



جمهورية العراق  
وزارة التربية  
المديرية العامة للتعليم المهني

## العلوم الصناعية

### صناعي/ تكرير النفط ومعالجة الغاز

#### الثالث

الدكتور المهندس  
محمد فاضل عبد علي

الدكتور المهندس  
يوسف جواد كاظم

الدكتور المهندس  
كاظم نوري عبد

الدكتورة المهندسة  
نيران خليل ابراهيم

الدكتور المهندس شاكر محمود احمد



## المقدمة

تماشياً مع النمو المتسارع في مجال النفط والغاز وعموم القطاع الصناعي والطلب المتزايد على الكوادر الفنية في السوق المحلية والعالمية، استحدثت المديرية العامة للتعليم المهني تخصص تكرير النفط ومعالجة الغاز .

يهدف التخصص إلى بناء بيئة معرفية للطلبة تمكنهم من فهم أسس عمليات تكرير النفط في المصافي ومعالجة الغاز في المحطات الخاصة بذلك ، فضلا عن تعزيز مهارات الخريجين وقدراتهم على الإبداع في مجال عملهم من خلال اعتماد مناهج دراسية متعددة تتلاءم وقدراتهم العلمية والمهنية .

بعد انجاز المناهج النظرية والعملية وعلى مدى ثلاث سنوات يتمكن الخريجون من المشاركة في تشغيل الوحدات الإنتاجية في مصافي النفط ، ووحدات إنتاج المشتقات النفطية ومحطات الطاقة الحرارية ومحطات معالجة المياه ومعالجة النفايات ، كما يتمكن الخريج من العمل بعنون فني ( مراقبة الجودة ) في مختبرات الجودة الصناعية ، بالإضافة الى العمل في محطات معالجة الغاز . كما يتمكن الخريجون من العمل في مجال نقل وتخزين النفط والغاز وصيانة المضخات والمبادلات الحرارية والعازلات وغيرها من الأجهزة ومعايرة الخزانات وكذلك العمل في ورش الصيانة بكافة أنواعها فيما يخص نقل النفط وتكريره .

إنَّ الكتاب الحالي (العلوم الصناعية / الصف الثالث / تخصص تكرير النفط ومعالجة الغاز)، يتضمن سبعة فصول ، كل واحد منها يمثل محورا أساسيا من محاور الصناعية النفطية ، وكان الفصل الاول بعنوان ، المضافات الكيماوية لتحسين خواص الوقود بأنواعه المختلفة ، وعُقدَ الفصل الثاني على عنوان العمليات الفيزيائية المعتمدة على انتقال المادة كالتقطير والامتصاص والاستخلاص والترشيح والامتزاز والتجفيف ودراستها من ناحية الجوانب النظرية وأنواع الأجهزة لكل منها ، اما الفصل الثالث فقد ارتكز على الغاز الطبيعي ، وأهميته كمصدر للطاقة وخواصه وطرق معالجته وتحسينه. وتناول الفصل الرابع التلوث البيئي الذي تسببها الغازات والسوائل الناتجة من عمليات تكرير النفط ، وكذلك السلامة المهنية في الصناعات النفطية ، وقد رصد الفصل الخامس عمليات الازمرة، الألكلة والبلمرة ودور هذه العمليات في إنتاج البنزين المحسن، وجاء الفصل السادس معالجة المياه ومحطاتها في مصافي النفط ، وخصّصَ الفصل السابع المفاعلات الكيماوية وأنواعها ومواصفاتها واستخداماتها في إنتاج المركبات الوسطية والمركبات النهائية في العمليات التصنيعية .

نأمل من الاخوة القائمين بتدريس الكتاب تزويدنا بملاحظاتهم وآرائهم حول ما ورد فيه من معلومات لغرض دراستها وتضمينها في الطباعات القادمة من الكتاب

والله ولي التوفيق

المؤلفون

## الفهرست

رقم الصفحة	اسم الموضوع	التسلسل
4	الفهرست	.1
7	الفصل الأول : المضافات الكيميائية للمشتقات النفطية	.2
9	النفط الخام	.3
10	مشتقات النفط	.4
14	مصفاة النفط	.5
16	مضافات المشتقات النفطية والغاز الطبيعي	.6
17	الخصائص العامة للمضافات	.7
20	الكازولين	.8
24	مضافات الزيوت	.9
28	معالجة الغاز الطبيعي	.10
33	الفصل الثاني : انتقال المادة	.11
34	التقطير	.12
40	الامتصاص	.13
43	الاستخلاص	.14
46	الامتزاز	.15
49	التجفيف	.16
53	الترشيح	.17
58	الفصل الثالث : الغاز الطبيعي	.18
59	الغاز الطبيعي : الأنواع الخواص و الاستخدامات	.19
65	الغاز الطبيعي المسال و طرق انتاجة	.20
67	الغاز البترولي المسال	.21
69	خزن و نقل غاز البترول المسال	.22
70	مصادر الغاز السائل في المصافي	.23
72	تحلية الغاز السائل بمحاصيل الامبين	.24
74	التجفيف	.25
74	وحدة التجفيف باستخدام الكلايكلول	.26
76	تعبئة الغاز البترول المسال	.27
76	خزن غاز البترول المسال	.28
77	وحدة التبريد	.29

78	وحدة الميروكس	.30
79	وحدة الميروكس ذات المرحلة الواحدة	.31
80	وحدة الميروكس ذات المرحلتين	.32
85	الفصل الرابع : التلوث البيئي و السلامة المهنية في الصناعات النفطية	.33
86	تعريف التلوث وأنواعه	.34
87	مصادر التلوث في المنشآت النفطية	.35
89	مخاطر الملوثات الناتجة في المنشآت النفطية	.36
93	معايير قياس التلوث	.37
94	أساليب الحماية من تسرب النفط و الغاز	.38
97	تدابير الوقاية و السلامة في صناعة و تسيليل الغاز الطبيعي	.39
99	الوقاية من حرائق الغاز المسال	.40
100	معالجة المواد الكيماوية في حقول النفط و الغاز	.41
104	الاجراءات و المعايير الدولية للسلامة في مصافي تكرير النفط	.42
106	الوقاية من الاشعاع الطبيعي اثناء استخراج النفط	.43
107	الوقاية من الحريق بالمنشأة النفطية	.44
110	السيطرة على الحالات الطارئة في مصافي النفط و مصانع معالجة الغاز	.45
111	التشغيل الآمن للمراجل البخارية التي تعمل بالبروبان البيتيومين	.46
113	قواعد الاوشا الامريكية في السلامة و الصحة المهنية	.47
116	الفصل الخامس : عمليات الازمرة - الالكلة - البلمرة	.48
118	الأزمرة	.49
119	التعريف	.50
123	وصف عملية الأزمرة	.51
127	الألكلة	.52
129	ميكانيكية التفاعلات	.53
132	العوامل المساعدة في عملية الألكلة	.54
136	البلمرة	.55
137	التعريف	.56
138	تفاعلات البلمرة	.57
144	وصف عملية البلمرة	.58
148	الفصل السادس : معالجة المياه في مصافي النفط	.59
149	مصادر المشتقات النفطية في المياه	.60

153	مراحل معالجة المياه الملوثة بالمشتقات النفطية	.61
161	الفصل بالأغشية	.62
164	التناضح العكسي	.63
165	مصائد المنتجات البترولية	.64
169	الفصل السابع : المفاعلات الكيماوية	.65
170	الحركيات الكيماوي	.66
171	أنواع التفاعلات الكيماوية	.67
181	أنواع المفاعلات	.68

## الفصل الأول

### المضافات الكيميائية للمشتقات النفطية

### (Chemical Additives for Petroleum Products)



### الأهداف

بعد الانتهاء من دراسة الفصل يكون الطالب قادرا على أن:

- 1 – يدرك أهمية المضافات الكيميائية لتحسين خواص المشتقات النفطية وزيادة كفاءتها وخصوصا الخفيفة منها.
- 2 – يعرف أنواع المواد المضافة للمنتجات النفطية المختلفة.
- 3 – يفهم أهمية عدد الاوكتان للبنزين وأهم الطرق المتبعة في المصافي النفطية لتحسينه.

### 1-1 تمهيد

على الرغم من أن الإنسان عرف النفط الخام والغاز الطبيعي منذ نحو ستة الاف عام ، فإن المشتقات النفطية الكثيرة التي نستخدمها في حياتنا اليومية هي وليدة صناعة التكرير الحديثة العهد نسبيا، التي تعود بداياتها إلى النصف الثاني من القرن التاسع عشر.

إنَّ النفط الخام هو أحد مصادر الحصول على الطاقة واهمها ، التي لا غنى عنها في جميع أنحاء العالم ، فهناك عدد كبير من المواد التي يتم استخراجها من النفط الخام بعدة طرق لغرض استخدامها في أكثر من مجال وتعرف مشتقات النفط ، إذ يتم إنتاج المشتقات النفطية في المصافي بتكرير النفط الخام

الذي يتكون من عدد كبير من المركبات الكيميائية ذات الخواص الفيزيائية المختلفة. وتُعد درجة الغليان المختلفة للمشتقات النفطية من أهم هذه الخواص.

تبدأ عمليات التكرير بعمليات التقطير ، أو التجزئة للنفط الخام لفصله الى مجموعات هيدروكربونية، وتتعلق طبيعة المنتج بطبيعة النفط الخام المكرر، ومعظم نواتج التقطير تحول لاحقا الى منتجات مرغوبة بتغيير تركيبها الفيزيائي والجزئي عن طريق التكسير والتحسين فضلا عن عمليات تحويل أخرى، إذ تخضع هذه المنتجات إلى عمليات متعددة من المعالجة والفصل كالاستخلاص والمعالجة بوجود الهيدروجين وصولا إلى المنتجات النهائية ، ويقتصر عمل المصافي البسيطة على التقطير الجوي والتقطير الفراغي، في حين يمتد العمل في المصافي المتطورة والمتكاملة ليشمل التجزئة، التحويل، المعالجة والمزج، تصنيع الوقود الثقيل والاسفلت ، كما يمكن أن تنتج المواد البتروكيميائية حيث يشكل الغاز الطبيعي المادة الخام الأساس لهذه الصناعة العملاقة التي لا تزال تنمو وتتطور يوما بعد يوم.

تطورت صناعة التكرير بشكل كبير مع تزايد الاحتياجات العالمية لهذه المادة الثمينة، وقد تمحورت في البداية ، أي خلال المدة بين عامي 1860م و1890م، في الحصول على الكيروسين، إذ أعتبر في تلك المدة المشتق الأهم الذي كان يستعمل للإضاءة والتدفئة والطهو.

لقد أدى التوسع في إنتاج الطاقة الكهربائية الى تقليص الطلب على الكيروسين في الثلاثين سنة التالية، كما ان التوسع في إنتاج محركات الاحتراق الداخلي إلى زيادة الطلب على وقود الديزل والبنزين (النفثا). مع بداية الحرب العالمية الأولى، ازداد، وبصورة مثيرة، عدد العربات التي تعتمد على البنزين مما أدى إلى تضاعف الاحتياجات من هذه المادة خاصة وأن التقنيات الموجودة في وقتها لم تكن لتنتج إلا كميات محددة من البنزين بالتقطير الجوي والتقطير الفراغي.

طورت أول عملية تكسير حراري عام 1913م وفي التكسير الحراري يعرض الوقود الثقيل إلى ضغط وحرارة عالية مؤدياً ذلك إلى تكسير الجزيئات الكبيرة وتحويلها إلى جزيئات صغيرة وبالتالي الحصول على كميات إضافية من البنزين ومن الوقود المقطر. وكنتيجة لتطوير المحركات العاملة بالبنزين بتطبيق ضغط عال ، نما الطلب على البنزين عالي الأوكتان ، وبإدخال عمليات التكسير الحفزي والبلمرة في منتصف 1930م وحتى نهايته، تم تلبية الطلب المتزايد على البنزين المحسن وبمحتوى أعلى من الأوكتان. وظفت الألكلة (استبدال الهيدروجين بمركب أليفاتي) كعملية أخرى لإنتاج بنزين الطائرات ذي المحتوى الأوكتاني العالي وإنتاج مواد بتروكيميائية أولية ومواد أولية للمتفجرات ولتصنيع المطاط، وعليه تم تطوير عمليات الأزمنة لتحويل الهيدروكربونات ومن ثم إنتاج كميات إضافية من المواد الخاضعة للألكلة.

بعد الحرب العالمية الثانية أدخلت عمليات إعادة اتحاد متنوعة مما حسن من جودة البنزين ومردود إنتاجه ، كما أدى ذلك إلى الحصول على منتجات ذات نوعية عالية . ويتضمن بعض هذه العمليات استخدام المحفزات أو الهيدروجين لتغيير الجزيئات ولنزع الكبريت، وخلال عام 1960م تم استخدام محفزات محسنة وكذلك تطوير طرق المعالجة كالتكسير بوجود الهيدروجين وعمليات التحسين ، وانعكس ذلك إيجاباً على مردود إنتاج البنزين بمواصفات أفضل . وعمليات التحفيز هذه أدت إلى توليد الألكينات

ذات الرابطة المضاعفة (فئة المركبات الهيدروكربونية الدهنية غير المشبعة) مما أدى إلى نشوء الصناعات البتروكيميائية و تطورها . ويعتمد عدد ونموذج العمليات الموظفة في المصافي على نوع الخام النفطي المغذي إلى منشأة التكرير وعلى مواصفات المنتج النهائي.

يخضع البنزين لعدد كبير من المعالجات الكيميائية في مصافي النفط لكي يصبح وقودا مناسباً للسيارات بنوعيه العادي والممتاز، أو كوقود للطائرات والطائرات المروحية، كما يستعمل في بعض أنواع الطائرات النفاثة المدنية والعسكرية.

يعد الرقم الأوكتاني (مانع الفرقعة) وقابلية التطاير وضغط البخار من أهم المواصفات الحرجة للبنزين وكما هو معروف، تستخدم الإضافات لتحسين كفاءة البنزين وللوقاية من الأكسدة والصدأ. أما عندما يتعلق الأمر ببنزين الطائرات فإنه عالي المحتوى الأوكتاني وممزوج بصورة استثنائية لضمان الكفاءة في الارتفاعات العالية.

خلائط البنزين ( الكازولينات)، عبارة عن مزيج من مواد محسنة، ألكيلات، بنزين التقطير المباشر (البيسط)، بنزين التكسير الحفزي والحراري، البيوتان، والإضافات المناسبة. والإضافات عبارة عن مركبات كيميائية غير نفطية تضاف للوقود لتساهم في تحسين خواصه ورفع كفاءته بالشكل الذي يتلاءم وطبيعة استخدامه ، وتتضمن هذه الإضافات محسنات الأوكتان، عوامل منع الفرقعة، موانع الأكسدة، مثبتات التصمغ، مثبتات الرغوة، مثبتات الصدأ، منظفات المازج (الكاربوريتر)، منظفات لتنظيف المحقنة، بواعث رائحة الديزل، اصبغة لونية، مانعات الكهرباء الساكنة، عوامل أكسدة البنزين كالميثانول والإيثانول وميثيل ثلاثي بيوتيل الأيثر، مخمدات الفعالية الكيميائية للمعادن ومضافات أخرى.

## 2-1 النفط الخام (Crude oil)

قبل تناول موضوع الإضافات للمشتقات النفطية والغاز الطبيعي، لا بد من التطرق بصورة مختصرة لأهم أساسيات النفط الخام والمشتقات النفطية، فضلا عن فكرة مبسطة حول مصفاة النفط.

