



وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

الجامعة التقنية الوسطى

المعهد التقني - كوت

قسم التقنيات البتروكيمياوية



دراسة وتعيين مستوى الكبريت في حقول واسط

بحث تخرج مقدم الى قسم التقنيات البتروكيمياوية

من قبل الطلاب

علي حسين جواد

علي ماجد

علي هادي

منتضر عبد الحسين

أشرف

م. سعيد عباس مدودي

1443هـ

2022م

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

(وَلَمَّا بَلَغَ أَشُدَّهُ وَاسْتَوَىٰ آتَيْنَاهُ حُكْمًا وَعِلْمًا وَكَذَٰلِكَ نَجْزِي

الْمُحْسِنِينَ)

صدق الله العلي العظيم

سورة القصص الآية 14.

الاهداء:

(الى عائلتي الكريمة)

الشكر والتقدير:

اتقدم بالشكر والتقدير الى المشرف على البحث

الاستاذ سعيد عباس مدودي

وايضا اتقدم بالشكر الجزيل الى قسم التقنيات البتروكيمياوية

والى كل من ساندني في مشوار دراستي.

المقدمة:

ان العمليات النفطية الواسعة والتطور الكبير في إنتاج النفط الخام في العراق ابتداء من عام (2004) والتي تعززت كثيرا بعد عام (2010) نتيجة الاستثمارات الاجنبية الكبيرة في قطاع النفط العراقي في إطار جولات التراخيص، قد رافقته كميات هائلة من الغاز المصاحب الذي يحرق معظمه، مما ادى الى مخلفات نفطية وغازية كبيرة جدا اسهمت بشكل كبير في تلوث البيئة والاضرار بحياة الانسان العراقي في ضوء غياب التشريعات القانونية التي تحد من التلوث البيئي في العراق. لقد عانت البيئة العراقية كثيرا من جراء العمليات النفطية والغازية مما ادى الى تلوث كبير لعناصر البيئة المختلفة (الماء والهواء والتربة)، من خلال حف الابار النفطية سواء الاستكشافية أم الانتاجية وما خلفه من المياه والاطيان الاحماض والمواد الكيماوية المختلفة التي يمكن أن تتسرب أو تختلط مع عناصر البيئة مسببة لها التلوث، إذ تضاف العديد من المواد السائلة أو المواد الصلبة في أثناء عملية الحفر. وتؤدي هذه الاضافات إلى تلوث المياه الجوفية بصورة خاصة والمياه السطحية والاراضي المجاورة لمنطقة الحفر. فضال عن التلوث البيئي الناجم عن حرق الغاز الطبيعي المصاحب للنفط، والتلوث الاشعاعي الناجم عن الصناعة النفطية، والتلوث البيئي الذي تحدثه مصافي النفط العراقية القديمة التي تفتقر الى التكنولوجيا الحديثة. اهمية البحث تنطلق اهمية البحث من الاثار التي تخلفها الصناعة النفطية بالبيئة في العراق، بوصفها من أكثر الصناعات تلويثا للبيئة في العراق.

الكبريت:

الكبريت هو عنصر كيميائي لا فلزي رمزه (S) وعدده الذري (16) ذو لون أصفر زاهي ، لا طعم له ولا رائحة، هش ينكسر بسهولة عنصر رديء التوصيل للحرارة لدرجة أن مسكه باليد وتقريبه من الأذن يؤدي إلى سماع طقطقة ناتجة عن تمدد السطح الخارجي بحرارة اليد دون تأثر الأجزاء الداخلية مما يؤدي إلى حدوث تشققات دقيقة ، يوجد في أشكال عدة تسمى المتأصلات، وأكثرها شيوعاً المعين الشكل والغير المتبلور أو البلاستيكي



صورة (1) شكل ولون الكبريت الطبيعي

ويقع ضمن عناصر الدورة الثالثة وفي المجموعة السادسة عشر (المجموعة السادسة وفق ترقيم المجموعات الرئيسية) في الجدول الدوري، حيث يقع في المرتبة الثانية في نفس مجموعة الأكسجين، بالتالي فهو من الكالكوجينات. ينتمي عنصر الكبريت إلى اللافلزات وهو متعدد التكافؤ ويوجد عدد كبير من المركبات الكيميائية الكبريتية. عُرف الكبريت في الحضارات القديمة المختلفة، وكان للعلماء العرب والمسلمين دوراً في تطوير ونشر المعارف عن الكبريت، خاصة العالم جابر بن حيان، الذي توصل إلى اكتشاف حمض الكبريتيك وأسماه «زيت الزاج»، حيث كانت تشير تسمية الزاج إلى أملاح الكبريتات المشتقة من هذا الحمض. وايضا اشتق اسمه من اللاتينية (Sulphurium) بمعنى الحجر الحارق.

