جامعة الموصل

كلية التربية للعلوم الصرفة

دراسة تحليلية لمخلفات كبريت المشراق واستخدامها في المجال الصناعي

سعد صالح أحمد عبيد الزبيدي

أطروحة دكتوراه

الكيمياء

بإشراف

الاستاذ الدكتور	الخبير الدكتور
عمار أحمد حمدون الخزرجي	مطيع عبيد عبدالله الجبوري

١٤٤٦ هـ

٢٠٢٤ م

الخلاصة:

يُعدّ تجمع المخلفات الكبريتية الصلبة الناتجة عن عمليات تنقية الكبريت المنجمي المختلفة في منجم كبريت المشراق وبشكل كبير جدا من المشاكل البيئية إذ انها مواد قابلة للاحتراق ووجودها بكميات كبيرة يشكل خطرا على البيئة لذا هدفت هذه الدراسة الى تحويل المخلفات الكبريتية الناتجة عن تنقية الكبريت بالطريقة الكيميائية الفوم (Foam) ،فضلاً عن المخلفات الناتجة عن تنقية الكبريت بالطريقة الحرارية البلوداون(Blowdown) الى مواد يمكن الاستفادة منها صناعيا وذات جدوى اقتصادية وذلك عن طريق العديد من المسارات وكما يأتي :

1- دراسة المخلفات الكبريتية الناتجة عن تنقية الكبريت بالطريقة الكيميائية (الفوم) دراسة تحليلية كيميائية لمعرفة مكوناتها، فضلاً عن دراسة هذه المخلفات دراسة تحليلية طيفية باستخدام تقنيات مختلفة متمثلة بالمجهر الالكتروني الماسح (SEM) وطيف طاقة تشتت الأشعة السينية (EDX) و حيود الأشعة السينيةXRD) و التحليل الحراري الوزني (TGA) وتبين أن نسبة الكبريت العنصري(Elemental Sulfur) في هذه المخلفات تبلغ (88.15%) وزنا وذو تركيب بلوري معيني (Orthorombic) ،فضلاً عن احتواء هذه المخلفات على الكاربون وبعض الاكاسيد المعدنية كالسيليكا (SiO_2) الناتجة من استخدام السيلايت في احدى مراحل تنقية الكبريت بنسب قليلة

2- نظراً لإحتواء المخلفات الكبريتية (الفوم) على نسبة عالية من الكبريت العنصري الذي يمكن أن يتفاعل بصورة مماثلة للكبريت النقي لوحده لاسيما أن المكونات الأخرى المتمثلة بصورة رئيسة بالكارسول تكون مواداً خاملة تجاه القواعد التي تتفاعل مع الكبريت ، لذا تم تحضير املاح متعدد كبريتيد (الصوديوم والبوتاسيوم والكالسيوم) كمواد اولية من هذه المخلفات عن طريق مفاعلة المخلفات الكبريتية (الفوم) مع القواعد المتمثلة ب(هيدروكسيد الصوديوم والبوتاسيوم واوكسيد الكالسيوم) ومن ثم قياس الدلة الحامضية(pH) والكثافة لمحاليل متعدد الكبريتيدات التي تم تحضيرها

3- حُضر الكبريت من تفاعل املاح متعدد كبريتيد (الصوديوم والبوتاسيوم والكالسيوم) المحضرة في الفقرة السابقة مع الحوامض المخففة والمتمثلة ب(الهيدروكلوريك و الكبريتيك والخليك) بشكل منفصل ومن ثم دراسة العينات الكبريتية التي تم تحضيرها بوساطة (SEMو EDX وXRD) ، فضلاً عن حساب نسبة الكبريت المستعاد من المخلفات الكبريتية.

4- حُضر محلول الكبريت العالق من متعدد كبريتيد (الصوديوم والبوتاسيوم و الكالسيوم) وكلٌ على حدة،إذ تم استخدام حجوم قليلة جدا من املاح متعدد الكبريتيدوتخفيفها عند حجم معين من الماء ، إذ لوحظ بعد مرور فترة زمنية قليلة (أقل من دقيقتين) تعكر المحلول (أي يتكون محلول عالق)، يزداد المحلول تعكراً مع مرور الوقت. تبين من خلال القياسات التي تم اجراؤها ان سبب التعكر هو الحصول على جزيئات الكبريت عن طريق تخفيف محاليل متعدد الكبريتيد. فضلا عن ذلك تم تحضير محلول الكبريت العالق من غاز كبريتيد الهيدروجين (H_2S) المنبعث عند تحضير الكبريت من متعدد الكبريتيدات بوساطة محلول(حامض الماليك _كلوريد الحديد III) عن طريق تفاعلات الأكسدة والاختزال.

