جمهورية العراق
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
جامعة الموصل/ كلية التربية للبنات
قسم الكيمياء

تطوير طرائق إزالة الشائبة القيرية من كبريت المشراق

هالة سعد جاسم محمد

رسالة الماجستير
علوم في الكيمياء

بإشراف

مدرس
ثائر عبد هلو

الخبير الدكتور
مطيع عبيد عبدالله الجبوري

1441هـ
2020 م

المستخلص بلغة الرسالة

يهدف هذا البحث إلى تطوير الطريقة الحامضية لإزالة المواد القيرية من الكبريت المنجمي في حقل المشراق من خلال:

1. دراسة التركيب الكيميائي لثلاثة أنواع من المواد القيرية المتواجدة في منجم كبريت المشراق المأخوذة في ظروف مختلفة BB)) والمتواجدة على عمق 200 م، NB الطبيعية و(MB) المستخرج بطريقة فراش. أوضحت مطيافية FTIR انخفاض في طول السلاسل الهيدروكاربونية من خلال شدة الحزم العائدة للنظام البارافيني للمواد القيرية المتواجدة في الكبريت المنجمي (MB) مقارنة بالمواد القيرية التي تخرج طبيعياً (NB) و(BB) ، ولوحظ زيادة طردية في نسبة الأسفلتين (MB)بلغت 63.64% إذا ماقورنت بالنوع نفسه لـ NB,BB)) التي كانت 37.27% و14.28% على التوالي ونقصان مماثل في نسبة البترولين، ولوحظ انخفاض في نسبة الجزء المفصول بواسطة الهكسان خلال عمود السليكا لبترولين MB وبلغت 18.49% مقارنة بنوع لـ (NB،BB) نفسه التي تثبت 25.06% و47.05% على التوالي، في حين أن هناك زيادة في نسبة الجزء المفصول بواسطة الهكسان الحلقي للبترولين MB التي ازدادت ثلاثة أو أربعة أضعاف النوع نفسهِ لـ (NB،BB) على التوالي ومن خلال هذه النتائج وربطها بنتائج مطيافية FTIR نستدل أن الكبريت يتفاعل مع المعوضات الهيدروكاربونية على الحلقات الأروماتية والنفثينية في آبار الكبريت خلال استخراج الكبريت بطريقة فراش مما يؤدي إلى زيادة نسبة الأسفلتين وانخفاض نسبة البترولين .

2. يعتمد التقييم الاقتصادي لبئر الكبريت المستكشف على نسبة الكبريت الحر بشكل أساس وربطها بعوامل أُخرى، لذا تم دراسة نموذج من الصخور الكبريتية المستخرجة بوساطة حفارة خاصة للبئر المستكشف وعلى شكل لباب صخري Bore Hole وقد بلغت نسبة الكبريت الحر 12.8% وهذه النسبة مهمة في تقدير احتياطي الكبريت المستكشف، ومن خلال حيود الأشعة السينية XRD كان التركيب البلوري السائد معدن الكالسايتcalcite بالشكل البلوري hexagonal وبنسبة أقل الكبريت البلوري المعينيOrthorombic وهذا يدعم أحد النظريات التي فسرت تكون الكبريت.

3. دراسة كبريت المشراق المنجمي المستخرج بطريقة الصهر الجوفي المعروفة بطريقة فراش process (Frasch) كيميائياً، وبلغت نسبة الكبريت الحر98.58% أما المادة القيرية فكانت نسبتها 1.157%، ومن خلال حيود الأشعة السينية تبين أن الكبريت البلوري المعيني هو السائد، ولم تظهر الأشكال البلورية المتوقعة نتيجة غمرها بالكبريت، كما بين المجهر الإلكتروني الماسح SEM وجود أنابيب نانوية بحجم (20–44 nm) تعود للمركبات الكاربوكبريتية في كبريت المشراق المنجمي التي تلاحظ لأول مرة بهذه الهيئة.

4. دراسة أكسدة المواد القيرية في الكبريت المنجمي باستعمال حامض الكبريتيك المركز (gm acid/ 100Ms184) وبدرجات حرارية مختلفة وبمتابعة التغيرات التي تحصل كيميائياً وطيفياً تبين زيادة في كمية المواد القيرية والحامض المتفاعلين بازدياد درجة الحرارة ولاسيما فوق 160م^{0}.

5. لوحظ زيادة طردية في كمية المواد القيرية والحامض المتفاعلين من خلال إمرار الهواء في وسط التفاعل (ml/min 120) وبدرجات حرارية مختلفة، ولوحظ زيادة في حجم التراكيب الثانوية وخروجها عن هذا الوصف من 190–180م^{0}.

