضمن تركيبه البنائي مما أعطاه قابلية على مقاومة الحرارة أما في النسبتين 20% و 30% فإن الإسفلت لم يستطع أن يرتّب جزيئات الفوسفوجبسم ضمن حدود النظام داخل شبكته البنائية وبالتالي فان هذين النموذجين قد أعطيا زيادة أقل مما في النسبة 10% أمّا عندما رفعنا النسبة إلى 40% تم الحصول على زيادة في كلا الدرجتين يمكن تفسيرها بأن الزيادة في نسبة الفوسفوجبسم قد غلبت على طبيعة الارتباطات في جزيئات الإسفلت بتكوين أواصر جديدة من نوع H-Bond (التآصر الهيدروجيني) بسبب الأمتزاز الحاصل على سطوح المواد المضافة (Pg) وعملت على تقليل تطاير المواد الخفيفة وبالإضافة إلى ذلك عمل الفوسفوجبسم كنقاط لاستلام الحرارة وبالتالي تبديدها بين السلاسل البوليمرية للإسفلت.

أما عند إضافة غبار فرن الإسمنت لوحظ أنّ الزيادة حدثت فقط في النسبة 10% ويمكن تفسير ذلك بأن الإسفلت في هذه النسبة من الاضافة رتّب جزيئات المادة المضافة ضمن تركيبه البنائي مما أعطاه قابلية على مقاومة الحرارة، أمّا في النسب الأخرى من الاضافة فقد لوحظ النقصان في كلا الدرجتان مما يدل على أنّ أضافة مثل هذه المواد وبنسب أضافة عالية يؤدي الى زيادة في عمليات أمتصاص الحرارة بسرعة وبالتالي نحصل على درجة وميض واحتراق سريعتين **جدول رقم (5)**.

٣.٣ الدراسة الطيفية .

تظهر أطياف الأشعة تحت الحمراء FT – IR عدد الأهتزازات للذرات في الجزيئات والى عدد الاواصر بين هذه الذرات، ولحصول الامتصاص في المنطقة الحمراء فانه لا بد للطاقة الممتصة ان تحدث تغيرا في محصلة طاقة الاواصر أي حصول حزم ثنائي القطب . ويوضح **الشكل(1)** طيف FT-IR لإسفلت ابو الجير الطبيعي بعد الأكسدة حيث ظهرت الحزم الامتصاصية المبينة في **الجدول (6).** أمّا عند إضافة الفوسفوجبسم المغسول إلى الإسفلت غير المكلور بحرارة خلط($150C^{\circ}$) فإنّه لم تظهر الأطياف اختلافًا كبيرًا، ولكن ظهر اختلاف طفيف في النموذج ذوالنسبة 40% إسفلت + فوسفوجبسم مقارنته مع طيف إسفلت ابو الجير الأساس ولم يلاحظ سوى حدوث عمليات زحف لمواقع الحزم وبمقدار($10cm^{-1}$-$5cm^{-1}$) ويعزى ذلك إلى تكوين أواصر هيدروجينية بين المادة المضافة والإسفلت وعند إضافة غبار فرن الإسمنت إلى الإسفلت غير المكلور بنسبة 40% وعند حرارة خلط $150C^{\circ}$ كانت الحزم متشابهة مع حزم الامتصاص للإسفلت الأساس مع حدوث إزاحة بسيطة بسبب الأواصر الهيدروجينية بين المادة والإسفلت ولوحظ وجود حزمة واحدة ظهرت عند التردد $1118cm^{-1}$ وهذه الحزمة تعود إلى ارتباط عضوي-غيرعضوي (-C-Si-O-). [20] **و**أظهر طيف أشعة UV العائد لإسفلت أبو الجير الطبيعي حزمة واحدة محصور مداها بين (280-260nm) عند امتصاص مقداره 2.53 ويمكن ان يكون هذا الانتقال عائد إلى الاثارة من النوع ($n \rightarrow \sigma^*$)أو إلى ($n \rightarrow \pi^*$) بين ذرة الكاربون وذرة الاوكسجين لمجموعة الكاربونيل للكروموفورم العائد للمجموعة الماصة للاشعة (-$(CH_3)C=O$) والذي يمتص في (280nm ,190nm)، أو للكروموفورم (-$CH_2=CH-CH=CH_2$ CHO) والذي يمتص في 263nm. ومجاميع الكروموفورم(Chromophore groups) هي مجاميع الذرات في الجزيئات، المسئولة عن الامتصاص في المنطقة المرئية وفوق البنفسجية ومثال ذلك(C=C, N=N, C=O. **الشكل (2)** . وعند إضافة الفوسفوجبسم المغسول بنسبة 40% إلى الإسفلت غير المكلور عند حرارة خلط $150C^{\circ}$ ظهرت حزمة مزدوجة وحزمة ثانية منفردة (370nm, 320nm ,280nm) بثلاثة امتصاصات (5, 4.8, 2.5) حيث أنّ إضافة الحشوات أدت إلى حصول تآصرات شحنية جزئية

تشبه انتقالات الشحنة وعند إضافة غبار فرن الإسمنت إلى الإسفلت غير المكلور لم يحدث تغير في الأطياف وتأثيرها كان مشابه لتأثير إضافة الفوسفوجبسم المغسول عند حرارة الخلط $150C^{\circ}$.

٤.٣ التحسين الكيميائي.