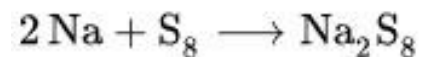
خواص الكبريت الفيزيائية:

يوجد الكبريت في الطبيعة على عدّة أشكال (متّصلات) من الجزيئات متعدّدة الذرّات المختلفة في عدد وترتيب الذرّات فيها؛ وتعتمد الخواص الفيزيائية للكبريت والتحوّل بين هذه الأشكال اعتماداً كبيراً على درجة الحرارة. بذلك يعدّ الكبريت أكثر العناصر الكيميائية تعدّداً بالأشكال داخل وبين الجزيئية، ولكنّ الشكل الأكثر استقراراً هو الشكل الحلقي ثماني الكبريت، وهو الذي يوجد بشكل حرّ في الطبيعة. يوجد ثماني الكبريت في الشروط القياسية على شكل صلب أصفر اللون سهل التقطت. ينصهر الكبريت عند الدرجة 115.21 °س؛ ويغلي عند الدرجة 444.6 °س؛ وهو يتسامى بسهولة. عند تسخين الكبريت إلى درجة حرارة تتجاوز 119 °س يتشكّل في البداية سائل قليل اللزوجة ذو لون أصفر فاقع، وهو يتكوّن بمعظمه من حلقي ثماني الكبريت S₈. عند تثبيت درجة الحرارة يتسبّب تحوّل جزئي لحلقات ثماني الكبريت إلى حلقات أصغر بحدوث انخفاض لنقطة التجمد، والتي تبلغ حدّها الأدنى عند 114.5 °س. يؤدّي الاستمرار بالتسخين إلى رفع لزوجة المصهور بسبب تشكّل البوليمرات، والتي تبلغ قيمتها الأعظمية عند 187 °س؛ وعندها تتكسر حلقات الكبريت وتشكّل جزيئات طويلة السلسلة، وهو مثال على بلمرة فتح الحلقة. تتكسر هذه السلاسل عند درجات حرارة تفوق هذه الدرجة، وتتناقص حينها اللزوجة بشكل مستمرّ؛ ويكون لمصهور الكبريت لون أحمر فوق الدرجة 200 °س. تبلغ كثافة الكبريت وسطياً حوالي 2 غ/سم³ حسب نوع المتّصل؛ وتعدّ جميع متّصلات الكبريت ممتازةً من حيث مقدرتها على العزل الكهربائي.

خواص الكبريت الكيميائية:

باستثناء الغازات الخاملة وبعض الفلزّات النبيلة مثل الذهب والبلاتين وكذلك بعض اللافلزات مثل النتروجين واليود، فإنّ الكبريت يتفاعل تقريباً مع أغلب العناصر الكيميائية حتى غير النشيطة منها ويشكّل معها مركّبات، كما هو الحال مع الإريديوم الذي يشكّل معه مركب ثنائي كبريتيد الإريديوم. تتطلّب بعض هذه التفاعلات المذكورة درجات حرارة مرتفعة لحدوثها؛ ومن جهة أخرى، يتفاعل الكبريت مع الزئبق عند درجة حرارة الغرفة ليشكّل كبريتيد الزئبق الثنائي.

يحترق الكبريت في الهواء عند درجات حرارة تزيد عن 250 °س بلهبٍ أزرق مع تشكّل لغاز ثنائي أكسيد الكبريت، والذي له رائحة خانقة ومهيّجة. بوجود الهواء الرطب يتأكسد الكبريت مع مرور الوقت، بحيث يمكن الحصول على ثنائي أكسيد الكبريت ومنه إلى حمض الكبريتيك. لا ينحلّ الكبريت في الماء، ولكنه ينحلّ في ثنائي كبريتيد الكربون، وبدرجة أقلّ في المذيبات العضوية اللاقطبية مثل البنزين والتولوين. لا يتفاعل الكبريت مع الأحماض غير المؤكسدة؛ في حين أنّ الأحماض المؤكسدة مثل حمض النتريك قادرة على أكسدته إلى أيونات الكبريتات الموافقة. في المحاليل القلوية يخضع الكبريت إلى تفاعل عدم تناسب ليعطي الكبريتيد والكبريتيت. ينحلّ الكبريت في محاليل الكبريتيدات ليعطي مركّبات متعدد الكبريتيد المختلفة؛ في حين أنّ إذابته في محاليل الكبريتيت يؤدي في النهاية إلى تشكّل مركبات ثيوكبريتات الموافقة. يمكن أن يشكّل الكبريت أيونات ملوّنة متعدّدة الكهارل، مثل S₈+2 (أزرق غامق) و S₄+2 (أصفر) و S₁₆+2 (أحمر)، وذلك عندما يتفاعل مع المؤكسدات متوسطة القوّة في الأوساط الحمضية القوية. يُستحصل على هذه المحاليل الملوّنة مثلاً عند إذابة الكبريت في الأوليوم، وهي ظاهرة وُثِّقت أول مرّة سنة 1804، ولكن لم يُعرّف تفسيرٌ لها إلا في ستينيات القرن العشرين. بالمقابل، يؤدّي اختزال الكبريت إلى الحصول على متعدّدات الكبريتيد، والتي تتألّف من سلاسل من ذرّات الكبريت التي تنتهي بأيونات كبريتيد سالبة الشحنة



