جامعة الموصل

كلية التربية للبنات

قسم الكيمياء

إِستخدام المخلفات الكبريتية من كبريت المشراق كمادة أولية في تحضير الكبريت النانوي

بدور كمال محمد صادق

رسالة الماجستير

علوم في الكيمياء

بإشراف

الدكتور	الخبير الدكتور
ثائر عبد هلو	مطيع عبيد عبدالله الجبوري

1443هـ 2021م

المستخلص بلغة الرسالة

تهدف هذه الدراسة إلى توظيف مخلفات الطريقة الحرارية لتنقية الكبريت المنجمي في المشراق والمعروفة بـBlow Down بعد دراستها في تحضير أملاح متعدد الكبريتيد وأملاح الثايو كبريتات لأيونات الصوديوم والبوتاسيوم واستخدام هذه الاملاح في تحضير جزيئات الكبريت النانوي ، وقد تمت هذه الدراسة على النحو التالي:

1- تم دراسة مخلفات الBlow Down كيميائيا وطيفيا بواسطة SEM,XRD, EDS وتبين أن هذه الفضلات تكون (80.1% وزناً) كبريتاً عنصرياً (ElementalSulfur) ذو تركيب بلوري معيني Orthorombi و(19.1% وزناً) مادة كاربو-كبريتية تعرف تجاريا بالكارسول (Carsul) تكون بشكل تراكيب نانوية ضمن المخلفات وذات مدى حجم حُبيبي (29.77-57.31) نانو متر ولا يمكن فصل هذه المادة بطرائق الفصل التقليدية.

2- تم استخلاص الكارسول من مخلفات البلوداون بوساطة CS_2, NaOH, KOH, $Ca(OH)_2$ ودراستها بواسطة XRD,XRF,BET, SEM واتضح أن تركيبها مشابه للمواد الكاربونية غير المتبلورة ومواد كاربوكبريتية التي يكون تركيبها بشكل طبقات ذات تراكيب نانوية مسامية إذ بلغت المساحة السطحية (8.2 ملم٢/غم).

3- نظرا لإحتواء مخلفات البلوداون على نسبة عالية من الكبريت العنصري ومواد شبه خاملة إتجاه تفاعل الكبريت مع NaOH, KOH, $Ca(OH)_2$. تم إستخدام هذه المخلفات في تحضير محاليل أملاح متعدد كبريتيد الصوديوم والبوتاسيوم والكالسيوم بتراكيز (23.66، 18.44، 9.22%) على التوالي واستخدمت هذه الأملاح في تحضير جزيئات الكبريت النانوي بشكل مسحوق ومعلق.

وفي تحضير أملاح ثايو كبريتات الصوديوم والبوتاسيوم والكالسيوم بواسطة الأكسدة الهوائية وبالتسخين إلى درجة (80) م° وكان تركيز هذه المحاليل على التوالي (0.09,0.1,0.025) بوحدة مكافئ/لتر.

4- أُستخدمت محاليل متعدد كبريتيد الصوديوم والبوتاسيوم والكالسيوم وباضافة كميات من M1 حامض الهيدروكلوريك في تحضير الكبريت النانوي وكانت نسبة الإسترجاع هي (76.23، 57.6، 32.0%)

كما تم إستخدام حوامض (HCl,CH_3COOH,H_2SO_4) بوجود مثبتات وعدم وجود مثبتات (كبريتات لورايل الصوديوم ومنظف تجاري وصمغ تجاري) لجزيئات الكبريت النانوية وبالتخفيف بنسبة (1:1) حجماً تم الحصول على جزيئات كبريت نانوي بأحجام مختلفة ودراسة جميع النماذج بواسطة SEM وإختيار نموذج تم دراسته بواسطة XRD وتبين أن التركيب البلوري هو معيني Orthorombic ودراسة المساحة السطحية بطريقة BET للكبريت النانوي ومقارنته مع نموذج كبريت زراعي تجاري.

وتبين أن المساحة السطحيه تضاعفت ثماني مرات عن الكبريت الزراعي التجاري.

5- أُستخدمت أملاح متعدد كبريتيد الصوديوم والبوتاسيوم والكالسيوم وثايو كبريتات الصوديوم المختبرية وأملاح ثايو كبريتات الصوديوم والبوتاسيوم والكالسيوم المحضرة بوجود حوامض ذات تركيز 1مولاري من (حامض الهيدروكلوريك والخليك والكبريتيك) وتحديد الظروف المثلى للحصول على محلول معلق بإستخدام الصمغ ووجدنا أنّ (0.6غم) صمغاً لكل 100 مل محلولاً هي أفضل نسبة، وبإستخدام مواد مثبتة (كبريتات لورايل الصوديوم ومنظف تجاري والصمغ التجاري) تمكنا من تحضير محاليل عالقة مستقرة ذات أحجام نانوية مختلفة وبشكل كروي التي يمكن إعادتها إذا ترسبت بالرج.

