جامعة الموصل
كلية التربية للعلوم الصرفة

# دراسة ثيرموداينميكية وحركية لامتزاز أصباغ آزو جديدة المُشتقة من 4-أمينوأنتيبايرين على الكاربون المنشط المحضر من مزائج ((اسفلت:بوليمر)) وتطوير الصفات الريولوجية لهذه المزائج

**همام طه سلطان صالح السيد توحي**

أطروحة دكتوراة
الكيمياء/ الكيمياء الفيزياوية

بإشراف

**الأستاذ المساعد الدكتور**
**عماد عبد الإله صالح الحيالي**

**الأستاذ المساعد الدكتور**
**خالد احمد عويد شويخ المعماري**

1440هـ

2019 م

## الخلاصة

حُور الإسفلت بعدة أساليب شملت معالجات محفزة مع عدد من المخلفات البوليمرية (مطاط الاطارات المُعاد، والبولي مثيل ميثاكرليت) لتغيير التركيب الكيميائي لهُ بهدف إنتاج مواد إسفلتية ذات مواصفات ريولوجية تختلف عن مواصفات المادة الإسفلتية الأصل وتُلائم الاستخدام في مجالات لايصلح فيها استخدام الإسفلت الاعتيادي. فضلاً عن إنتاج مادة ذات جدوى اقتصادية كبيرة تُستخدم في مجال السيطرة على التلوث البيئي ألا وهي الكاربون المُنشط.

تضمنت عملية التحوير ما يأتي:-

أولاً: تحويرالمواصفات الريولوجية للإسفلت بالمعالجة الكيميائية المحفزة بوجود الكبريت مع البولي مثيل ميثاكرليت:

مُزج اسفلت القيارة مع نسبة من البولي مثيل ميثاكرليت ومن ثم إضافة الكبريت وباستخدام نسب مختلفة من حفاز كلوريد الألمنيوم اللآمائي($AlCl_3$)، ومزجت المادة المتفاعلة بصورة جيدة ورفعت درجة حرارة المزيج إلى (180)°م مع استمرار الرج لمدة (30دقيقة)، بعدها أُدخلت النماذج في فرن المايكروويف لأزمان مختلفة (15,10,5) دقيقة وعند طاقة (360) واط، بعدها أجري على النماذج المحضرة قياسات الاستطالة، النفاذية، درجة الليونة ودليل الاختراق.

ثانياً: تحوير المواصفات الريولوجية للاسفلت باستخدام مزيج مطاط الاطارات المُعاد والبولي مثيل ميثاكرليت:

عومل الإسفلت مع مزيج من مطاط الإطارات المُعاد والبولي مثيل ميثاكرليت إذ مزجت البوليمرات بنسبة 1:1 (بوليمر: بوليمر) ثم أضيفت إلى الإسفلت بنسب وزنية مختلفة وبوجود كلوريد الألمنيوم اللامائي كحفاز لهذه المعاملة و الكبريت ومزجت المادة المتفاعلة بصورة جيدة ورفعت درجة حرارة المزيج إلى (180)°م مع استمرار الرج لمدة (30دقيقة)، بعدها أُدخلت النماذج في فرن المايكروويف لأزمان مختلفة وعند طاقة (360) واط، بعدها أجرينا على النماذج المحضرة قياسات الاستطالة، النفاذية، درجة الليونة ودليل الاختراق.

واستخدم أفضل انموذج من حيث المحتوى الاسفلتيني في تحضير كاربون منشط باستخدام زيادة من هيدروكسيد البوتاسيوم بنسبة (2:1) [مخلفات التقطير الفراغي: KOH] عند (350)°م بعد إجراء عملية تقطير اعتيادي وفراغي، ومن ثم إجراء عملية الكربنة التكميلية وبعدها تنقية نماذج الكاربون المنشط، وأخيراً إجراء عملية التنشيط باستخدام أشعة المايكروويف. ثم جرى تقييم الخواص الامتزازية للنماذج المُحضرة (الرقم اليودي، صبغة المثيلين الزرقاء، الكثافة، محتوى الرماد، محتوى الرطوبة).

وقد استخدم أفضل انموذج من الكاربون المنشط المحضر من حيث خواصهِ الامتزازية في الدراسة الثرموديناميكية والحركية لامتزاز عدد من أصباغ الآزو، وهذه الصبغات حضرت باعتماد مركب(4-AAP) كجزء رئيسي وتفاعله مع عدد من المركبات الاروماتية من خلال تفاعلات الازوتة.

حُددت الظروف المثلى لعملية الامتزاز من خلال دراسة العوامل المؤثرة عليه كتأثير كمية المادة المازة وزمن التماس والتركيز الابتدائي والدالة الحامضية ودرجة الحرارة.

كما تضمنت هذه الدراسة اختبار تطبيق عدد من معادلات الايزوثيرمات المعروفة مثل ايزوثيرم فرندلخ ولانكماير وتمكن على البيانات العملية لامتزاز الأصباغ قيد الدراسة على الكاربون المنشط المُحضر. وقد انجزت هذه الدراسة عند درجات حرارية مختلفة وفي مدى من التراكيز. وقد تم استخدام ثوابت هذه الايزوثيرمات للاستدلال على طبيعة الانظمة المدروسة ونوع التداخلات بين الصبغة وسطح الكاربون.

