

# الخصائص الفيزيائية والكيميائية والترموديناميكية للغازات الطبيعية

## 1- مقدمة (Introduction):

تمثل معرفة سلوكية وتركيب الغازات الطبيعية ومن ثم معرفة خصائصها الفيزيو-كيميائية والترموديناميكية الخطوة الأولى في كل العمليات الضرورية والهامة في الصناعة الغازية ابتداءً من عمليات تصميم أجهزة قعر البئر الغازي مروراً بعمليات إنتاج الغاز ومعالجته وتصميم خطوط أنابيب نقله وانتهاءً بعمليات تصميم أنظمة توزيعه إلى المستهلكين. ولكن في البداية وقبل معرفة وتحديد الخصائص الفيزيائية والكيميائية والترموديناميكية الطبيعية لا بد من إيضاح بعض المفاهيم الأساسية المستخدمة كأداة مهمة جداً للتوصل إلى معرفة هذه الخصائص، نذكر منها:

## I- الشروط النظامية (Normal Conditions) و الشروط القياسية (Standard Conditions):

يمكن وصف الشروط النظامية الفيزيائية من خلال البارامترات التالية:

- درجة الحرارة النظامية الفيزيائية ( $T_N = 0 C^\circ = 273.15 K$ ).
- الضغط النظامي الفيزيائي ( $P_N = 101325 Pa$ ).

في حين يمكن التعبير عن الشروط القياسية من خلال البارامترات التالية:

- درجة الحرارة القياسية ( $T_S = 15 C^\circ = 288.15 K$ ).
- الضغط القياسي ( $P_S = 1.01325 \times 10^5 Pa = 1.01325 bar$ ).

## II- الضغط الجزئي (Partial pressure) للعنصر الغازي (i) ويرمز له بالرمز (P<sub>i</sub>):

وهو الضغط الذي يشكله هذا العنصر الغازي فيما لو شغل بمفرده نفس الحجم الذي يشغله المزيج الغازي عند نفس درجة الحرارة.

## III- الحجم الجزئي (Partial volume) للعنصر الغازي (i) ويرمز له بالرمز ( $v_i$ ):

هو الحجم الذي يشغله العنصر الغازي بمفرده عند نفس شرطي المزيج الغازي من الضغط ودرجة الحرارة.

## 2- الخصائص الفيزيائية للغازات الطبيعية:

تتمتع العناصر الغازية المؤلفة للغازات الطبيعية بخصائص فيزيائية مختلفة ومتغيرة فيما بينها ضمن مجالات واسعة جداً، وهذا ما يفسر السلوكية المختلفة لهذه العناصر في معظم عمليات الصناعة الغازية مقارنة بسلوكية الغاز المثالي، لذلك من المهم جداً معرفة هذه الخصائص عند تصميم وتنفيذ عمليات الصناعة الغازية المختلفة.

ويمكن أن نذكر من أهم هذه الخصائص:

### 2.1- البارامترات الحرجة (Critical) والحرارة الوهمية (الزائفة) (Pseudo-Critical):

تمثل معرفة البارامترات الحرجة والحرارة الوهمية (الزائفة) أهمية صناعية كبرى وذلك عند تعيين الحالة الفيزيائية للمزيج الغازي، كما تستخدم في تعيين قيمة معامل الانضغاطية (Z).

#### • درجة الحرارة الحرجة (Critical temperature) ويرمز لها بالرمز $(T_c)$ :

وهي بالتعريف درجة الحرارة التي فوقها لا يمكن للغاز أن يتميع، فمثلاً درجة الحرارة الحرجة للإيثان  $(T_c = 90^\circ f)$ .

#### • الضغط الحرج (Critical Pressure) ويرمز له بالرمز $(P_c)$ :

وهو عبارة عن القيمة الدنيا للضغط الذي يمكن للغاز عنده أن يتميع فيما لو كانت درجة حرارته موافقة لدرجة الحرارة الحرجة  $(T_c)$ ، فالضغط الحرج للإيثان  $(P_c = 707.7 \text{ psia})$ .

وهذا يعني أنه عند ضغط أعلى من  $(707.7 \text{ psia})$  ودرجة حرارة أعلى من  $(90^\circ f)$  لا يمكن للإيثان أن يتميع، يبين الجدول (1) البارامترات الحرجة لبعض عناصر المزيج الغازي.

ويجب الإشارة أنه عند التعامل مع المزائج الغازية يتم استخدام البارامترات الحرجة الوهمية (الزائفة) (Pseudo - Critical) بدلاً من البارامترات الحرجة.

إذ يمكن تعيين البارامترات الحرجة الوهمية (الزائفة) للمزيج الغازي باستخدام العلاقات التالية:

$$P_{pc} = \sum_{i=1}^N X_i P_{ci} , \quad T_{pc} = \sum_{i=1}^N X_i T_{ci} \dots\dots\dots (1)$$

حيث:

$X_i$ : الكسر المولي للمركب (i) في المزيج الغازي.

ولكن عندما يتعذر علينا معرفة تركيب المزيج الغازي يمكن تعيين البارامترات الحرجة الوهمية (الزائفة) بالاستعانة بعلاقات (A.Z.Istomin):

$$P_{pc} = (4.937 - 0.64 \times \Delta) \cdot 10^6 \text{ bar}, T_{pc} = 171.5 \times \Delta + 97 \text{ K} \dots\dots\dots (2)$$

حيث أن:

$\Delta$ : الكثافة النسبية للغاز.

الجدول (1)، البارامترات الحرجة لبعض عناصر المزيج الغازي.