6. تم تحديد الظروف المثلى للحصول على تفاعل شبه تام ما بين حامض الكبريتيك المركز والمواد القيرية وكانت (ml conc. H2SO4 ,160-170c^{0},2.5h0.3).

7. تم ترشيح الكبريت النقي باستعمال جهاز الاستخلاص الاسترجاعي Soxhlet وباستعمال التولوين بوصفه مذيباً. وكانت مواصفات الكبريت النقي مطابقة للمواصفات العراقية 2199 لسنةِ 2002م.

توقيع مسؤول الدراسات العليا

أ.د.محمد إسماعيل المشهداني

Abstract

The importance of sulfur increases day by day, thus increasing its use in various chemical industries, whether in its free form or by converting it to materials of great importance, such as concentrated sulfuric acid. Sulfur industry in Iraq allows one of the most important extractive industries after oil, and due to the mining sulfur extracted in the Mishraq field contains close-up bituminous materials of approximately 1% as a result of the conditions of extraction in a Frasch process and the mixing of bituminous materials with sulfur and change from its basic uses and require non-traditional methods that are not without the complexity of disposal It is a powders in a way that leads to changing the nature and specifications of these materials that make their easy and efficient separation high.

This research presents the development of an acidic method for the removal of bituminous materials from mining sulfur in the Mishraq field by

1. The chemical constituentisof three types of bituminous materials found in different conditions in Mishraq sulfur Minewas studied. The FTIR spectroscopy showed reduce in the length of hydrocarbon chains from the intensity of paraffinic bands in bitumenous materials of Frasch sulfur Mine (BM) compare with natural bituminous materials (NB) and Bituminous materials which extracted in-depth about 200 m without exposing to Frasch process condition (BB). The percentage of asphaltene in (MB) which increases dramatically is found 63.64% compared with (BB) and (NB) which 37.37% and 14.28% respectively and a similar decrease in percentage petrolene (maltene) . A percentage of n-hexane fraction by silica gel chromatography of petrolene (MB) is 18.49% compared with (BB and N.B) are 25.06 % and 47.05 % respectively while the cyclohexane fractions of petrolene MB are four-time of N.B and three-time of B.B .
From all results, we conclude that a reaction has occurred between sulfur and bitumenous materials especially hydrocarbon chains of Aromatics and naphthenic rings in sulfur well during Frasch process which leads to an increase in asphaltene percentage and decrease of petrolene.

2. The economic evaluation of the exploration sulfur well depends mainly on the elemental sulfur content and its associationother factors, so a sample of sulfur rocks extracted by a special excavator for one of the exploratory wells was studied and in the form of a bore hole rock. The elemental sulfur ratio reached 12.8% an important ratio in estimating the explored sulfur reservesand through XRD,the predominant crystalline composition is calcite mineral with hexagonal crystalline form and with a lesser percentage in orthorhombic crystal sulfur this supports one of the theories that explained the formation of sulfur.

3.Also, the min Mishraq sulfur extracted by the underground melting method (known as the Frasch process) was studied chemically, and the elemental sulfur ratio reached 98.58% and the bituminous material 1.157%. Also, the SEM scanning electron microscope showed the presence of nano tubes of size (20-44 nm) belonging to the carb-sulfur compounds in the SEM, which are observed for the first time in this form.

4. Study the oxidation of the bituminous materials in the sulfur mining using concentrated sulfuric acid (1.84 g acid / 100MS) at different temperatures and follow the changes that occur chemically and spectrally, and show an increase in the amount of the bituminous materials and the acid reacting with increasing temperature, especially over 160 ° C.

5.A direct increase in the amount of the bituminous materials and the acid reacting was observed when passing air in the reaction medium (120mc^3 / min) at different temperatures, and an increase in the size of the nanostructures and their departure from this description from 190-180c^0 was observed.

6.The optimum conditions were determined to obtain a near-perfect reaction between the concentrated sulfuric acid and the bituminous materials (0.3ml conc. H_2SO_4, 160-170c^0, 2.5h).

7.Pure sulfur was filtered using the Soxhlet and toluene as a solvent. The specifications of pure sulfur were in conformity with the Iraqi standard 2119 for 2002.

Republic of Iraq
Ministry of Higher Education
And Scientific Research
University of Mosul
College of Education for Girls
Department of Chemistry

The development of Processes for the removal of bituminous materials from Mishraq Sulfur

Hala Saad Jasim Mohamed

Chemistry

Supervised by

Lecturer. **Expert Dr.**

Thaer Abd Hello **Mote'a Ubaid Abdullah Al-Jbouri**

2020 A.D 1441A.H