بالاعتماد على النتائج التي تم الحصول عليها من دراسة الامتزاز عند درجات حرارية مختلفة حسبت قيم الدوال الثيرموداينميكية للامتزاز عند تراكيز ابتدائية مختلفة بالاستعانة بقيم ثابت الاتزان الذي حسب من النسبة بين كمية المادة الممتزة والمتبقية. ثم حسبت الدوال الثيرموداينميكية بالاستعانة من قيم ثابتي لانكماير ($K_L$) وفرندلخ ($K_F$) المحسوبين من تطبيق الايزوثيرمين على بيانات الامتزاز العملية في مدى من التراكيز وعند درجات حرارية مختلفة.

كما اشتملت الدراسة على تطبيق أربعة نماذج حركية على البيانات العملية للامتزاز وهي انموذج معادلة المرتبة الأولى الكاذبة والمرتبة الثانية الكاذبة ومعادلة الوفيج وانموذج معادلة الانتشار الجزيئي الضمني وجميعها من النماذج الحركية المعتمدة في دراسة أنظمة الامتزاز في الأدبيات. أظهرت نتائج هذه الدراسة أن أنظمة الامتزاز قيد الدراسة تخضع لانموذج المرتبة الثانية الكاذبة. وأن التداخل الجزيئي الضمني هو ليس الميكانيكية الوحيدة المحددة لأنظمة الامتزاز قيد الدراسة.

# Abstract

In this work asphalt was modified by seversl methods include catalyzed treatment with either recycled polymers (reclaim tires rubber, Polymethyl methacrylate(PMMA)) for changing its chemical structure in order to produce acertain types of asphaltic materials with good Rheological Properties differ from that of a non-modified asphaltic materials. Thus many experiments were performed for preparing a modified asphalt which can be used in different fields. Besides the production of activated carbon which is of great importance due to its industrial uses and pollution control.

The modification process was included:-

First: Modification of the rheological properties of the asphalt chemotherapy catalysts in presence of sulfur with Polymethyl methacrylate(PMMA):

Al qiayarah asphalt is treated with (PMMA) after that sulfur is added with different percentages of anhydrous aluminum chloride. The temperature mixing has achieved at (180c°) for 30 min (for the purpose of homogeneity), after that the mixture put in the oven microwave at several time with energy equal to (360)watt. The rheological properties of the (ductility, penetration , softening point and penetration index) were studied.

Second: The Modification of Rheological Properties of Asphalt is carried by using reclaimed tires rubber and Polymethyl methacrylate Mixtures:

Asphalt was treated with reclaimed tires rubber and Polymethyl methacrylate Mixture (1:1) (polymer: polymer) at different percentages, The rheological properties (ductility, penetration , softening point and penetration index) were investigated.

The best model in terms of asphalten content was used in the preparation of activated carbon using excess amount of potassium hydroxide (1:2) (heavy residual : KOH) at (350 $C^{o}$ ) after atmospheric and vacuum distillation , The complementing carbonization is carried out, Then the activated carbon models were purified. Finally the activation process is done using microwave technique.

The adsorption properties of prepared models were tested by means of adsorption of iodine, methylene blue from aqueous media, the density, ash content and humidity, then the best model of prepared activated carbon in its adsorption properties was used in thermodynamic and kinetic study to adsorp number of azo dyes which have prepared by using 4-AAP as a base.

The optimal condition of the adsorption process determined by studying the factors affecting it, such as the effect of contact time, initial concentration, pH of the adsorption medium, adsorbent dose and effect of temperature.

The study included the application of many adsorption isotherms; Freundlich, Langmuir, Tempkin on the experimental data of the adsorption systems under investigation. The fitting is carried out at different temperatures and in a certain range of concentrations. The constants of these isotherms were employed for describetion of the nature of studied systems and the type of interaction between the dye and carbon surface.

Depending on the ruslts obtained by the study of adsorption at different temperature, the values of thermodynamic functions of adsorption were calculated by using the equilibrium constants calculated from the ratio between the concentration of the adsorbed and free dye in solution. Another two sets of thermodynamic functions are estimated depending on the values of Freundlich ($K_F$) and Langmiur ($K_L$) constants.

These sets are determined at certain range of concentrations and different temperatures.

The study was involved employing four kinetic models (pseudo first order, pseudo second order, Elovich and intraparticel diffusion equations), the results indecates that, the adsorption system under investigation obyed the Pseudo second order model and the intraparticle diffusion is not the only mechanism that controlling the adsorption systems under study.

# Thermodynamic and Kinetic Studies of The adsorption of Azo Dyes Derived from 4-Aminoantipyrine on The Activated Carbon Prepared From Mixture of ((Asphalt:Polymer)) And Development of The Rheological Properties of The Mixture

A Thesis Submitted
By

**Homam Taha Sultan Salih AL-Sayd Toohi**

To

The Council of the College of Education of Pure Sciences of University of Mosul In Partial Fulfillment of the Requirements for the Degree Ph.D.
In
Physical Chemistry

Supervised by

**Asst.Prof.Dr.**
**Emad A.Saleh Al-Hyali**

**Asst.Prof.Dr.**
**Khalid A. Owaid AL-Memary**

2019 A.D. 1440 A.H.