النفط الخام عبارة عن خليط معقد من مركبات عضوية هيدروكربونية (مشبعة وغير مشبعة) ومركبات عضوية غير هيدروكربونية (مركبات الكبريت والنيتروجين والأوكسجين)، والمعادن. وهو سائل كثيف، وقابل للاشتعال، ويتميز بلونه الأسود المائل للاخضرار، وتختلف مواصفاته الفيزيائية والكيميائية من حقل إلى آخر، ويعد النفط أحد مصادر الطاقة المهمة التي تستخدم في العديد من المجالات ، كالصناعة، والنقل، وإنتاج الطاقة الكهربائية، وغيرها الكثير. ويحتوي النفط الخام على طاقة مخزونة في الأواصر الكيميائية التي تربط بين ذرات الهيدروجين والكربون، مما يجعله مصدراً مثالياً للوقود والطاقة، ومادة خام تستخدم في صناعة العديد من المنتجات.

إنَّ الاختلاف في الصفات العامة لأنواع النفط الخام تؤثر على جودة الوقود المنتج ونوع الملوثات المنبعثة منه وكميتها. وجدير بالذكر ان الاختلاف في نوعية النفط الخام وخواصه يلقي عبئا كبيرا على مصافي النفط وخاصة عند ادخال تحسينات على عمليات التكرير من اجل انتاج وقود أفضل وأنظف.

تصنف الخامات النفطية الى الأنواع الآتية:

### أولاً: الخام الثقيل (Heavy Crude)

هو نפט ذو كثافة مرتفعة نسبياً، بحيث تقارب كثافة الماء، مما يسبب صعوبة انتاجه. ووفق مقياس الكثافة النوعية (حسب معهد النفط الأمريكي) فإن الخام الثقيل له قيم API أقل من 22.30°. ويحتوي النفط الخام الثقيل عادة على نسب مرتفعة من الكبريت (أكثر من 1%) وتراكيز عالية من المعادن مثل النيكل والفناديوم مما يتطلب عمليات معالجة معقدة. كما أن اللزوجة العالية للخامات الثقيلة تؤدي الى صعوبة انسيابه ونقله. أن تسرب هذا النوع من الخامات النفطية قد يتسبب في كوارث بيئية بسبب تكون البقع الزيتية، التي قد تؤدي إلى موت الكثير من الكائنات الحية. وهذه الأسباب مجتمعة، إضافة الى النسب المنخفضة من المشتقات الخفيفة والتي يمكن انتاجها من هذا النوع من الخامات يؤدي الى تدني الطلب عليه وانخفاض أسعاره.

### ثانياً: الخام الخفيف (Light Crude)

هو نפט ذو كثافة قليلة، ضئيلة بالنسبة لكثافة الماء، لذلك يطفو على سطحه بسهولة. يصنف النفط الخام خفيفاً وفق مقياس الكثافة النوعية (حسب معهد النفط الأمريكي) إذا كانت قيمة API أكبر من 31.10°. يتميز النفط الخام الخفيف بسهولة معالجته، ونتاجيته العالية من المشتقات الخفيفة، لذلك يعد من أهم أنواع الخام استخداماً والأكثر استيراداً من قبل الدول الصناعية المستهلكة الكبرى.

### ثالثاً : خام برنت (Brent Crude)

خام برنت أو مزيج برنت، خام نفطي يستخدم كمعيار لتسعير ثلثي انتاج النفط العالمي. ويتكون برنت من مزيج نفطي من 15 حقلاً مختلفاً في منطقتي برنت وتينيان اللتان تنتجان نحو 500 ألف برميل يومياً. ويعد من أنواع النفط الخفيفة الحلوة بسبب وزنه النوعي (حسب معهد النفط الأمريكي) البالغ 38°، وانخفاض نسبة الكبريت التي تصل إلى 0.37%.

### رابعاً : الخام الأمريكي (American Crude)

يعد من أنواع الخامات الخفيفة الحلوة إذ أن وزنه النوعي (حسب معهد النفط الأمريكي) يبلغ 39.6°، ويحتوي على 0,24% من الكبريت. وينتج أغلبه في غرب تكساس وهو أحد خامات القياس العالمية التي تستخدم لتسعير الخامات الأخرى.

## 3-1 مشتقات النفط (Crude Oil Products)

النفط الخام هو خليط معقد من مركبات هيدروكربونية متنوعة، ولفصل هذه المركبات عن بعضها البعض يتم تكرير النفط الخام، ومن أكثر طرق تكرير النفط شيوعاً طريقة التقطير التجزيئي، التي تفصل مشتقات النفط اعتماداً على اختلاف درجة غليانها.

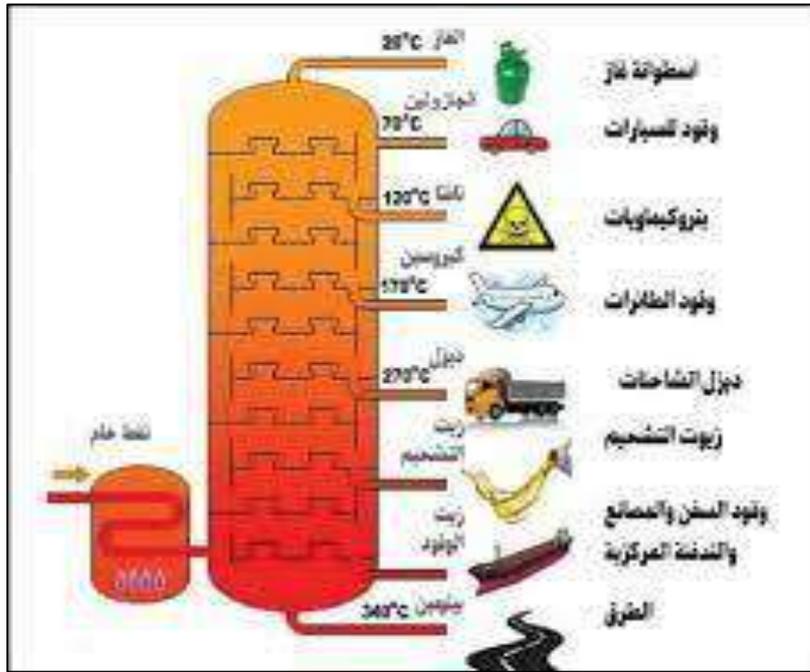
إن مشتقات النفط مواد تم تكريرها واستخراجها من المادة النفطية الخام بعمليات التكرير ابتداءً من التسخين ثم التقطير ثم فصل الغازات، إلى مراحل متتالية للخروج بمنتج أو مشتق من أحد مشتقات النفط، ومن أشهر مشتقات النفط كما موضح في الشكل (1-1):

- غازات النفط المسالة (Liquefied Petroleum Gases)
- البنزين أو النفثا (Gasoline)
- الكيروسين (Kerosene)

- وقود الطائرات النفاثة (Jet Fuel)
- الديزل أو زيت الغاز (Diesel or Gas Oil)
- زيت الوقود (Fuel oil)
- زيوت التزييت والشحوم (Lubricating Oil & Greases)
- الشمع (Wax)
- الأسفلت (Asphalt)
- منتجات بتروكيماوية

توجد عدة فوائد لمشتقات النفط ، من أبرزها ما يأتي:

1. مصادر طاقة معتمدة وقوية، وخاصة في مجال انتاج الطاقة الكهربائية .
2. الأساس للكثير من الصناعات الجديدة كالصناعات البتروكيماوية.



شكل (1-1) أهم المشتقات النفطية واستخداماتها

### 1-3-1 غازات النّفط المُسالّة (Liquefied Petroleum Gases)

يتكون غاز النفط المسال (LPG)، من مزيج من المركبات الهيدروكربونية كالبروبان والبيوتان، يخزن ويستعمل على شكل سائل تحت الضغط، تتراوح درجة غليانه بين (38–74°C) وهو عديم اللون وبخاره أثقل من الهواء وسريع الاشتعال الى درجة كبيرة جدا. وفيما يأتي أهمّ الخصائص لكل من البروبان والبيوتان:

#### أولا- البروبان

البروبان غاز عديم اللون، يستخرج من النفط الخام أو الغاز الطبيعي، والصيغة الكيميائية له (C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>) . يمكن تسهيل البروبان بسهولة تحت ضغط مرتفع، ولذلك يوجد بشكله السائل في الأسطوانات والصهاريج،

ويستخدم منفرداً أو مخلوطاً مع البيوتان السائل كوقود للاستخدامات المنزلية والصناعية، ومحركات الاحتراق الداخلي.

### ثانياً - البيوتان

من الهيدروكربونات الغازية، وهو عديم اللون والرائحة، والصيغة الكيميائية له ( $C_4H_{10}$ ). يضاف البيوتان العادي (n-butane)، إلى بنزين السيارات لزيادة درجة تطايره، والتحكم في ضغطه البخاري.

### 1-3-2 الكازولين (Gasoline)

إضافة الى اسم "الكازولين" الإنكليزي الأصل، المعتمد في الكثير من الأسواق العالمية، فإن من الأسماء الأخرى لهذا المشتق نفسه هي: "البنزين أو النافثا أو البترول". والبنزين الذي يشكل اليوم الوقود الأول المعتمد في السيارات في معظم بلدان العالم ، هو مقطر نفطي يحتوي على خليط من مركبات هيدروكربونية ذات ذرات كاربونية يتراوح عددها ما بين 5 و 12، وهو سائل شفاف ينفصل عن النفط الخام في مديات غليان تتراوح بين ( $40-205^{\circ}C$ ). يستخدم البنزين في محركات الاحتراق الداخلي التي تعمل بنظام الشرارة (السيارات، الطائرات، الضاغطات، المولدات الكهربائية) بسبب الطاقة العالية الناتجة عن احتراقه، وقدرته على الامتزاج السريع بالأوكسجين.

يُفصل البنزين (النفثا) عن النفط الخام بطريقة التقطير التجزيئي المباشر، قد استُخدمت طرق مختلفة مثل التّكسير الحراريّ الذي يعتمد على الحرارة والضغط المرتفع، وفيما بعد طريقة التّكسير الحفزيّ التي تعتمد على التّفاعلات الكيميائية؛ لتحفيز إنتاج كمية أكبر من البنزين.

يخضع البنزين لعدد كبير من المعالجات الكيميائية في مصافي التكرير لكي يصبح وقوداً مناسباً للسيارات بنوعيه، العادي (اوكتان يتراوح بين (90-83)) والممتاز (اوكتان (100-95)) أو كوقود للطائرات والطائرات المروحية، كما يستعمل في تحضير بعض أنواع وقود الطائرات النفاثة المدنية والعسكرية وفي إنتاج بعض المذيبات الصناعية.

يحتوي البنزين المحسن على ألكيلات، ونفثا أليفاتية، ونفثا عطرية وعلى المضافات لتحسين كفاءته وللوقاية من الأكسدة والصدأ. اما عندما يتعلق الأمر ببنزين الطائرات فإنه عالي المحتوى الأوكتاني وممزوج بصورة استثنائية لضمان الكفاءة في الارتفاعات العالية.

### 1-3-3 الكيروسين (Kerosene)

الكيروسين معروف منذ القدم ، وتم استخدامه في مصابيح الإضاءة قبل اكتشاف الكهرباء، ولكن منذ القرن التاسع عشر، أصبح الكيروسين واحداً من أهم المشتقات النفطية الرئيسية الشائعة الاستخدام. والكيروسين سائل شفاف ، ذو لون أصفر باهت مائل للزرقة قابل للاشتعال، وهو المنتج الرئيس لعملية التكرير من حيث حجم الإنتاج، ويمكن الحصول عليه بواسطة التقطير التجزيئي للنفط عند مدى غليان يتراوح بين ( $150-250^{\circ}C$ ). يشكل الكيروسين مكوناً أساسياً لوقود المحركات النفاثة؛ وذلك بفضل الخصائص التي يتمتع بها؛ مثل: جودة الاشتعال، والاحتراق الثابت داخل المحرك، وقابلية التطاير المنخفضة، ودرجة اللزوجة، والكثافة، كما انه يستخدم كوقود منزلي للطبخ والتدفئة، ويدخل أيضاً في صناعة بعض المذيبات الصناعية والمذيبات المخففة في الأصباغ (Thinner) التي هي عبارة عن مجموعة كبيرة من المركبات الكيميائية التي يتم مزجها مع بعض بنسب متفاوتة لتخفيف اللزوجة. ومن أنواع الكيروسين:

**أولاً - كيروسين الطائرات:** يقسم اعتماداً على درجة تجمده على عدة أنواع منها :

- 1-الكيروسين النَّفَّاث (JET A) يتجمد على درجة حرارة (- 40) درجة مئوية .
  - 2-الكيروسين النَّفَّاث (JET A-1) يتجمد على درجة حرارة (- 47) درجة مئوية .
  - 3-الكيروسين النَّفَّاث (JET B) يتجمد على درجة حرارة (- 58) درجة مئوية .
- ثانياً - كيروسين الإضاءة:** هو وقود لمصابيح الانارة .

**ثالثاً - كيروسين التدفئة والتسخين:** هو وقود الموافد المنزلية، والمدافئ المستخدمة في البيوت البلاستيكية الزراعية، والمعامل الصغيرة .

**رابعاً - كيروسين المحركات والآلات:** هو وقود محركات المكائن الزراعية، والجرارات، وبعض مكائن وسائل النقل المائي.

### **1-3-4 وقود الديزل (Diesel Fuel)**

الديزل، هو أحد مشتقات النفط التي يمكن الحصول عليها باستخدام التقطير التجزيئي، ويفصل عن الخام النفطي عند درجة غليان تتراوح ما بين (250-350°C). يستخدم وقود الديزل لتشغيل التوربينات الغازية، ومحركات الاحتراق الخارجي، كما يستخدم كوقود في بعض أنواع السيارات، والحافلات، والشاحنات، والقاطرات. إنَّ المحركات التي تعمل بوقود الديزل تعد اقتصادياً أكثر من غيرها، وذلك بسبب الترابط الداخلي في تركيب هذا النوع من الوقود وهذا ما يميزه عن باقي المشتقات. وتقاس جودة الديزل بالرقم السيتاني (Cetane Number)؛ وهو مؤشر لسرعة احتراق وقود الديزل.

### **1-3-5 زيوت التزيت والشحوم (Lubricating Oil & Greases)**

زيوت التزيت من نواتج عملية التقطير الفراغي، وتتمتع بنقطة انسكاب منخفضة ولزوجة عالية، وهي مزيج من مركبات بارافينية ونفتينية و عطرية، ومدى غليان بين (370-538°C). تستخدم للحد من الاحتكاك بين سطوح الأجسام المتصلة ببعضها البعض، وتستعمل أيضاً كزيت للمحركات، فتمنع التآكل والصدأ، وتعزز نقل الحرارة والطاقة، وتتميز باستقرارها حرارياً وهيدروليكياً. أما فيما يتعلق بالشحوم، فهي مزيج من زيوت التزيت ومضافات أخرى لضمان العزل أو التشحيم.

### **1-3-6 شمع البرافين (Paraffin Wax)**

تم إطلاق اسم شمع البرافين على هذه المادة نظراً إلى أنها تتشكل في صورة شمع صلب في درجة الحرارة العادية، ويستخرج من النفط الخام كمنتوج ثانوي، ويمكن تسويقه لاستعمالات متعددة منها:

1. صناعة الشموع.
2. صناعة الأقلام الشمعية.
3. صنع مستحضرات التجميل مثل الفازلين.
4. حفظ الأطعمة وتغليفها.
5. صناعة المنتجات المطاطية والدهانات وحبر الطباعة العادي أو الحجري.

### 1-3-7 زيت الوقود (Fuel Oil)

يستخرج زيت الوقود من النفط الخام بالتقطير التجزيئي عند مدى غليان (370-600°C). ويستخدم لتشغيل مولدات الكهرباء الاحتياطية، فضلا عن محطات توليد الطاقة الكهربائية، ولتدفئة المنازل، وكوقود للسفن، والشاحنات، ولبعض أنواع السيارات.