$T_{ci} (K)$	$P_{ci} (bar)$	الصيغة الكيميائية	اسم العنصر
126.16	33.93	$N_2$	الآزوت
304.20	73.83	$CO_2$	ثنائي أوكسيد الكربون
430.66	78.85	$SO_2$	ثنائي أوكسيد الكبريت
373.56	89.63	$H_2S$	كبريت الهيدروجين
190.66	46.40	$CH_4$	الميثان
305.43	48.62	$C_2H_6$	الإيثان
370.00	42.65	$C_3H_8$	البروبان
408.14	36.47	$i - C_4H_{10}$	أيزو البوتان
425.17	37.96	$n - C_4H_{10}$	نظامي البوتان
460.96	33.33	$i - C_5H_{12}$	أيزو البنتان
469.78	33.74	$n - C_5H_{12}$	نظامي البنتان
498.06	30.34	$i - C_6H_{14}$	أيزو الهكسان
507.86	30.31	$n - C_6H_{14}$	نظامي الهكسان
540.17	27.36	$n - C_7H_{16}$	نظامي الهبتان

## 2.2- البارامترات المُخفضة (Reduced) والمُخفضة الوهمية (الزائفة) (Pseudo-reduced):

يمكن التعويض عن البارامترات الأساسية  $(P, V, T)$  التي تصف حالة غاز ما بواسطة النسبة بين القيم المطلقة والقيم الحرجة لكل بارامتر من البارامترات المذكورة أعلاه، عندئذ يمكن أن نحصل من أجل الغاز المدروس على بعض القيم المسماة بالبارامترات المُخفضة :

$$P_r = \frac{P}{P_c}, \quad T_r = \frac{T}{T_c}, \quad V_r = \frac{V}{V_c} \quad \dots\dots\dots (3)$$

وبناءً عليه يكون لجميع الغازات نفس معامل الانضغاطية  $Z$  عند النقطة الحرجة وقيمته (0.375) ويمكن يتم التعبير عنها من خلال بارامترات المُخفضة أي:

$$f(P_r, T_r, V_r) = 0 \quad \dots\dots\dots (4)$$

وتعرف هذه المعادلة بمعادلة الحالات المتناظرة (Theorem of Corresponding States) ولكن نظراً للأخطاء التي تعطيها هذه النظرية فقد تم اعتبارها نظرية تقريبية وذات دقة كافية نسبياً وذلك من أجل الغازات ذات التراكيب الكيميائية المتقاربة. أما بالنسبة للمزائج الغازية فيتم الاستعاضة عن البارامترات المُخفضة بالبارامترات المُخفضة الوهمية (الزائفة) والمعرفة كما يلي:

$$P_{pr} = \frac{P}{P_{pc}}, \quad T_{pr} = \frac{T}{T_{pc}}, \quad V_{pr} = \frac{V}{V_{pc}} \quad \dots\dots\dots (5)$$

## 2.3- الكثافة (Density):

تتعلق كثافة غاز ما بشكل رئيسي بالضغط ودرجة الحرارة التي يتواجد عندها هذا الغاز، يبين الجدول (2) الكتلة المولية والكثافة النظامية لبعض الغازات. وفي الشروط النظامية يمكن تعريف الكثافة على الشكل التالي:

$$\rho_N = \frac{M}{V_{M,N}} \quad \dots\dots\dots (6)$$

حيث أنّ  $V_{M,N}$  الحجم المولي النظامي.

ولكن في شروط من الضغط (P) ودرجة الحرارة (T) يمكن تعريف الكثافة على النحو التالي:

$$\rho = \frac{m}{V} \dots\dots\dots (7)$$

ولكن الغازات الطبيعية بشكل عام، هي مزيج من مركبات هيدروكربونية وغير هيدروكربونية لذا يمكن حساب كثافة المزيج الغازي بعد معرفة النسب الحجمية أو المولية أو الكتلية للغازات المؤلفة له باستخدام إحدى العلاقات التالية:

$$\rho_{mix} = \frac{m}{V} = \frac{m}{\sum V_i} = \frac{m}{\sum \frac{m_i}{\rho_i}} = \frac{1}{\sum \frac{g_i}{\rho_i}} \dots\dots\dots (8)$$

$$\rho_{mix} = \frac{m}{V} = \frac{\sum m_i}{V} = \frac{\sum V_i \rho_i}{V} = \sum X_i \rho_i \dots\dots\dots (9)$$

حيث أن:

$\rho_i$ : كثافة الغاز (i) في المزيج وتقدر بوحدة  $(Kg / m^3)$ ، ويمكن حسابها باستخدام العلاقة التالية:

$$\rho_i = \frac{p_i M_i}{Z_i RT} \dots\dots\dots (10)$$

$p_i$ : الضغط الجزئي للغاز (i) ويقدر بوحدة (Pa) ويمكن حسابه كما يلي:

$$P_i = X_i \times P \dots\dots\dots (11)$$

R: الثابت العام للغازات (8314 J/Kmol.K).

$M_i$ : الكتلة المولية للعنصر الغازي (i)،  $(Kg / Kmol)$ .

$Z_i$ : معامل الانضغاطية للعنصر الغازي (i).

T: درجة حرارة المزيج الغازي، (K).

كما يمكن حساب كثافة المزيج الغازي باستخدام العلاقة التالية:

$$\rho_{mix} = \frac{P M_{mix}}{Z_{mix} R_u T} \dots\dots\dots (12)$$

حيث أن:

P: الضغط الكلي للمزيج الغازي.

$M_{mix}$ : الكتلة المولية الظاهرية للمزيج الغازي وتحسب من العلاقة التالية:

$$M_{mix} = \sum X_i \cdot M_i \dots\dots\dots (13)$$

$Z_{mix}$ : معامل الانضغاطية للمزيج الغازي.

