الباب السادس
الوقـــود الغـــازي

البـــاب الســـادس

الوقـــــود الغـــــازي

الغـــاز الطبيعـــي : Natural gas :

تطلق عبارة الغاز الطبيعي علي الغاز المنتج عند سطح الأرض من التجمعات الجوفية التي يتفاوت تركيبها تفاوتاً بيناً والتي قد ترافق أو لا ترافق مباشرة تجمعات البترول الخام . ويحتوي الغاز – إلا في حالات قليلة – علي ما لا يقل عن 95% من الهيدروكربونات .

أما الباقي فيتكون من النتروجين وثاني أوكسيد الكاربون يصحبها في بعض الحالات نسبة ضئيلة من كبريتيد الهيدروجين . والمادة الهيدروكربونية الرئيسية هي غاز الميثان الـذي هـو أخـف البارفينـات الهيدروكربونيـة وأكثرها تطايراً .

أما البارفينات الأثقل والتي تتميز بدرجـة غليـان اعلـي ، وهـي الإيثان والبروبان والبيوتان والبنتان والهكسان والهيبتان ، فإنها توجد بنـسب متناقصة ، ومع أن ما يتراوح بين 70% إلي حوالي 100% حجماً من المواد الهيدروكربونية في الغاز الطبيعي قد يتألف من الميثان .

فإن مركبات البنتـان والمـواد الهيدروكربونيـة الأثقـل ، نـادراً ما تشكل أكثر من 1–2% حجماً ، وقد تكون مـن الـضآلة بحيـث تبلـغ مـا يتـراوح بـين 0.1 إلـي 0.2% حجمـاً . ويبـين الجـدول التـالي الصيغ الكيميائية ودرجات الغليان للمواد الهيدروكربونية البارفينية الموجودة في الغاز الطبيعي .

الصيغ الكيميائية ودرجات الغليان للمواد الهيدروكربونية البارفينية في الغاز الطبيعي

الاسم	الصيغة الكيميائية	درجة الغليان م° عند ضغط جوي واحد 013	
الميثان	CH_4	161.5-	تكون غازية في الحالات الاعتيادية من الضغط الجوي والحرارة
الإيثان	C_2H_6	88.5-	
البروبان	C_3H_8	42.2-	
ايسوبيوتان	C_4H_{10}	12.1-	
البيوتان الاعتيادي	C_4H_{10}	0.5-	
ايسوبنتان	C_5H_{12}	27.9	تكون سائلة في الحالات الاعتيادية من الضغط الجوي والحرارة .
البنتان الاعتيادي	C_5H_{12}	36.1	
الهكسان	C_6H_{14}	69.0	
الهبتان	C_7H_{16}	98.4	
الاوكتان	C_8H_{18}	125.6	

يتبين من هذا الجدول أن الميثان والإيثان والبروبان ومركبات البيوتان هي مواد غازية في الظروف الاعتيادية من الضغط ودرجات الحرارة ، بينما البنتان والهكسان والهبتان والاوكتان هي مواد سائلة في هذه الظروف .

غير أنه كما يمكن للهواء عندما يكون الضغط الجوي عادياً ، أن يحتوي علي كميات مختلفة من بخار الماء حسب درجات الحرارة ، كذلك

فإن الغاز الطبيعي قد يحتوي علي كميات مختلفة من أبخـرة هـذه المـواد الهيدروكربونية السائلة .

ويعرف الغاز عندئذ بالغاز الرطب أو الغاز المبلل تمييزاً عن الغـاز الطبيعي الجاف الذي لا يحتوي علي أبخرة المواد الهيدروكربونية السائلة أو يحتوي علي كميات ضئيلة جداً منها . ويمكن فصل المواد الهيدروكربونيـة السائلة من الغاز الطبيعي الرطب علي شكل غازولين (بنزين) طبيعي .

إن الغاز الطبيعي يصحب تجمعات البترول الخام كلها تقريباً اينمـا وجدت ، إذ يكون الغاز ذائباً في البترول تحت ضـغط المكمـن وحرارتـه (الغاز المذاب) ، كما انه غالباً ما يشكل غطاء من الغاز الطليق يعلو البترول الخام (غاز غطاء المكمن) . غير أن تجمعات الغاز كثيراً ما توجد مـستقلة عن تجمعات البترول وتسمي عندئذ "الغاز الغير مرافق" .

إن احتياطي الغاز الطبيعي يعرف دائماً بأنه إما غاز مرافق وإما غاز غير مرافق . وهذا التمييز أمـر مهـم للغايـة . فإنتـاج الغـاز المرافـق **(Associated Gas)** يعتمد علي إنتاج البترول الخام الذي يوجد بـصحبته ، ويقتصر الإنتاج إذ ذاك علي الغاز المذاب .

إذ أن إنتاج الحد الاقصي من البتـرول الخـام يجعـل مـن إنتـاج غاز غطاء المكمن أمر غير مرغوب فيه علي الأقل خـلال فتـرة طويلـة من عمر المكمن . وقد يتم إنتاج كميات كبيرة من الغـاز المرافـق تفـيض عن الحاجات المحلية أو إمكانات التصدير ، فيـضطر عندئـذ إلـي حـرق الكميات الفائضة .

أما الغاز غير المرافق **(Non- Associated Gas)** فـإن بالإمكـان إنتاجه وفقاً لمتطلبات الأسواق ونموها . كما أن إعداد منتجات الغاز الطبيعي

القابلة للتسويق لا تتطلب عمليات تكرير معقدة كتلك التـــي يتطلبهـــا إعـــداد منتجات البترول الخام .