### 1-3-8 الأسفلت (Asphalt)

المادة المتبقية في قاع برج التقطير الفراغي، يطلق عليها البعض اسم القطران، الذي يتم استخلاص الأسفلت منه، وهو خليط من مركبات كيميائية عالية اللزوجة، لونه أسود، وهو أثقل المشتقات وأعلاها في درجة الغليان. يستخدم في خليط رصف الشوارع، وطلاء أسطح المباني والمنشآت المختلفة لمنع تسرب المياه.

### 1-3-9 المنتجات البتروكيميائية (Petrochemicals)

هي منتجات كيميائية يمكن استخراجها من النفط الخام والغاز الطبيعي عند درجة حرارة تتراوح بين (200-30°C). وتصنف المنتجات البتروكيميائية إلى مجموعتين هي الأوليفينات والمركبات العطرية. تستعمل المواد البتروكيميائية لصناعة العديد من المواد، وأهمها: الأسمدة، الشمع، النايلون، الاوعية البلاستيكية والمنظفات، وغيرها.

### 1-4 مصفاة النفط (Crude Oil Refinery)

وهي المنشأة التي تستقبل النفط الخام وتحوله إلى عدد كبير من المنتجات النفطية الاستهلاكية كوقود السيارات والديزل ووقود الطائرات والنفط الأبيض والقار والمئات من المنتجات الأخرى. وتتكون المصفاة بشكل عام من:

1. أبراج الفصل.
  2. مبادلات حرارية.
  3. مضخات كهربائية أو بخارية.
  4. مفاعلات كيميائية.
  5. أوعية وخزانات للفصل والتخزين.
  6. صمامات ومسيطرات آلية ويدوية.
- فضلا عن آلاف الأطنان من الأسلاك الكهربائية والأجهزة الدقيقة.

يمر النفط داخل المصافي بثلاث مراحل وهي:

### أولاً - عمليات الفصل: (Separation process)

تشمل عملية الفصل اجراء عمليات التقطير التجزيئي في أبراج التقطير بنوعها الجوي والفراغي، إذ يتم تجزئة النفط الخام إلى مجموعات من الجزيئات الهيدروكربونية، بمديات مختلفة ومتعاقبة من درجات الغليان، وتسمى هذه المجموعات بالقطفات (Cuts) أو المتقطرات (Distillates).

### ثانياً - عمليات التحويل: (Conversion process)

يتم توظيف عمليات التحويل لتغيير حجم و/أو تركيب الجزيئات الهيدروكربونية وذلك لتحويلها إلى منتجات مرغوبة. وهناك العديد من الجزيئات الهيدروكربونية غير الموجودة طبيعياً في النفط الخام لكنها مهمة لعمليات التكرير ويمكن ايجادها عبر عمليات التحويل. ويتضمن ذلك ما يأتي:

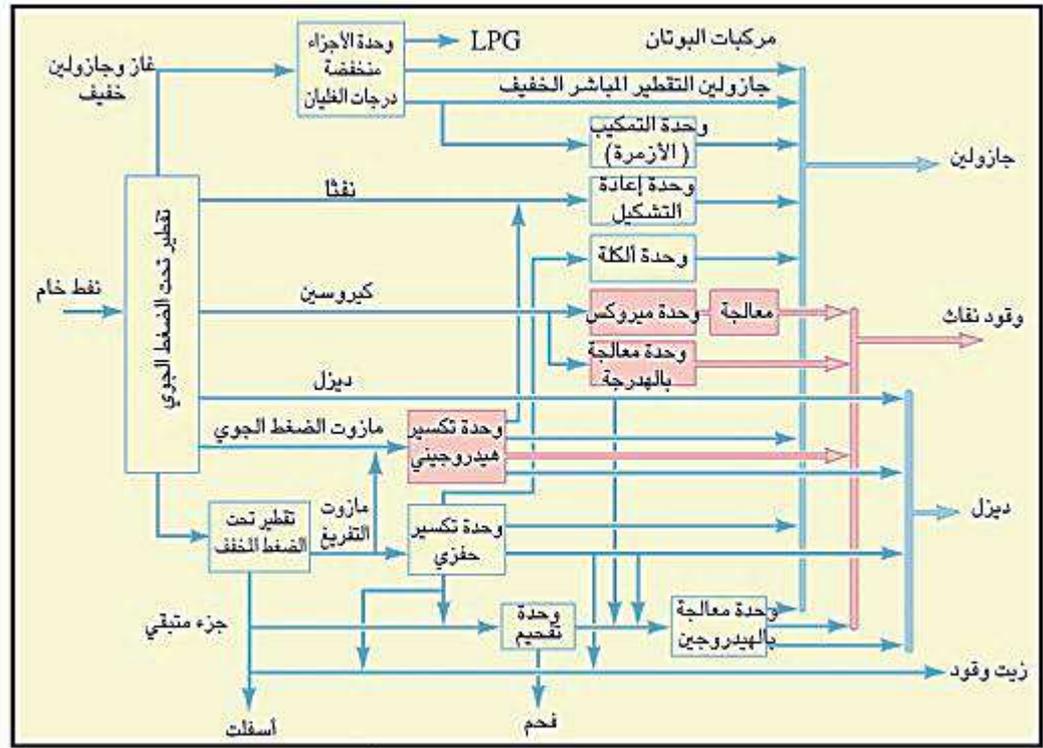
- 1- عمليات التحطيم (التقسيم) مثل عمليات التكسير الحراري والتكسير الحفزي والتكسير بوجود الهيدروجين.
- 2- عمليات الاتحاد مثل البلمرة والألكلة.
- 3- عمليات إعادة الترتيب مثل عمليات التهذيب الحفزي.

### ثالثاً - المعالجة: (Treatment)

هناك العديد من المشتقات النفطية التي تتطلب المعالجة ليصار تحويلها الى منتجات صالحة للاستهلاك. ومن الأمثلة على هذه العمليات:

- (1) عمليات المعالجة بالهيدروجين لتنقية المشتقات النفطية من الشوائب كالكبريت والنيتروجين والأوليفينات.
- (2) وحدات معالجة الغازات الحامضية بالأمينات.
- (3) وحدات التحلية لتحسين اللون والرائحة واستقرارية الأكسدة ولأنقاص تراكيز ثاني أكسيد الكربون في البنزين.

و الشكل (2-1) يمثل مخطط مبسط لأهم العمليات التي تجري في المصافي النفطية الحديثة.



شكل (1-2) مخطط مبسط لمصفاة نفط حديثة

## 5-1 مضافات المشتقات النفطية والغاز الطبيعي

### Additives for Petroleum Products and Natural Gas

بعد استعراض بعض المفاهيم الأساسية حول النفط الخام والمشتقات النفطية سوف يتم التطرق إلى المضافات للمشتقات النفطية التي تساهم في تحسين خواصها ورفع كفاءتها بالشكل الذي يتلاءم وطبيعية استخدامها ، وسيتم شرح وتوضيح المضافات إلى البنزين في فقرة خاصة لأهمية هذا النوع بوصفه وقوداً شائع الاستخدام في السيارات.

#### المضافات (Additives):

هي مركبات كيميائية غير نفطية تضاف إلى الوقود لتحسين خواصه وتحقيق ثباته، وتوسيع مجالات استخدامه. تصنف المضافات على ثلاثة أصناف رئيسية هي:

1. المضافات التي تحمي المشتقات النفطية وتساعد على ثباتها واستقرارها ومنعها من التحلل الكيميائي أو التفكك مثل المثبتات ومضادات الأكسدة.
  2. المضافات التي تحمي المكنائ المستخدمة للمشتقات النفطية وذلك بحماية المكنائ من المواد المضرة الموجودة في الوقود والزيوت مثل حمايتها من التآكل.
  3. المضافات التي تحسن بعض الخواص الفيزيائية والاستخدامية للمنتجات النفطية مثل المضافات التي تزيد العدد الأوكتاني أو التي ترفع الضغط البخاري.
- وتعد الكلفة الاقتصادية لتحسين نوعية الوقود باستخدام الإضافات مقبولة إذا ما قورنت بالتعديلات المطلوبة لعمليات التحويل والمعالجة في مصافي النفط. ويراعى خلط الإضافات مع الوقود داخل مصافي

النفط مما يحقق كفاءة المزج والخلط ولا يترك الأمر للمستهلك. ويجب توصيف مشاكل الوقود وحالته قبل تحديد نوع الإضافة المطلوبة وكميتها، كما يلزم استيعاب ومعرفة الأبعاد الفيزيائية والكيميائية للإضافات المستخدمة وما يترتب عليها من آثار ، ويجب إدراك أنه لا يمكن حل كل مشاكل الوقود عن طريق استخدام الإضافات فقط.

## 6-1 الخصائص العامة للمضافات (General Properties of Additives)

إضافة إلى المواصفات الخاصة والنوعية للمضافات مثل معالجة الفرقة ومنع التآكسد وزيادة استقرارية المنتجات النفطية ، توجد مواصفات وخصائص عامة لا بد من توفرها في المنتجات النفطية وهي كالاتي:

1. ذوبانها التام في المنتج النفطي: يجب أن تكون المضافات المستخدمة مع المنتجات النفطية ذائبة فيه وأن تكون قابلة ذوبانها فيه ضمن المدى الحراري لاستخدام المنتج ويجب أن يتم الذوبان بسرعة لكي يتجانس المنتج من دون الحاجة إلى اللجوء واستخدام عمليات إضافية لإذابتها.
2. عدم الذوبان في المحاليل المائية والتفاعل معها: يجب عدم ذوبان المضافات في الماء لأن المشتقات النفطية الحاوية على المضافات قد تتلامس مع الماء أثناء الاستخدام فإذا كانت المضافات ذائبة في الماء عندئذ يتم استخلاصها تدريجياً من المشتق النفطي.
3. اللون: يعد لون المضافات الخاصة بالمنتجات النفطية النهائية مهم جداً لأن المنتجات النفطية النقية تكون عادة عديمة اللون ، أو ذات ألوان فاتحة لذلك فإن استخدام بعض المضافات ذات الألوان الغامقة قد تؤدي إلى التمييز بين المشتقات الجديدة كما هو الحال مع زيوت السيارات.
4. التطايرية: يجب أن تكون المضافات غير متطايرة لأن تعرض المشتق النفطي الحاوي على المضافات إلى درجات حرارية مرتفعة قد تؤدي إلى تبخر المضافات ويقل تركيزها وبالتالي تقل كفاءتها.
5. الثباتية: يجب أن تكون المضافات مستقرة نسبياً أثناء عمليات المزج أو الخزن أو الاستخدام ، ويجب أن تقاوم التحلل المائي وذات ثبات حراري تجاه التفكك عند الدرجات الحرارية العالية وأن تكون ذات ثبات كيميائي.
6. الانسجامية: عند مزج المشتق النفطي مع المضافات يجب أن يكون المزيج الناتج منسجم ويجب عدم حدوث أي تفاعل بينهما ، مثل تغير اللون أو ترسب بعض المواد وغيرها من التفاعلات.

### 1-6-1 مضافات غاز النفط المسال Additives for LPG

إنَّ غاز النفط المسال، المتكون من البروبان والبيوتان ينفرد عن باقي المشتقات النفطية كونه ينقل ويخزن في حالة السيولة وتحت الضغط وعليه بسبب متطلبات السلامة لا بد من تمييزه برائحة مميزة لكونه عديم الرائحة بغية الاستدلال عليه عند تسربه. لذلك تضاف إلى الغاز السائل نسبة قليلة (تقدر بكيلوغرام واحد لكل عشرة آلاف غالون من الغاز السائل) من المضافات المألوفة مثل ( مركبتان الاثيل وكبريتيد الثايوفان ) وغيرها. يجب ان تكون المضافات غير سامة وغير فعالة كيميائياً وغير ذائبة في الماء ويجب أن تحترق كلياً مع الغاز دون تكوين ترسبات.

## 1-6-2 مضافات وقود الديزل (Additives for Diesel Fuel)

تشمل المضافات المحسنة للاحتراق ومحسنات رقم السيتان والعوامل المساعدة على الاحتراق ومعدلات الرواسب وجميعها ذات تأثير فعال على تخفيض الانبعاثات للملوثات وخاصة الجزيئات الدقيقة والمركبات العضوية المتطايرة والدخان الأسود ومضافات معدلات الرواسب وتشتمل على المركبات العضوية للمعادن بالإضافة الى تنظيف بخاخات الوقود والى جانب هذه المضافات تستخدم أنواع أخرى من مضافات البنزين.

إنَّ منظف منظومة وقود الديزل هو مادة مضافة تعمل على تحسين جودة وقود الديزل وتحقق اشتعالاً متجانساً بشكل أفضل.

أما أهداف مضافات محسنات الوقود فهي كما يأتي:

1. تحسين أداء المحرك.

2. تقليل التأثير على البيئة.

3. تقليل كلفة المستهلك.

تعد مادة الـ **داي اثيل ايثر** مادة مضافة محسنة لوقود الديزل تؤدي إلى رفع الرقم السيتاني وتحسن من الكفاءة والقدرة لمعدل الضغط الفعال وكذلك الاستهلاك النوعي للوقود.

وتشير الأبحاث الحديثة إلى إمكانية تحسين مواصفات وقود الديزل باستعمال طريقة الاستخلاص بمذيب **الفورفرال**، حيث دلت النتائج على إمكانية تحسين كفاءة جودة احتراق الديزل من خلال ازدياد معامل الديزل ورقم السيتان ونقصان نسبة الكربون المتخلف ، والنسبة المئوية للكبريت مع ازدياد القيمة الحرارية للاحتراق للوقود. كما تم استخدام مادة مضافة إلى وقود الديزل هي **ثاني نترات اثيل - هكسيل** التي حققت زيادة الرقم السيتاني للوقود مع خفض في تراكيز اكاسيد النتروجين وأول أكسيد الكربون.

## 1-6-3 مضافات زيت الوقود (Additives for Fuel Oil)

تقسم مضافات زيت الوقود على ثلاث مجموعات:

1. المضافات المثبتة لخواص الوقود: وتشمل مضافات لمنع تكون الرواسب والأصماغ والمضافات المنظفة والمانعة لتآكل المعادن والمحسنة لتدفق الوقود عند درجة الحرارة المنخفضة والمانعة لتكوين المستحلبات.

2. المضافات المحسنة للاحتراق: وتشمل محسنات الاشتعال وتغيير حجم وخواص الجزيئات الدقيقة العالقة ومضافات تخفيض انبعاث اكاسيد الكبريت، وإضافات تخفيض انبعاث اكاسيد النتروجين.

3. مضافات معالجة اللهب: وتشمل مزيلات الكربون الدقيق والتحكم في شدة اللهب ومضافات مساعدة على تجميع الجزيئات الدقيقة في المرسبات الألكتروستاتيكية، ومضافات مجمعة لأكاسيد الكبريت.

## 1-6-4 مضافات الكازولين Additives for Gasoline

تشمل المضافات المنظفة والمشتتة وموانع الاستحلاب والزيوت المسيلة للرواسب وموانع الأكسدة والتآكل ومثبطات المعادن والاصباغ والمواد الملونة والمركبات الأوكسجينية لرفع رقم الاوكتان :

1. **مضادات الفرقعة Anti-knock** : مركبات تضاف الى البنزين لزيادة مقاومته للفرقة والتي يعبر عنها بدلالة العدد الأوكتاني وتوجد على ثلاث أصناف رئيسية هي الهيدروكربونات ذات العدد الأوكتاني المرتفع، الأمينات الأروماتية، والمركبات العضوية المعدنية مثل رابع اثيل الرصاص وتولوين .