الجدول (2)، الكتلة المولية والكثافة النظامية لبعض العناصر الغازية.

$\rho_i (Kg / m^3_N)$	$M_i (Kg / Kmol)$	الصيغة الكيميائية	اسم العنصر
1.250	28.016	$N_2$	الآزوت
1.965	44.011	$CO_2$	ثنائي أوكسيد الكربون
0.090	2.016	$H_2$	الهيدروجين
1.521	34.076	$H_2S$	كبريت الهيدروجين
1.429	32.000	$O_2$	الأوكسجين
0.716	16.042	$CH_4$	الميثان
1.342	30.068	$C_2H_6$	الإيثان
1.968	44.094	$C_3H_8$	البروبان
2.595	58.12	$i - C_4H_{10}$	أيزو البوتان
2.595	58.12	$n - C_4H_{10}$	نظامي البوتان
3.220	72.146	$i - C_5H_{12}$	أيزو البنتان
3.220	72.146	$n - C_5H_{12}$	نظامي البنتان
3.847	86.172	$i - C_6H_{14}$	أيزو الهكسان
3.847	86.172	$n - C_6H_{14}$	نظامي الهكسان
4.473	100.198	$n - C_7H_{16}$	نظامي الهبتان

## 2.4- الكثافة النسبية (Relative density):

هي النسبة بين كثافة الغاز وكثافة الهواء عند نفس شروط الضغط ودرجة الحرارة. ويمكن التعبير عن الكثافة النسبية بالعلاقة التالية :

$$\bar{\rho} = \frac{\rho_g}{\rho_{air}} = \frac{M_g}{M_{air}} = \frac{M_g}{28.97} \dots\dots\dots (14)$$

في حين يتم حساب الكثافة النسبية للمزيج الغازي باستخدام العلاقة:

$$\bar{\rho} = \frac{\rho_m}{\rho_{air}} = \frac{M_{mix}}{M_{air}} = \frac{M_{mix}}{28.97} \dots\dots\dots (15)$$

## 2.5- اللزوجة (Viscosity):

هي الصفة أو الخاصية الفيزيائية المميزة للموائع الحقيقية (بأنها تقاوم تغيير شكلها) كما تُعين قانون حركتها. ويمكن تصنيفها إلى النوعين التاليين: اللزوجة التحريكية واللزوجة الحركية.

### I. اللزوجة التحريكية أو الديناميكية (Dynamic Viscosity):

وهي بالتعريف النسبة بين الإجهادات المماسية المؤثرة في نقطة ما من المائع ( $\tau$ ) وتدرج السرعة ( $dv/dy$ ):

$$\eta = \frac{\tau}{\frac{dv}{dy}} \dots\dots\dots (16)$$

❖ العوامل الرئيسية المؤثرة في اللزوجة الديناميكية:

1- الكتلة المولية (Molecular Weight): تتناقص قيمة اللزوجة الديناميكية بازياد الكتلة المولية للغاز.

2- الضغط (Pressure): تتزايد قيمة اللزوجة الديناميكية بازياد قيمة الضغط مهما كانت قيمة درجة الحرارة.

3- درجة الحرارة (Temperature):

تتزايد قيمة اللزوجة الديناميكية بازياد درجة الحرارة وذلك عندما لا تتجاوز قيمة الضغط (1015 psia)، ولكن عند الضغوط المرتفعة تتناقص قيمة هذه اللزوجة مع ارتفاع درجة الحرارة، وذلك في مجال درجات الحرارة الصغيرة وبعد ذلك تبقى ثابتة عملياً .

وتعتبر طريقة استخدام العلاقات الرياضية من أكثر الطرق شيوعاً في حساب لزوجة المزائج الغازية، حيث يستلزم استخدام إحدى هذه العلاقات معرفة اللزوجة الديناميكية لكل عنصر من المزيج في شروط العمل، ويعد ذلك تعين اللزوجة الديناميكية للمزيج الغازي باستخدام علاقة (Herning – Zipperer):

$$\mu_{mix} = \frac{\sum \mu_i X_i \sqrt{M_i}}{\sum X_i \sqrt{M_i}} \dots\dots\dots(17)$$

حيث أن:

$\mu_i$ : اللزوجة الديناميكية للعنصر الغازي (i) ويمكن تعيينها باستخدام علاقة (Sutherland):

$$\mu_i = \mu_N \frac{T_N + C}{T + C} \left( \frac{T}{T_N} \right)^{0.5} \dots\dots\dots(18)$$

حيث أن:

C: معامل Sutherland.

$\mu_N$ : اللزوجة الديناميكية للعنصر الغازي (i) في الشروط النظامية ويمكن الحصول عليها باستخدام بعض المنحنيات أو الجداول الخاصة، يبين الجدول (3) لزوجة أهم الغازات المكونة للغاز الطبيعي في الشرطين النظاميين.

الجدول (3)، لزوجة أهم الغازات المكونة للغاز الطبيعي في الشرطين النظاميين.