فالغاز الطبيعي الجاف يتطلب إزالة المواد الغيـــر مرغـــوب فيهـــا ككبريتيد الهيدروجين وثاني اوكسيد الكاربون . ويتطلب الغاز الطبيعي المبلل إضافة لذلك استخلاص الجازولين الطبيعي .

وتوجد كميات لا يستهان بها من احتياطي الغاز الطبيعي في كثير من مناطق العالم كما هو مبين في الجدول التالي :

الاحتياطي العالمي المثبت (Proved) للغاز الطبيعي في 1977/1/1

المنطقة أو القطر	الكمية م$^3 \times 10^{10}$
الاتحاد السوفيتي وشرق اوروبا	2627.8
الشرق الأوسط	1454.0
الولايات المتحدة	623.0
أفريقيا	592.0
آسيا والشرق الاقصي	410.6
أوروبا الغربية	401.8
جنوب ووسط امريكا	255.8
كندا	158.6
المجموع	6523.6

تنقية الغاز الطبيعي وإنتاج الكبريت :

يحوي الغاز الطبيعي على شوائب غير مرغوب فيها ككبريتيد الهيدروجين وثاني اوكسيد الكاربون ، ويمكن إزالتها بعدة طرق منها طريقة الامتصاص بمحلول ايثانول أمين الأحادي $NH_2C_2H_2OH$ (**Monoethanol Amine**) أو غيره من مركبات الامونيا ، ثم فصل السائل الناتج وتعريته منهما وإعادة استعماله .

حيث يتحد ايثانول أمين الأحادي مع كبريتيد الهيدروجين وثاني اوكسيد الكاربون ويزيلهما من الغاز الطبيعي . ويتحرر هذان الغازان بسهولة بالتسخين .

$$2HOC_2H_4NH_2 + H_2S \longrightarrow (HOC_2H_4NH_3)_2S$$

Or

$$(HOC_2H_4NH_2)_2\ H_2S \text{ and } HOC_2H_4NH_2H \diagdown\!\diagup S \diagup\!\diagdown H$$

وفي مصنع إزالة كبريتيد الهيدروجين من الغاز الطبيعي نجد ما يلي :

1) مبردات معالجة محلول الأمين ومنطقة معالجة الغاز .
2) بناية معالجة الغاز بضمنها وسائل استرجاع محلول الأمين .
3) بناية الخدمات متضمنة غرفة السيطرة المركزية ومبردات الغاز الحامضي .
4) بناية مصنع الكبريت .
5) المرمد **(Incinerator)** ومدخنة طولها 75 متر .

ويعتبر كبريتيد الهيدروجين احد المصادر الطبيعية لعنصر الكبريت ، حيث يحول إلي عنصر الكبريت بواسطة أكسدته مع الهواء بوجود البوكسيت (Bauxite) كعامل مساعد كما يلي :

$$2H_2S + O_2 \longrightarrow 2H_2$$

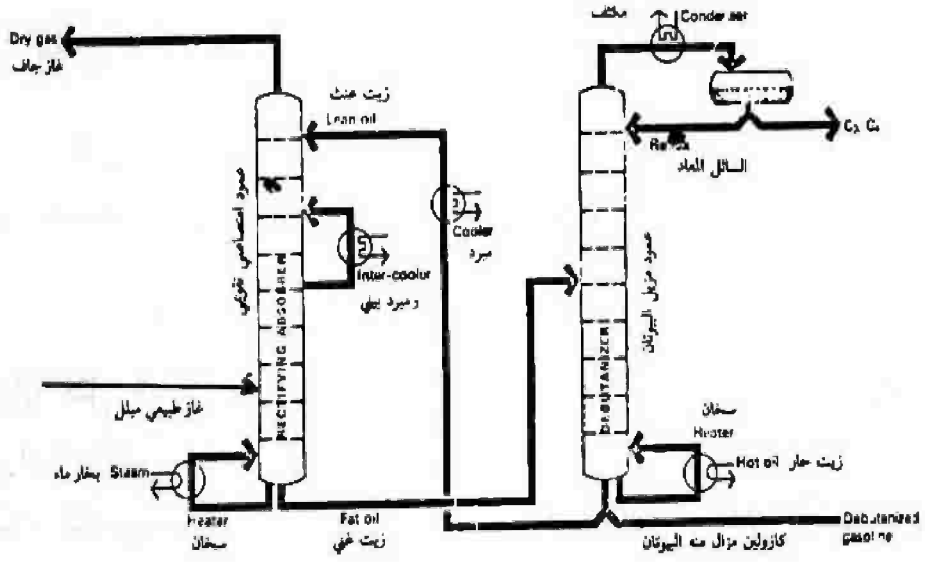
ثم يكثف بخار الكبريت ويدفع بمنصهر الكبريت إلي خزانات يتجمد فيها ثم يكسر إلي كتل لشحنه . وينقل الكبريت السائل أيضاً في عربات صهريج مدفاة أو حتي في الناقلات .

وهذا االكبريت نقي جداً ويستعمل في صناعة حامض الكبريتيك وثاني كبريتيد الكاربون المستعمل في صناعة الحرير الصناعي وفي فلكنة المطاط (Rubber- Vulcanization) وفي بعض أغراض زراعية وغيرها .

ومنصهر الكبريت يجري خلال الانبوب المعزول من مصنع المعالجة وينصرف عند مصنع أخر ويكون سائل الكبريت الأحمر شكل شجري تحت الكبريت الصلب الأصفر . وقرص من الكبريت تبلغ 12 × 30 × 7.5 م .