2. **مضادات الأكسدة والتحليلة المضادة للأكسدة:**

### Antioxidants and sweetening antioxidants

تضاف مضادات الأكسدة الى البنزين لمنع تكوين الترسبات الصمغية الناجمة من أكسدة أو بلمرة بعض مكوناته غير المشبعة ويستخدم لهذا الغرض المركبات الفينولية والمركبات الأمينية الأروماتية. أما التحلية المضادة للأكسدة، فتستخدم عندما يحتوي البنزين على نسب واطئة من المركبتانات فعند إضافة مضادات الأكسدة من نوع (فنيلين داي أمين) تتحول المركبتانات الى مشتقات كبريتية اقل رائحة.

3. **المعطلات الفلزية Metal deactivators** : يقوم هذا النوع من المضافات بتعطيل فعل النحاس أو الفلزات الأخرى، حيث ان البنزين يتلوث بالنحاس أثناء عمليات التحلية بالنحاس أو أثناء عملية التصفية نتيجة استخدام سبائك او توصيلات نحاسية. ان وجود النحاس أو غيره من الفلزات له تأثير محفز لبعض تفاعلات البلمرة المؤدية الى تكوين الأصماغ او تحفيز تفاعلات الاكسدة مثل 1و2 داي امين بروبان.

4. **مضادات الصدأ ومضادات التآكل Rust/Corrosion inhibitors** : تضاف بعض المركبات المستقطبة او شبه المستقطبة والتي يجب ان تكون ذائبة في الوقود مكونة طبقة رقيقة تحيط بالسطوح المعدنية من خلال امتصاص جزيئاتها المستقطبة على سطح المعدن أو أوكسيد المعدن مانعة بذلك حدوث التآكل أو الصدأ. يستخدم لهذا الغرض بعض المركبات الامينية العضوية والسلفونات العضوية.

5. **مانعات التجمد Antifreeze** : يعتبر تكون الثلج في انابيب شبكة الوقود المغذي أحد الأسباب الأساسية في توقف مكائن السيارات اثناء الظروف الجوية الباردة والرطوبة. من أهم مضادات التجمد المضافة الى البنزين هي بعض الكحولات مثل الكحول الميثيلي والأثيللي والأيزوبروبانول وللأخير كفاءة أعلى من الكحولات الأخرى.

6. **مانعات الاشتعال المسبق Pre-ignition inhibitors** : من أهم المضافات المستخدمة هي مركبات الفسفور والفوسفين وغيرها.

7. **مزيتات جدار الأسطوانة Cylinder wall lubricants** : تمزج بعض مواد التزييت مع بنزين السيارات والطائرات بغية تحسين وتشحيم الأسطوانات العليا لإزالة الترسبات ومنع التصاق الصمامات والرنكات، ويستخدم لهذا الغرض بعض المذيبات الخاصة مثل المقطرات النفطية وبعض المركبات العضوية الأوكسجينية.

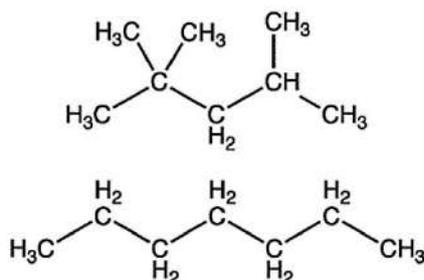
## 7-1 الكازولين (Gasoline)

ان المنتج الأكثر أهمية في مصافي التكرير هو بنزين المحركات كمزيج من أجزاء هيدروكربونية ذات درجة غليان منخفضة نسبيا ويتراوح مدى الغليان لمادة مزيج البنزين بين (205-40°C)، وهو خليط غني بالبرافينات العادية والمتفرعة والمركبات الأروماتية، في حين ان نقطة الوميض (درجة اشتعال البخار المنطلق) اقل من 40°C.

يعتبر الضغط البخاري، وهو مقياس تطاير البنزين، من الخواص المهمة التي تؤثر في جودته، حيث ان تخفيض الضغط البخاري هو وسيلة اقتصادية للتحكم في المركبات العضوية المتطايرة. ومن أهم خصائص البنزين هو رقم الأوكتان؛ وهو مقياس لقدرة البنزين على مقاومة الاحتراق المبكر (منع الفرقعة) مما يزيد من كفاءته.

### 1-7-1 رقم الأوكتان Octane Number

هو مقياس لمقدرة البنزين على مقاومة الاحتراق المبكر المسبب لفرقة المحرك. وهذا الرقم يقاس بالنسبة إلى خليط من 4,2,2 ثلاثي ميثيل بنتان (أيزوأوكتان) ((iso-octane)) ، أحد نظائر الأوكتان، والهبتان العادي (n-heptane). فمثلا 87 أوكتان تعني أن البنزين له كفاءة تشغيل خليط من 87% أيزو أوكتان، 13% هبتان عادي.



### (الصيغة التركيبية لأيزوأوكتان والهبتان العادي)

ان رقم الأوكتان هو الذي يوضح إلى أي مدى يقاوم وقود المحرك الفرقعة، وتحدث الفرقعة عندما يحترق آخر وقود في أسطوانة المحرك فورا أو سريعا جدا.

يمكن الحصول على رقم أوكتان وقود المحرك بمقارنة ميل الوقود للفرقة مع ميل وقود قياسي في محرك اختبار. والوقود القياسي مزيج من الهبتان العادي (وقود ميل إلى الفرقعة، عدد أوكتان صفر) والأيزوأوكتان (وقود مقاوم للفرقة، عدد أوكتان 100). ولوقود المحرك عدد أوكتان 85 إذا كان ينتج عنه نفس الفرقعة كالوقود القياسي المصنوع من 85% أيزوأوكتان و15% هبتان عادي.

### 2-7-1 ظاهرة الفرقعة Knocking Phenomenon

ينتج الدق او الفرقعة (Knocking) عن نوع خاص من أنواع الاحتراق غير النظامي لوقود المحركات، اذ يحترق قسم فقط من مزيج الوقود والهواء من اشتعاله بالشرارة الكهربائية احتراقا نظاميا(كاملا) بسرعة عادية، ويحترق قسم اخر، ويقدر بنحو (15% - 20%) منه وهو القسم الموجود أمام جبهة اللهب في أسطوانة المحرك تلقائيا من دون تدخل الشرارة الكهربائية، وتتزايد لذلك سرعة انتشار اللهب ويزداد الضغط ازديادا حادا وغير متناسق فيشكل موجات انصعاق ضاربة تنفجر على الجوانب الداخلية للأسطوانة، وتنعكس عنها مرارا مما يؤدي إلى اهتزاز الأسطوانة وحصول ضربة

نوعية وهذه هي الإشارة الظاهرية للاحتراق مع حدوث الدق، كما ينطلق دخان أسود من مخارج الغازات وترتفع درجة حرارة الجوانب الداخلية للأسطوانة.

إنَّ ظاهرة الدق مؤذية للمحرك وتهبط كفاءته بسببها ويزداد استهلاك الوقود، ويصبح عمل المحرك غير متناسق، وتستهلك الأسطوانات والصمامات بسرعة، وترتفع درجة حرارة شموع الاحتراق وتخرج من أماكنها. وهذا كله يؤدي إلى سرعة استهلاك المحرك وازدياد أعمال صيانته، وإذا طال عمل المحرك مع الدق الشديد فقد تحصل عواقب تدهور وخيمة، ولاسيما في محركات الطائرات.

ومع تطوير أساليب التغذية بالوقود في الوقت الحاضر أخذ نظام البخاخات (Injection) يحل محل المازج (Carburetor) لحقن الوقود داخل المحرك، الأمر الذي خفف كثيراً من مشكلات الفرقة بسبب التسارع المفاجئ.

### 1-7-3 طرق تحسين البنزين

#### Trends in Improving Gasoline Quality

للحيلولة دون حصول الفرقة وارتفاع عدد أوكتان البنزين تستخدم الطرق الآتية :

1. تضاف مركبات تسمى مانعات الفرقة يذكر منها رابع ائيل الرصاص ( $C_8H_{20}Pb$ ) الذي يتفكك بين ( $200-250^{\circ}C$ ). ولما كانت هذه المادة شديدة السمية وجب تلوين انواع البنزين التي تحويها للتحذير منها (تستعمل صبغة حمراء عادة على ألا تتجاوز نسبتها في البنزين 2% حداً أقصى). إنَّ وجود رابع ائيل الرصاص في البنزين ينتج عند الاحتراق معدن الرصاص الذي يمنع إنتاج أكاسيد أخرى قد تزيد الفرقة.

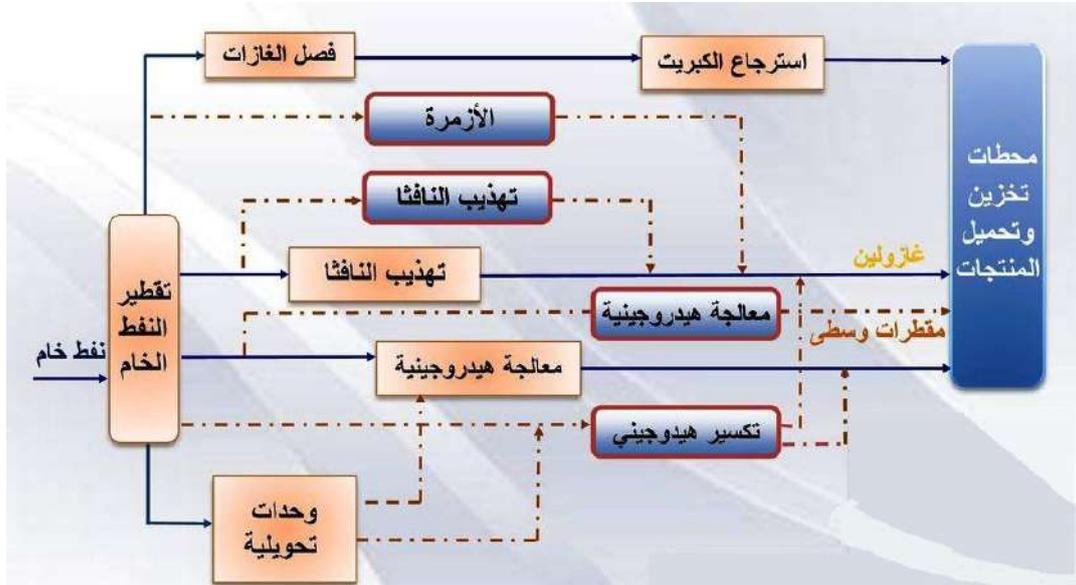
وقد يخلط رباعي ائيل الرصاص بمادة ثنائي بروميد الاثيلين ( $C_2H_4Br_2$ )، ويسهل طرد أكسيد الرصاص ( $PbO$ ) المتكون في الاسطوانات على شكل بروميد الرصاص ( $PbBr_2$ ) شديد التطاير. وتستعمل في الوقت الحاضر مركبات رصاص أخرى منها رباعي مثيل الرصاص أو مزيج من رابع مثيل الرصاص ورابع ائيل الرصاص بنسب مختلفة.

2. نظراً للأضرار التي يلحقها الرصاص بالصحة العامة يتجه العالم منذ أعوام نحو البنزين الخالي من الرصاص ، وذلك باستخدام مركبات أخرى لا تحتوي على الرصاص كبدايل لرفع رقم الاوكتان ومنها مركبات عطرية تحتوي على النتروجين والاكسجين مثل الأمينات والأسترات وغيرها، وكذلك مركبات غير عطرية تحتوي على الاوكسجين مثل الكحولات والأثيرات ويطلق عليها عادة اسم المركبات الأوكسجينية، واهمها ميثيل ثلاثي بيوتيل ايتير (MTBE) والذي ينتج من تفاعل الميثانول مع الأيزوبيوتيلين وله رقم أوكتان عالي يقدر بـ 110.

3. ومن أهم سبل إزالة وتخفيض تركيز الرصاص في البنزين وإنتاج البنزين مرتفع الأوكتان في المصافي الحديثة، فلقد تم تطوير عمليات التحويل (Conversion Processes) لإنتاج مكونات أخرى لها تراكيب متفاوتة، وعند خلط هذه المكونات، ينتج بنزين بخصائص مختلفة، ومن أهم هذه العمليات وكما موضح في الشكل (1-3):

**أولاً- التهذيب الحفزي (Catalytic Reforming):** يحول التهذيب (الأصلاح) الحفزي النفثا الثقيلة الناتجة من عمليات التقطير الجوي، ذات العدد الأوكتاني المنخفض، إلى هيدروكربونات

عطرية بتركيز عالي جدا من التولوين والبنزين والزايلين وعطريات أخرى ذات عدد أوكتاني عالية تسمى "الريفورميت" (Reformate)، مفيدة في خلاط البنزين وفي العمليات البتروكيميائية، وذلك عن طريق إعادة ترتيب جزيئي وعن طريق نزع الهيدروجين.



الشكل (3-1): عمليات انتاج بنزين السيارات عالي الأوكتان في المصافي الحديثة

**ثانيا- التكسير الحفزي (بالعامل المساعد) Catalytic Cracking :** ويعد أحد أهم عمليات التحويل المستخدمة في مصافي تكرير النفط. أن المواد الخام لعمليات التكسير الحفزي هي المشتقات النفطية ذات درجة الغليان المرتفعة مثل زيت الغاز وزيت الوقود الناتج من عمليات التقطير إلى منتجات أخرى ذات قيمة أكبر، وتستخدم عمليات التكسير الحفزي في المصافي لتصحيح حالة التوازن بين الطلب السوقي على بنزين السيارات والمنتجات الفائضة ذات مديات الغليان المرتفع والتي تتسم بالثقل والناتجة من تقطير النفط الخام.

**ثالثا- التكسير بوجود الهيدروجين (Hydrocracking):** يتألف التكسير بوجود الهيدروجين من مرحلتين، التكسير الحفزي والتكسير بوجود الهيدروجين لإنتاج منتجات مرغوبة أكثر. يمتاز التكسير بوجود الهيدروجين عن التكسير الحفزي بمقدرته على معالجة المواد الأولية الحاوية على الكبريت دون الحاجة إلى إزالة كبريت مسبقاً. ينتج التكسير بوجود الهيدروجين كميات كبيرة من الأيزوبيوتان من أجل عمليات الأكللة فضلا عن بنزين عالي الجودة وإلى وقود الطائرات النفاثة.

**رابعا- الأكللة Alkylation :** خلال عملية الأكللة تتم عملية تجميع جزيئات الأوليفينات المنتجة من التكسير الحفزي مع الجزيئات الأيزواوليفينية وذلك لزيادة الحجم ، والعدد الأوكتاني لخلائط البنزين ، إذ يتم خلق جزيئات بارافينية ذات سلسلة متفرعة طويلة تسمى "الألكيلات" (Alkylate) وبنوعية استثنائية لمنع الفرقة.

**خامسا- الأزمنة (Isomerization):** تحول الأزمنة كلا من البيوتان العادي والبنتان العادي والهكسان العادي إلى ما يوافقها من الأيزوبارافينات. إن بعض المكونات البارافينية ذات السلسلة المستقيمة لنفثا التقطير المباشر الخفيفة يكون محتواها من الأوكتان منخفضا، وهذه المكونات يمكن أن

تحول إلى أيزومرات عالية الرقم الأوكتاني وبسلسلة متفرعة تسمى المتزامرات (Isomerate)، عن طريق إعادة ترتيب الروابط بين الذرات دون تغيير عدد وأنواع الذرات. ولازالت الشركات الكبرى والمؤسسات البحثية تتسابق لإيجاد بدائل تضاف للبنزين بغية رفع الرقم الأوكتاني للحصول على أعلى جودة وأقل ضرراً للبيئة.