الكلورة :- لقد تم اختيار برادة الحديد كحفاز لعملية الكلورة لتوافرها ورخص ثمنها مقارنة بالحفازات الكيميائية الأخرى . وأدت عملية الكلورة في النصف ساعة إلى حصول تغير في درجة الإختراقية بشكل ملحوظ مع بقاء درجة الليونة كما هي وكذلك الحال في الكلورة لمدة ساعة وبدأ التأثير يظهر وبشكل واضح عند إجراء كلورة لمدة ساعة ونصف وعند رفع زمن الكلورة إلى ساعتين لوحظ أنّ درجة الليونة لم تتغير وحصل تغير طفيف في درجة الإختراقية، ويمكن تفسير ذلك بأنّ عدد ذرات الكلور التي تم استبدالها بذرات الهيدروجين في حالة النصف هذا الكلام كذلك بالنسبة للكلورة لمدة ساعة أمّا في حالة الكلورة لمدة ساعة ونصف فكانت ذرات الكلور المعوّضة كافية لإحداث تغيير في كلتا الدرجتين وكذلك الحال عند إجراء كلورة لمدة ساعتين.لذلك كان زمن الكلورة ساعة ونصف هو الزمن المثالي (Optemization) لهذا اتلفاعل التعويضي (الهلجنة) وان دخول الكلور سبب عامل التشابك للسلاسل الهيدروكاربونية وقلل المسافات البينية (الحجم الحر) بين الجزيئات. **جدول (6)** إن دخول الكلور في بناء جسم الأسفلت أعطى زيادة في ارتباط جزيئات الاسفلت طريق الحث الساحب للكلور؛ و بهذا الحث يعمل على جذب جزيئات الإسفلت وتكوين جسور رابطة للإسفلت، وهذا ما يفسّر الزيادة التي حصلت في نتائج درجة الليونة ونقصان الأختراقية كلما زاد وقت الكلورة أي زيادة ذرات الكلور المعوضّة بدل ذرات الهيدروجين عن طريق التعويض النيوكلوفيلي **جدول (7)**. و لوحظ أن إظافة الفوسفوجبسم وغبار فرن الإسمنت بنسبة 40 % الى الإسفلت المكلور ساعة ونصف وبوجود الحفاز بنسبة 1% قتم الحصول على نتائج جيدة في كلتا الحالتين، ويمكن تفسير هذه النتائج بأنّ التأثير أصبح مزدوجًا فاضافة إلى التأثيرات التي تنتج من عمليات الأمتزازالذي تقوم به المادتين على للأسفلت فإنّه يوجد تأثير آخر، وهو وجود ذرات الكلور التي تعطي للإسفلت درجة تشابك ممتازة. وهذا ما يبينه **الجدول (8) والأشكال (- 8 3 --)** ، كذلك لوحظ زيادة في درجات الوميض والأشتعال كلما زاد وقت الكلورة ويمكن تفسير ذلك بان إضافة غاز الكلور تؤدي إلى إحلال ذرات الكلور محل ذرات الهيدروجين (تفاعل تعويضي) ومن المعروف كيميائيًا أنّ إضافة الهالوجينات وخاصّة غاز الكلور إلى السلاسل البوليميرية تؤدي إلى زيادة قساوة البوليمرات وبالتالي تحمّل الدرجات الحرارية العالية وحتى أن تصنيع مركبات مضادة للاحتراق (Anti Fire) تتم بإحلال ذرات الكلور محل ذرات الهيدروجين **جدول (9)** ، وعند إضافة الفوسفوجبسم المغسول بالماء المقطر إلى الإسفلت المكلور ساعة ونصف لوحظ أنّ كلتا الدرجتين قد ازدادتا بشكل

ممتاز وهذا دليل على أنّ الإسفلت أصبح قاسيا بوجود الكلور المعوّض والذي أعطاه مقاومة حرارية عالية وكذلك عمل الفوسفوجبسم كنقاط تبديد لدرجة الحرارة وهذا ما يبينه. أمّا بالنسبة لغبار فرن الإسمنت فان النسبة 30% قامت بخفض كلتا الدرجتان ونعتقد أن السبب في ذلك هو أمتصاص الحرارة وبصورة سريعة من قبل غبار فرن السمنت أو ان الاسفلت المكلور لم يستطيع تتبديد الحرارة بين السلاسل الهيدركاربونية في هذه النسبة من الاضافة، أمّا عند اضافة النسبة 40% فان النتيجة كانت ممتازة والسبب هو زيادة التماسك التي حصلت بين الاسفلت المكلور بسبب عمليات التآصر من نوع الهيدروجيني وغبار فرن السمنت والذي كان له الدور الكبير في زيادة التحمل لدرجات الحرارة وتبديدها بين السلاسل الهيدركاربونية، **جدول (10)**. كما ظهر تأثير عمليات الكلورة على أطياف الأشعة تحت الحمراء F – IR حبث تظهر حزمة C-Cl في المنطقة ($800cm^{-1}$-$600cm^{-1}$) في المركبات الاحادية الكلور وبصورة رئيسية في المنطقة ($750cm^{-1}$-$700cm^{-1}$) اما المركبات المتعددة الكلور فتظهر حزمة ثانوية متوسطة الشدة عند ($1510cm^{-1}$-$1470cm^{-1}$) وعندما يكون هناك عدة ذرات من الكلور متصلة بنفس ذرة الكاربون تعطي C-Cl ترددات اعلى من غيرها. فعند إجراء كلورة للإسفلت بأزمنة مختلفة تم الحصول على حزمة قوية وواضحة خصوصًا عند زمن كلورة ساعة ونصف وهي عبارة عن إمتصاصية(C-Cl) الاليفاتية يظهر مداها بين ($850cm^{-1}$-$550cm^{-1}$) وبالتحديد عند $795cm^{-1}$،[1] وظهرت حزمة أخرى عند التردد ($1094cm^{-1}$-$1033cm^{-1}$) تعود للآصرة (C-Cl) الأروماتية ولكن حصلت هنا إزاحة بسيطة سببها الحث العالي بين الكلور والحلقات الأروماتية (حالة الرنين) إذ إنّ الأدبيات تشير إلى إنّ الآصرة الأروماتية (C-Cl) تظهر عند التردد ($1096cm^{-1}$-$1089cm^{-1}$) و**الشكل (٩)** يوضح ذلك. وعند إضافة الحشوات (الفوسفوجبسم المغسول بالماء المقطر وغبار فرن الإسمنت) إلى الإسفلت المكلور ساعة ونصف عند حرارة خلط $150C^{\circ}$ لم يظهر اختلافًا ولكن عند إضافة الفوسفوجبسم أصبحت الحزم أكثر وضوحًا و**الشكلان (١٠) و (11)** يوضحان ذلك.