استخلاص الجازولين الطبيعي من الغاز الطبيعي وفصل المخاليط الغازية :

يستخلص الجازولين الطبيعي من الغاز الطبيعي المبلل بطريقة واحدة أو أكثر من الطرق التالية : (1) الضغط والتبريد لتكثيف الغازولين الطبيعي (2) الامتصاص (Absorption) بواسطة الزيت الامتصاصي ، (3) الامتزاز (Adsorption) علي بعض المواد التي تتصف بمسامية عالية كالفحم الخشبي وجل السليكا (Silica Gel) والامونيا والتي لها القدرة علي تكثيف مقادير كبيرة من البخار المتأتي من مزيج غازي علي سطحها .



مصنع إزالة كبريتيد الهيدروجين من الغاز الطبيعي وإنتاج الكبريت

1) مبردات معالجة محلول الأمين ومنطقة معالجة الغاز .
2) بناية معالجة الغاز بضمنها وسائل استرجاع محلول الأمين .

ويوضح الشكل السابق طريقة الامتصاص ، إذ يدفع الغاز الطبيعي المبلل والذي يحتوي علي مركبات هيدروكربونية ثقيلة نسبياً إلي أسفل عمود الامتصاص ويسال الزيت الامتصاصي الغث أو الفقير بالمواد الممتصة **(Lean Oil)** إلي داخل العمود عند قمته .

ويخرج الغاز الجاف الغير ممتص من قمة جهاز الامتصاص ، بينما يخرج الزيت الامتصاصي الغني **(Rich Oil)** من أسفله . ويمكن إدخال زيت الامتصاص الغني إلي عمود ثاني يسمي مزيل البيوتان **Debutanizer** حيث يستخلص البروبان والبيوتان .

ويمكن التوسع في هذه العملية بإمرار غازي البروبان والبيوتان خلال عمود آخر يسمي مزيل البروبان **(Depropanizer)** لفصلهما .

ويستمر دوران زيت الامتصاص بصورة متواصلة من جهاز الامتصاص ومزيل البيوتان ويستعاض عما يفقده حسب اللازم . ويلاحظ أن قسما من الجازولين الطبيعي يستعمل هنا كزيت امتصاصي .

استعمال الغاز الطبيعي :

الغاز الطبيعي وقود له من المميزات ما يغري باستعماله . فهو يعطي عند الاشتعال لهيباً نظيفاً لا رائحة له . كما يمكن التحكم في معدل الحرارة الناتجة عن الاحتراق ، فضلاً عن انه يعطي كمية حرارية عالية إذا تطلب الأمر . وينقل الغاز الطبيعي إلي مواقع استعماله بواسطة أنابيب خاصة وهذا يعني الاستغناء عن توفير خزانات باهظة التكاليف .

وللغاز الطبيعي استعمالات عديدة ، ففضلاً عن استخدامه للأغراض المنزلية مثل التدفئة والطبخ فله استعمالات صناعية هائلة كمصدر للطاقة الحرارية والكهربائية وكمادة أساسية لمجموعة الصناعات البتروكيميائية . كما انه مصدر للهيدروجين الذي يشكل احدي المواد الخام الرئيسية التي تعتمد عليها الصناعة الكيميائية .

الغاز الطبيعي المسيل : (Liguified Natural Gas LNG) :

ويتألف الغاز الطبيعي المسيل من الميثان والإيثان . والميثان هو المادة الرئيسية التي يتألف منها الغاز الطبيعي ولا يمكن تسييله تحت الضغط في الأحوال العادية من درجات الحرارة . ولكن يمكن تسييل الغاز الطبيعي

تحت ضغط جوي واحد وذلك بتبريده إلي 160م° تحت الصفر ويعرف عندئذ بالغاز الطبيعي المسيل .

وينقل بناقلات خاصة مبردة إلي مسافات طويلة عبر البحار أو المحيطات وهو في هذه الدرجة الحرارية المتدنية . وفي الموانئ المستوردة يعاد الغاز الطبيعي المسيل إلي حالته الغازية ويوزع في شبكات التوزيع .

وهكذا يمكن نقل الغاز الطبيعي إلي أي بلد مهما كان بعيداً . ونظراً للتكاليف الباهظة لعمليتي التسييل والنقل لا ينشأ مصنع الغاز الطبيعي المسيل عادة في الوقت الراهن إلا إذا توفر الغاز الطبيعي بكميات كبيرة جداً للتصدير ، ولا يكون المصنع اقتصادياً وإنتاجه منافساً في الأسواق العالمية إلا إذا كان ذا سعة واسعة جداً .

غاز البترول المسيل : (Liguified Petroleum Gas LNG) :

يتكون غاز البترول المسيل من البروبان والبيوتان اللذين يمكن ، بالرغم من طبيعتهما الغازية في درجات الحرارة وضغط الجو الاعتياديين ، اسالتهما بضغط مساو لعدة ضغوط جوية وبالتالي خزنهما بسهولة كسوائل في أوعية خفيفة الضغط وبدرجات الحرارة الاعتيادية

ويمكن الحصول علي مقادير كبيرة من هذين الغازين من الغاز الطبيعي أو من عمليات التكرير . ويعالج هذان بالضغط لإنتاج أصناف مختلفة من غاز البترول المسيل وهي البروبان التجاري والبيوتان التجاري والمزيج التجاري للصنفين المتقدمي الذكر اللذين تتم موالفتهما في الغالب وفقاً للنسب المطلوبة والتي تتغير حسب فصول السنة .