6- أُستخدمت طريقة جديدة في تحضير جزيئات الكبريت النانوي بتخفيف حجوم قليلة (0.1-1) مل في لتر واحد من الماء المقطر وبوجود 0.6غم من الصمغ التجاري وتم الحصول على محاليل معلقة مستقرة لمدة فاقت 30 يوما وتم دراسة مدى الحجم الحبيبي لتراكيز (0.1-0.2) مل كالاتي (17- 13.34) (35.36- 16.75) نانومتر وكان التركيب البلوري للكبريت النانوي من نوع الكبريت المعيني كما بين ذلكXRD . إتسمت هذه الطريقة بالسهولة وعدم إنبعاث غازات كبريتية ضارة.

7- تم إسترداد الكبريت النانوي من غاز كبريتيد الهيدروجين بتفاعله مع محلول (حامض الماليك- $FeCl_3$) و(0.6) غم من الصمغ التجاري وكان مدى الحجم الحبيبي للكبريت النانوي (56.59-89.15) نانومتر.

تأييد المشرف

أويد بان مستخلص الاستمارة مطابق للمستخلص في الرسالة

الاسم:م.د ثائر عبد هلو **الخبير الدكتور مطيع عبيد عبد الله الجبوري**

توقيع مسؤول الدراسات العليا

أ.م.د. محمد اسماعيل محمد

Abstract

This study aims to employ the remnants of the thermal method for the purification of mining sulfur in Al-Mishraq, known as Blow Down, after studying it in the preparation of polysulfide salts and thiosulfate salts for sodium and potassium ions, and using these salts in the preparation of NPS, and this study was carried out as follows:

1-BlowDown residues were studied chemically and spectroscopically by means of SEM, XRD, and EDS, and it was found that these wastes consist of (80.1% wt/wt) elemental sulfur with orthorombic crystal structure and (19.1%) carbo sulfur material commercially known as carsul.) It is in the form of nanostructures within the residues and has a grain size range (57.31 - 29.77 nm) and this material cannot be separated by conventional separation methods.

2-Carsol was extracted from Blow Down residues by CS_2, NaOH, KOH, $Ca(OH)_2$ and studied by XRD, XRF, BET, SEM and it was found that its composition is similar to the amorphous carbonate and carbocrystalline materials whose structure is in the form of layers with porous nanostructures. The surface area was (8.2).

3- Due to the high percentage of elemental sulfur and semi-inert sulfur reaction NaOH, KOH, $Ca(OH)_2$ sulfur residues. These residues were used in the preparation of sodium, potassium and calcium polysulfide salt solutions with concentrations (23.66, 18.44 , 9.22 %), respectively, and these salts were used to prepare nanoparticles of sulfur in the form of powder and suspension.

In the preparation of sodium, potassium and calcium thiosulfate salts by means of aerobic oxidation and heating to 80°C, the concentration of the solutions of these solutions was (0.09, 0.1, 0.025) in eq/L units.

4-Polysulfide solutions of sodium, potassium, and calcium were used, with the addition of quantities of M1 acid and hydrochloric acid, in the preparation of nano-sulfur, and the recovery rate was (76.23, 57.6, 32.0%).

Also, acids (HCl, CH3COOH, H_2SO_4) were used in the presence and absence of granular sulfur nanoparticles (sodium lauryl sulfate, commercial detergent and commercial gum) and at a ratio of (1:1). XRD study and it was found that the crystal structure is rhombic orthorombic and the surface area study by BET method of nano sulfur and compared with a commercial agricultural sulfur model.

It was found that the surface area multiplied eight times that of commercial agricultural sulfur.

5- Sodium, potassium and calcium polysulfide salts were used, and laboratory sodium thiosulfate and sodium, potassium and calcium thiosulfate salts prepared in the presence of acids of concentration M1 (HCI and CH_3COOH) were used and the optimum conditions were determined to obtain a suspension solution using gum. It was found that (0.6g) gum per 100 ml solution It is the best ratio, and by using sodium lauryl sulfate dispersants, commercial detergent, and commercial gum, we were able to prepare stable suspension solutions with different nanosizes and spherical shapes that can be returned if precipitated by shaking.

6- A new method was used to prepare nano-sulfur particles by diluting small volumes (0.1-1) milliliters in one liter of distilled water and in the presence of 0.6g of commercial gum, and stable suspension solutions were obtained for more than 30 days. The range of particle size of concentrations (0.1-0.2) was studied.) ml as the following (17-13.34 nm) (35.36-16.75 nm) and the crystal structure of nano sulfur was of the

rhombic sulfur type as shown by XRD. This method was easy and did not emit harmful sulfur gases.

7- Nano-sulfur was recovered from hydrogen sulfide gas by reacting it with (malic acid-$FeCl_3$) solution in the presence of (0.6g) of commercial gum, and the granular size range of nano-sulfur was (89.15-56.59m).

University of Mosul
College of Education for Girls
Chemistry Department

The Use of Sulfur Residues from Mishraq Sulfur as a Raw Material in the Preparation of Nanoscale Sulfur

Budoor Kamal Mohammad Sadiq

Master Thesis
Sciences in Chemistry

Supervised by

Dr.	**Dr. expert**
Thaer Abd Hello	**Mote'a Ubaid Abdullah Al-jbouri**

1443 A.H. **2021 A.D.**