$\mu_N [pa.s]$	اسم العنصر	$\mu_N [pa.s]$	اسم العنصر
$5.2 \cdot 10^{-6}$	نظامي الهيثان	$10.2 \cdot 10^{-6}$	الميثان
$5.0 \cdot 10^{-6}$	نظامي الأوكتان	$8.5 \cdot 10^{-6}$	الإيثان
$11.7 \cdot 10^{-6}$	كبريت الهيدروجين	$7.5 \cdot 10^{-6}$	البروبان
$13.7 \cdot 10^{-6}$	ثنائي أكسيد الكربون	$7.1 \cdot 10^{-6}$	أيزوبوتان
$16.3 \cdot 10^{-6}$	الآزوت	$7.0 \cdot 10^{-6}$	نظامي البوتان
$17.1 \cdot 10^{-6}$	الهواء	$6.4 \cdot 10^{-6}$	نظامي البنتان
$18.5 \cdot 10^{-6}$	الهليوم	$5.9 \cdot 10^{-6}$	نظامي الهكسان

## II. اللزوجة الحركية أو الكينيماتيكية (Kinematic Viscosity):

وهي النسبة بين اللزوجة الديناميكية للغاز وكثافته، أي:

$$\nu = \frac{\eta}{\rho} \dots\dots\dots (19)$$

ويمكن تعيين اللزوجة الحركية للمزيج الغازي باستخدام العلاقة التالية:

$$\nu_{mix} = \frac{1}{\sum y_i / \nu_i} \dots\dots\dots (20)$$

وعندئذ يمكن حساب اللزوجة الديناميكية للمزيج الغازي كما يلي:

$$\mu_{mix} = \rho_{mix} \times \nu_{mix} \dots\dots\dots (21)$$

## 2.6- معامل الانضغاطية (Compressibility factor):

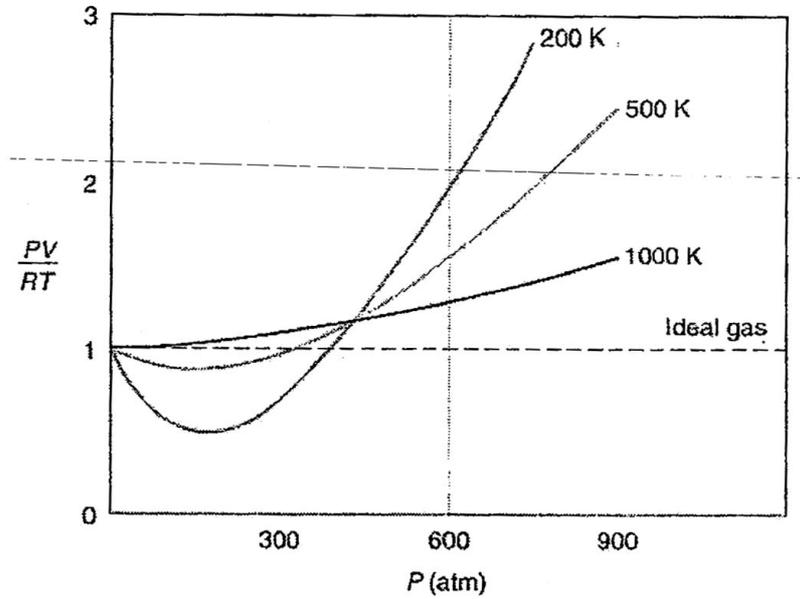
أكدت الدراسات المرجعية إن التجارب المخبرية أثبتت انحراف سلوك الغازات المثالية عن سلوك الغازات الحقيقية، ويزداد مقدار هذا الانحراف بازدياد الضغط وانخفاض درجة الحرارة التي يمكن أن يتواجد عندها الغاز المدروس. كما يظهر في الشكل (1).

ويمكن التعبير عن هذا الانحراف، عملياً، بالمعامل (Z) المسمى بمعامل انحراف الغازات الحقيقية عن القانون العام للغازات المثالية أو بمعامل الانضغاطية أو اللامثالية.

تعتبر المعادلة العامة للغازات المثالية، عملياً، وسيلة مرضية لتعيين بعض الخصائص الفيزيائية للغازات ذات الضغوط المنخفضة، في حين يمكن أن يؤدي تطبيق هذه المعادلة على الغازات ذات الضغوط المرتفعة إلى ارتيابات وأخطاء كبيرة.

إن معادلات الحالة (EOS) الكثيرة التي تم اقتراحها لتمثيل العلاقة بين كل من الضغط والحجم ودرجة الحرارة هي بالحقيقة معادلات معقدة ويتطلب حلها استخدام تقنيات البرمجة المتنوعة. تعتمد قيمة معامل الانضغاطية بشكل رئيسي على تركيب وصفات النظام الغازي، الضغط، درجة الحرارة، ولا تتعلق بكمية الغاز المدروس.

يمكن تعيين قيمة معامل الانضغاطية إما باستخدام المنحنيات البيانية ذات الشكل  $Z = f(P_{pr}, T_{pr})$  أو باستخدام بعض العلاقات الرياضية.