فتزداد نسبة البيوتان صيفاً وتقل شتاء . وتباع هذه الغازات معبأة في اسطوانات فولاذية أو بدون تعبئة . وتضبط جودة غاز البترول المسيل بدقة وفقاً لمواصفات معينة فيما يختص بضغط البخار والمحتويات الكبريتية ومحتويات الرطوبة . وبما إن هذه المنتجات تباع في أوعية ضاغطة مغلقة فليس هناك مجال لفسادها .

ويستعمل غاز البترول المسيل علي نطاق واسع في أعمال الطهي وتسخين المياه والتدفئة وتكييف الهواء والتبريد والإنارة في المساكن والفنادق والمطاعم والمخازن والمستشفيات والمدارس ، ويستعمل في الصناعة حيثما تلزم الحرارة . كما يمكن استعماله كوقود ذا درجة عالية من الاوكتين للحافلات والشاحنات والجرارات .

غازات الوقود المصنعة :

إن غازات الوقود المصنعة الشائعة هي : (أ) غاز الفحم (ب) غاز فحم الكوك (ج) غازات المولدات (د) غاز الماء (هـ) غاز الماء المكربن (و) غاز فرن الصهر (ز) غاز المجاري .

وبين الجدول التالي تحاليل نموذجية لمختلف غازات الوقود .

المركب	الغاز الطبيعي	غاز الفحم	غاز الكوك	غاز المولدات	غاز الماء	غاز الماء المكربن	غاز فرن الصهر	غاز المجاري
CO	--	7.4	5.1	33.5	43.6	35.4	26.2	--
CO_2	1.0	1.2	1.4	1.0	4.0	5.3	13.0	24.6
H_2	--	52.1	57.4	10.5	47.8	40.0	3.2	--
CH_4	85.0	29.2	28.5	2.5	0.3	10.7	--	73.3
C_nH_m	(1)14.0	(2)7.9	(2)2.9	--	--	5.4	--	(3)0.6
N_2+O_2	--	2.2	4.7	52.5	4.3	3.2	57.6	1.5

(أ) غـــاز الفحـــم (Coal Gas) :

ينتج هذا الغاز من كربنة (Carbonizyation) الفحم ، أي بتـــسخين الفحم بمعزل عن الهواء . ويتكون من مزيج من المواد المتطايرة من الفحـــم والمواد الناتجة من تكسير (Cracking) هذه المواد في درجـــات الحـــرارة العالية . وتعتمد كمية الغاز وتركيبه علي درجة حرارة الكربنة . ويـــستعمل هذا الغاز لإغراض الإنارة والتسخين .

(ب) غاز فرن الكوك (Coke Oven Gas) :

إن إنتاج فحم الكوك يصاحبه عادة إنتاج كميات كبيرة من غاز فـــرن الكوك الذي هو غاز وقودي ممتاز .

(ج) غاز الموالدات (Producer Gas) :

وهو مزيج من أول اوكسيد الكاربون والهيدروجين مع كمية قليلة من ثاني اوكسيد الكاربون . وينتج من الاحتراق الجزئي لأي مادة كربونية مـــع الهواء الرطب ، حيث يمرر الهواء الرطب خلال طبقة سميكة من الفحـــم أو الكوك الساخن .

$$C + \frac{1}{2}O_2 \longrightarrow CO$$

$$C + H_2O \longrightarrow CO + H_2$$

وتضبط درجة حرارة التفاعل عند حوالي 1050°م لتحويـــل ثـــاني اوكسيد الكاربون الذي قد يتكون إلي أول اوكسيد الكاربون بالاختزال .

$$CO_2 + C \longrightarrow 2CO$$

ويستعمل هذا الغاز بصورة رئيسية كوقود للأفران وكـــذلك يمكـــن استعماله كوقود لمحركات الاحتراق الذاتي كمحركات الحافلات والشاحنات .

(د) غـــاز المـــاء : (Water Gas) :

ينتج هذا الغاز بتفاعل الكوك أو الفحم الساخن مع البخار في درجة حرارة 900°م .

$$C + H_2O \longrightarrow CO + H_2$$

ويسمي هذا الغاز ايضاً الغاز الأزرق وذلك للون لهبه عند الاحتراق .

(هـ) غاز الماء المكربن : (Carburreted Gas) :

يمزج غاز الماء لغرض زيادة قيمته الحرارية مع زيت الغاز في حجرة تفاعل ذات درجة حرارة عالية ومبنية من الآجر المقاوم للحرارة ومحتويه علي آجر مضلع . فيتفاعل غاز الماء مع المنتجات المتطايرة والمركبات ذات الوزن الجزيئي القليل الناتجة من التكسير الحراري لزيت الغاز منتجاً غاز الماء المكربن .

كما إن القيمة الحرارية لغاز الماء المكربن معادلة تقريباً القيمة الحرارية لغاز الفحم . ويستعمل غاز الماء المكربن للأغراض المنزلية عوضاً عن غاز الفحم .

(و) غاز فرن الصهر : (Blast Furnace Gas) :

ينتج أول اوكسيد الكاربون في فرن الصهر من الاحتراق الغير تام لفحم الكوك ويستخدم لاختزال اوكسيد الحديد إلي حديد . غير أن **CO** الناتج لا يستخدم جميعه ، فالغاز الخارج من الفرن والذي يسمي غاز فرن الصهر يحتوي علي **25%** **CO** . والقيمة الحرارية لهذا الغاز منخفضة .