إنّ عملية الكلورة قد زادت أيضًا من شدة امتصاص الحزمة للأشعة فوق البنفسجية، والسبب في ذلك هو أن الكلور يعتبر من المجاميع المشبعة من نوع (Auxochromes) والتي تحتوي على إليكترونات غير متآصرة التي عند إضافتها إلى الكروموفورات مثل C=C أو C=O تؤدي إلى إزاحة الامتصاص نحو أطوال موجية أطول وهذا ما يدعى بالازاحة الباثوكرومية أو الازاحة الحمراء كما تزيد في شدة الامتصاص[21] . ان تأثير إضافة الفوسفوجبسم المغسول وغبار فرن الإسمنت إلى الإسفلت المكلور ساعة ونصف ويمكن ملاحظة شد ة الأمتصاصية في **الأشكال رقم (١٢) و (١٣)** . حث تظر تأثير التداخلات بين الكلور والمواد المظافة.

٥.٣ الدر اسة المورفولوجية.

أظهر هذا الفحص نتائج جيدة في التجانس ما بين الإسفلت والمادة المضافة وهذا يدل على أنّ عملية الخلط كانت جيدة إضافة إلى ذلك فأنّ الحجم الحبيبي من كلتا المادتين كان ملائمًا لهكذا عمليات وهذا ما تظهره صور المجهر الضوئي المستقطب. وقد يكون للاواصر الهيدروجينية الناتجة من عمليات الإمتزاز الفيزيائي بين سطح الحبيبات لكلتا المادتين وبين سطح الإسفلت دورًا مهمًا في إحداث هذا التجانس.

إنّ عمليات التحسين في الخواص الريولوجية والحرارية والطيفية جاءت متطابقة مع الأدبيات النظرية (الفرضيات) وهذا يدل على التوزيع المتجانس لحبيبات المواد المضافة داخل السلاسل الهيدروكاربونية للإسفلت **والأشكال (14)-(15)** للعينات قبل الكلورة بالتحسين الفيزيائي والأشكال**(١٦) –(17)** للعينات بعد الكلورة تبين النتائج المستحصلة من بعض العينات و بوساطة المجهر الضوئي المستقط.

٤. الأستنتاجات.

1- من الممكن استعمال اسفلت (هيت - ابو الجير) بعد تحسينه بديلاً عن الإسفلت الصناعي في تبليط الطرق وتسطيح السقوف ومنع نفاذ الرطوبة والمياه.

2- أثبتت هذه الدراسة أنّه من الممكن التخلص من النفايات الملوثة للبيئة والضارة للإنسان وتدويرها بوصفها مواد مفيدة في تحسين الإسفلت.

3- كان التحسين الفيزبائي أفضل من الناحية الأقتصادية وأعطى نتائج لا تختلف كثيرا عن التحسين الكيميائي.

٥. المصادر.

[1] R. N. Traxler. "Asphalt its Composition, Properties and Uses", College of Texas.New York Rianhold Publishing Corporation, Chapman and Hall, Ltd., London. p. 3, 5, 19, 33, 37, 72-73, 121. 1961.

[2] A. R. Salaimany Nazar. L. Bayandory. Iranian Journal of chemical Engineering, Vol. 5. No. 7. Winter. IAHE 2008.

[3] M. AL-Esh. Syria- Dumscus. Central Company for Roads and Bridges (Material of Building and maintenance the Roads), The first international Syrian conference of Roads, (12-14)-11- 2006.

[4] Asphalt Technology and Construction", The Asphalt Institute Educational Series No. 1,

pp. A11-A13, B19-B20.,1971.

[5] I. C. Glover, A Disertation Doctor of Philosophy, Technical university Department of Chemistry, Iasi, Romania, December, 2007.

[6] T. F. Fwa."The hand Book of Highway Engineering", (2006).

[7] L. Rojer Brocken Brough and J. Kenneth. Boedecker, JR. "Highway Engineering Hand Book". Second Ed. 2004.

[8] M. N. Nahed. Siddiqui. "Exploring the chemical reactivity of asphaltenes", Am. Chem. So C, div, Fuel chem.. 54 (1), 14. 2009.

[9] J. Guo, J. Guo, and S. Wang, and Z. Xu, American Chemical Society, 43, (2), pp. 503-508, December 12, 2008.

[10] J. Can." Asphalt Modification with used Lubricting Oil", Civ, Eng. Candian Journal of Civil Engineering. 35(2) , pp 148-157. 2008.

[11] N. F. Ghaly." Preparation and Evaluation of Special Hot Mix Asphalt for Steel Bridge Paving (Laboratory and Field Study)", World Journal of Chem., 3(1), pp. 17-26, 2008.

[12] J. Yang. , Z. Woung, Y. Zhang. University of Chemical Technology. American Chemical Society (24), March, 2009.

[13] ASTM. (D 70-03),"Standard Test Method for Density of Semi-Solid Bituminous Material (Pycnometer Method)", 1997.

[14] ASTM. Section 4, (D422-6), pp. 97. 1986.

[15] ASTM. Section4, (D143-85), pp. 127. 1986.

[16] ASTM. Part II, (D5-80), pp. 27. 1972.

[17] ASTM.D36 - 70 Section4, (3143), Vol. 04.03, 1988.

[18] ASTM D 92 – 02a Section ,4 1986

[19] T. Arnold, " Phosphric Acid an Asphalt Modifier", US, Department of Transportation Federal Highway Adminsistration. Research center, Mclean 11/05-08- , VA , 22101-2296, FHWA-HRT-08-061, HRDI-,2008

[20] V. P. Tolstoy, I. V. Chernyshova, V. A. Skyshevsky," Hand Book of Infrared Spectroscopy of Ultrathin Films", John Wily and Sons,nc.,Hoboken, New Jersy P. 126, 127, 129, chap. 2, 2003.

[21] V. Mouillet, F. Farcas, S. Besson, " Ageing by UV radiation of an elastomer modified Bitumen", Fuel 87, pp. 2410, 2008.