عكس هذا التفاعل مقدرة الكبريت على تشكيل سلاسل ذاتية. تؤدّي برتنة هذه السلاسل إلى الحصول على متعدّدات السلفان الموافقة ذات الصيغة العامة H₂S_x، وأبسطها هو ثنائي السلفان. من التطبيقات المعروفة لهذه المركّبات الاستفادة من الطاقة الناتجة عن تفكّكها وتشكّلها في تخزين الطاقة في البطاريات الحرارية، كما هو الحال في بطارية ليثيوم-كبريت وبطارية صوديوم-كبريت. تشكّل الأنواع الكيميائية الحاوية على الكبريت رابطة تناسقية بسهولة نسبياً مع الفلزّات الانتقالية؛ ونظراً لأنّ الأخيرة مستخدمةٌ بشكلٍ أساسيٍّ في الحفّازات، فإنّ هذا التآثر الكيميائي يشكّل خطراً على فعالية الحفّاز، ممّا يؤدّي إلى خموله، وتنشأ ظاهرة تعرف باسم تسمّم الحفّاز،

والتي تحدث حتى بتراكيز منخفضة من الأنواع الكبريتية. يدخل الكبريت مادةً أوليةً في بعض تفاعلات الاصطناع العضوي، كما هو الحال في تفاعل أسينغر لتحضير مشتقات الثيازولين؛ وكذلك في تفاعل غيفالد، وهو بدوره تفاعل متعدد المكونات أيضاً، وذلك من أجل تحضير مشتقات 2-أمينو الثيوفين؛ كما يتفاعل الكبريت مع كواشف غرينيار ليشكّل مركّبات الثيوإثيرات أو الثيولات.

الخاصية	القيمة العددية
العدد الذري (Z)	16
العدد الكتلي (A)	32
الوزن الذري الغرامي (g)	32,066
نصف القطر الذري (°A)	1,27
الكثافة الحجمية (g/cm ³)	2,07
درجة الانصهار (°C)	112,8
درجة الغليان (°C)	444,6
طاقة التأين الأولى (kj/mol)	999
طاقة الألفة الإلكترونية (e.v)	2,07
الكهروسلبية	2,58
الناقلية الكهربائية (μ ohm) ⁻¹	2,5

جدول (1) يوضح بعض الخواص العامة للكبريت

وجود الكبريت في الطبيعة:

يوجد الكبريت في الطبيعة على شكله العنصري الطبيعي الخام بشكلٍ وافر نسبياً (العاشر من حيث ترتيب العناصر بالنسبة للكتلة في الكون)، إذ يُصادف في الطبيعة في الشروط القياسية على شكل خام بلّوري أصفر اللون من ثماني الكبريت S₈، والذي يعرف باسم «زهر الكبريت». كما يدخل الكبريت في تركيب المعادن في القشرة الأرضية على شكل معادن الكبريتيدات ومعادن الكبريتات؛ كما يدخل أيضاً في تركيب القطفات الثقيلة من النفط. يستحصل على الكبريت حالياً على شكل منتج ثانوي من عملية تكرير النفط، حيث يُحوّل بشكلٍ أساسي إلى حمض الكبريتيك، وهو أحد المواد الكيميائية الأولية المهمّة صناعياً، ومنه إلى مركّبات الكبريت الأخرى المختلفة. يدخل الكبريت في تركيب العديد من المواد الحياتية اليومية مثل الأسمدة والمبيدات وكذلك في عيدان الثقاب. تتميّز مركّبات الكبريت العضوية بأنها ذات رائحة كريهة، ولها دور في الرائحة المنفّرة في النفط والغاز الطبيعي، وكذلك في الثوم والبصل؛ كما أن كبريتيد الهيدروجين مسؤولٌ عن صدور الرائحة الكريهة للبيض العَفِن. من جهةٍ أخرى، فإنّ لأكاسيد الكبريت أثر بيئي كبير، فهي من مكوّنات المطر الحمضي. يعدّ الكبريت خامس العناصر الكيميائية من حيث ترتيب الكتلة في الأرض، أمّا من حيث تركيب القشرة الأرضية فيأتي الكبريت ومركّباته في المرتبة السادسة عشرة. تصفّ دورة الكبريت العمليات الجيوكيميائية التي ينتقل فيها الكبريت ومركّباته بين الأنظمة والأوساط المختلفة الموجودة على سطح الأرض، والتي تشمل غلاف الأرض الصخري والمائي والجوي والحيوي.



صورة (2) توضح الكبريت في محيط بركان دلول في ولاية عفر الإثيوبية.