(ز) غـــاز المجـــــاري : (Sewage Gas) :

ينـــتج غـــاز المجـــاري خـــلال عمليـــة الهـــضم اللاهوائيـــة (Anaerobic Digestion) لنفايات المجاري ويحتوي علي 65% إلي 80% من غاز الميثان ولذلك فهو وقود جيد . ويستعمل هذا الغاز في مدن عديـــدة لتوليد الطاقة الكهربائية . ويبين الجدول التـــالي القـــيم الحراريـــة لغـــازات الوقود الشائعة .

القيم الحرارية لغازات الوقود الشائعة

الغـــــــــــــاز	القيمة الحرارية مليون جول /م^3
الغاز الطبيعي	39.1
غاز فرن الكوك	19.6
غاز الفحم	16.8
غاز الماء المكربن	16.8
غاز الماء	10.8
غاز الموالدات (من الفحم)	6.0
غاز المولدات (من الكوك)	4.8
غاز فرن الصهر	3.4

حساب القيمة الحرارية للوقود الغازي :

يعبر اعتيادياً عن القيمة الحراريـــة لأي وقـــود كجـــول / كجـــم أو كيلو جول / كجم إذا كانت المادة نقية . كما يعبر عنها ايضاً كجول / مـــول أو كيلو جول / مول .

ولقد وجد كراش **(Kharasch)** إن القيمة الحرارية للهيدروكربونات ككيلو جول / مول تساوي تقريباً عدد الكترونات التكافؤ مضروباً في المعامل 109.06 فالإيثان C_2H_6 مثلاً الذي عدد الكترونات التكافؤ فيه 6+8 يعطي قيمة حرارية مقدارها 14 × 109.06= 1526.8 كيلو جول /مول .

بينما القيمة الفعلية التجريبية **(Experimental)** تساوي 1542.4 كيلو جول / مول ويبين الجدول التالي قيم حرارة الاحتراق **(Heats of Combustion)** المحسوبة والتجريبية لسلسلة البرافينات .

قيم حرارة الاحتراق **(Heats of Combustion)** للبرافينات **(Q)**

المـــــــــادة	حرارة الاحتراق بمعادلة كراش كيلو جول / مول	حرارة الاحتراق التجريبية كيلو جول / مول
CH_4	872.5	882.6
C_2H_6	1526.9	1542.4
C_3H_8	2181.3	2202.2
$n\text{-}C_4H_{10}$	2834.4	2863.7
$n\text{-}C_5H_{12}$	3491.7	3491.7
$n\text{-}C_6H_{14}$	4144.8	4144.8
$n\text{-}C_7H_{16}$	4798.0	4810.5
$n\text{-}c_8H_{18}$	5455.3	5463.6
$n\text{-}C_9H_{20}$	6108.4	6095.8

بينما معدل زيادة القيمة الحرارية التجريبية للمول من كل هيدروكربون إلي آخر يليه في السلسلة هو 652.7 كيلو جول . ويمكن ملاحظة هذا التأثير الإضافي للقيم الحرارية التجريبية للكحولات الأولية المبينة في الجدول التالي .

ولما كان كل هيدروكربون متتابع في السلسلة يحتوي على مجموعة (CH_2) أضافية ، أي زيادة ستة الكترونات تكافؤ إلى الجزيئة ، فالقيمة الحرارية للمول تزداد بمقدار 654.4 كيلو جول .

ويمكن تقدير القيمة الحرارية للوقود الصلب والغازي ككيلو جول / كجم من النسب المئوية للتركيب وزناً باستعمال معادلة دولونك (Dulong) .

$$Q = \frac{33.800 \times \%C + 144.300(\%H_2 - \%O\%8) + 9.400 \times \%S}{100}$$

حيث إن : Q = القيمة الحرارية و C = الكاربون و H_2 = الهيدروجين O_2 = الأوكسجين و S = الكبريت . والقيمة الحرارية Q للغازات المحسوبة بهذه المعادلة اعلي نوعاً ما من القيمة التجريبية

القيم الحرارية التجريبية لبعض الكحول الأولية

الكحول	الصيغة الكيميائية	كيلو جول / مول Q	الزيادة	
ميثانول	CH_3CH	715.5		
ايثانول	C_2H_5OH	1371.6	656.1	
بروبانول اعتيادي	C_3H_7OH	2011.7	640.1	المعدل
بيوتانول اعتيادي	C_4H_9OH	2673.6	661.9	561.9
بينتانول اعتيادي	$C_5H_{11}OH$	3323.0	649.4	

مثـــــال :

ايثان C_2H_6 كتلته المولية = 30 ونسبة الكاربون =

$\frac{24}{30} \times 100 = 80\%$ ونسبة الهيدروجين 20%

$$Q = \frac{H2\% \times 144.300 + C\% \times 33.800}{100}$$

$$Q = \frac{20 \times 144.300 + 80 \times 33.800}{100}$$

$Q = 27.040 + 28.860 = 55.900$ كيلو جول / كجم

القيمة الحرارية التجريبية = 51410 كيلو جول / كجم ، والقيمة الحرارية محسوبة بمعادلة كراش = 50.890 كيلو جول / كجم .