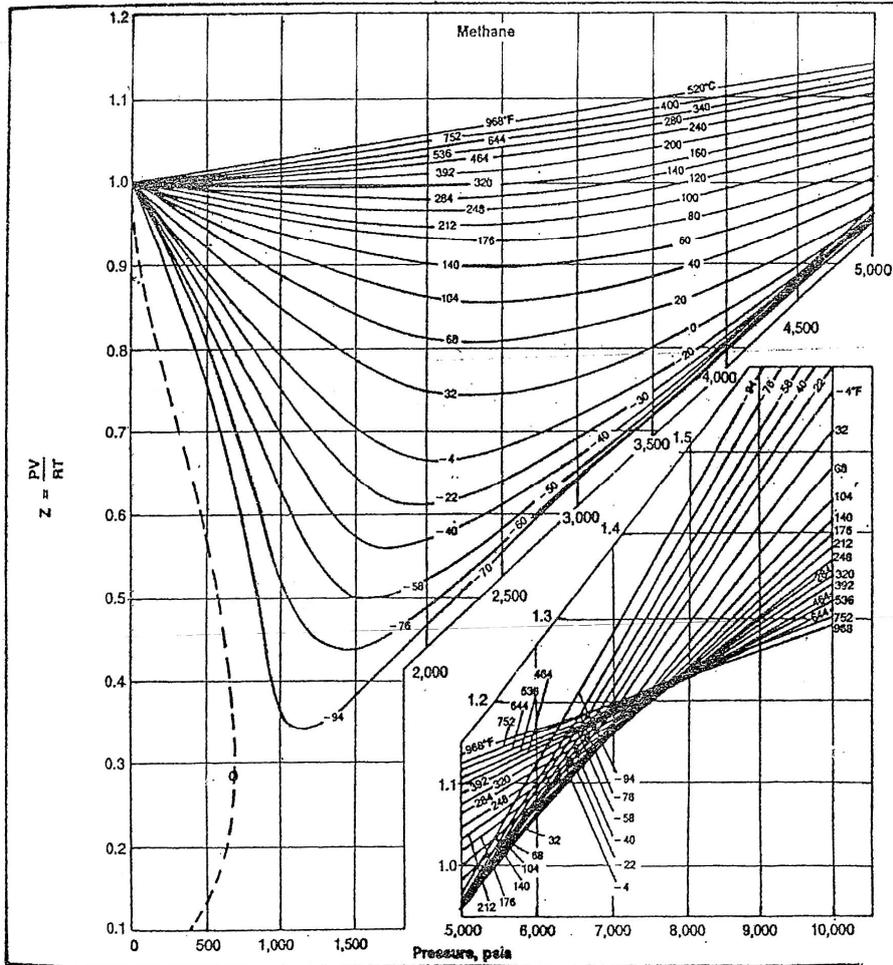
الشكل (1)، مدى انحراف سلوكية غاز الآزوت عن القانون العام للغازات المثالية عند درجات حرارة مختلفة.

## 2.6.1- طريقة تعيين Z باستخدام المنحنيات البيانية ذات الشكل

$$Z = f(P_{pr}, T_{pr})$$

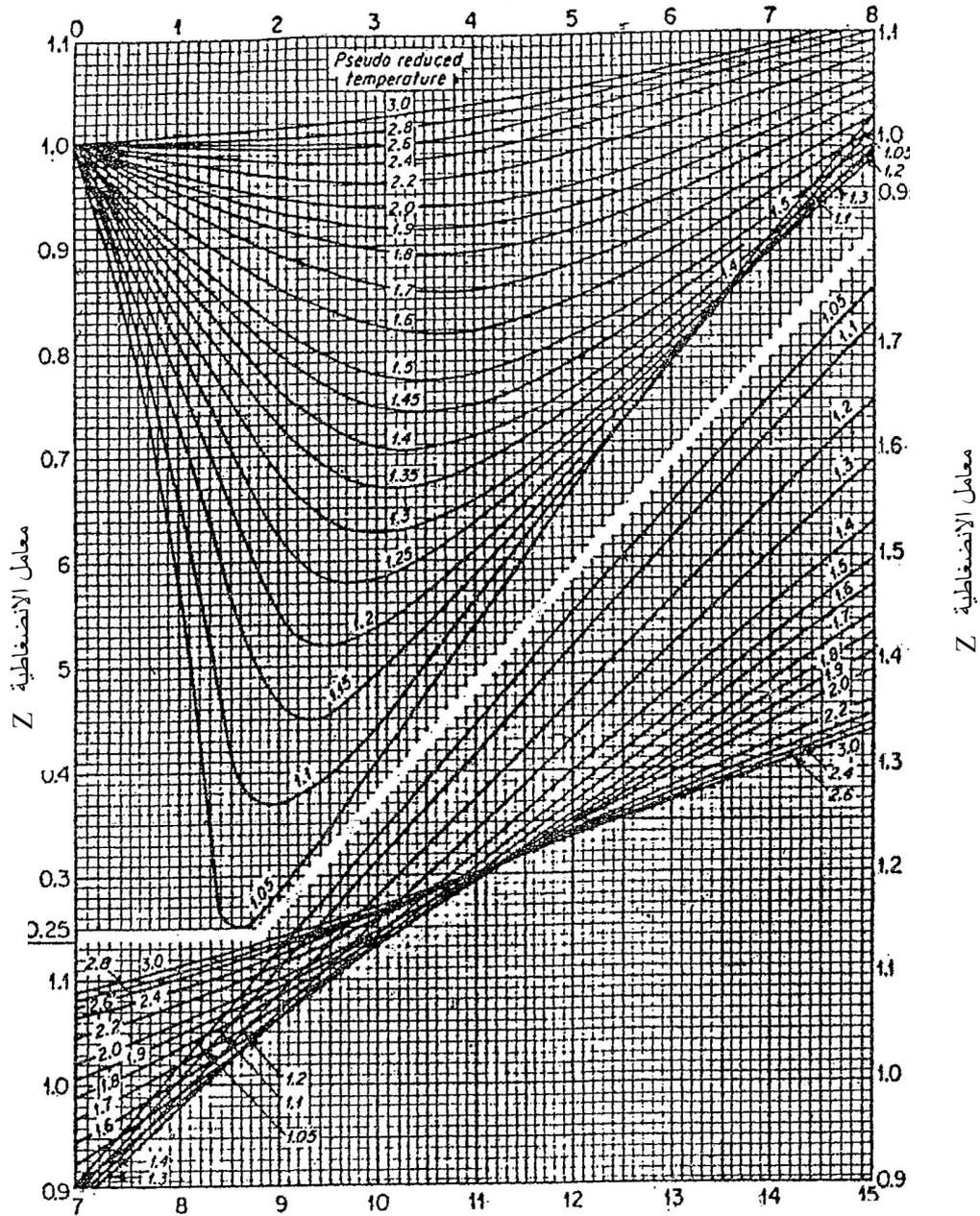
لقد تم بناء مجموعة من المنحنيات البيانية المعبرة عن تغيرات معامل الانضغاطية لعدد من المركبات الهيدروكربونية كتابع لكل من الضغط المُخفض الوهمي (الزائف) ودرجة الحرارة المُخفضة الوهمية (الزائفة)، يبين الشكل (2) معامل الانضغاطية لغاز الميثان. لكن يعتبر المنحني المبني من قبل (Standing Katz) والموضح بالشكل (3) من أكثر المنحنيات استخداماً في تعيين قيمة Z للغازات الجافة (الفقيرة).