يمكن أن يُعثر على الكبريت بشكله الطبيعي العنصري الحر، أي بشكل غير مرتبط مع عناصر أخرى، وهو ذو لون أصفر مميّز، ويسمى هذا الشكل عادةً «زهر الكبريت». وفق الجمعية الدولية للمعادن فإنّ الكبريت ينتمي إلى المعادن اللافلزية العنصرية، ويمكن أن يوجد على أشكالٍ متعدّدة، منها معدن الروسيتسكيت النادر. تكون توضعات الكبريت عادةً ذات بلّورات صغيرة متكتّلة معنمة، ولكن يمكن العثور على بلّورات كبيرة الحجم، وأكبر بلّورة كبريت موثّقة تبلغ أبعادها $11 \times 16 \times 22$ سم. تكون البلّورات الكبيرة من الكبريت شفافة إلى شاقّة، وهي ذات بريق، ولها الخواص البصرية التالية: معامل الانكسار: $n\alpha = 1.9579$ و $n\beta = 2.0377$ و $n\gamma = 2.2452$ ؛ وزاوية التبعثر: $\approx 68^\circ 58' 2.2452$. تترك بلورات الكبريت خدشاً أبيض اللون على السطوح السوداء. حسب مكان العثور على الخامه فإنّه يمكن للكبريت أن يوجد بتكوّن ترتيبى مع معادنٍ أخرى مثل الأنهدريت والأراغونيت والكالسيت والسليستيت والجص والهاليت. يوجد الكبريت في الطبيعة أيضاً في معادن مختلفة، أكثرها شهرةً على شكل معادن الكبريتيدات مثل البيريت والمرقشيت (كبريتيد الحديد) والكالكوبيريت (كبريتيد الحديد والنحاس) والزنجر (كبريتيد الزئبق) والغالينا (كبريتيد الرصاص) والسفاليريت (كبريتيد الزنك) والإستينيت (كبريتيد الإثمد) وغيرها. إنّ أكثر المعادن ارتفاعاً بنسبة الكبريت في تركيبها هي معادن الكبريتيدات التالية: باترونيت (حوالي 71.6% في كبريتيد الفاناديوم VS4) وفيلامانينيت (حوالي 55.9% في كبريتيد للنحاس مع فلزات أخرى) وهاوريت (حوالي 53.9% في كبريتيد المنغنيز MnS2). يوجد الكبريت أيضاً على شكل معادن الكبريتات مثل الجص (كبريتات الكالسيوم) والألونيت (كبريتات البوتاسيوم والألومنيوم) والباريت (كبريتات الباريوم) وسيانوتريخيت (كبريتات النحاس) وغيرها؛ كما يمكن أن يوجد في الطبيعية مع الهاليدات مثل معدن كونيليت؛ أو مع الأكاسيد مثل معدن قرمزيت؛ أو مع الكربونات مثل معدن ليدهيليت؛ أو مع الزرنيخات مثل معدن كالكوفيليت؛ أو مع السيليكات مثل معدني هاوين ونوزيان. كانت صقلية لفترةٍ طويلة من التاريخ مصدراً رئيسياً لتعدين الكبريت، وخاصةً أثناء الثورة الصناعية. يمكن العثور على الكبريت العنصري بالقرب من الظواهر البركانية مثل الحمم والمنافس الحرارية المائية والنوافث في عدّة مناطق في العالم، وخاصةً على نطاق منطقة الحزام الناري، حيث يستخرج الكبريت بالقرب منها مثلاً في إندونيسيا وتشيلي واليابان. يصطنع الكبريت الطبيعي من الكائنات اللاهوائية التي تعيش على معادن الكبريتات مثل الجص في القباب الملحية. توجد توضعات معتبرة من القباب الملحية على طول ساحل خليج المكسيك، وكذلك في الرواسب التبخرية في أوروبا الشرقية وغرب آسيا. كما توجد توضعات رسوبية من الكبريت كذلك في أستراليا والولايات المتحدة وروسيا. كما يوجد الكبريت أيضاً في الوقود الأحفوري مثل النفط والغاز الطبيعي والفحم الحجري، حيث يمكن أن تصل نسبة الكبريت في الفحم البني مثلاً إلى 10%. يوجد الكبريت في غلاف الأرض المائي على شكل أيون الكبريتات (السلفات)، وهو يشكّل ما مقداره 7.68% من نسبة الأملاح الكليّة في مياه البحر، ليأتي بذلك في المرتبة الثالثة بعد أيونات الكلوريد والصوديوم. عندما يكون تركيز أيون الكبريتات فوق 100 مغ/ل، فإنّه يسبب التآكل، خاصةً للفولاذ والخرسانة في الإنشاءات البحرية. أمّا في المياه العذبة فتشكّل أيونات الكبريتات مصدراً لقساوة المياه وعُسرها، لذلك تعمل محطات تحلية المياه على ضبط تركيزها في مياه الشرب. تطلق البراكين طبيعياً غاز ثنائي أكسيد الكبريت عند ثورانها، كما يمكن أن تشكّل جسيمات كبريتية من الهباء الجوي تتراوح أبعادها

بين 0.1 إلى 1 ميكرومتر في طبقات الغلاف الجوّي العليا، والتي تعكس حينها أشعة الشمس وتبعثرها، ممّا قد يترك تأثيراً مبرّداً على المناخ العالمي. يطلق على المياه الحاوية على نسبٍ مرتفعةٍ من الكبريت (غالباً على شكل كبريتيد الهيدروجين) اسم «المياه الكبريتية»؛ وهي غالباً ما تستخدم للاستشفاء.

تأثير الكبريت على الطبيعة:

لا يعدّ الكبريت من العناصر السامة، وكذلك أيضاً مركبات الكبريتات المنحلّة مثل كبريتات المغنسيوم (الملح الإنجليزي).