جدول (1): التحليل الحجمي الحبيبي لمادة الفوسفو جبسم وغبار فرن الأسمنت

الفوسفوجبسم			
الوقت (دقيقة) Time	القراءات READING	قطر الحبيبات (ملم) DIMETER	النسبة المئوية للعبور PASSING%
50	0.5	0.064433	89.32
	1	0.046798	74.095
26	2	0.034362	40.6
12	4	0.024878	12.18
11	8	0.017793	10.15
11	16	0.01277	10.15
10.5	32	0.0065	9.135
10	64	0.006773	10.12
10	128	0.004677	10.12
10	1440	0.001422	10.12
غبار فرن الأسمنت			
0.5	44.5	0.067141	80.85
1	44	0.048765	79.8
2	44	0.035606	79.8
4	42	0.025924	75.6
8	40	0.018541	71.4
16	40	0.013306	71.4
32	40	0.009511	71.4
64	40	0.006773	71.4
128	35.5	0.004873	61.95
1440	8	0.001482	4.2

الجدول (2): التحليل الكيميائي لمادة الفوسفوجبسم

ت	اسم المادة	النسبة المئوية
1	$CaSO_4.2H_2O$	%94
2	H_2O	%0.2
3	SiO_2	%3.5
4	P_2O_5	%1.84

5	المجموع الكلي	%99.54

جدول (3): تحليل الأكاسيد الموجودة في مادة غبار فرن الإسمنت

ت	نوع الأوكسيد المفحوص	النسبة المئوية للأوكسيد
1	SiO_2	%14.82
2	Al_2O_3	%5.25
3	Fe_2O_3	%1.98
4	CaO	%49.65
5	MgO	%3.35
6	SO_3	%6.33
7	K_2O	%6.74
8	Na_2O	%1.3
9	ايونات مؤكسدة قليلة	%9.77
10	المجموع الكلي	%99.19

جدول (4): درجتا الليونة والإختراقية للإسفلت غير المكلور المضاف له فوسفوجبسم وغبار فرن الأسمنت

إسفلت + فوسفوجبسم			
ت	**النسبة المئوية للإضافة %**	**درجة الليونة SOFTENING POINT**	**درجة الإختراقية PENETRATION POINT**
1	%0	45.5C°	120
2	%10	47.5C°	111
3	%20	49C°	79
4	%30	54.5C°	59
5	%40	57.5C°	41
إسفلت + غبار فرن الأسمنت			
6	%0	45.5C°	120
7	%10	47.5C°	86
8	%20	50C°	68

9	%30	51C°	63
10	%40	56C°	48
المواصفة القياسية (مصفى الدورة)		(58 – 49)C°	(40 – 50)

الجدول(5): درجتا الوميض والاحتراق للإسفلت غير المكلور المضاف له فوسفوجبسم وغبار فرن الأسمنت

ت	**النسبة المئوية % للإضافة**	**درجة الوميض FLASH POINT**	**درجة الاحتراق FIRE POINT**
إسفلت + فوسفوجبسم			
1	%0	173C°	183C°
2	%10	212C°	218C°
3	%20	195C°	198C°
4	%30	200C°	213C°
5	%40	230C°	239C°
إسفلت + غبلر فرن الأسمنت			
6	%0	173C°	183C°
7	%10	212C°	187C°
8	%20	195C°	158C°
9	%30	200C°	160C°
10	%40	230C°	160C°
المواصفة القياسية(مصفى الدورة)		240C°	-------

جدول (6): حزم امتصاص الأشعة تحت الحمراء FT -IR لإسفلت أبو الجير الطبيعي

رقم الحزمة	التردد (cm^{-1})	الملاحظات
1	2960	مط غير متناظر للمجموعة CH_2 المشبعة
2	2880	مط متناظر للمجموعة CH_2 المشبعة
3	810	انحناء المعوضات على الحلقة الأروماتية
4	2350	ينتج هذا التردد من انحناء المجموعة CH_2 وكذلك للمجموعة CH_2CO_2
5	1458	حلقة أروماتية ويعود كذلك إلى مجموعة C=O
6	1390	مط للمجموعة CH_2CO

جدول (7): درجتا الليونة والإختراقية للإسفلت المكلور بأزمان مختلفة

ت	مدة الكلورة TIME OF CHLORINATION	درجة الليونة SOFTENING POINT	درجة الإختراقية PENETRATION POINT
1	0	45.5C°	120
2	نصف ساعة	45.8C°	110
3	ساعة واحدة	46C°	102
4	ساعة ونصف	50.2C°	94
5	ساعتان	50.4C°	٨٨
6	المواصفة القياسية(مصفى الدورة)	(58 – 49)C°	(40 – 50)

جدول (8): درجتا الليونة والإختراقية للإسفلت المكلور ساعة ونصف المضاف اليه فوسفوجبسم وغبار فرن الأسمنت

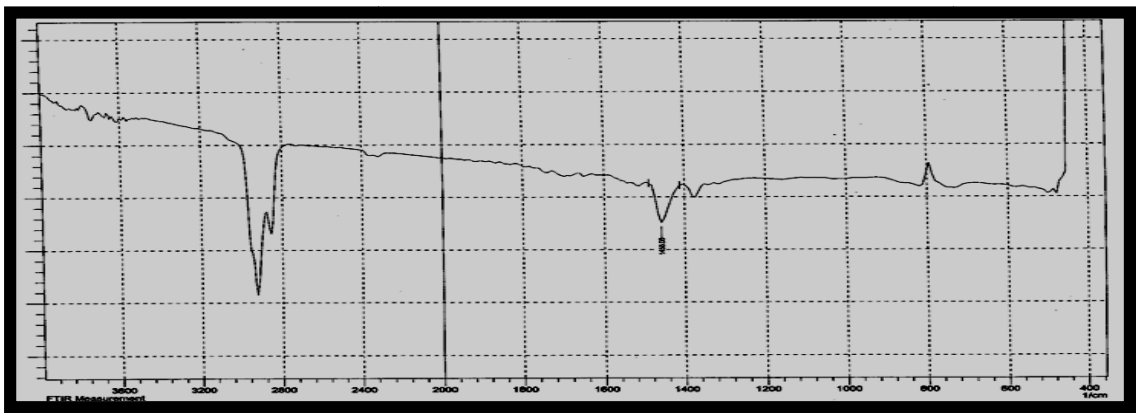
الأسفلت المكلور + فوسفوجبسم			
ت	**النسبة المئوية % للإضافة**	**درجة الليونة SOFTENING POINT**	**درجة الإختراقية PENETRATION POINT**
1	%0	50.2C°	94
2	%30	54.5C°	54
3	%40	58.2C°	43
الأسفلت المكلور + غبار فرن الأسمنت			
4	%0	50C°	94
5	%30	55.5C°	48
6	%40	58.2C°	36
المواصفة القياسية(مصفى الدورة		(58 – 49)C°	(40 – 50)

