



جامعة الموصل
كلية التربية للبنات
قسم الكيمياء

دراسة المخلفات الكبريتية في الشركة العامة لكبريت المشراق ومجال الاستفادة منها صناعيا

سولاف سعد شريف يوسف

رسالة ماجستير

علوم في الكيمياء

بإشراف

المدرس الدكتور

ثائر عبد هلو

الخبير الدكتور

مطيع عبيد عبدالله الجبوري

الخلاصة

نظراً لما تشكله المخلفات الكبريتية الناجمة عن تنقية الكبريت المنجمي في حقل المشراق من مخاطر بيئية جمة نتيجة لتراكمها منذ عقود وبكميات كبيرة تقارب المليون طن لذا هدفت دراستنا الحالية للموضوع وتقسيمه على ثلاثة اجزاء وكما يأتي:

الجزء الاول: دراسة تفصيلية لمخلفات الطريقة الكيميائية لتنقية الكبريت المنجمي المعروفة ب (الفوم) ، إذ اتضح أنها تحوي نسبة عالية من الكبريت العنصري بلغت 89.60% وزناً ، وأشارت دراسة هذه المخلفات بواسطة حيود الأشعة السينية XRD أن الكبريت العنصري ذو تركيب بلوري معيني Orthorhombic ، وتم استخلاص المواد الكاربوكبريتية والتي بلغت نسبتها 1.64% وزناً، ومن خلال دراستها بواسطة XRD تبين أنها ذات تركيب بلوري مشابه لتركيب الكرافيت المطعم بالكبريت، واتضح من خلال دراستها بواسطة المجهر الالكتروني الماسح SEM أنها متجمعة بهيئة كروية وذات تركيب نانوي وبلغ معدل الحجم الحبيبي (51.01-73.8 نانومتر) أما دراسة مطيافية تشتت الطاقة بالأشعة السينية EDS فأوضحت أن الكبريت والكاربون متأصيران كيميائياً.ومما سبق تبرز الحاجة إلى إجراء معالجة لهذه المخلفات لغرض فصل الكبريت العنصري بنقاوة عالية عن المواد الكاربوكبريتية التي تشكل مستقبلاً واعداداً لها سيما في بطاريات الليثيوم - كبريت، لذا تم معالجة هذه الفضلات بطرائق ذات كلف قليلة لزيادة الجدوى الاقتصادية للموضوع. شملت معالجة حرارية بين (190 - 130 م°) وبزيادة 10 درجات مئوية لكل قراءة واتضح من خلال المعالجة زيادة في المحتوى الكاربوكبريتي للمخلفات المعالجة بزيادة درجة الحرارة وزيادة في الحجم الحبيبي ، إذ وصلت إلى (106.72 نانومتر) ولم يحدث تغيير في التركيب البلوري للمواد الكاربوكبريتية. كما تمت في الظروف نفسها معالجة هوائية حرارية واتضح أن هناك زيادة في المحتوى الكاربوكبريتي أكثر من المعالجة الحرارية ، وزيادة في الحجم الحبيبي بلغت ضعف الطريقة الحرارية(213.70 نانومتر) ولم يحدث تغيير في التركيب البلوري المشابه للكرافيت المطعم بالكبريت،

وأخيراً أجريت عملية ترشيح شبه صناعي للمخلفات الكبريتية المعالجة ، إذ تم استرجاع 75% وزناً من الكبريت العنصري من كبريت الفوم وبلغت نقاوته 99.87% وزناً وذو مواصفة مطابقة للمواصفة القياسية العراقية 2199 لسنة 2002.

الجزء الثاني: دراسة المخلفات الكبريتية الناجمة عن تنقية الكبريت المنجمي المعروفة ب (Blow Down) والتي بلغت نسبة الكبريت العنصري فيها 81.04% وزناً، ومحتواها من المواد الكاربوكبريتية بلغت 18.21% وتم استخدام نفس ظروف المعاملة

لمخلفات الفوم ومعالجتها معالجة حرارية وهوائية حرارية ، وقد لوحظ زيادة في محتواها الكربوكبريتي في المعالجة الحرارية ، وزيادة ثم انخفاض في حالة المعالجة الهوائية الحرارية نتيجة تفاعل الأوكسجين مع الكربون. ونظراً للمحتوى العالي من المواد الكربوكبريتية فقد تم تركيزها بواسطة ترشيح صناعي وازدادت نسبتها إلى 42% وزناً وتم استرجاع 58% من الكبريت العنصري الذي يصلح لاستخدامات صناعية مختلفة.

الجزء الثالث: نظراً لما اتسمت به المخلفات الكبريتية المركزة من محتوى عالي للكبريت والكربون بلغت 55.68% و 26.02 وزناً على التوالي ولما للعنصرين من دور إيجابي في تحضير الكربون المنشط ، فقد تم استخدامها بعد مزجها بمبروش الأنايب المطاطية المستهلكة الضارة بيئياً التي لا تتحلل بايولوجياً وبنسب (5،10،15،25،50 %) (مخلفات كبريتية: مبروش الأنايب المطاطية) وبأستخدام KOH كعامل تنشيط كيميائي، وكانت نتائج جيدة بالنسبة لامتناز صبغة المثلين واليود وبلغت (111 غم/ ملغم) بالنسبة لنموذج BR2, و I.N 764 غم / ملغم بالنسبة BR3 على التوالي.