تعدّ أكاسيد الكبريت من الأكاسيد الحمضية وهي من المواد الأكلالة المخرّشة؛

كما تعدّ أحماض الكبريت المستقرّة من الأحماض القويّة، وهي شرهة جداً للماء، لذلك فإنّ تماس الجلد معها يؤدّي إلى التسبّب بحروق.

يكون غاز كبريتيد الهيدروجين بتراكيز مرتفعة وبغياب تهوية مناسبة من الغازات السامة؛ وتُزال السميّة بالأكسدة إلى كبريتات.

تأثير الكبريت على الانسان:

أضرار الكبريت السميّة

إنّ للكبريت بعض الآثار السمية في بعض الأحيان، كما أن أثر السمية للكبريت عادةً ما يتم تقسيمه إلى نوعين، وذلك استناداً إلى درجة السمية التي يتسبب بها كما الآتي:

1. السمية الحادة (Acute toxicity) : من المعروف أن الكبريت يتميز بسميته المنخفضة، وعادةً لا يتسبب بأية أضرار للإنسان أو حتى الحيوان، ولكن قد تمت الإشارة إلى أن استخدام الكبريت عن طريق الفم من المحتمل أن يكون له سمية منخفضة في بعض الحالات. بالإضافة إلى ذلك قد يؤدّي إلى الإصابة بتهيج العين، وتسمم الجلد، والمعاناة من بعض مشاكل ومخاطر الاستنشاق.

2. السمية المزمنة (Chronic toxicity) : إن الأمر المعروف لدى العديد من الأفراد أن التعرض المزمّن للكبريت الأولي بمستويات منخفضة عادةً ما يكون آمنًا ولا يسبب أيّ مشاكل. لكن هناك بعض الدراسات الوبائية قد أظهرت أن عمال المناجم الذين يتعرضون لثاني أكسيد الكبريت طوال فترة حياتهم غالبًا ما يعانون من بعض الحالات الصحية والأمراض. ومن أبرز هذه الحالات الصحية والأمراض التي يعاني منها هؤلاء الأفراد ما يأتي:

*اضطرابات في العين، والجهاز التنفسي.

*التهاب الشعب الهوائية المزمن.

*تأثيرات الجيوب الأنفية المزمنة.

كما أن التعرض المتكرر للغبار من الممكن أن يكون له أثر سلبي على الأفراد، فقد يتسبب في الإصابة ببعض التهيجات في الأغشية المخاطية، وغيرها من مشاكل الصحية.

الجرعات المناسبة للكبريت:

إن معظم الأفراد عادةً ما يحصلون على الكمية الكافية من الكبريت من خلال نظامهم الغذائي، وذلك بسبب وجود الكبريت في العديد من الأطعمة التي يتم استهلاكها من قبل الأفراد ومن أشهر هذه الأطعمة الألبان، والبيض، واللحم، والمأكولات البحرية وغيرها.

على الرغم من ذلك أشارت بعض الدراسات إلى أن تناول الكبريت قد لا يكون كافيًا لبعض الأفراد خاصةً الذين تتجاوز أعمارهم 75 سنة، وبالنسبة إلى المكملات الغذائية لا توجد جرعات قياسية محددة من الكبريت.

لكن عند استخدامه في بعض الدراسات من أجل تطبيقه على الشعر مثلاً، أو حتى البحوث التي أجريت من أجل دراسة تأثير علاجات الكبريت على مرض الجرب، فعادةً ما كانوا يستخدمون جرعات معينة ومحددة من مادة الكبريت، ولفترة معينة من أجل تجنب أضرار الكبريت.

وجود الكبريت في حقول نفط واسط:

تم البدء بإنتاج الكبريت للمرة الأولى في عام 2016 في حقل الأحذب النفطي، غربي الكوت، هذا الإنتاج سيعزز من قدرة الصناعة الوطنية، و أن معدل إنتاج النفط من حقلي الأحذب وبدرة بلغ 200 ألف برميل يومياً. ان الملاكات النفطية العاملة في حقل الأحذب النفطي، (23 كم غربي الكوت)، تمكنت وللمرة الأولى من إنتاج مادة الكبريت وبطاقة أولية بلغت 15 طناً يومياً، مبينة أن "هذه الكمية من الإنتاج تمثل المرحلة الأولى من مشروع إنتاج الكبريت". وإنتاج الكبريت له أهمية في الصناعات، لكثرة استخداماته الصناعية

أن محافظة واسط تضم حقلين نفطيين الأول هو حقل الأحذب الذي تبلغ طاقته الإنتاجية عند الذروة 200 ألف برميل، ويضم الحقل الذي تم اكتشافه سنة 1979 والذي يتم استثماره حالياً من قبل شركة الواحة الصينية ، والثاني هو حقل بدرة النفطي والذي أعلن عنه ضمن جولة التراخيص الثانية نهاية عام 2009 ويديره حالياً ائتلاف كازبروم، وتبلغ طاقة إنتاج الذروة فيه 170 ألف برميل يومياً.

و فقد تم ابتكار مقياس كيميائي آخر لتصنيف النفط الخام، يعتمد على نسبة الكبريت فيه، نظراً لأثره الكبير على تآكل المعدات والتجهيزات في مصافي تكرير النفط وقدرته العالية على تلويث الهواء الجوي، وفي العادة تتراوح نسبة الكبريت (بالوزن) من تقريباً صفر إلى 6%.