### 1-7-4 فوائد اضافة محسنات البنزين

### Advantages of Gasoline Additives

تقوم محسنات البنزين (المضافات) بدرجات متفاوتة على تحقيق ما يأتي:

1. توفير استهلاك الوقود بنسبة لا تقل عن 1%.
2. زيادة عمر المحرك لانخفاض فترات الصيانة.
3. تقليل البري والتآكل الناتج من الحريق والرواسب.
4. تقليل صوت المحرك والاهتزازات المصاحبة للتشغيل.
5. خفض الانبعاثات الضارة الملوثة للبيئة مثل اول اوكسيد الكربون واكاسيد الكبريت وغيرها.
6. تنظيف دورة الوقود من الترسبات الضارة مثل الكربون المترسب على الجدران الداخلية.
7. تقليل تكلفة الصيانة لمحرك السيارة لتباعد فترات الصيانة.
8. تفنيت الرواسب المتكونة على الجدران الداخلية للمحرك بدرجات متفاوتة.
9. تعمل في السيارات ذات الموديلات القديمة والحديثة.
10. تعمل مع كل انواع وقود البنزين سواء السيئ او الجيد مع اختيار الجرعة المناسبة مع كل نوع.

### 1-7-5 التلوث البيئي الناتج عن استخدام البنزين

### Pollution Caused by Gasoline Usage

يتواجد في البنزين عديد من الهيدروكربونات، وخاصة الهيدروكربونات العطرية، وهذه الهيدروكربونات مثل باقي المضافات المقاومة لفرقة المحرك لها تأثير مسرطن، ولهذا السبب فإن التسريبات الكبيرة أو المستمرة للبنزين تسبب تهديداً على الصحة العامة وخاصة في حالة وصول البنزين لأي مصدر من مصادر المياه العامة.

ان الخطر الرئيسي للبنزين من هذه التسريبات لا يتأتى من السيارات، ولكن من حوادث صهاريج نقل البنزين ومن التسريبات التي يمكن أن تحدث من مستودعات التخزين. ونظراً لوجود مثل هذا الخطر، فإم معظم مستودعات التخزين يتم متابعتها بصفة دورية للتأكد من عدم حدوث أية تسريبات.

ونظراً لأن البنزين مادة متطايرة بطبيعتها، فإن ذلك يستلزم أن تكون مستودعات التخزين وصهاريج النقل محكمة الغلق. ولكن هذا التطاير العالي للبنزين يمكنه من أن يشتعل في الجو البارد، بعكس الديزل. وعموماً، فإنه يجب عمل قياسات معينة للسماح بالتهوية الكافية حتى لا يرتفع الضغط في مستودعات التخزين ويظل مساوياً للضغط خارج المستودع.

ينتج عن احتراق البنزين غازات ملوثة للبيئة، فحتى البنزين الذي لا يحتوي على مركبات الرصاص أو الكبريت، فإنه ينتج ثاني أوكسيد الكربون، ثاني أوكسيد النيتروجين، وأول أوكسيد الكربون من عادم المحرك في السيارات.

## 8-1 مضافات الزيوت (Additives for Lubricants)

مع التطور الذي تشهده صناعة زيوت السيارات، تؤدي المضافات الكيميائية دوراً مهماً في إطالة عمر المحرك وحماية مكوناته المختلفة من خلال توفير العديد من المزايا ووضع حلول لكثير من المشاكل التي تنشأ نتيجة لتشغيله، ومن خلال تعرفنا إلى هذه الإضافات فإنه يمكننا تخمين نوع الحماية التي توفرها هذه الإضافات.

مضافات الزيوت هي مركبات كيميائية تضاف إلى الزيت الأساسي بهدف تحسين معدلات الأداء. تشكل هذه المضافات بحدود 5% تقريباً من وزن الزيت في بعض العلامات التجارية، في حين أن تحديد هذه الإضافات ونوعياتها يتوقف على الاستخدام النهائي للزيت المنتج سواء أكان لمحرك البنزين أو محركات الديزل وغيرها من أنواع المحركات المستخدمة.

### 1-8-1 أهمية المضافات (Advantages of Additives)

**مضافات المحرك الزيتية لها ثلاثة أدوار رئيسية:**

1. تعزيز الخواص الموجودة للزيت باستعمال مضادات الأكسدة، ومضادات الاحتكاك، والعوامل المضادة للرغوة، وعوامل إزالة الكبريت.
2. الحد من خصائص الزيت الأساسية غير المرغوب فيها ، وذلك باستخدام مثبطات نقطة الانسكاب ومحسنات معامل اللزوجة.
3. إضافة خصائص جديدة للزيوت الأساسية مع مضافات ذات الضغط الشديد، والمنظفات، وتنشيط المعادن.

**وتتلخص أهمية المضافات إلى زيوت المحركات بما يأتي:**

1. تجعل لزوجة الزيت أعلى في درجات الحرارة المرتفعة، أي يقلل من تأثير درجة الحرارة على لزوجة الزيت. كما أنه يحسن سيولة الزيت في درجات الحرارة المنخفضة فضلاً عن كونه لزجاً بما يكفي للتشحيم في درجة حرارة التشغيل ، وغالباً ما تكون مُعدّلات اللزوجة بوليمرات بلاستيكية. تتطلب جميع الزيوت تقريباً نطاقاً محدداً من اللزوجة حيث إنها العامل الأساس الذي يحدد ما إذا كان الزيت مقبولاً لأي تطبيق معين. عندما تتحلل الزيوت بسبب الاستخدام، تنخفض لزوجتها، مما يتطلب استبدالها.
2. بعض المضافات تعمل على تحسين قدرة الزيت على التدفق عند درجات الحرارة المنخفضة.
3. تُستخدم مُعدّلات الاحتكاك أو مخفضات الاحتكاك، مثل ثاني كبريتيد الموليبيدوم، لزيادة الاقتصاد في استهلاك الوقود عن طريق تقليل الاحتكاك بين الأجزاء المتحركة.
4. الإضافات المثبطة للبلبي تتسبب في إحاطة طبقة الزيت بالأجزاء المعدنية ، مما يساعد على إبقائها منفصلة. وعادة ما يستخدم ثنائي كلوريد ثنائي فوسفات الزنك أو ثنائي فوسفات الزنك لهذا الغرض .
5. توفر بعض المضافات للزيوت مثل سداسي فلوريد التنكستن ( $WF_6$ ) تزييئاً شديداً ومضاداً للاحتكاك ، كذلك تجعل من الزيت مقاوماً للضغط الشديد أو الاجهادات. تكون جسيمات هذا المضاف على شكل مسحوق جاف ولها القابلية على التشتت في الزيت والماء والمذيبات ، مما يساعد الزيت على الوصول إلى كافة الأجزاء المتحركة من المنظومة .
6. تعمل أنواع من المضافات كعوامل تشتت ، مما يجعل جسيمات الكربون المعلقة في الزيت متشتتة وبالتالي منعها من التكتل .

7. تمنع المضافات المضادة للرغوة إنتاج فقاعات الهواء والرغوة في الزيت التي يمكن أن تسبب فقدان التزييت والتشحيم، و حدوث التآكل إذ يلامس الهواء المحبوس وغازات الاحتراق ، الأسطح المعدنية.

## 1-8-2 أنواع المضافات Types of Additives

فيما يأتي الأنواع الرئيسية من المواد الكيميائية المضافة المستخدمة في زيادة كفاءة زيوت المحركات الحديثة:

### 1. إضافات ذات العلاقة بسير التفاعلات الكيميائية داخل المحرك:

- المنظفات (Detergents)
- مضادات الأكسدة (Antioxidants)
- مانعات الصدأ (Rust/Corrosion inhibitors)
- مانعات نشاط المعادن (Metal deactivators)

### 2. إضافات التحكم في معامل اللزوجة:

- مغلطات القوام ومحسنات معامل اللزوجة (Thickeners & viscosity index modifiers)
- مخفضات درجة سيولة الزيت (Pour point depressants)

### 3. إضافات التليين والحماية:

- معدلات الاحتكاك (Friction modifiers)
- مانعات التآكل (Antiwear agents)

### 4. إضافات التحكم في الرواسب والمخلفات:

- المشتتات (Dispersants additives)
- مانعات تكون الرغوة (Foam inhibitors)
- معدلات بلورات الشمع (Wax crystal modifiers)

فيما يأتي نستعرض هذه المضافات بشيء من التفصيل:

## أولا - المنظفات (Detergents)

هذه المضافات قلوية الأساس، ومهمتها كالاتي :

- المحافظة على نظافة المكونات المعدنية داخل المحرك من خلال العمل على منع تراكم المخلفات والرواسب وتجمعها على الأسطح المعدنية لهذه المكونات.
- إن هذه المنظفات تقوم بمعادلة الأحماض (بسبب التأثير القلوي لهذه المنظفات) التي تتكون داخل المحرك والنتيجة عن عمليات الاحتراق.
- بعض أنواع المنظفات تعمل أيضاً كمانعة لعمليات الأكسدة في المحرك.

## ثانيا - مضادات الأكسدة (Antioxidants)

- تعمل هذه المضافات على ما يأتي :
- تأخير تحلل الزيت وتدهور خصائصه الكيميائية الناتجة عن عمليات الأكسدة التي تحدث داخل المحرك، إذ تشير بعض الدراسات إلى أن معدل الأكسدة يتضاعف كلما ارتفعت درجة الحرارة بمقدار 10°C.
  - عدم التحكم في زيادة معدلات الأكسدة نتيجة الارتفاع في درجات الحرارة يؤدي إلى تكون الرواسب والأحماض التي تؤدي بدورها مع مرور الزمن إلى حدوث الصدأ، لذلك فإن التحكم في عمليات الأكسدة من خلال هذه الإضافات يعمل على التقليل من تأثير هذه الرواسب السلبي على الأجزاء المختلفة للمحرك.
  - المواد الكيميائية المستخدمة في هذه الإضافات هي من نوع الأحماض الأمينية ومركبات الفينول.

## ثالثا - مانعات الصدأ (Rust/Corrosion inhibitors)

كما سبق الإشارة، فإن معدلات الأكسدة تتضاعف داخل المحرك مع كل ارتفاع يعادل ( 10°C)، مما يسبب في زيادة كمية الرواسب والأحماض، وبالتالي فإن التحكم في هذه التفاعلات يقلل من معدلات التآكل وبالتالي يحد من تكون الصدأ.

تتفاوت آلية عمل مانعات الصدأ بحيث يعمل البعض منها على معادلة الأحماض الناتجة عن عمليات الاحتراق ؛ وهذا في حين يعمل بعضها الآخر عن طريق تكوين غشاء يحمي الأجزاء المعدنية للمحرك من تأثير هذه المخلفات.

## رابعا - مانعات نشاط المعادن (Metal deactivators)

تعمل هذه الإضافات على توفير حالة من الثبات في المعادن من خلال إيقاف نشاط الأيونات في هذه المعادن.

إن وجود كميات قليلة من المعادن (الحديد والنحاس على سبيل المثال) في الوقود والزيوت يمكن أن يسرع من عملية الأكسدة وما يترتب عليها من أضرار، لذلك تعمل هذه الإضافات وبصورة فاعلة على إيقاف أو تقليل التأثير التحفيزي لبدء تفاعل ونشاط هذه المعادن.

## خامسا - مغلطات القوام ومحسنات اللزوجة

## (Thickeners & viscosity index improvers)

- هذه الإضافات هي من نوع البوليمر، وعند إضافتها للزيوت المعدنية فإنها تعمل على تقليل التغيرات التي تطرأ على كثافة الزيت نتيجة التغيرات في درجة حرارة المحرك صعودا وهبوطاً.
- مع ارتفاع درجات الحرارة، تصبح الزيوت المعدنية أقل كثافةً وتميل إلى أن تصبح أكثر سيولة، وبالتالي فإنها تفقد قدرتها على تكوين الغشاء المغلف الذي يفترض أن يوفره الزيت المستعمل للأجزاء المعدنية في المحرك.

- مع استخدام هذه الإضافات، يصبح الزيت ذا قوام أكثر كثافة حتى مع تغير درجات الحرارة ارتفاعاً، وبالتالي يعمل على تكوين الغشاء الملين أو المغلف والذي يساعد في حماية الأجزاء الميكانيكية المختلفة للمحرك من الاحتكاك والتآكل.
- من محسنات اللزوجة المصممة للاستخدام في صناعة وتحضير زيوت التزييت لمحركات البنزين والديزل الحديثة مادة ايزوبرين الستايرين المهدرج وبوليمر الستايرين المشترك.

### سادسا - مخفضات درجة انسكاب الزيت (Pour point depressants)

الانخفاض في درجات الحرارة يعمل على التأثير بصورة سلبية على الأساس الزيتي المستخدم في الزيوت المعدنية بصورة خاصة، إذ تعمل درجات الحرارة المنخفضة على زيادة كثافة الزيت ونقص في خاصية السيولة، وهنا يأتي دور هذا النوع من الإضافات.

تقوم مخفضات درجة الانسكاب (Pour Point) بالمحافظة على سيولة الزيت وانسيابيته حتى في حالات انخفاض درجات الحرارة ليساعد ذلك في وصول أسرع للزيت إلى الأجزاء المختلفة في المحرك وتليينها.

### سابعا - معدلات الاحتكاك (Friction modifiers)

الهدف الرئيس لهذه المضافات هي منع الاحتكاك بين الأجزاء الصلبة المختلفة بالمحرك، وهي تختلف عن مانعات التآكل التي سيأتي ذكرها على الرغم من أن معدلات الاحتكاك هذه لها خاصية منع التآكل أيضاً.

تتلخص آلية عمل هذه المعدلات في التصاق جزيئاتها الكيميائية على الأسطح المعدنية للأجزاء المختلفة للمحرك مكونة بذلك طبقة حماية رقيقة تقاوم الضغط وتقلل من عمليات الاحتكاك المعدني داخل المحرك.

### ثامنا - مانعات تمزق السطوح (Antiwear Agent)

تعمل هذه المضافات على التفاعل مع السطح المعدني للأجزاء الداخلية للمحرك لتكوين ما يشبه الغشاء الذي يلين هذه الأسطح ويقلل من تأثير الاحتكاك بينها.

المضافات الأكثر شيوعاً من هذا النوع تتكون من مركب من مادتي الزنك والفسفور (والكبريت في بعض الأحيان) تحت مسمى ZDDP اختصاراً للمركب (dialkyldithiophosphate)، وتعمل هذه المادة أيضاً كمانع للصدأ والأكسدة.

هناك أيضاً العديد من المواد الأخرى المستخدمة كمانعات لتمزق السطوح، وهي كما يأتي :

1. Zinc dithiophosphate (ZDP)
2. Tricresyl phosphate (TCP)

## تاسعا - المشتتات (Dispersants Additives)

تعمل هذه المضافات على منع تكون الرواسب وتجمعها على الأسطح المعدنية الحساسة المكونة لمحرك السيارة، بحيث تساعد هذه الإضافات في فصل هذه الرواسب عن الزيت ومنع تجمعها وتكتلها.

## عاشرا - مانعات تكون الرغوة أو الفقاعات (Foam inhibitors (Defoamants))

تتحكم درجة لزوجة الزيت وكذلك معدلات الشد على سطح الزيت في تكوين الفقاعات عند حركته ، التي تتجمع لتكوين ما يشبه الرغوة.

تُكوّن الزيوت ذات الكثافة المنخفضة فقاعات ذات حجم كبير تميل بدورها إلى التلاشي، أما في حالات الكثافة العالية فإن الفقاعات تميل إلى أن تكون صغيرة الحجم مما يجعل عملية تلاشيها صعباً.

هنا يأتي دور مانعات الرغوة من خلال التأثير على خاصية الشد على سطح الزيت لتؤدي بذلك إلى تكون فقاعات ذات جدار رقيق يمكن أن تتلاشى بسهولة لتحافظ بذلك على تماسك الزيت المستعمل.