ومن الواضح أن استخدام الشكل (2) يستلزم معرفة كل من درجة حرارة وضغط العمل وبناء عليه يتم إسقاط قيمة كل من  $(P_{pr}, T_{pr})$  والمحسوبين بالعلاقة (2.5) على المحاور المناسبة لمنحنيات (Standing and Katz) للحصول على قيمة Z.



الشكل (2)، معامل الانضغاطية لغاز الميثان.

الضغط المخفض الوهمي (الزائفة)



الشكل (3)، معامل الانضغاطية  $Z$  بالعلاقة مع الضغط ودرجة الحرارة المخفضة الوهمية (الزائفة).

## 2.6.2- طريقة تعيين معامل الانضغاطية Z باستخدام العلاقات الرياضية:

في الحقيقة تقتصر قيمة معامل الانضغاطية المقروءة من المنحنيان البيانية إلى الدقة الكافية، ولهذا السبب اعتمدت مجموعة من العلاقات الرياضية التجريبية ذات الشكل  $Z = f(P_{pr}, T_{pr})$ ، ويمكن أن نذكر منها:

-I علاقة Berthelot:

$$Z = 1 + \frac{9}{128} \cdot \frac{P}{P_{pc}} \cdot \frac{T_{pc}}{T} \left( 1 - \frac{6T_{pc}^2}{T^2} \right) \dots\dots\dots (22)$$

وبمراعاة قيم الضغط المخفض الوهمي (الزائف) ودرجة الحرارة المُخفضة الوهمية (الزائفة)، يمكن كتابة العلاقة السابقة على النحو التالي:

$$Z = 1 + \frac{9}{128} \cdot \frac{P_{pr}}{T_{pr}} \left( 1 - \frac{6}{T_{pr}^2} \right) \dots\dots\dots (23)$$

-II علاقة Adamov:

$$Z = \frac{1}{1 + (24 - 0.27.T).10^{-4} . P} \dots\dots\dots (24)$$

حيث أنَّ:

T: درجة حرارة الغاز، (C°).

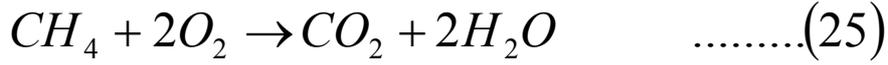
P: ضغط الغاز، (bar).

### **3- الخصائص الكيميائية والترموديناميكية للغازات الطبيعية:**

يمكن أن نذكر من أهم هذه الخصائص: الاحتراق، التفكك، قابلية الانفجار، الطاقة الحرارية، الحرارة النوعية، الناقلية الحرارية . . . . . الخ.

#### **3.1- الاحتراق (Combustion):**

يحترق غاز الميثان معطياً غاز ثنائي أكسيد الكربون وبخار الماء وفق المعادلة التالية:



تحترق الغازات الطبيعية عملياً، وتصدر لهب أزرق، وتتراوح درجة اشتعالها عند الضغط الجوي بين  $(1202-1292^\circ f)$ ، ويمكن لدرجة الاشتعال هذه أن تتناقص بازدياد الضغط، إذ أنه عند ضغوط أعلى من  $(573-735 \text{ psia})$  يمكن أن تحدث عملية الاشتعال عند درجة حرارة  $(878^\circ f)$ .

#### **3.2- التفكك (Dissociation):**

تتفكك الغازات الطبيعية بالتسخين بمعزل عن الأوكسجين معطية الكربون والهيدروجين وفق المعادلة التالية:



#### **3.3- قابلية الانفجار (Explosion):**

تكوّن الغازات الطبيعية مع أوكسجين الهواء مزيجاً قابلاً للانفجار ويدعى غاز الماء، حيث يمكن أن يحدث انفجار المزيج (غاز/هواء) عند حدود معينة وذلك اعتباراً من قيمة صغرى معينة (الحد الأدنى لقابلية الانفجار) وحتى قيمة عظمى (الحد الأعلى لقابلية الانفجار).  
تتراوح حدود انفجار المزيج (غاز/هواء) عملياً بين  $(5 - 16.53\%)$ ، وتختلف هذه الحدود تبعاً لجهة انتشار اللهب:

- الانتشار نحو الأعلى  $(5 \div 15\%)$ .
- الانتشار الأفقي  $(5.40 - 14\%)$ .
- الانتشار نحو الأسفل  $(6 \div 16.53\%)$ .

تفيدنا دراسة هذا المعامل في تلافى شروط تشكل هذا المزيج بحدوده الدنيا أو العظمى كمعامل أمان عند التعامل مع الغازات المُعالجة أو المنقولة أو المُخزنة وبالتالي حماية المعاملين من خطر الانفجار .