5- حُضرت محاليل ثايو كبريتات (الصوديوم والبوتاسيوم والكالسيوم) بطريقة الاكسدة لمحاليل متعدد الكبريتيدات فضلاً عن تحضير مسحوق ثايوكبريتات (الصوديوم و البوتاسيوم والكالسيوم) باضافة الايثانول الى املاح متعدد الكبريتيدات التي تم تحضيرها من المخلفات الكبريتية ،ومن ثم حساب التراكيز العيارية للمحاليل المحضرة ، فضلاً عن قياس الدالة الحامضية(pH) وكثافة المحاليل المحضرة والنسبة المئوية لجزيئات ماء التبلور لأملاح الثايوكبريتات كذلك تم استخدام القياسات الطيفية المتمثلة بالأشعة تحت الحمراء (IR) للثايوكبريتات المحضرة ومقارنتها مع الثايوكبريتات التجارية، فضلاً عن استخدام نمط حيود الأشعة السينية(XRD) لنماذج الثايوكبريتات المحضرة لدراسة طبيعتها البلورية .

6- حُضر محلول الكبريت العالق من غازي كبريتيد الهيدروجين (H_2S) وثنائي اوكسيد الكبريت(SO_2) المتحررين اثناء تحضير الكبريت ومن ثم دُرس المحلول باستخدام (SEMو EDX).

7- فصل المخلفات الكبريتية الناتجة عن تنقية الكبريت بالطريقة الكيميائية(الفوم) الى مكوناتها الاساسية (الكبريت والكاربون والسيلايت) كلُ على حدة ومن ثم دراسة هذه المكونات باستخدام (SEM و EDX وXRD)

8- دراسة الخواص البلورية والمورفولوجية والحرارية لمخلفات تنقية كبريت المشراق بالطريقة الحرارية (البلوداون والبلوداون المرشح) باستخدام تقنيات تحليلية مختلفة متمثلة ب (SEM و EDX وXRD و TGA) ومن ثم تحضير مركبات (كاربو_كبريتية) من هذه المخلفات ودراستها باستخدام التقنيات ذاتها أي (SEM و EDX وXRD و TGA) فضلا عن دراسة الخواص الكهروكيميائية للمركبات ذاتها باستخدام قياس سعة الشحن وسعة التفريغ(CD) .

9- تحوير الاسفلت وتحسين مواصفاته الريولوجية باستخدام المخلفات الكبريتية (الفوم و البلوداون) من خلال معاملة هذه المخلفات مع الاسفلت في جهاز معالجة الاسفلت عند درجة حرارة 170-180 مْ لمدة 60 دقيقة ، فضلاً عن ذلك تم استخدام الكبريت الناتج عن مخلفات الكبريت ومقارنته مع الكبريت العادي في تحوير الاسفلت ومن ثم استخدام البلوداون مع البولي ايثلين كلايكول في تحوير الاسفلت عند نفس الظروف من درجة حرارة وزمن التفاعل .تمت مقارنة النماذج المحورة مع النموذج الاصل باستخدام العديد من القياسات متمثلة ب(الاستطالة و درجة الليونة والنفاذية و دليل الاختراق).

10-اختيار افضل النماذج التي تم الحصول عليها من عملية تحوير الاسفلت بالمضافات واختبارها باستخدام فحص مارشال لمعرفة مدى ملائمة هذه النماذج لاستخدامها في عملية التبليط من خلال قيم الاستقرارية والزحف فضلاً عن ذلك اجري لنفس النماذج اختبار الغمر الكيميائي(الانسلاخ) لمعرفة مدى مقاومة العينات الاسفلتية للأمطار الحامضية ومن ثم اجراء اختبار التقادم الزمني للعينات الاسفلتية ذاتها ومقارنتها مع الاسفلت الاصل ، فضلاً عن قياس (SEM وEDX) لنفس العينات الاسفلتية .

Abstract

The accumulation of solid sulfur waste resulting from the various mining sulfur purification processes in the Mishraq sulfur mine is considered to be a very large environmental problem, as it is a combustible material and its presence in large quantities poses a threat to the environment. Therefore, this study aimed to transform the sulfur waste resulting from the purification of sulfur using the chemical method (foam). Foam, in addition to the waste resulting from the purification of sulfur by the thermal blowdown method, into materials that can be used industrially and are economically viable through many paths, as follows:

1-Study of the sulfur waste resulting from the chemical purification of sulfur (foam) by a chemical analytical study to know its components, in addition to studying this waste by a spectral analytical study using different techniques represented by the scanning electron microscope (SEM), energy dispersive X-ray spectrum (EDX), X-ray diffraction (XRD), and thermogravimetric analysis (TGA). It was found that the percentage of elemental sulfur in this waste is (88.15%) by weight and has a specific crystalline structure (Orthorombic), in addition to the fact that this waste contains carbon and some mineral oxides such as silica (SiO_2) resulting from the use of silite in one of the stages of sulfur purification in small proportions.