## حادي عشر - معدلات بلورات الشمع (Wax crystal modifiers)

تعمل هذه المعدلات على منع تكون الشمع وبالتالي المساعدة في تحسين أداء منقي الزيت (الفلتر) الملحق بالمحرك في فصل الرواسب الشمعية عن الزيت، ليظل دور هذه المعدلات المساعدة في نقاء الزيت وسهولة حركته.

## 9-1 معالجة الغاز الطبيعي (Treatment of Natural Gas)

تتضمن معالجة الغاز الطبيعي مجموعة من العمليات ، التي يتم فيها تنقية الغاز الطبيعي الخام بعد استخراجها من آبار الغاز ودفعه للسطح بوساطة الزيوت بعد معالجته. يكوّن غاز الميثان معظم محتوى الغاز الطبيعي ، الذي تصبح خصائصه عند ذلك مختلفة إلى حد كبير عن خصائص الغاز الخام، ويستخدم الغاز الطبيعي المعالج كوقود للاستهلاك البشري والتجاري والصناعي.

قبل نقله يجب أن ينقى الغاز الطبيعي الخام ليوافق المعايير المحددة من قبل شركات النقل والتوزيع عبر خطوط الأنابيب. وتختلف تلك المعايير بين خطوط النقل بناءً على مواصفات الأنابيب المستخدمة والأسواق المستهدفة بشكل عام، تحدد معايير ومواصفات الغاز من الجوانب الآتية:

1. أن يحقق قيمة حرارية معينة.
2. أن تكون درجة حرارته عند التسليم أعلى من درجة ندى الهيدروكربون لذلك الغاز، التي تتكثف بعدها بعض الهيدروكربونات في الغاز تحت الضغط الكائن في خطوط النقل مما قد يؤدي لأنابيب النقل.
3. أن يكون خالياً من الدقائق الصلبة وحببيات الماء السائل لتفادي التعرية والتآكل والأضرار الأخرى التي قد تسببها للأنابيب.
4. أن يكون مجففاً من الماء بشكل كافٍ لتفادي تشكل مركبات الميثان المائية سواء في منشأة المعالجة أو في خطوط النقل.

5. أن تكون نسبة كبريتيد الهيدروجين وثاني أكسيد الكربون والمركبتانات والنيتروجين وبخار الماء ضئيلة جداً.

6. أن تكون نسبة الزئبق تحت النسبة الممكنة قياسها (تقريباً 0.001 جزء حجمي لكل مليار جزء من الغاز) ، وذلك لتجنب الإضرار بالمعدات في منشأة المعالجة وفي خطوط النقل بسبب ما يحدثه الزئبق من هشاشة للألمنيوم والمعادن الأخرى.

### 1-9-1 هيدرات الغاز (Gas Hydrates)

هيدرات الغاز عبارة عن مواد بلورية يكون الماء أساسياً في تركيبها، وهي تشبه الثلج، تنحبس فيها جزيئات غاز لا قطبية داخل أغلفة من الروابط الهيدروجينية لجزيئات الماء. أي أن هيدرات الغاز عبارة عن مركبات يكون فيها الجزيء المستقبل هو الماء، والجزيء المحجوز هو الغاز ، لولا حدوث تأثيرات متبادلة بين جزيئات الغاز والماء، فإن الشبكة البلورية ستتهار، وسيتشكل أما بلورات أو ماء سائل.

إنّ الغازات المكوّنة للهيدرات غالباً ما تكون صغيرة الوزن الجزيئي مثل الأوكسجين والهيدروجين وأوكسيد الكربون والميثان وكبريتيد الهيدروجين، إلاّ أنّه أحياناً تتكون هيدرات الغاز لبعض الهيدروكربونات ذات الأوزان الجزيئية العالية والفريونات، التي تشكل الهيدرات عند درجات حرارة وضغوط ملائمة.

تعدّ هيدرات الغاز نظرياً مصدراً مهماً من مصادر الطاقة، لكنه لا توجد لحد الآن طريقة اقتصادية لاستخلاص وتوظيف هذا المصدر، فعلى النقيض من ذلك، إن تشكل هيدرات الهيدروكربونات يُعد من إحدى المشاكل في الصناعة النفطية، إذ يؤدي تشكل هذه الهيدرات إلى حدوث انسداد في توصيلات الأنابيب النفطية.

وبصورة عامة فإنّ الهيدرات تتكون من مزيج من الماء مع بعض جزيئات الهيدروكربونات الخفيفة (غالباً ما تكون الميثان والأيثان) وثاني أكسيد الكربون وهي بلورات غير محكمة.

إنّ أهم أنواع المضافات الكيميائية لمنع تكون الهيدرات هو الميثانول، وهو رخيص نسبياً ويذوب في الهيدروكربونات، وفي حالة وجود متكثفات (Condensate) يتوجب إضافة المزيد من الميثانول لأنّ قسم منه سيذوب في المتكثفات، كما أنّ قسماً آخر منه سيتبخّر إلى الحالة الغازية.

إنّ الأثيلين كلايكل هو الآخر شائع الاستخدام في هذه الحالة، لأنّه أقلّ ذوبانية في الهيدروكربونات وأقلّ تبخراً من الميثانول ، ولتجنب تكون الهيدرات يجب إزالة أحد عوامل تكون الهيدرات المذكورة أعلاه، وبشكل عام لا يمكن إزالة أحد العوامل المكوّنة للهيدرات (الميثان والأيثان وثاني أكسيد الكربون) إذ إنّها من المواد المرغوبة في الغاز الطبيعي لذلك يجب علينا محاولة معالجة العاملين الآخرين.

## 2-9-1 معالجة الغاز الطبيعي وتحلية الغاز الحامضي (Natural Gas Treatment and Sour Gas Sweetening)

يحتوي الغاز الطبيعي عادة على بعض الشوائب مثل كبريتيد الهيدروجين  $H_2S$  وثاني أكسيد الكربون ( $CO_2$ ) والهيدروكربونات الثقيلة مثل المركبات، وتعرف هذه المركبات بالغازات الحامضية (Acid gases).

أما الغاز الطبيعي الحاوي على كبريتيد الهيدروجين ( $H_2S$ ) أو مركبات كبريتية أخرى مثل ثاني كبريتيد الكربون ( $CS_2$ ) وكبريتيد الكربونيل ( $COS$ ) والمركبات ( $RSH$ )، فيسمى الغاز الحامضي (Sour Gas)، وإذا كان الغاز الطبيعي يحتوي على  $CO_2$  فقط، فيسمى بالغاز الحلو (Sweet Gas). وعادةً يجب إزالة كل من  $H_2S$  و  $CO_2$  لمنع حدوث مشاكل التآكل وزيادة القيمة الحرارية للغاز.

إن تحلية الغاز الطبيعي (Sweetening) هي أحد أهم الخطوات في معالجة الغاز، وترجع أهمية تحلية الغاز للأسباب الآتية:

1. المخاطر الصحية: يمكن تحسس غاز  $H_2S$  بالشم إذا كان تركيزه  $0.13ppm$  ويمكن شمه بشكل واضح بتركيز  $4.6ppm$ . أما إذا زاد التركيز عن  $200ppm$  فإن حاسة الشم تتعطل، وفي تركيز  $500ppm$  تحدث مشاكل في التنفس ويتوقع أن يموت الشخص خلال دقائق، أما بتركيز  $1000ppm$  فيؤدي إلى الوفاة فوراً.
2. تأثيرها على تسعيرة الغاز.
3. مشاكل التآكل: إذا زاد الضغط الجزئي لغاز  $CO_2$  عن  $15psia$  يجب استعمال مواد مانع للتآكل لمنع حدوث ذلك.

## 3-9-1 طرق تحلية الغاز الطبيعي (Natural Gas Sweetening Processes)

1. الامتزاز بالطبقة الصلبة: (Solid Bed Adsorption) وتضمن هذه الطريقة إزالة كلية لـ  $H_2S$  بتركيز منخفضة وتستعمل الحديد الاسفنجي، المناخل الجزيئية، أو أكسيد الزنك، وهذه الطريقة ملائمة لإزالة كمية قليلة من الكبريت عندما يكون تدفق الغاز قليلاً أو تركيز  $H_2S$  قليلاً، أو الأثنان معاً.

2. استخدام المذيبات الكيميائية (Reactive Solvents)، مثل:

- احادي ايثانول امين.
- ثنائي ايثانول امين.
- ثنائي كلايكول امين.

تستعمل هذه المحاليل لإزالة كميات كبيرة من ( $H_2S$ ) و ( $CO_2$ ). كما يمكن إعادة تنشيط هذه المذيبات.

3. المذيبات الفيزيائية (Physical Solvents)، مثل:

- سليكسول .
- ركتيسول .
- بيورسول .

- وأغلب هذه المذيبات تستعمل لإزالة (CO<sub>2</sub>) كما يمكن إعادة تنشيطها أيضاً.
4. الأكسدة المباشرة للكبريت: تستعمل مواد مثل: ستيرتفورد - سلفوروكس، وهذه الطريقة تقلل من انبعاثات (H<sub>2</sub>S).
  5. الأغشية: تستعمل هذه الطريقة مع تراكيز عالية من (CO<sub>2</sub>).

### 4-9-1 اختيار الطريقة المناسبة للتحلية (Selection of Sweetening Process)

هناك العديد من العوامل التي يجب أخذها بنظر الاعتبار عند اختيار طريقة تحلية الغاز وهي:

1. نوع المركب المراد إزالته (RSH، CO<sub>2</sub>، H<sub>2</sub>S).
2. تراكيز الغاز الحامضي الداخل والخارج.
3. معدل تدفق الغاز - درجة حرارته - وضغطه.
4. مدى ملائمة الطريقة.
5. الانتقائية للغاز الحامضي المطلوب.
6. وجود المركبات الأروماتية في الغاز.
7. موقع البئر.
8. الاعتبارات البيئية.
9. الجدوى الاقتصادية.

## الأسئلة

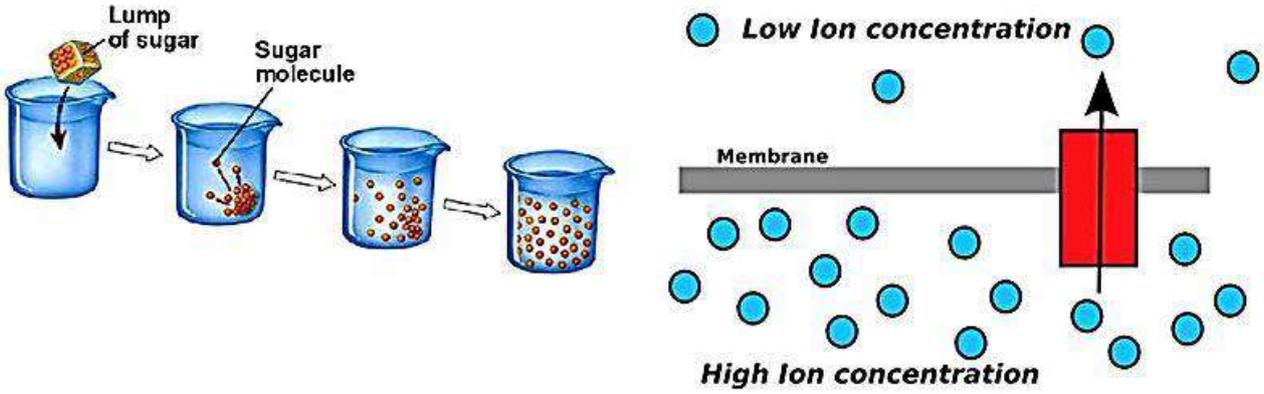
- س 1: عرف رقم الأوكتان، ثم بين أهميته في تقييم البنزين.
- س 2: ما المقصود بمصفاة النفط، واذكر 5 من اجزاءها؟
- س 3: تصنف الخامات النفطية الى عدة انواع ، عددها مع الشرح المختصر.
- س 4: ماهي الأصناف الرئيسية للمضافات.
- س 5: وضح ما المقصود بما يأتي:
- 1 – مضادات الصدأ ومضادات التآكل.
  - 2 – مانعات التجمد.
  - 3- خام برنت
  - 4- الكازولينات
  - 5- النفط الخام
  - 6- الكيروسين
  - 7- هيدرات الغاز
  - 8- المتزامرات
  - 9- الريفورميت
- س 6: اذكر وظائف المضافات لزيت المحرك؟
- س 7: عدد استخدامات وفوائد كل مما يأتي :
- 1- الاسفلت
  - 2- شمع البرافين
  - 3- البنزين
  - 4- المنتجات البتروكيمياوية
- س 8: ما هي النقاط التي يجب اخذها بنظر الاعتبار عند اختيار طريقة تحلية الغاز.
- س 9: وضح مخاطر المواد المضافة للبنزين.
- س 10: وضح ظاهرة الفرقة ، وماتأثيرها على المحرك؟

## الفصل الثاني

### انتقال المادة

## Matter Transfer

### What Is Mass Transfer ? Modes Of Mass Transfer



### الأهداف

بعد الانتهاء من دراسة الفصل يكون الطالب قادرا على أن :

- 1 - يفهم الاطار العام لعملية انتقال المادة .
- 2 - يدرك أهمية العمليات التي تعتمد على انتقال المادة واهميتها في عمليات تكرير النفط والعمليات الصناعية الأخرى .
- 3 - يفهم أسس عمليات التقطير ، الامتصاص ، الاستخلاص ، الامتزاز ، التجفيف والترشيح التي تستند إلى أسس انتقال المادة .
- 4 - يعرف عمل الأجهزة التي تحقق مفهوم انتقال المادة .

## 2 - 1 تمهيد

تحدث ظاهرة انتقال المادة عندما يكون هناك اختلاف في تركيز مادة معينة في محلول ما بين موضعين من طور لآخر ، أو في الطور نفسه، و نستطيع أن نجدها في العديد من المواقف التي نمر بها يومياً، فعند وضع المياه في إناء و تركها معرضة للهواء الساكن يكون تركيز البخار عند سطح المياه أكبر من تركيزه في الهواء المحيط بالسطح فيتبخر الماء، إذ إنَّ هناك قوى دافعة أدت إلى انتقال البخار من السطح إلى الهواء و هي اختلاف التركيز، كما نرى أن السكر يذوب عند وضعه في كوبٍ من القهوة و ينتشر فيه حتى ، و إن لم يتم تقلبه ، لكن هذا سيستغرق بعضاً من الوقت، أيضاً عندما يتم قطع الأشجار ثم تترك في الهواء الطلق لتجف ، يكون الخشب في بادئ الأمر رطباً و يجف تدريجياً إذ تنتقل المياه من الداخل إلى السطح ثم ، إلى الهواء المحيط، وفي عمليات التخمير تتخلل العناصر الغذائية مع الأكسجين المذابين في المحلول خلايا الكائنات الحية الدقيقة، و عند استخدام عامل مساعد لإجراء تفاعل ما يحدث التفاعل على سطح مادة العامل المساعد بعد أن تنتشر جزيئات المتفاعلات فيه و تتخلله، كما يحدث انتقال المادة في العديد من عمليات التنقية، كعملية معالجة اليورانيوم ، إذ يتم استخراج ملح من أملاحه من المحلول باستخدام مذيب عضوي، أو كفصل الكحول من المياه بالتقطير، أو كإزالة غاز ثاني أكسيد الكبريت من غازات المداخن بامتصاصه في محلول قاعدي.

تقوم عمليات الفصل بأنواعها على ظاهرة انتقال المادة كالتقطير ، والتجفيف والامتصاص والامتزاز واستخراج سائل من سائل ، وتبادل الأيونات ، وعمليات الفصل باستخدام الأغشية، و تكون آلية حدوث هذا الانتقال من طور لآخر ، أو في الطور نفسه، متماثلة سواء كان الطور(حالة المادة) غازاً أو سائلاً أو صلباً.