القيمـــة الحراريـــة كيلو جول /م^3 :

تشغل الكتلة المولية من الغاز 22.4 دسم^3 فـــي الظـــروف القياســـية لدرجة الحرارة والضغط . ومن الممكن تحويل القيم الحرارية من كيلو جول / كجم إلي كيلو جول / م^3 كما في المثال التالي :

مثـــــال :

احسب القيمة الحرارية للاثلين C_2H_4 ككيلو جول / م^3 فـــي درجـــة حرارة 288.5 ك إذا كانت الكتلة المولية تشغل 25.3 دسم^3 في تلك الدرجـــة وكانت القيمة الحرارية تساوي 51.357 كيلو جول / كجم .

الحـــــل :

الكتلة المولية = 28 جم وتشغل 25.3 دسم^3

الكيلو جرام الواحد يشغل حجماً = $\frac{1000}{28}$ × 25.3 = 903.6 دسم^3

أو = 0.904 م^3 $\qquad$ Q = $\frac{51.357}{0.904}$ = 56.811 كيلو جول / م^3

ويعبر عن تركيب غازات الوقود عادة حجمياً . وتحسب القيمة الحرارية لمزيج غازي بجمع الحرارة المنبعثة لكل كمية معينة من مكونات المزيج . إن حرارة الاحتراق لأول اوكسيد الكاربون 12.019.6 كيلو جول / م^3 وللهيدروجين 12.090 كيلو جول / م^3 وللميثان 37.705.6 كيلو جول / م^3 وللايثان 65.649.4 كيلو جول / م^3

مثـــال :

ما هي القيمة الحرارية لغاز يتكون من المركبات التالية : ثاني اوكسيد الكاربون 1.0% حجماً وميثان 85% حجماً وإيثان 14% حجماً ؟

الحـــل :

100 م^3 من الغاز يحتوي علي .

85.0م^3 من الميثان يعطي 85.0 × 37.705.6 = 3.204.976.0 كيلو جول

14.0 م^3 من الإيثان يعطي 14.5 × 65.649.4 = $\frac{919.091.6}{4.124.067.6}$ كيلو جول

Q = 41.241 كيلو جول / م^3

ويمكن كذلك تحويل النسب المئوية الحجمية لتركيب مزيج غازي إلي نسب مئوية علي أساس الوزن .

الأوكسجيـــن المطلـــوب :

يعين الأوكسجين الضروري للاحتراق باستعمال معادلات تفاعل الاحتراق . يحتوي الهواء علي 21% حجماً أو 23.3 % وزناً من

الأوكسجين . ويمكن حساب حجم أو كتلة الهواء الضروري لإحراق كمية معينة من الوقود من الأوكسجين المطلوب كما في المثال التالي :

مثـــال :

ما هو حجم الهواء الضروري لاحتراق 1000 م من غاز المجاري **(Sewage gas)** الذي يحتوي علي 73.3% CH_4 و 0.6% H_2S حجماً ؟

الحـــل :

(أ) $CH_4 + 2O_2 \longrightarrow CO_2 + 2H_2O$

(ب) $2H_2O + 3O_2 \longrightarrow 2SO_2 + 2H_2O$

إن 1000 م^3 من الغاز يحتوي علي 733 م^3 من CH_4 الذي يتطلب 1466 م^3 من الأوكسجين وكذلك علي 6 أمتار مكعبة من H_2S التي تحتاج إلي 9 أمتار مكعبة من الأوكسجين .

مجموع الأوكسجين المطلوب = 1466 + 9 = 1475 م^3

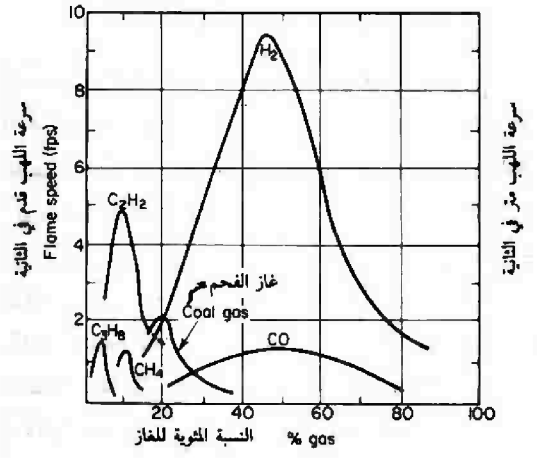
$\frac{100}{21} \times 1475$ = 7024 م^3 حجم الهواء الضروري

سـرعة اللـهب وحـدي التفجيـر :

يراعي عاملان مهمان عند استخدام الغازات والأبخرة وهما سرعة اللهب وحدا التفجير . ويعرف اللهب بأنه منطقة تجميع الغاز وانبعاث الضوء والحرارة .

وسرعة اللهب هي المسافة التي تقطعها مقدمة اللهب في الثانية في أنبوب مفتوح يحتوي علي المزيج القابل للاحتراق . ويسبب إشعال الغاز في فسحة مغلقة زيادة في الضغط .

ويعرف الوقت التفجيري بأنه الوقت اللازم لانتشار اللهب خلال جميع الفسحة . وتعتمد سرعة الاحتراق علي طبيعة الوقود ودرجة الحرارة وتركيز الغاز وبعض الخواص السطحية المعينة للمكان الذي يحدث فيه الاحتراق . ويبين الشكل التالي سرعة اللهب لغازات مختلفة .



سرعة اللهب مقابل النسبة المئوية لغاز الوقود في مزيج الهواء

من الملاحظات العامة أن المحرك يختنق ويتوقف إذا كانت نسبة الجازولين عالية كثيراً في مزيج الهواء والجازولين ، كما أن الاحتراق يتوقف ايضاً إذا كانت هذه النسبة منخفضة كثيراً . ولذا فيوجد حدان معينان من التركيز لا يكون الاحتراق خارجهما سريعاً .