### 3.4- الطاقة الحرارية الحجمية (Heating Value):

يمثل هذا البارامتر كمية الحرارة المتحررة أو المنطلقة عند احتراق واحدة الحجم من الغاز احتراقاً كاملاً في الشرطين النظاميين من الضغط ودرجة الحرارة، وتقاس بالواحدة  $(KJ / m_N^3)$  أو بالواحدة  $(Kcal / m_N^3)$  ويركز لها بالرمز (HV)، ويمكن أن نميز بين نوعين من الطاقة الحرارية:

#### 1- الطاقة الحرارية الحجمية الصغرى (Net Heating Value):

- وهي كمية الحرارة الناتجة عن احتراق  $(1m_N^3)$  احتراقاً كاملاً آخذين بعين الاعتبار ما يلي:
- أن يكون للغاز المحترق وللهواء اللازم للاحتراق وللغازات الناتجة عن الاحتراق نفس الضغط ودرجة الحرارة.
- احتساب المياه (الموجودة في الغاز المحترق وتلك الناتجة أثناء الاحتراق) على شكل بخار بعد عملية الاحتراق، ويرمز لها عادة بالرمز (NHV).

#### 2- الطاقة الحرارية الحجمية القصوى (Gross Heating Value):

- وهي كمية الحرارة الناتجة عن احتراق  $(1m_N^3)$  احتراقاً كاملاً آخذين بعين الاعتبار ما يلي:
  - أن يكون للغاز المحترق وللهواء اللازم للاحتراق وللغازات الناتجة عن الاحتراق نفس الضغط ودرجة الحرارة.
  - احتساب المياه (الموجودة في الغاز المحترق وتلك الناتجة أثناء الاحتراق) على شكل سائل بعد عملية الاحتراق، ويرمز لها عادة بالرمز (GHV).
- ويتم حساب الطاقة الحرارية الصغرى والقصوى لكل عنصر (i) من عناصر المزيج الغازي من العلاقة التقريبية التالية (Wuithier – Handrick):

$$NHV_i (KJ / m_N^3) = 4311 + 1967 M_i \quad \dots\dots\dots (27)$$

$$GHV_i (KJ / m_N^3) = 6571 + 2093 M_i \quad \dots\dots\dots (28)$$

ويبين الجدول (4) قيم الطاقة الحرارية الصغرى والقصى لبعض الغازات، حيث نلاحظ من هذا الجدول أن الطاقة الحرارية تزداد بازدياد عدد ذرات الكربون والهيدروجين المكونة للعنصر الغازي، ولهذا السبب فإن المحتوى الحراري للبوتان مثلاً هو أكبر منه لدى البروبان، والبروبان يملك طاقة أكبر من الميثان في وحدة الحجم.

الجدول (4)، قيم الطاقة الحرارية الصغرى والقصى لبعض الغازات في الشروط النظامية.

اسم العنصر	$GHV(KJ / m_N^3)$	$NHV(KJ / m_N^3)$
الميثان	39936	35904
الإيثان	70498	64404
البروبان	101364	93146
أيزو البوتان	153851	123356
نظامي البوتان	134415	123910
نظامي البنجان	172189	159045
نظامي الهكسان	210226	194445
نظامي الهيبتان	261390	242007
كبريت الهيدروجين	25369	23338

ولكن من أجل حساب الطاقة الحرارية للمزائج الغازية ذات التراكيب المعروفة تُستخدم العلاقة:

$$HV = \sum_{i=1}^N y_i HV_i \quad \dots\dots\dots(29)$$

ومن الجدير بالذكر أن قيمة الطاقة الحرارية هي الدليل الرئيس الذي يُعتمد عليه في تقييم الغازات عند استعمالها وقوداً .

### 3.5- السعة الحرارية النوعية (Specific Heat Capacity):

وهي بالتعريف كمية الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارة واحدة الكتلة (أو واحدة الحجم) من مادة ما بمقدار درجة مئوية واحدة، وتعتمد قيمتها بشكل رئيسي على كل من الضغط ودرجة الحرارة.

اعتماداً على طبيعة العملية الحرارية التي يخضع لها الغاز يمكن تصنيف حرارته النوعية إلى:

1- الحرارة النوعية عند ضغط ثابت: وتقسم إلى الأنواع التالية:

- الحرارة النوعية المولية ( $C_{p,m}$ ) وتقاس بالوحدة ( $J/mol.K$ ).
- الحرارة النوعية الكتلية ( $c_p$ ) وتقاس بالوحدة ( $J/Kg.K$ ) وتحسب من العلاقة:

$$c_p = \frac{C_{p,m}}{M} \dots\dots\dots(30)$$

- الحرارة النوعية الحجمية ( $C_p$ ) وتقاس بالوحدة ( $J/m^3.K$ ) وتحسب من العلاقة:

$$C_p = \frac{C_{p,m}}{V_{M.N}} \dots\dots\dots(31)$$

2- الحرارة النوعية عند حجم ثابت: وتقسم إلى الأنواع التالية:

- الحرارة النوعية المولية ( $C_{v,m}$ ) وتقاس بالوحدة ( $J/mol.K$ ).
- الحرارة النوعية الكتلية ( $c_v$ ) وتقاس بالوحدة ( $J/Kg.K$ ) وتحسب من العلاقة التالية.

$$c_v = \frac{C_{v,m}}{M} \dots\dots\dots(32)$$

- الحرارة النوعية الحجمية ( $C_v$ ) وتقاس بـ ( $J/m^3.K$ ) وتحسب من العلاقة:

$$C_v = \frac{C_{v,m}}{V_{M.N}} \dots\dots\dots(33)$$

ويمكن حساب قيمة السعة الحرارية النوعية المولية لكل عنصر غازي باستخدام العلاقة التجريبية التالية:

$$C_{p,m} = a + b.T + C.T^2 \dots\dots\dots(34)$$

حيث أن:

a,b,c : ثوابت تحدد قيمتها تجريبياً وهي منشورة في المراجع العلمية للكثير من المواد، راجع الجدول (5).