أدناه عمليات التشغيل التي تعتمد على انتقال المادة :

- 1 - التقطير
- 2- الامتصاص
- 3- الاستخلاص
- 4- الامتزاز
- 5- التجفيف
- 6- الترشيح .

## 2 - 2 التقطير

يُعد التقطير أحد عمليات انتقال المادة المستعملة بالصناعة النفطية وأهمها، وهي الطريقة الرئيسي المستعملة لفصل مزيج سائل إلى مكوناته ، وذلك اعتماداً على الاختلاف في الضغط البخاري للمكونات، أي اعتماداً على الاختلاف في درجات غليانها.

ولفهم عملية التقطير لا بد من التعرف على بعض المصطلحات الآتية :

الخليط : هو عبارة عن مزيج متجانس يحوي عدة مكونات بتركيزات مختلفة . ففي الصناعة النفطية تكون المخاليط عبارة عن مخاليط هيدروكربونية ، ويمكن تصنيف المخاليط الهيدروكربونية على تصنيفين وكما يأتي :

1 - تصنف حسب المكونات الداخلية :

a - خليط ثنائي المكونات : يتكون من مركبين فقط .

b- خليط متعدد المكونات : يتكون من ثلاثة مركبات أو أكثر .

2 - تصنف حسب درجة غليان الخليط :

a- مخاليط حقيقية : هو الخليط الذي تكون له درجة غليان ابتدائية ونهائية ويحتفظ كل مكون فيه بدرجة الغليان الخاصة به ويكون البخار المتكون نتيجة تبخر الخليط السائل مركزا بالمكونات ذات درجة الغليان المنخفضة . والمخاليط الحقيقية يمكن فصل مكوناتها بعملية التقطير الاعتيادي ومثال ذلك خليط النفط الخام .

b- مخاليط ايزوتروبية : هو الخليط الذي تكون له درجة غليان ثابتة ، والبخار المتكون نتيجة تبخر الخليط السائل، ويحتوي على تركيز المكونات الموجودة بالسائل نفسها ، أي إنَّ درجة الغليان لا تتغير وهذه المخاليط لا يمكن فصلها بطرق التقطير الاعتيادية ، ومثال ذلك خليط الايثانول والماء .  
درجة الغليان : هي درجة حرارة السائل التي يتساوى عندها الضغط البخاري مع الضغط الكلي المسلط على سطح السائل النقي وتتغير بتغير الضغط المسلط على سطح السائل، إذ إنها تتناسب تناسباً طردياً مع الضغط المسلط .

التطاير : في خليط يتكون من مادتين ، فان المكون ذو الضغط البخاري العالي، أي درجة الغليان المنخفضة، يسمى المركب الأكثر تطايراً، أما المكون ذو الضغط البخاري المنخفض، أي درجة الغليان العالية، يسمى المركب الأقل تطايراً .

الحرارة اللازمة للتبخير : هي كمية الحرارة اللازمة لتغيير المادة من الحالة السائلة إلى الحالة البخارية دون تغير في درجة الحرارة ، وتقاس بوحدة  $KJ / Kmol$  .

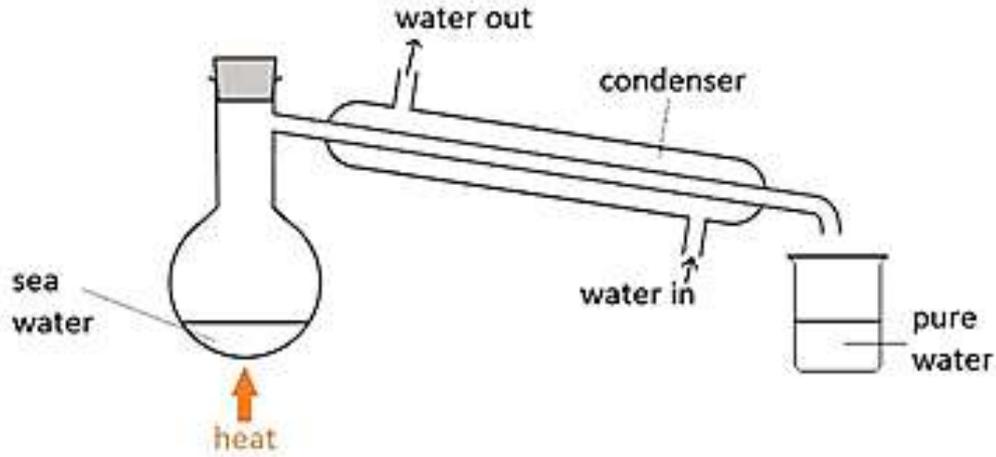
الضغط البخاري للسوائل النقية : لكل سائل خاصية تدعى (الضغط البخاري) عند درجة حرارة معينة وهو الضغط الذي يسلمه بخار السائل على الجدار الذي يحتويه ، إذ إنَّ ضغط بخار السائل يعتمد على اصطدامات جزيئات البخار مع جدار الاناء ، لذلك فإن كل ما يؤدي إلى زيادة سرعة حركة جزيئات البخار سوف يؤدي إلى زيادة الضغط البخاري .

نقطة الفقاعة : هي درجة الحرارة التي يبدأ عندها المحلول السائل بالغليان وظهور أول فقاعة في الخليط.  
نقطة الندى : هي درجة الحرارة التي يبدأ عندها الخليط البخاري بالتكاثف وظهور أول قطرة في الخليط .

## 2 - 2 - 1 مبدأ عملية التقطير

عندما يتم تسخين سائل يتكون من مركبين أو أكثر إلى درجة الغليان، فإن تركيب البخار الناتج سوف يختلف عن تركيب السائل ، وهذا الاختلاف في التركيز بين الطورين المتوازنين الناتج عن اختلاف الضغوط البخارية للمركبات المكونة للخليط هو الأساس في التقطير ، إذ سيكون البخار غنياً بالمركب الأكثر تطايراً (المركب الخفيف) وهو المركب ذو درجة الغليان الواطئة أو الضغط البخاري العالي . أما السائل المتبقي فسيكون غنياً بالمركب الأقل تطايراً (المركب الثقيل) ، وهو المركب ذو درجة الغليان العالية ، أو الضغط البخاري الواطئ .

مثال : عملية الحصول على ماء مقطر من ماء غير نقي يتم بواسطة تسخين الماء غير النقي إلى أن يصل إلى درجة الغليان فترتفع الابخرة لتصل إلى المكثف ، حيث تلاقي سطح بارد وبالتالي تحصل عملية التكثيف والشكل الآتي يوضح مخطط بسيط للتقطير .



شكل ( 2 - 1 ) مخطط التقطير البسيط

## 2 - 2 - 2 تصنيف التقطير

يصنف التقطير إلى عدة أصناف وحسب العوامل الآتية :

1 - عدد مكونات النظام :

- a- تقطير ثنائي المكونات : هو عملية فصل خليط يحتوي على مركبين فقط مثل فصل الايثانول عن الماء .
- b- تقطير متعدد المكونات : هو عملية فصل خليط يحتوي على ثلاثة مركبات أو أكثر مثل فصل خليط النفط الخام .

2 - طبيعة العملية التشغيلية :

a- التشغيل المستمر :

إذ تجهز العملية باستمرار بالمادة المغذية (النفط الخام) في مصافي النفط وبكميات محددة ، وفي الوقت نفسه يتم سحب الناتج من قمة البرج ويسحب المتبقي من أسفل البرج وتعاد نسبة إلى البرج بشكل راجع ، وذلك للسيطرة على التدرج الحراري داخل برج التقطير ، وتحتاج هذه العملية إلى منظومة سيطرة متكاملة .

b- التشغيل المتقطع (الدفعات) :

إذ توضع كمية من المادة المغذية في خزان التغذية ويتم تسخينه حتى تتبخر المادة ونحصل على المتقطر ، بعدها يوقف التسخين ويفرغ الخزان من المتبقي ، ولا تحتاج إلى سيطرة أوتوماتيكية .

3 - طبيعة الضغط المسلط :

a- التقطير الجوي : هو عملية التقطير التي تتم تحت الضغط الجوي الاعتيادي كما في تجزئة النفط الخام في وحدات التكرير .

b- التقطير الفراغي : هو عملية التقطير التي تتم بالاعتماد على الضغط البخاري، أي تجري تحت ضغط أقل من الضغط الجوي . إنَّ تقليل الضغط يؤدي إلى تقليل درجة غليان المواد المطلوب فصلها ، ويستخدم في تجزئة المواد الثقيلة مثل مخلفات التقطير الجوي .

#### 4 - نوع وطبيعة الخليط :

a- تقطير خليط حقيقي : إنَّ الخليط الحقيقي هو الخليط الذي تكون له درجة غليان أولية ودرجة غليان نهائية ويحتفظ كل مكون فيه بدرجة غليانه الخاصة ، وهذا الخليط يتم تقطيره بالتقطير الاعتيادي .  
b- التقطير الايزوتروبي والاستخلاصي : بعض المخاليط لا يمكن فصلها بالتقطير الاعتيادي او بالتجزئة ، وهذا النوع يعرف بالخليط الايزوتروبي ، فمثلا خليط من الكحول الايثيلي والماء ، الذي يحتوي على (89%) نسبة مولية كحول وتحت الضغط الجوي الاعتيادي هو خليط ايزوتروبي ، ولأجل تقطير هذا النوع يتم تغيير نسبة التطاير للخليط وذلك بإضافة البنزين ( $C_6H_6$ ) لتكوين خليط يمكن فصله بالتجزئة إذ يتكون الخليط الثلاثي في اعلى البرج ، أما الكحول سوف يسحب من اسفل البرج .

### 2 - 2 - 3 طرق التقطير

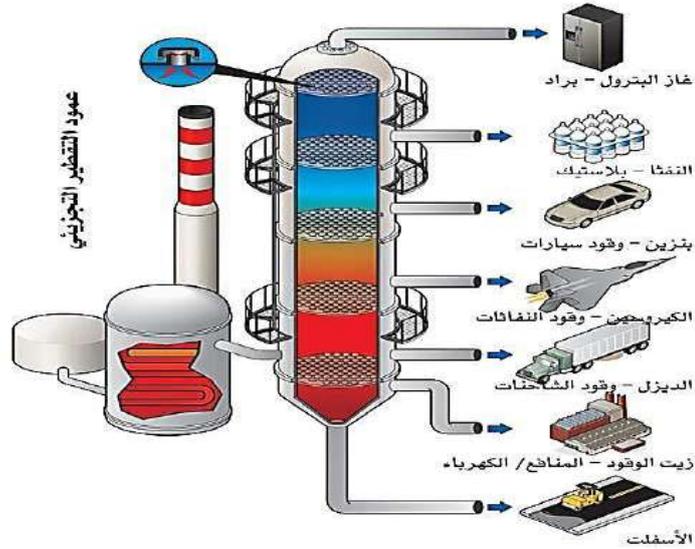
#### أولا - التقطير التفاضلي

يوضع السائل في الخزان المجهز بملف للتسخين ، حيث تسخن مادة التغذية ببطء وتسحب الابخرة بسرعة كلما تكونت إلى مكثف ومنه إلى وعاء التجميع إذ تتجمع الابخرة المنكثفة ويكون الجزء الاولي للمتقطر غنيا بالمكون الأكثر تطايرا ، وعند استمرار التقطير يصبح ناتج التقطير اضعف ، أي إن البخار المتكون من غليان السائل يزال حالا من النظام ، ويتكرر ذلك يصبح السائل المتخلف اقل محتوي للمكون المتطاير الذي يتركز في البخار، ويؤدي هذا إلى تغيير تركيز البخار في كل مرة، لذلك تكون نواتج التقطير بنقاوة مختلفة . يستعمل هذا النوع من التقطير لأغراض مختبرية وتجريبية .

#### ثانيا - التقطير الومضي

تتألف وحدة التقطير الومضي من مبادل حراري لتسخين المزيج وصمام خنق وبرج فصل . تضخ مادة التغذية إلى المسخن إذ يتبخر قسم من الخليط ويبقى البخار المتكون على تلامس مع السائل ثم، ينقل الخليط إلى صمام لاختزال الضغط، ثم يدخل السائل والبخار المتوازن معه إلى جهاز الفصل حيث يسحب السائل من الأسفل والبخار من الأعلى .

### ثالثا - التقطير بالتجزئة ( التجزيئي )



شكل ( 2 - 2 ) التقطير التجزيئي للنفط الخام

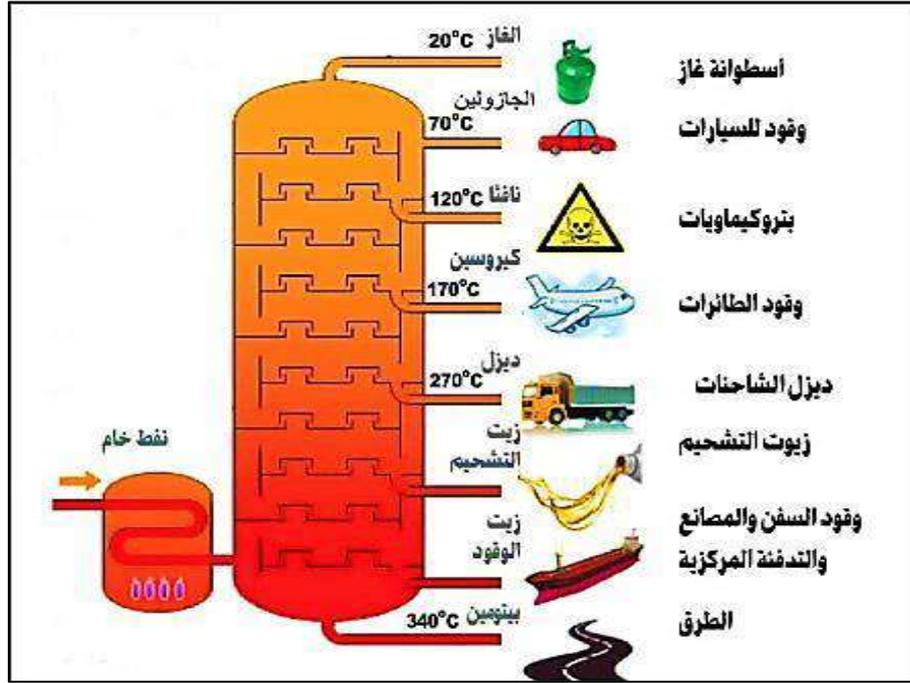
الشكل أعلاه يمثل برج التقطير التجزيئي للنفط الخام ، إذ يتكوّن من أسطوانة عمودية مقسمة على مراحل بوساطة مجموعة من الصواني التي تسمح للبخار أن ينفذ من خلالها ليصل إلى اعلى البرج ، إذ يتم تكثيفه داخل مكثف حيث يعاد قسم من المتكثف إلى البرج كراجع ، أما القسم الآخر فيسحب كنتاج، أما السائل الراجع ينزل من الأعلى إلى الأسفل بتأثير الجاذبية الأرضية وينقل من صينية إلى الأخرى من خلال مجرى خاص به يدعى أنبوب السائل النازل ولا ينفذ السائل من خلال الثقوب بسبب الضغط الناتج من البخار الصاعد وبسبب التركيب الهندسي لهذه الثقوب . يتم تسخين المزيج في قاعدة الجهاز نفسها البخار (في اغلب الأحيان) والبخار المتولد من الخليط في القاعدة يحوي على المركبات الموجودة في السائل، ولكن بنسب وتراكيز مختلفة إذ تكون نسبة المركبات الخفيفة في البخار اعلى العمود . عند دخول البخار إلى السائل على سطح الصينية الأولى سينتشر بشكل فقاعات خلال السائل، وخلال عملية التلامس مع البخار سوف تحصل عملية تبادل مادي وحراري إذ يتم تكثيف جزء من البخار ونتيجة لتكثيف المادة الثقيلة في البخار فأن تركيز المادة الخفيفة سوف يزداد بالبخار . إنّ الحرارة الناتجة من تكثيف البخار سوف تؤدي إلى تبخر كمية من السائل وهذا السائل المتبخر يكون محتويا على كمية من المركب الخفيف اعلى مما في السائل المتبقي فوق سطح الصينية .