2- Given that the sulfur waste (foam) contains a high percentage of elemental sulfur that can react in a similar way to pure sulfur alone, especially since the other components represented mainly by carsol are inert materials towards the bases that react with sulfur, therefore polysulfide solutions (sodium, potassium and calcium) were prepared as raw materials from these wastes by reacting the sulfur waste (foam) with the bases represented by (sodium hydroxide, potassium and calcium

oxide) and then measuring the acidity index (pH) and density of the polysulfide solutions that were prepared

3-Sulfur was prepared by reacting polysulfide solutions (sodium, potassium, and calcium) prepared in the previous paragraph with dilute acids (hydrochloric, sulfuric, and acetic) separately, and then studying the sulfur samples that were prepared by (SEM, EDX, and XRD), in addition to calculating the percentage of recovered sulfur. From sulfur waste.

4-The suspended sulfur solution was prepared from polysulfides (sodium, potassium and calcium) separately, as very small volumes of polysulfide solutions were used and diluted with a certain volume of water. It was observed after a short period of time (less than two minutes) that the solution became turbid (i.e. a suspended solution was formed), and the solution became more turbid with time. The measurements that were made showed that the reason for the turbidity was obtaining sulfur particles by diluting polysulfide solutions. In addition, the suspended sulfur solution was prepared from hydrogen sulfide gas (H_2S) emitted when preparing sulfur from polysulfides by means of a solution (malic acid - iron III chloride) through oxidation-reduction reactions.

5- Thiosulfate solutions (sodium, potassium, and calcium) were prepared by oxidation of polysulfide solutions, in addition to preparing thiosulfate powder (sodium, potassium, and calcium) by adding ethanol to the polysulfide solutions that were prepared from sulfur waste, and then calculating the standard concentrations of the prepared solutions, as well as measuring the function. The acidity (pH), density of the prepared solutions, and the percentage of crystallization water molecules for the thiosulfate salts. Infrared (IR) spectroscopic measurements were also used for the prepared thiosulfates and compared with commercial

thiosulfates, in addition to using the X-ray diffraction (XRD) pattern of the prepared thiosulfate samples to study their crystalline nature.

6- A solution of suspended sulfur was prepared from hydrogen sulfide (H_2S) and sulfur dioxide (SO_2) gases liberated during the preparation of sulfur, and then the solution was studied using SEM and EDX.

7- Separation of the sulfur waste resulting from the chemical purification of sulfur (foam) into its basic components (sulfur, carbon and cilite) each separately and then studying these components using (SEM, EDX and XRD)

8- Studying the crystalline, morphological and thermal properties of the waste of purifying sulfur in Al-Mashraq by the thermal method (Blowdown and filtered Blowdown) using different analytical techniques represented by (SEM, EDX, XRD and TGA) and then preparing (carbon-sulfur) compounds from these wastes and studying them using the same techniques, i.e. (SEM, EDX, XRD and TGA) in addition to studying the electrochemical properties of the same compounds using measuring the charge capacity and discharge capacity (CD).

9- Modifying asphalt and improving its rheological specifications using sulfur waste (foam and Blowdown) by treating these wastes with asphalt in an asphalt treatment device at a temperature of 170-180°C for 60 minutes. In addition, the sulfur resulting from the sulfur waste was used and compared with ordinary sulfur in Modifying asphalt and then using Bluedown with polyethylene glycol to modify asphalt under the same conditions of temperature and reaction time. The modified models were compared with the original model using many measurements (elongation, degree of softness, permeability, and penetration index).

10- Selecting the best models obtained from the process of modifying asphalt with additives and testing them using Marshall test to determine

the suitability of these models for use in the paving process through the stability and creep values. In addition, the same models were subjected to a chemical immersion (stripping) test to determine the resistance of the asphalt samples to acid rain, and then the aging test was conducted for the same asphalt samples and compared with the original asphalt, in addition to measuring (SEM and EDX) for the same asphalt samples.

University of Mosul
College of Education
For Pure Science

Analytical Study of Mishraq Sulfur Residues and Their Use in the Industrial Field

Saad Salih Ahmed Abeed Alzubaidy

Ph.D.Thesis

Chemistry

Supervised by

Prof.	Expert.
Dr. Ammar Ahmed Hamdoon	Dr. Mutee' Obaid Abdullah

2024 A.D. **1446 A.H.**