ومن المهم معرفة أنه عندما يراد تعيين السعة الحرارية النوعية للمزائج الغازية ذات التراكيب المعروفة يتم اللجوء إلى استخدام العلاقات التالية:

$$c_p = \sum_{i=1}^N c_{p_i} \cdot g_i \quad , \quad c_v = \sum_{i=1}^N c_{v_i} \cdot g_i \quad \dots\dots\dots (35)$$

$$C_{p,m} = \sum_{i=1}^N C_{p,m_i} \cdot X_i \quad , \quad C_{v,m} = \sum_{i=1}^N C_{v,m_i} \cdot X_i \quad \dots\dots\dots (36)$$

$$C_p = \sum_{i=1}^N C_{p_i} \cdot X_i \quad , \quad C_v = \sum_{i=1}^N C_{v_i} \cdot X_i \quad \dots\dots\dots (37)$$

الجدول (5)، قيمة الثوابت a,b,c لبعض العناصر الغازية المستخدمة لحساب قيمة السعة الحرارية النوعية المولية.

اسم العنصر	a ,J/mol.K	b.10 <sup>3</sup> ,J/mol.K <sup>2</sup>	c.10 <sup>6</sup> ,J/mol.K <sup>3</sup>
الآزوت	26.380	7.616	-1.444
الأوكسجين	25.670	12.250	-3.375
ثنائي أوكسيد الكربون	28.680	35.727	-10.363
ثنائي أوكسيد الكبريت	33.998	28.576	-8.805
الميتان	14.328	74.72	-17.440
الإيثان	5.757	175.2	-57.890
البروبان	1.717	270.900	-94.550
أيزو البوتان	9.613	345.000	-162.400
نظامي البوتان	18.242	303.800	-92.720
نظامي البنتان	13.147	420.000	-148.900
نظامي الهكسان	30.619	439.000	-135.600
نظامي الهيبتان	22.614	570.600	-204.200

### 3.6- الناقلية الحرارية (Thermal Conductivity):

يمكن تعريف الناقلية الحرارية لوسط ما من خلال معادلة فوريير (Fourier equation) التي تمثل النسبة بين الفيض الحراري (Heat flux) في اتجاه معطى (Given direction) والتدرج الحراري (Temperature gradient) في الاتجاه نفسه.

$$\phi = -\lambda \cdot \frac{\partial T}{\partial X} \quad \dots\dots\dots(38)$$

حيث أن:

$\phi$ : الفيض الحراري، ( $W / m^2$ ).

$\lambda$ : معامل الناقلية الحرارية، ( $W/m.k$ ).

$\frac{\partial T}{\partial X}$ : التدرج الحراري، ( $k/m$ ).

ومن المهم الإشارة إلى أن قيمة الناقلية الحرارية للغازات صغيرة جداً، ويبين الجدول (6) قيمة الناقلية الحرارية لبعض الغازات الشائعة وذلك عند درجة الحرارة ( $0C^\circ$ ):

الجدول (6)، قيمة الناقلية الحرارية لبعض الغازات.

اسم العنصر	$(\lambda), [W / m.k]$
الهيدروجين	0.142
الهيليوم	0.129
الأوكسجين	0.025
الهواء	0.024
الآزوت	0.024
ثنائي أوكسيد الكربون	0.014

تزداد قيمة الناقلية الحرارية بازدياد درجة الحرارة، إذ تتطلب عملية تعيين قيمة الناقلية الحرارية تجريبياً قياس كل من الفيض الحراري ودرجة الحرارة.

ومن الجدير بالذكر أن عملية القياس هذه تصادفها مجموعة من المشاكل الناجمة عن:

1- تأثيرات الحمل الحراري (Convection effects).

2- تأثيرات التبادل بالإشعاع (Radiant effects).

3- تأثيرات الجدار (Wall effects).

يمكن تعيين قيمة الناقلية الحرارية باستخدام بعض العلاقات الرياضية، فعلى سبيل المثال يمكن تعيين الناقلية الحرارية لغاز الميثان باستخدام علاقة (Sutherland) التالية:

$$\lambda = \lambda_N \frac{198 + T_N}{T_N} \frac{T}{198 + T} \left( \frac{T}{T_N} \right)^{1/2} \dots\dots\dots (39)$$

حيث أن:

$(\lambda_N)$ : الناقلية الحرارية للميثان في الشروط النظامية.

• ومن الجدير بالذكر أن معرفة نتائج التحليل المخبري (التحليل الكروماتوغرافي الغازي) تعدّ من أكثر الطرق دقة في تحديد الخصائص الفيزيائية والكيميائية والترموديناميكية للغازات الطبيعية، ولكن في حال عدم توفر المعطيات المخبرية يمكن اعتبار العلاقات الرياضية والمنحنيات البيانية خياراً مقبولاً لا يمكن الاستغناء عنه في تحديد وتعيين العديد من هذه الخصائص.

في الوقت الراهن ونتيجة للتطور الهائل في علم الحاسوب ومع تقدم تقنيات ولغات البرمجة المختلفة وتطور عمليات المحاكاة والنمذجة الرياضية الأمر الذي استدعى تطوراً مواكباً له في عمليات حساب وتحديد الكثير من هذه الخصائص.

وبالنتيجة يمكن القول إن دراسة الخصائص الفيزيائية والكيميائية والترموديناميكية للغازات الطبيعية هي اللبنة الأساسية الأولى التي تُبنى عليها جميع عمليات المعالجة اللاحقة [مثل تجفيف الغاز (Gas Dehydration) وتحلية الغاز (Gas Sweetening)] وعمليات تصميم خطوط وأنابيب النقل وعمليات التخزين بالإضافة على عمليات توزيع الغاز إلى المستهلكين.