وبناء عليه تم تصنيف النفط الخام إلى:

1- نفط حلو Sweet تكون نسبة الكبريت فيه منخفضة،

2-نفط حمضي أو مر Sour تكون نسبة الكبريت فيه عالية،

وترتفع جودة النفط كلما انخفضت نسبة الكبريت فيه، إذ إن احتواء الخام على عنصر الكبريت بنسبة عالية يتطلب معاملات ومعالجات كيميائية خاصة في مصافي التكرير

اما نسبة الكبريت في حقل الاحذب تتراوح (من 2.5 الى 3)

استخراج الكبريت:

يمكن العثور على خامة الكبريت طبيعياً على هيئة زهر الكبريت الأصفر في عدّة أماكن من العالم، وهو شائع الوجود على هذا الشكل. كما يمكن أن يُستحصل على الكبريت بشكلٍ غير مباشر وذلك من أكسدة معادن الكبريتيدات المنتشرة في الطبيعة مثل معدن البيريت، وذلك بالتسخين الحراري بحيث ينتج غاز ثنائي أكسيد الكبريت، والذي يُحوّل لاحقاً إلى حمض الكبريتيك. كانت المنطقة البركانية في صقلية مركزاً للحصول على خام الكبريت، حيث كان يسهل العثور على خام الكبريت بالقرب من سطح الأرض، إذ كان يُجمَع ثم يُعالج بأسلوب عُرف لاحقاً باسم «عملية صقلية»، والتي كانت الطريقة الأولية البدائية المنتشرة لمعالجة الكبريت إلى أن جرى استبدالها لاحقاً في القرن التاسع عشر بعملية فراش. كانت قطع الكبريت تُكدّس مع وجود فراغات فيما بينها في قمائن (أتون) مصنوعة من الآجر (القرميد) ومبنية على الهضاب المنحدرة؛ بعد ذلك يُنثر مسحوق من الكبريت على تلك القطع ويُشعل ممّا يسبّب انصهار الكبريت وسيلانه إلى أسفل الهضبة؛ وفي النهاية كانت بقايا التوضّعات الرسوبية تُنثر في المحيط. كانت عملية صقلية مجهدّة ومضنية وخالية من الآليات، حيث استُعملت العمالة اليدوية لتحرير الخامة من الصخور وجلبها إلى السطح، ولا يزال هذا الأسلوب مستخدماً بالقرب من المناطق البركانية في أنحاء العالم، وخاصّةً في إندونيسيا بالقرب من بركان إيجن.

عملية فراش:

1 - أنبوب الوسط

2 - بخار ساخن

3 - موقع الاستخراج

4 - الكبريت الذائب والماء

5 - الهواء المضغوط

يُنْتَج الكبريت حالياً بطرق آليّة، إمّا من أماكن توفّر خامة الكبريت وفق عملية فراش، أو يُستحصل على شكل ناتج ثانوي من عمليات تكرير النفط. يعتمد المبدأ في عملية فراش على ضخ بخار الماء المحمّص إلى توضّعات الكبريت الرسوبية، ممّا يؤدي إلى انصهار الكبريت بالشكل الذي يسهل فيه استخراجه بشكل نقي نسبياً (حوالي 99.5%) من جوف الأرض بضخ الهواء المضغوط. كانت عملية فراش العملية الوحيدة لاستخراج الكبريت لفترة طويلة، وبقيت مستخدمة رغم وجود طرق أخرى إلى أواخر القرن العشرين، ففي سنة 1995 على سبيل المثال كان الإنتاج العالمي وفق هذه الطريقة حوالي 3.1 مليون طن. ولكن مجموع العوامل من حيث

محدودية أماكن توضع خامة الكبريت والكلفة المرتفعة، بالإضافة إلى تطوير وسائل استحصال الكبريت من النفط والغاز الطبيعي، أدى إلى تراجع استخدام عملية فراش، بحيث أنّ هذه العملية لم تعد مطبقة بشكل أساسي في أيّ مكان من العالم منذ سنة 2002.