وتم دراسة المساحة السطحية لنماذج الكربون بواسطة BET وبلغت 152.607 غم / م² بالنسبة لنموذج BR5 ومن خلال تصنيف IUPAC تبين أن الايزوتيرم من نوع II أي أن الامتناز يحدث على عدة مواقع في السطح كما لوحظ من حلقة التباطؤ الظاهرة من نوع (H₃ Loop) وهذا يؤكد شكل المسام يشبه الألواح وأن الحجم المسامي أقل من 50 نانومتر إذ بلغ (39.31 نانومتر) وان الكربون المحضر عبارة عن مادة مسامية من نوع Mesopore. كما بينت دراسة الكربون المنشط المحضر XRD أنه من النوع البلوري على الرغم من أن المخلفات المركزة تحتوي على مواد كربونية ذات تركيب مزدوج من البلوري وغير البلوري.

Abstract

Due to the environmental risks posed by the sulfuric residue resulting from sulfur purification in the Mishraq field, given its accumulation for decades and its large quantities of approximately 2 million tons, our current study aims to investigate this issue and divide it into three parts as follows:

art 1: A detailed study of the chemical method residue for refining sulfur, known as "foam", revealed that it contains a high percentage of elemental sulfur reaching 89.60% by weight. XRD analysis of this residue showed that the sulfur has a specific crystal structure of Orthorhombic. The carbon-sulfur materials were extracted, with a percentage of 1.64% by weight, and XRD analysis showed that they have a crystal structure similar to that of sulfur-doped graphite. SEM analysis revealed that these materials are spherically shaped and have a nanocrystalline structure, with an average particle size range of (73.8-51.01 nm). EDS spectra confirmed that sulfur and carbon are chemically combined. Thus, there is a need for processing this residue to separate elemental sulfur with high purity from carbon-sulfur materials that have a promising future, especially in lithium-sulfur batteries. The residue was treated by low-cost methods, including thermal treatment between (190-130 C°) and an increase of 10 °C. The treatment resulted in an increase in the carbon-sulfur content of the treated residue with temperature increasing. The particle size increased up to (106.72 nm), with no change in the crystal structure of the carbon-sulfur materials. The same conditions were used for air treatment, leading to a higher carbon-sulfur content than thermal treatment and double the particle size (213.70 nm), with no change in the crystal structure, which is similar to sulfur-doped graphite.

Finally, a semi-industrial filtration process was carried out for the treated sulfur residues, resulting in the recovery of 75% by weight of elemental sulfur from foam and having a purity of 99.87% and meeting the Iraqi Standard Specifications No. 2199 of 2002.

Part 2: The study also investigated the sulfuric residue resulting from sulfur refinement in the Mishraq field, known as "Blow Down." This residue contained 81.04% by weight of elemental sulfur and 18.21% of carbon-sulfur materials. The same conditions were used for treating the foam residue, and the results showed an increase in the carbon-sulfur content in the thermal-treated residue and a decrease in the air-treated residue due to oxygen reacting with carbon. Due to the high carbon-sulfur content, it was concentrated by an industrial filtration process, with its percentage increasing to 42% by weight. 58% by weight of elemental sulfur was recovered, suitable for various industrial uses.

Part 3: Sulfuric residue also contained high levels of sulfur and carbon, reaching 55.68% and 26.02% by weight, respectively. Because of the positive role of these elements in preparing activated carbon, they were mixed with residue rubber tubing, which is environmentally harmful and does not biodegrade, at proportions of (25, 15, 10, 5, 50%) sulfuric residues: residue rubber tubing, with KOH used as a chemical activation agent. Good results were obtained in terms of the adsorption of methylene blue and iodine, reaching (111 mg/g) for BR2 model and (764 mg/g) for BR3 model, respectively. The surface area of the carbon models was determined by BET, reaching 152.607 mg/g for BR5 model, and the IUPAC classification showed that the adsorption occurred on multiple sites, as evidenced by the H3 Loop. The pore size was found to be less than 50nm, reaching (39.31 nm).

Moreover, XRD analysis of the activated carbon showed that it had a crystalline structure, although the concentrated residue contained carbon materials with both crystalline and non-crystalline structures

University of Mosul
College of Education for Girls



**A Study of The Sulfur Residues of Al-
Mishraq Sulfur State Company and The
Scope of Their Industrial Use**

Sulav Saad Shareef Yuosif

M.Sc. Thesis

In

Chemistry

Supervised By

Dr. Expert

Mutee' Obaid Abdullah Al-Jubouri

Dr. Teacher

Thaer Abed Halo

2023 A.D.

1445 A.H.