الجدول (9): درجتا الوميض والاحتراق للإسفلت المكلور مع اختلاف زمن الكلورة

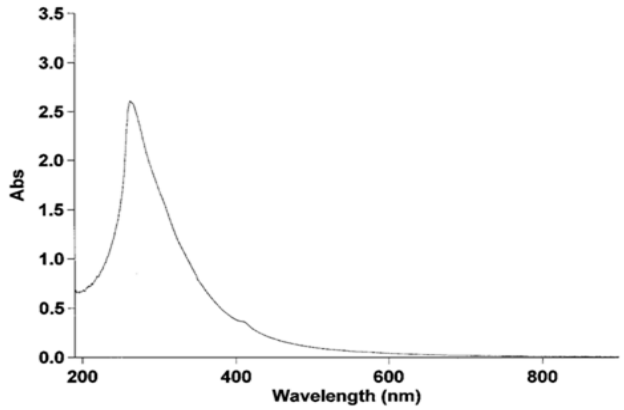
ت	مدة الكلورة TIME OF CHLORINATION	درجة الوميض FLASH POINT	درجة الاحتراق FIRE POINT
1	0	172C°	183C°
2	نصف ساعة	179C°	188C°
3	ساعة واحدة	183C°	199C°
4	ساعة ونصف	184C°	200C°
5	ساعتين	200C°	208C°
6	المواصفة القياسية(مصفى الدورة)	240C°	-------

جدول (10): درجتا الوميض والأحتراق للإسفلت المكلور ساعة ونصف المضاف اليه فوسفوجبسم وغبار فرن الأسمنت

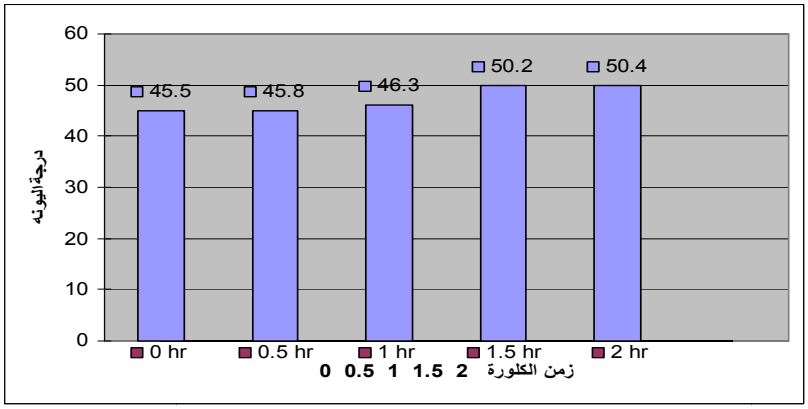
الأسفلت المكلور + فوسفوجبسم			
ت	النسبة المئوية % للإضافة	درجة الوميض FLASH POIN	درجة الاحتراق FIRE POINT
1	%0	183C°	200C°
2	%30	189C°	201C°
3	%40	216C°	224C°
الأسفلت المكلور + غبار غرن الأسمنت			
4	%0	184C°	200C°
5	%30	150C°	161C°
6	%40	216C°	228C°
المواصفة القياسية (مصفى الدورة)		240C°	-------



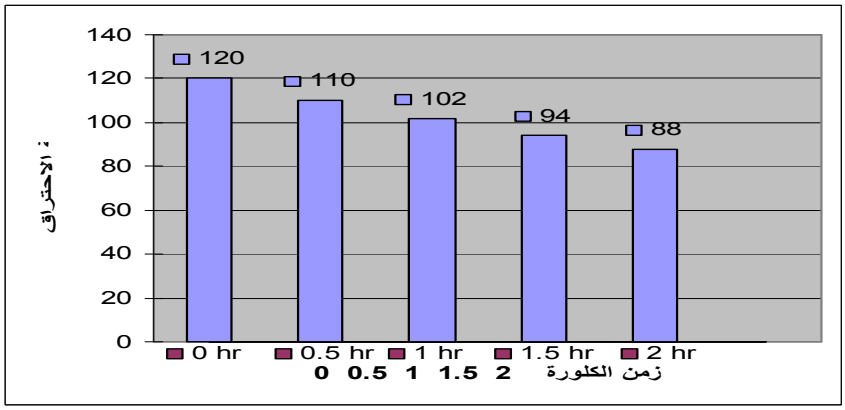
شكل (١): طيف FT-IR لأسفلت (هيت – أبو الجير) الطبيعي



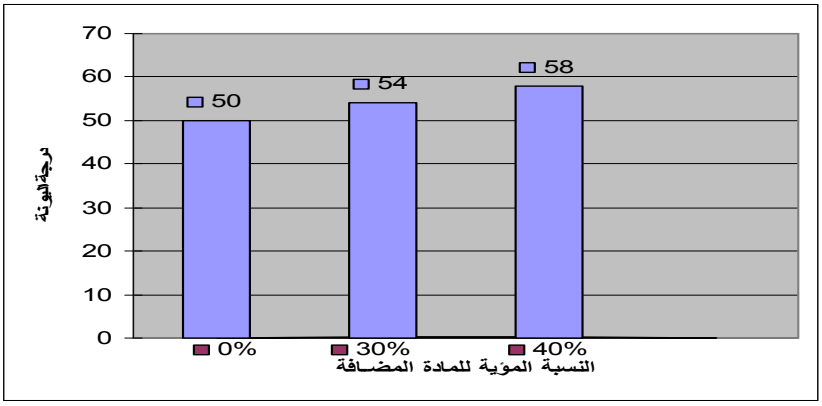
شكل (٢): طيف الأشعة فوق البنفسجية U.V لأسفلت أبوالجير- هيت الطبيعي