ستحصل على الكبريت حالياً بشكل أساسي من كبريتيد الهيدروجين، والذي ينتج ثانوياً من عمليات تكرير النفط والغاز الطبيعي، إمّا بشكل طبيعي أثناء عملية الاستخراج، أو بشكل ناتج ثانوي من عمليات نزع الكبريت المهدرج، والتي تهدف إلى إزالة مركبات الكبريت العضوية غير المرغوب بها من المنتجات النفطية النهائية وذلك بإجراء فسم للرابطة الكيميائية بين الكربون والكبريت C-S على الشكل: أكوام مكدسة من الكبريت في مقاطعة ألبرتا الكندية بعد استحصالها من النفط الرملي وفق عملية كلاوس. يُحوّل كبريتيد الهيدروجين إلى عنصر الكبريت وفق عملية كلاوس، والتي تتألف من خطوتين؛ تتضمن الأولى أكسدة جزء من كبريتيد الهيدروجين إلى ثنائي أكسيد الكبريت بأكسجين الهواء، ثمّ في الخطوة الثانية بإجراء تفاعل تناسب مشترك بين كبريتيد الهيدروجين وثنائي أكسيد الكبريت: يمكن أن يُكدّس الكبريت المستحصل على هيئة أكوام ليستخدم في تطبيقات أخرى؛ فعلى سبيل المثال توجد حالياً كميات كبيرة نسبياً من عنصر الكبريت في مقاطعة ألبرتا الكندية نظراً لارتفاع محتوى الكبريت في نفط أثاباسكا الرملي. لكن تخزين الكبريت في حالته الصلبة يجعله عرضةً للرطوبة الجوية ولأنواع من البكتريا، ممّا يحوّله في النهاية إلى حمض الكبريتيك؛ كما يؤدي تشكّل كبريتيد الحديد نتيجة التآكل ضمن الخزانات الحديدية إلى حدوث تفاعلية الاشتعال، ممّا يرفع من خطورة اندلاع

الحرائق أو الانفجارات. لذلك فإنه غالباً ما يُخزّن ويُنقل الكبريت على الحالة السائلة، خاصّةً أنّ وجوده على هذا الشكل له مميزات من حيث الكلفة والجودة، كما أنه يسهّل في أغلب الأحيان قبل استخدامه في التطبيقات المختلفة. بلغ الإنتاج العالمي من الكبريت سنة 2011 حوالي 69 مليون طن متري، ساهمت فيه أكثر من 15 دولة بمليون طنّ على حدة، أمّا باقي الدول المساهمة بأكثر من 5 ملايين طن فهي الصين (9.6) والولايات المتحدة الأمريكية (8.8) وكندا (7.1) وروسيا (7.1).

نزع الكبريت:

في صناعة البترول ، صناعة الغاز ، وما إلى ذلك ، لإزالة محتوى الكبريت في المواد الخام / المنتجات التي لها تأثيرات ضارة مختلفة مثل التعرق ، التآكل وما إلى ذلك على وجه الخصوص في حالة البنزين ، إذا كانت كمية الكبريت كبيرة ، فإن تأثير الرصاص يتناقص ، والكبروسين ، والزيوت الخفيفة والزيت الثقيل ، والتي تحتوي على الكثير من الكبريت ، وتوليد الغاز الحمضي الكبريتي أثناء الاحتراق وتسبب تلوثا خطيرا. كوسيلة من وسائل إزالة الكبريت من البترول وتحلية الذي يتأكسد المركبتان (التجولات) التي تسبب رائحة كريهة لثاني كبريتيد عديم الرائحة وجنبا إلى جنب مع العلاج القلوية (H_2S ، وإزالة أدنى مركب)، وتكررت لفترة طويلة في السنوات الأخيرة، نزع الكبريت بالهيدروجين ل القضاء على الكبريت الكلي أصبح شعبية. في حالة الغاز ، كل طريقة لإزالة الكبريت الرطب من خلال نوع جاف يمر طبقة من هيدروكسيد الحديد (III) المصنوع من مسحوق الحديد ونشارة الخشب (نشارة الخشب) ومحلول كربونات الصوديوم أو محلول thioacid. في المصانع التي تستخدم محطات توليد الطاقة الحرارية والغلايات الكبيرة الأخرى ، يتم إزالة غاز حمض الكبريتيك في غاز المداخل الناتج عن الوقود الثقيل للوقود والكبريت في الفحم. في الآونة الأخيرة ، تم الحصول على الكبريت عن طريق حرق جزء من كبريتيد الهيدروجين الموجود في غاز المصفاة وغاز التقطير الجاف للفحم والغاز الطبيعي إلى غاز الحمض الكبريتي وتفاعله مع كبريتيد الهيدروجين المتبقي (الكبريت المسترجع) ، كما أنه بمثابة كبريت مصدر.

وطرق الفصل هي :

1- التجفيف الحراري (heat drying)

2- الاختزال (shorthandh)

3- الاستخلاص بالمذيبات: تم دراسة كفاءة عملية ازالة الكبريت بالاستخلاص بالمذيبات اولا حيث تم استخدام مذيبات مختلفة هي الالاسيتونتريل ، الالاسيتون والميثانول ، بعد مرور 30 دقيقة تم قياس محتوى الكبريت في نموذج النفط الخام حيث اظهر الالاسيتونتريل كفاءة عالية في استخلاص مركبات الكبريت مقارنة بالالاسيتون والميثانول حيث كانت كفاءة الازالة 28,5 % وبنسبة خلط 1:3 مذيب / نفط .

4- الالكسدة: هي الالكسدة باستخدام بيروكسيد الهيدروجين كعامل مؤكسد ، النتائج اظهرت انه تزداد كفاءة الازالة بزيادة درجة الحرارة (35-60) درجة مئوية وزمن المزج (15-60) دقيقة وسرعة المزج (100-500) دورة في الدقيقة ، وايضا استخدام نظام بيروكسيد الهيدروجين / حامض الفورميك اظهر كفاءة اعلى مقارنة باستخدام نظام بيروكسيد الهيدروجين / حامض الهيدروكلوريك وكانت كفاءة ازالة الكبريت هي 7,2% و 14,4% ، وافضل ظروف تشغيلية كانت 60 درجة مئوية وسرعة مزج 500 دورة في الدقيقة وزمن عملية المزج 60 دقيقة .