ويختلف هذان الحدان باختلاف التركيب الكيميائي للغاز أو البخار ويبين الجدول التالي حدي التفجير (أو الانفجار) لعدد من الغازات أو لأبخرة .

فيلاحظ أن أي مزيج من الاستيلين والهيدروجين مع الهواء يؤدي إلي الانفجار . بينما لا يكون البروبان مزيجاً منفجراً مع الهواء إذا كان تركيزه أكثر من 9.5 % أو اقل من 2.4 % حجماً .

حدي التفجير لبعض الغازات والأبخرة في الهواء كنسبة مئوية للحجم

المادة	% حجما	المادة	% حجما
استيلديهيد	57-4	بروبلين	11-2
استيلين	80-2.5	سيكلوهكسان	8.3-1.3
أول أوكسيد الكاربون	74.2-12.5	غاز فرن الصهر	74-35
ايثان	12.5-3.2	غاز الماء	(70-55)-(9-6)
ايثانول	19-3.3	غاز المولدات	75-35
اثيلين	29-3	غازولين	6-1.3
أثير الأيثل	48-1.9	كلوريد المثيل	17.4-10.7
اوكتان اعتيادي	3.2-0.8	ميثان	14-5.3
بنزين	8-1.4	ميثانول	36-7.3
بيوتان	8.4-1.8	هيدروجين	74.0-4.1
بنتان	7.8-1.4	هكسان	6.9-1.2
بروبان	9.5-2.4		

ويعتمد حدي التركيز اللذان يعينان الالتهاب علي درجة الحرارة والضغط وأحياناً علي شكل وأبعاد وطبيعة الإناء الحاوي . وتعتمد قابلية الغاز للانفجار علي درجة حرارة الاتقاد **(Ignition Temperature)** وسرعة اللهب وحدي تركيز الانفجار .

كما يعتمد تصميم الحارق **(Burner)** للوقود الغازية علي هذه العوامل ايضاً . فيبقي اللهب في قمة أنبوب الحارق عندما يكون معدل سرعة

الاحتراق أو سرعة اللهب مساوياً للسرعة الخطية **(Linear)** لجريان الغـــاز في الأنبوب.

وكذلك يعتمد علو اللهب علي نسبة هاتين الـــسرعتين . إذا خفـــض جريان الغاز بحيث تكون سرعته أقل من سرعة اللهب ، فينتقل اللهب هابطاً أنبوب الحارق إلي فتحة التدفق في القاعدة ، وهناك تكون سرعة الغاز اعلي كثيراً لصغر الفتحة فيستمر اللهب .

وينطفئ لهيب البروبان بسهولة أكثر من غاز الماء أو غاز الفحم لقلة سرعة احتراقه نسبياً . كما أنه ينطفئ أيضاً بسهولة عنـــد أي تعـــديل غيـــر مناسب للحارق وذلك لضيق حدي تركيز احتراقه . ولهذا يجب تعديل فوهـــة التدفق ودخول الهواء للحارق عند تغير الغاز .

وتعتمد درجة حرارة اللهب علي القيمة الحرارية للوقـــود وســـرعة الاحتراق والفقدان الإشعاعي وكل الصهاريج أو الأماكن الاخري التي تحتوي علي غازات قابلة للاحتراق أو سوائل درجة غليانها منخفـــضة ، يجـــب أن تفحص قبل أن يسمح باللحام أو القطع بمشعل **(Torch)** .

ومكـــشاف الغـــازات القابلـــة للاحتـــراق **(Explosimeter)** هـــو جهاز لكشف الغازات أو الأبخرة القابلـــة للاحتـــراق وقيـــاس تركيزهـــا . حيث تضخ عينة من الهواء الجوي للصهريج أو المكـــان المـــراد فحـــصه خلال الجهاز .

فتلامس عنده سلكاً دقيقاً ساخناً فيشتعل كل غاز قابل للاحتراق علـــي سطح السلك بواسطة عامل مساعد ، ويستخدم التغير في توصيلية السلك في نظام جسر موزون لقياس التركيز النسبي للغاز . وتعين التراكيز الخطرة أو الانفجارية علي مقياس الجهاز .

وتستخدم مقاييس الطيف دون الحمراء (**Infra Red Spectrometer**) في وحدات متحركة لاكتشاف تسرب الغازات في موصلات الغاز الرئيسية . حيث تؤخذ عينات للهواء خلال أنابيب تنشقية (**Sniffer tubes**) قرب سطح الطريق بصورة مستمرة .