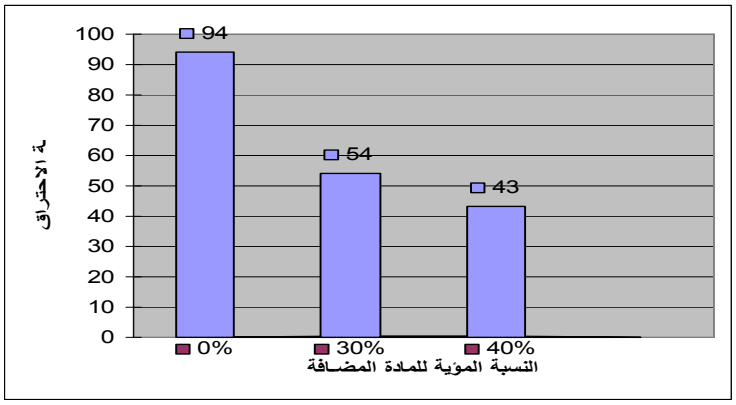
شكل (٣): درجة الليونة للأسفلت المكلور بأزمان مختلفة



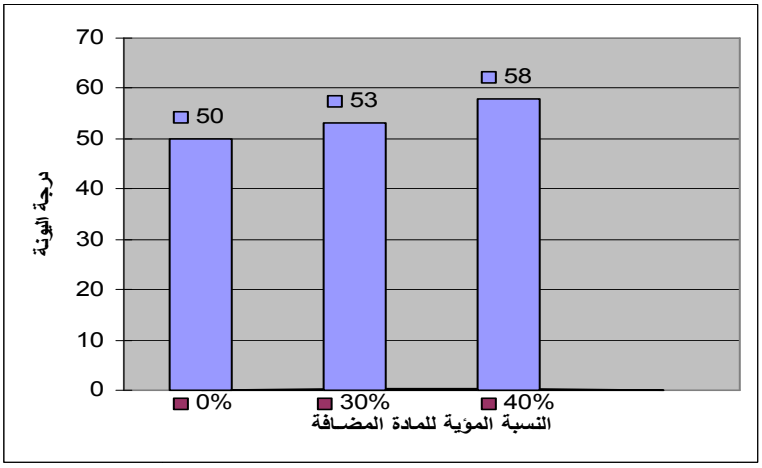
شكل (٤): درجة الأختراقية للأسفلت المكلور بأزمان مختلفة



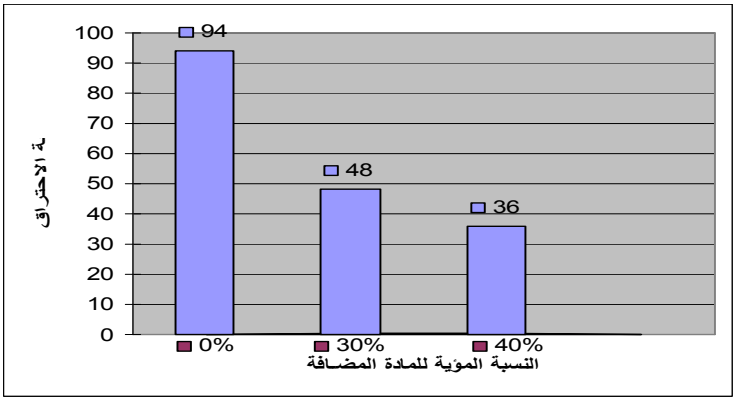
شكل (٥): درجة الليونة للأسفلت المكلورساعة ونصف المضاف الية فوسفوجبسم



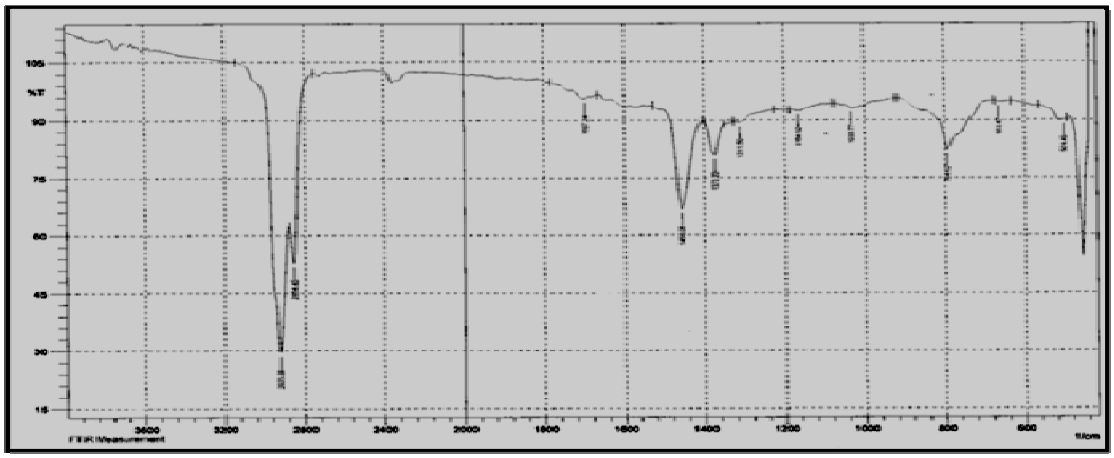
شكل (٦): درجة الأختراقية للأسفلت المكلور ساعة ونصف المضاف اليه فوسفوجبسم