الهدف من نزع الكبريت هو التخفيض من انبعاثات غاز ثنائي أكسيد الكبريت (SO₂) الناتجة من حرق الوقود إلى الغلاف الجوي، حيث يعد غاز SO₂ من مكونات المطر الحمضي. من الأسباب المهمة الموجبة لنزع الكبريت من النفط في وحدات التكرير هو تسببه في تسمم حفازات الفلزات النبيلة مثل البلاتين أو الرينيوم في وحدات الإصلاح الحفزي التي تهدف إلى رفع رقم الأوكتان في قطفات الناфта. يقصد بتسمم الحفاز هنا ارتباط الكبريت مع الحفاز بشكل يمنع من أداء وظيفته كما ينبغي، مما يتطلب إجراء عمليات تنشيط للحفاز وهي عمليات مكلفة.

المصادر:

Zhang, Yunming (1986) "The History of Science Society: Ancient Chinese Sulfur Manufacturing Processes" 'Isis', 77 (3): 487،

Nehb, Wolfgang؛ Vydra, Karel (2006) "Sulfur" 'Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry' 'Wiley-VCH Verlag'،

Madigan MT, Martino JM (2006) 'Brock Biology of Microorganisms (ط. 11th) 'Pearson' ص. 13،

Kutney, Gerald (2007) 'Sulfur: history, technology, applications & industry' 'Toronto: ChemTec Publications' ص. 43،

Klein, Cornelis and Cornelius S. Hurlbut, Jr., Manual of Mineralogy, Wiley, 1985, 20th ed.,

Peter Adolphi, Bernd Ullrich: Fixierung und Reaktionsfähigkeit von Schwefel in Braunkohle. In: Proc Kraftwerkstechnisches Kolloquium, Nutzung schwieriger Brennstoffe in Kraftwerken, Dresden 24. und 25. Oktober 2000. S. 109–116.

Riegel, Emil؛ Kent, James (2007) 'Kent and Riegel's Handbook of Industrial Chemistry and Biotechnology'، ص. 1171، ج. 1،

Ursula Klein: Verbindung und Affinität: Die Grundlegung der neuzeitlichen Chemie an der Wende vom 17. zum 18. Jahrhundert. Birkhäuser Verlag, 1994, ISBN 3-7643-5003-2.

Gray, C.W. (1920) ، Fundamentals of Chemistry.76 ص. ،

McElvaney, Kevin (25 فبراير 2015)

Emil Raymond Riegel, James Albert Kent: Kent and Riegel's handbook of industrial chemistry and biotechnology. Band 1, S. 1162.

Eow, John S. (2002) ، "Recovery of sulfur from sour acid gas: A review of the technology" ، Environmental Progress ، 21 (3): 143–162،

Schreiner, Bernhard (2008) ، "Der Claus-Prozess. Reich an Jahren und bedeutender denn je" ، Chemie in Unserer Zeit ، 42 (6): 378–392،

Hyndman, A. W.؛ Liu, J. K.؛ Denney, D. W. (1982) ، "Sulfur Recovery from Oil Sands" ، Sulfur: New Sources and Uses ، ACS Symposium Series ، ج. ، 183 ، ص. 69–82

R. Dittmeyer, W. Keim, G. Kreysa, A. Oberholz: Winnacker·Küchler: Chemische Technik. Band 3: Anorganische Grundstoffe, Zwischenprodukte. 5. Auflage. Wiley-VCH, Weinheim 2005

Greenwood, Norman N.؛ Earnshaw, Alan (1997) ، Chemistry of the Elements (ط. الثانية) ، Butterworth-Heinemann ، ISBN 0-08-037941-9.

Munson, Ronald A. (1968 فبراير)

Egon Wiberg؛ Nils Wiberg (2001)،

Shriver, Atkins. Inorganic Chemistry, Fifth Edition. W. H. Freeman and Company, New York, 2010; pp 416

F. Asinger, M. Thiel: Einfache Synthesen und chemisches Verhalten neuer heterocyclischer Ringsysteme. In: Angewandte Chemie. 70, 1958, S. 667–683, doi:10.1002/ange.19580702202.

Gewald, K.; Schinke, E.; Böttcher, H. Chemische Berichte 1966, 99, 94-100.

Jerry March: Advanced Organic Chemistry. 3. Auflage. Verlag Wiley & Sons, 1985, ISBN 0-471-60180-2, S. 550 und 1053.

Baker, Colin (01 2007 مارس), "The dehydration of sucrose" 'Education in Chemistry 'Royal Society of Chemistry

Lindenmann, J.؛ Matzi, V.؛ Neuboeck, N.؛ Ratzenhofer-Komenda, B.؛ Maier, A؛ Smolle-Juettner, F. M. (2010 ديسمبر)

Ramasamy, S.؛ Singh, S.؛ Taniere, P.؛ Langman, M. J. S.؛ Eggo, M. C. (2006)؛