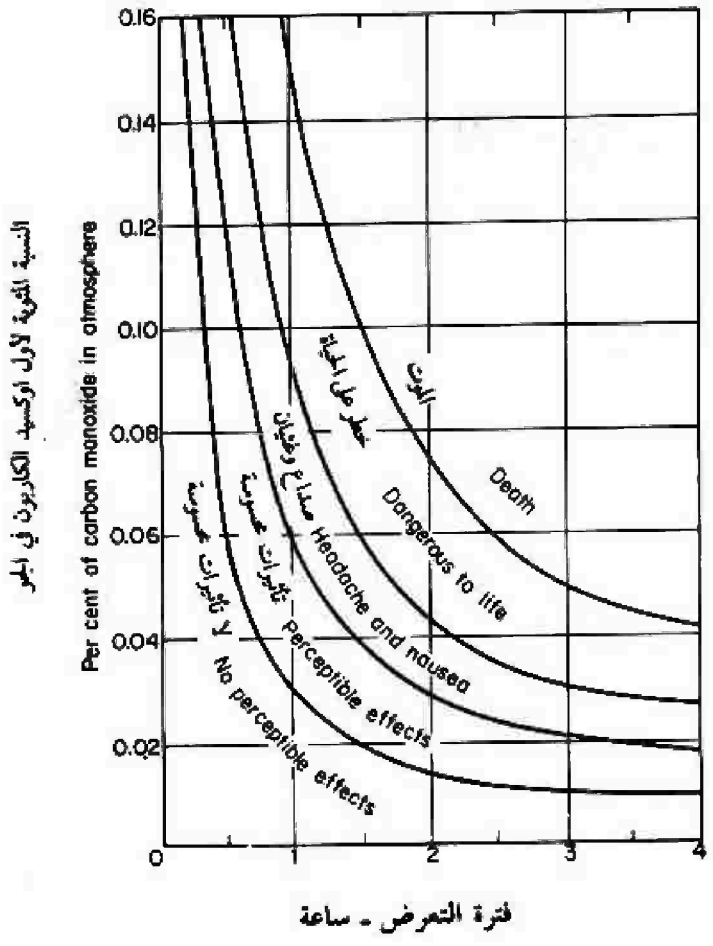
ويحتوي جهاز مقياس الطيف علي مصدرين متماثلين لأشعة دون الحمراء وخليتين للغاز أحدهما تحوي نموذج قياسي للغاز المقارن . فعندما يدخل نموذج الهواء الخلية الثانية يمتص أي غاز موجود فيه قسم من أشعة دون الحمراء للمصدر الثاني .

ويرسل كلا المصدرين حزمة غير متساوية في الطاقة ، الأمر الذي يؤدي إلي توليد إشارة كهربائية ذات علاقة بتركيز الغاز في النموذج .

كما إن تركيز غاز أول اوكسيد الكاربون الذي اقل كثيراً من الحد الادني للانفجار خطر وذلك لسمية **(Tox icity)** الغاز . حتي التركيز المنخفض مضر جداً إذا طال التعرض له . ويبين الشكل التالي علاقة فترة التعرض والتركيز إلي التأثير السمي .

ويحتوي الغاز المنبعث من محركات الاحتراق الداخلي علي كميات وافية من غاز أول اوكسيد الكاربون والتي تكون مصدر خطر صحي في كثير من جراشات السيارات ، حيث بإمكان الغاز الانتشار **(Diffuse)** خلال الحديد الحار .

ويمكن أن يتواجد هذا الغاز في غرف الأفران وفي السيارات وفي الشاحنات وفي الزوارق المجهزة بمحركات أو في أماكن أخري مغلقة وذلك أما نتيجة الانتشار أو نتيجة التسرب **(Leak)** .



تأثير أول أوكسيد الكاربون علي الإنسان

تعتمد بعض الأجهزة التي تستعمل لقياس أول اوكسيد الكاربون علي مبادئ الاحتراق إذ يحترق الغاز في أنبوب يحوي عامل مساعد ، ويقاس الارتفاع الناتج في درجة الحرارة بمزدوجة حرارية **(Thermocouple)** ويقيس هذا النوع من الأجهزة تركيزاً يتراوح مداه من 0.02 إلي 0.015% ± 0.001 .

وهناك نوع آخر من الأجهزة يعين تركيز أول اوكسيد الكاربون لونيا، حيث يستخدم التفاعل بين الغاز وموليبدات السليكا (**Silica Molybdate**) فيسحب الهواء خلال جل السليكا المشبعة بالمادة المتفاعلة الصفراء التي يتغير لونها إلي تدرج متنوع من اللون الأخضر

ويكون ذلك معتمداً علي كمية أول اوكسيد الكاربون . ثم يقاس التركيز بالمقارنة مع مخطط لون قياسي . وتستعمل أقراص آمان في الشاحنات والسيارات يتغير لونها بوجود أول اوكسيد الكاربون . وبإمكان فاحص المولبيدات تعيين تركيز مقداره 0.001 % .

" الأسئلـــــــة "

1- اذكر طريقتين لحساب القيمة الحرارية للغازات الهيدروكربونية .

2- استعمل كلا الطريقتين لحساب القيمة الحرارية للاوكتان .

3- قدر القيمة الحرارية ككيلو جول / $م^3$ لغـــاز البروبـــان فـــي درجـــة حرارة 288.5 ك

4- ما حجم الهواء اللازم لاحتراق متر مكعب من الهكسان حيث الكثافـــة النوعية تساوي 0.6630 ؟

5- الكثافة النوعية للايثانول تساوي 0.7893 وللهكسان تساوي 0.6630 . من يعطي طاقة أكثر متر مكعب من الايثانول أم متـــر مكعـــب مـــن الهكسان ؟

6- إذا كانـــت حـــرارة الاحتـــراق لأول أوكـــسيد الكـــاربون 12.019 كيلو جول /$م^3$ وللهيدروجين 12.090.4 كيلو جـــول /$م^3$ ، وللميثـــان 37.705.6 كيلو جول / $م^3$ ، احسب القيمة الحرارية لغاز الماء كمـــا مبين تركيبه فيما سبق .

7- احسب القيمة الحرارية للايثانول من النسب المئوية للتركيب كما مبين في الصيغة الكيميائية .

8- اكتب المعادلات الكيميائية لاستخلاص الكبريت من الغاز الطبيعي .

9- ما هو تركيب **LNG** ؟ و **LPG** ؟ والجازولين الطبيعي ؟