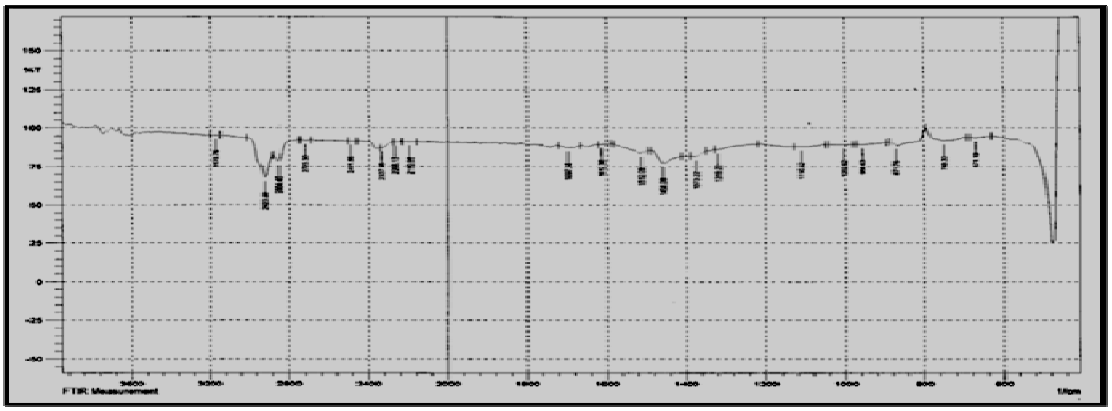
شكل (٧): درجة الليونة للأسفلت المكلور ساعة ونصف المضاف اليه غبار فرن الأسمنت



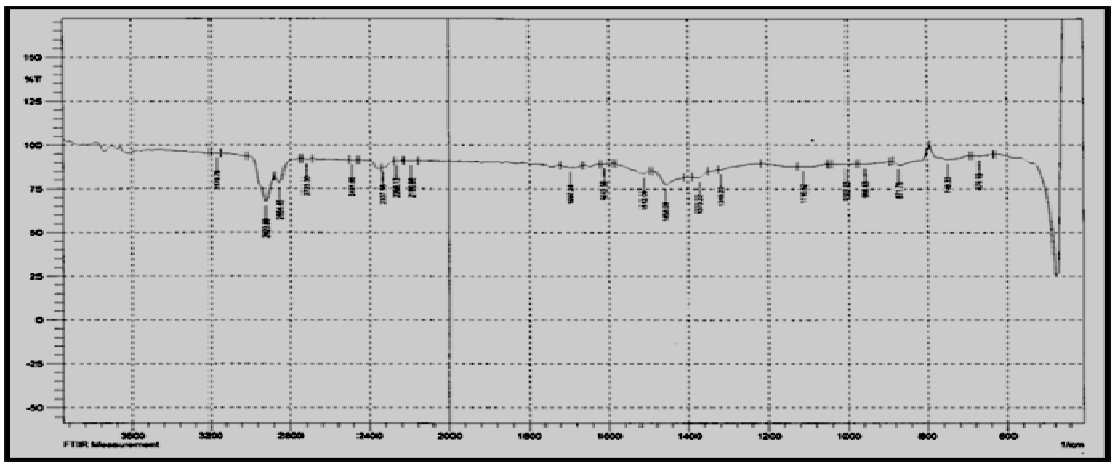
شكل (٨): درجة الأختراقية للأسفلت المكلور ساعة ونصف المضاف اليه غبار فرن الأسمنت



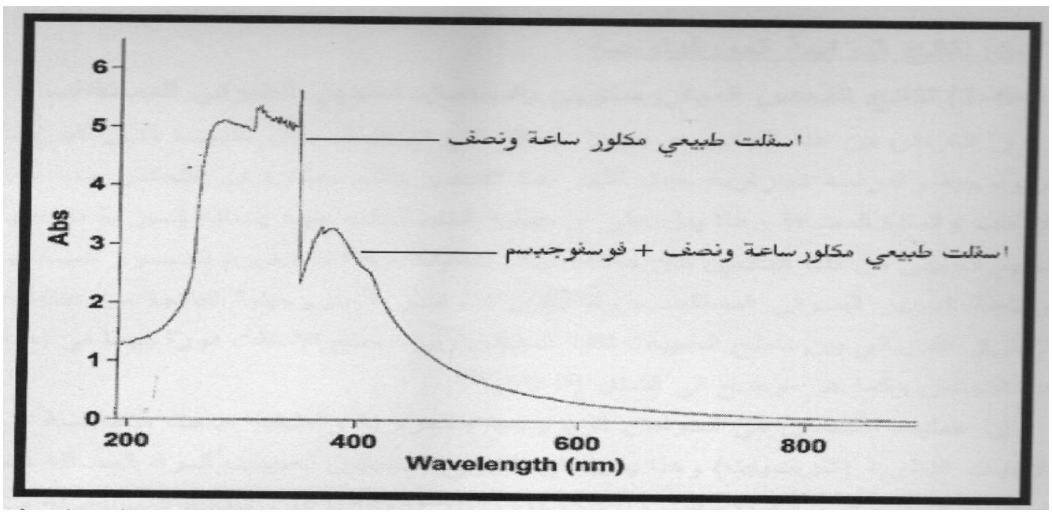
شكل (٩): طيف امتصاص FT-IR للأسفلت المكلور ساعة ونصف



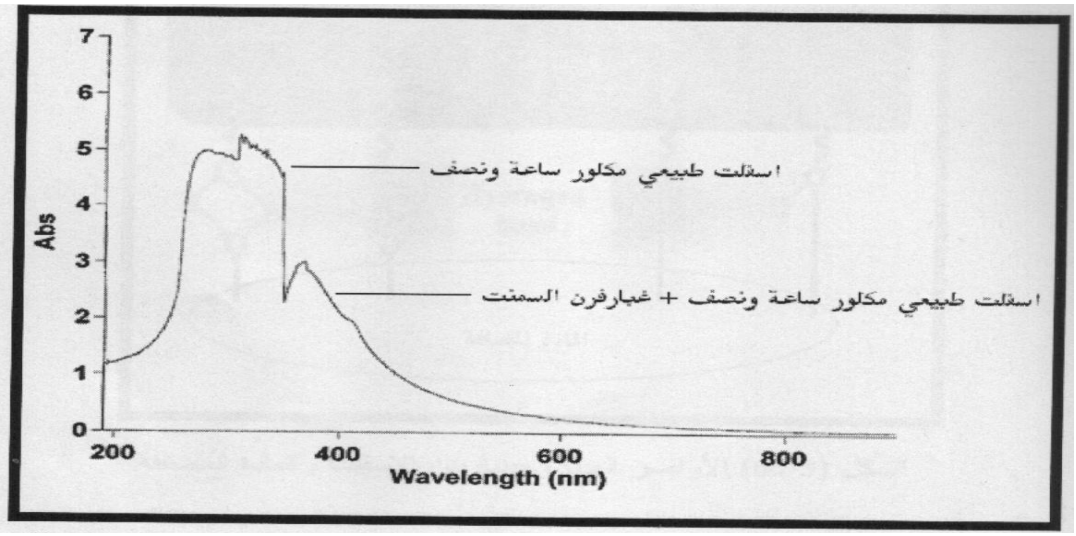
شكل (١٠): طيف امتصاص FT- IR للأسفلت المكلور ساعة ونصف المضاف الية 40% فوسوجبسم



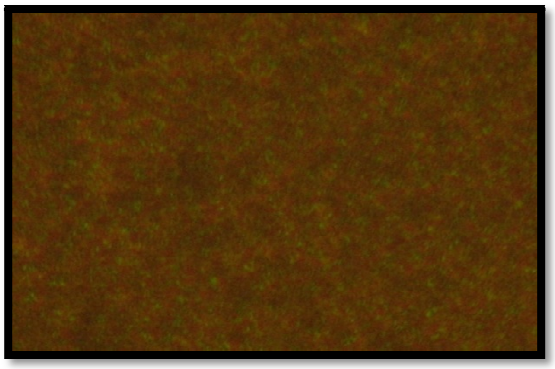
شكل (١١): طيف امتصاص FT- IR للأسفلت المكلور ساعة ونصف والمضاف اليه 40% غبار فرن الأسمنت



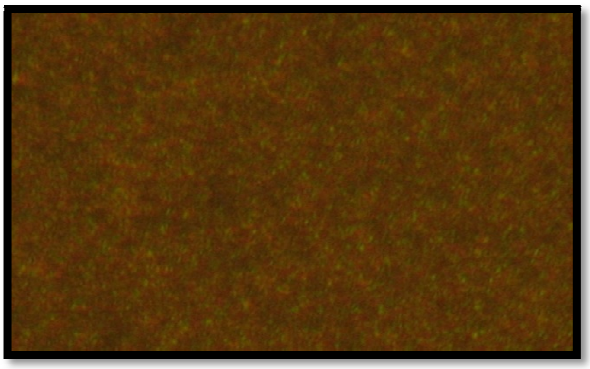
شكل (١٢): طيف الأشعة فوق البنفسجية للأسفلت المكلور ساعة ونصف والمضاف الفوسفوجبسم 40%



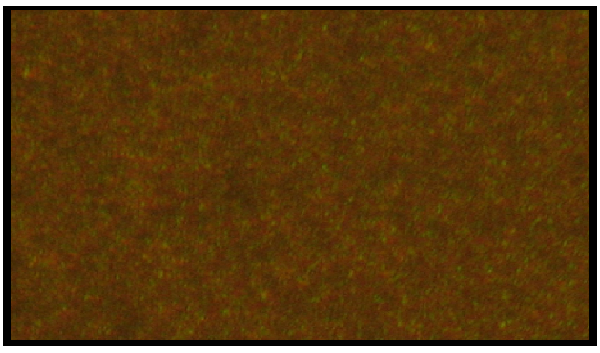
شكل (١٣): طيف الأشعة فوق البنفسجية للأسفلت المكلور ساعة ونصف والمضاف غبار فرن الأسمنت 40%



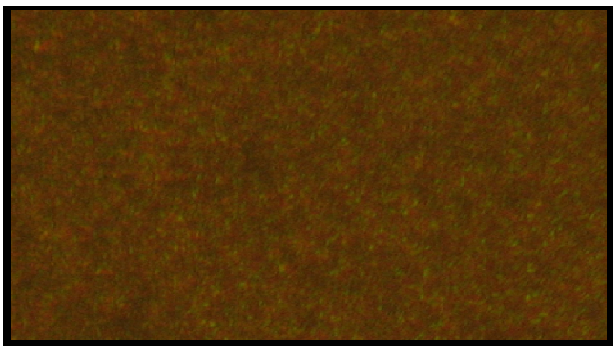
(١٥): إسفلت طبيعي غير مكلور+ فوسفوجبسم ٤٠%



شـــكل (١٤): إســفلت طبيعـــي غيـــر مكلـــور+ غبار فرن الأسمنت ٤٠%



شكل (١٦): إسفلت طبيعي مكلور+ فوسفوجبسم 40 %



شكل (١٧): إسفلت طبيعي مكلور+ غبار فرن الأسمنت 40 %

Modification of (Hiet-Abojeer) Asphalt Properties Using Wastes of Cement and Fertilizer Plant to Increase Area of Its Application

Dr Tariq- Abdul-jalel Mandeel
College Science - Chemistry Department
University of Anbar

Msc. Rasim Farraj Muslim
College Science- Chemistry Department
University of Anbar

Abstract.

Addition of 40% of Phosphogypsum (Pg) and Cement Klin dust (CKD) to Asphalt has given encouraging results including penetration , softening , Flash point an fire point identical to the accepted properties of industrial asphalt.

Chlorination of Natural Asphalt at 1.5 hr the same additive of 40% in the presence of Fe2O3 as catalyst have affered optimizing rhealogy and thermal properties.

The FT-IR and UV identifications have indicated the existence of clear groups as aresult of chlorination and additives.

The microscopic study for floor samples have shown the good atomic distribution to floor asphalt .Generalty results on the modified natural asphalt (Heet- Abo- Aljeer) have proved the capability of using it in paving instead of Industrial asphalt .

Keywords: Modification Asphalt, Recycles, Phosphogepsum, Cement kiln dust.