## 2 - 2 - 4 أنواع أبراج التقطير

تقسم أبراج التقطير على نوعين هما :

### أولا - برج الصواني

هو عبارة عن عمود اسطواني الشكل يحتوي على عدد من الصواني المرتبة بشكل منتظم وفائدتها توفير اكبر مساحة سطحية ممكنة للتماس المباشر بين حالي البخار الصاعد والسائل النازل، تُعد الصينية أو الطبقة الواحدة مرحلة الفصل التي تتم فيها عمليتي التكثيف الجزئي والتبخير الجزئي .

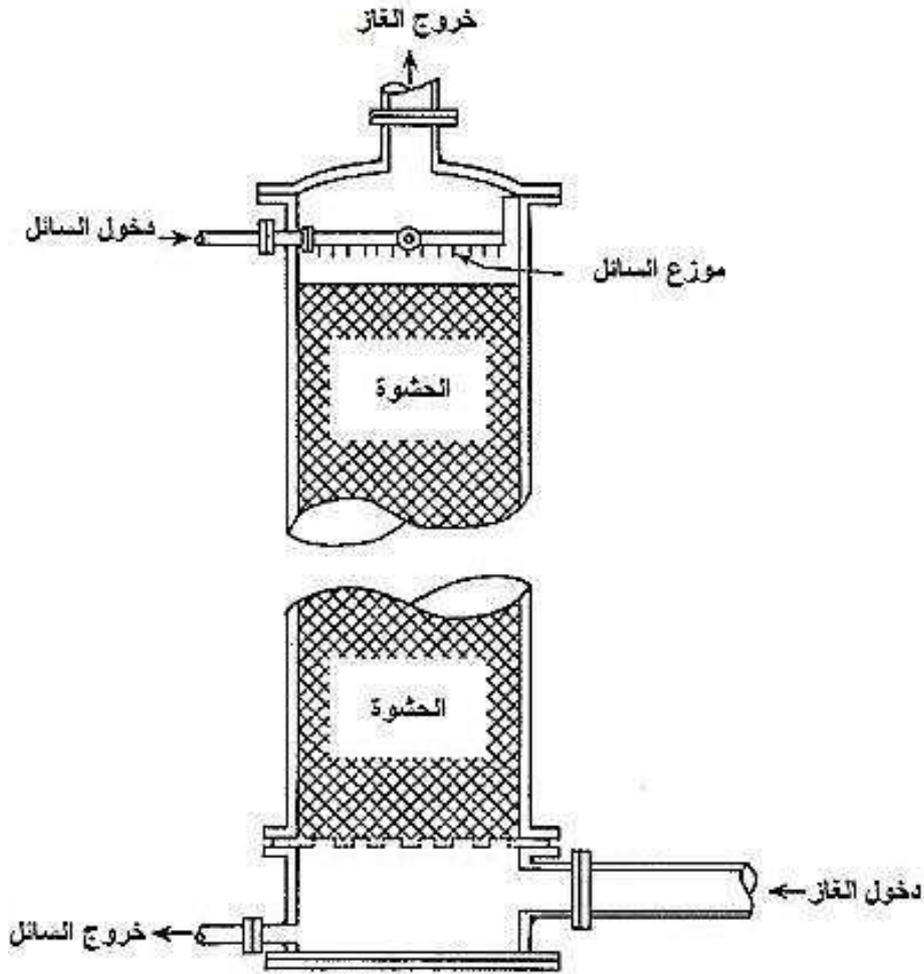


شكل (3-2) برج الصواني

### ثانيا - برج الحشوات

هو عبارة عن غلاف اسطواني مملوء بنوع من الحشوات ، ويفضل استخدامه في الحالات الآتية :

- 1 - عندما يكون قطر البرج اقل من 0.5 m .
- 2 - عند استعمال مواد تسبب التآكل .
- 3 - عندما لا يوجد سحب جانبي من البرج .
- 4 - عند استعمال مواد لها القابلية على تكوين الرغوة .
- 4- عند التقطير الفراغي إذ يجب أن يكون فقدان بالضغط قليل .



شكل (2 - 4) برج الحشوات

## 2 - 3 الامتصاص

يعرف الامتصاص بأنه فصل غاز أو أكثر من خليط الغازات عن طريق اذابة تلك المكونات في مذيب سائل ، وتستند العملية على مبدأ انتقال الغاز ، أو الغازات بين طورين متلامسين احدهما هو خليط الغازات المذابة والآخر هو طور المذيب السائل .

عملية الامتصاص تكون بنوعين :

أ- فيزيائية ( دون حدوث تفاعل كيميائي ) مثل :

1 - استرجاع الاسيتون من خليط غاز الاسيتون مع الهواء بإمرار الخليط في الماء حيث يذوب الاسيتون في حين يخرج الهواء خاليا .

2 - فصل النشادر (غاز الامونيا) من خليط النشادر مع الهواء بامتصاصها في الماء .

ب - كيميائية ( مصحوبة بتفاعل كيميائي ) مثل :

1 - امتصاص اكاسيد النتروجين في الماء لإنتاج حامض النتريك .

2 - امتصاص اكاسيد الكبريت في الماء لإنتاج حامض الكبريتيك .  
إن وحدات انتاج الغاز وتصنيعه في الصناعة النفطية تعتمد أساسا على مبدأ الامتصاص، فعمليات تجفيف الغاز تتم باستعمال محلول الكلايكول وإزالة كبريتيد الهيدروجين ( $H_2S$ ) تتم باستعمال محلول الأمين .

## 2 - 3 - 1 مبدأ عملية الامتصاص

في العمليات الصناعية الكيميائية والمجالات المتعلقة بها مثل تكرير النفط، فإن الامتصاص يعني عادة امتصاص الغاز. في هذه العملية يكون مزيج الغازات (أو البخار) على تماس مع السائل المذيب المختار ليمتص نوع واحد أو أكثر من مكونات المزيج الغازي، والغاية هي إما استرجاع مركب من المزيج الغازي أو تخليص المزيج من الشوائب، وتسمى العملية الأخيرة بغسل الغاز .

طالما يُمتص الغاز في السائل، يكون في حالة منحلة تماماً، وبالتالي يكون عضواً في الطور السائل، يُعد امتصاص الغاز ثاني عملية فصل الأكثر استخداماً، وتشمل تماس الغاز مع السائل، وتسببه فقط عملية التقطير التجزيئي، وهي الأكثر شيوعاً، إذ يعتمد الامتصاص على انتشار الجزيئات ، ولزيادة معدل انتقال المادة لا بد من أن مساحة التلامس بين الطورين الغازي والسائل اكبر ما يمكن ويجب أن يؤخذ هذا المتطلب بعين الاعتبار في أجهزة الامتصاص الصناعية .

## 2 - 3 - 2 أجهزة الامتصاص

- فيما أدناه أنواع الأجهزة المستخدمة في عمليات الامتصاص :
- اولا - أبراج الحشوة : تتكون أبراج الحشوة من الأجزاء الآتية :
- 1 - الغلاف الاسطواني : يصنع من فلز مبطن بطبقة من مادة مقاومة للتآكل، أو من الزجاج أو البلاستيك أو السيراميك . يراعى عند نصب العمود أن يكون رأسياً .
  - 2 - فتحة دخول الغازات : تقع فتحة دخول الغاز اسفل العمود ليخرج من اعلى البرج ، وتكون اعلى من مستوى خروج السائل .
  - 3 - طبقة الحشوة : توجد عدة أنواع من الحشو لتحقيق السريان الدوامي ولها خواص البلل لتسمح بانتقال المادة بشكل جيد مع تقليل الضغط داخل العمود . كما يجب أن تكون خاملة كيميائياً نسبة إلى المواد التي تتلامس معها ورخيصة الثمن وذات كثافة واطئة .
- تصنف الحشوات على نوعين تبعا إلى طريقة وضعها داخل البرج :
- أ - الحشوة غير المنتظمة : وهي التي تدار باليد في فراغ البرج بعد ملئه بالماء وتستعمل في الأبراج الصغيرة وتعطي سطح تماس كبير ، وفرق في الضغط العالي للغاز وكلفة صناعتها عالية ، وهي على عدة أنواع :
- a- حلقات راشنك : وهي عبارة عن شكل اسطواني يكون طولها مساويا لقطرها ، وتصنع من مادة الخزف ، الكربون ، المعدن أو اللدائن .
  - b- سرج بيبرل : تكون على شكل سرج الحصان، تصنع من المواد الحجرية ، أو الخزف وهي مقاومة للاحتكاك .
  - c- الحلقات اللولبية : تكون على شكل حلقات اسطوانية، يوضع داخلها لولب حلزوني لزيادة المساحة السطحية بين الغاز والسائل .

- d- الحشوة الصلدة : وهي عبارة عن حجر أو حصى تحوي شقوق عمودية لتعمل كممر للغاز .
- e- الصخور المكسورة : وهي مواد خاملة كيميائيا ووزنها كبير ، وتستعمل عادة في أبراج تصنيع حامض الكبريتيك .
- f- فحم الكوك : وهو ذو وزن خفيف ورخيص ومتوفر وله سطح واسع ، ويكون سطحه مملوء بالحفر التي تملأ بالسائل وتقلل من فعالية السطح ، كما أنه سهل الكسر .
- ب – الحشوة المنتظمة : وهي التي ترتب داخل فراغ البرج ومن محاسنها انخفاض فرق الضغط مقارنة بالحشوة غير المنتظمة وكلفتها قليلة وتستخدم بالأبراج ذات الأقطار الكبيرة ، وتصنع بشكل صفائح بطبقات مختلفة المعدن ، ويمكن استعمال السيراميك .
- 4 – مسند الحشوة : هو عبارة عن طبقة قوية تحمل الحشوة ، ويجب أن يكون ذو مساحة حرة تسمح بجريان الغاز والسائل في الوقت نفسه ، ويصنع عادة من المعادن ، السيراميك واللدائن .
- 5 – فتحة دخول السائل وموزع السائل : يدخل المذيب من أعلى البرج وبعدها إلى صينية توزيع السائل ، إذ يتم توزيع السائل على كل المساحة السطحية للحشوة لكي يببلها جميعها ولا يتركها جافة ، أو يتركز السائل في منطقة دون أخرى وبالتالي لا تستغل كل الحشوة فتقل المساحة السطحية للتلامس بين الغاز والسائل وتقل كفاءة الفصل .
- عند استعمال الحشوة غير المنتظمة تكون كثافة الحشوة عادة أقل بجوار جدار البرج وهذا يسبب انغزال السائل نحو الجدار ويستمر الغاز بجريانه بمركز البرج مما يسبب ظاهرة القنوات، لذلك يجب إعادة توزيع السائل أكثر من مرة على طول البرج .
- 6 – مانع عبور الحشوات : هو عبارة عن تركيب معدني بشكل شبكة يستعمل لمنع خروج الحشوات وخصوصا عندما تكون سرعة الغاز عالية ، أي تعمل ضد رفع وحمل الحشوات بواسطة مجرى الغاز السريع والمفاجئ .
- 7 – مانع القطرات المحمولة مع الغاز : وهو عبارة عن مشبك معدني يستفاد منه في حالة السرعة العالية للغاز، إذ يحمل الغاز الصاعد قطرات من السائل كرزاذ ، فيقوم المشبك بإزالة القطرات ومنعها من الخروج مع مجرى الغاز .

## 2- 3- 3 مميزات برج الحشوة

- 1 – انخفاض الضغط لوحدة الارتفاع أقل من باقي أنواع الأبراج .
- 2 – يفضل استعمال برج الحشوة للأبراج ذات الأقطار الصغيرة لرخص ثمنه .
- 3 – يستعمل في حالة كون المادة المغذية تسبب تآكل .
- 4 – يستعمل في حالة كون المادة المغذية تسبب رغوة .
- 5 – رخيص الثمن وبسيط نسبيا .

## 2- 3- 4 مساوئ برج الحشوة

- 1 – لا تتوفر فيه مرونة كبيرة .
- 2 – صعوبة توزيع السائل وظهور مشكلة القنوات .
- 3 – لا يعمل على مدى واسع من معدلات جريان السائل والغاز .

## ثانيا - الاعمدة ذات الطبقات:

يستعمل العمود ذو الطبقات وعادة ما يكون من النوع المتعدد المراحل والمتعكس الجريان، إذ تجلب كل طبقة من طبقات البرج الغاز والسائل بتماس مباشر ومن ثم يفصلان، لبرج الطبقات مميزات عديدة وكالاتي :

- 1 - إمكانية وضع ملفات تبريد على الطبقات عند الحاجة إلى تبريد داخلي .
  - 2 - يتحمل معدلات جريان عالية للسائل .
  - 3 - يتحمل ترسبات المواد الصلبة ، التي يجب ازالتها دوريا ، ويمكن أن يتم تنظيف برج الطبقات من خلال فتحة الصيانة ، أما برج الحشوة فيتطلب اخراج الحشوة للتنظيف .
  - 4 - إنَّ الوزن الكلي لبرج الطبقات اقل من الوزن الكلي لبرج الحشوة المصمم غرض نفسه.
  - 5 - لا يعاني برج الطبقات من مشكلة القنوات .
- يستعمل برج الطبقات لامتصاص البروبان والبيوتان والمكونات الاثقل من الغاز الطبيعي، إذ يفضل معاملتها ببرج الطبقات الذي يعمل تحت ضغط معين .

## 2 - 4 الاستخلاص

عملية الاستخلاص هي تقنية يتم بموجبها عزل مركب ما من مزيج صلب ، أو سائل بمذيب مناسب ينحل به هذا المركب المراد فصله، ويعتمد مبدأ الفصل بالاستخلاص عموماً على علاقة توزع المكونات بين سائلين غير قابلين للامتزاج أو على اختلاف قابلية ذوبان المكونات في مذيب ما .

يقسم الاستخلاص على نوعين :

- 1 - استخلاص سائل - صلب : يتضمن استخلاص مادة سائلة من مادة صلبة باستعمال مذيب ، مثل الزيوت النباتية من بذور القطن أو الكتان وغيرها مثل استعمال مذيب الهكسان .
- 2 - استخلاص سائل - سائل : هو عملية فصل مكونات محلول سائل بواسطة معاملتها وتلامسها مع مذيب (سائل اخر) له القابلية على اذابة مكونات المحلول بنسب متفاوتة، أي إن المواد المكونة للمحلول الأصلي توزع نفسها بالتفاضل بين الطورين السائلين ويكون واحداً، أو اكثر من المركبات المراد استخلاصها ذات قابلية على الذوبان بالمذيب الجديد من المركبات الأخرى، وبذلك يمكن الحصول على درجة من الفصل للمحلول الأصلي ، ويمكن زيادة الفصل باستخدام التلامس المتعدد المراحل او ما يكافئه . ولكي تتم عملية الاستخلاص يجب أن تتوفر المتطلبات الآتية :
- 1 - توفر التلامس الجيد بين المحلول المراد فصله والمذيب الجديد .
- 2 - فصل الطورين الناتجين .
- 3 - إزالة واسترجاع المذيب المضاف للاستخلاص من كل طور .

تستعمل عملية الاستخلاص للفصل إذا كانت عملية التقطير تؤدي الى تكوين ايزوتروبي أي محاليل ثابتة الغليان ، وأخيراً فإن عملية الاستخلاص تستعمل بشكل واسع في تنقية نواتج الصناعات الكيماوية العضوية وفي الصناعة النفطية وخصوصاً في فصل الاسفلت عن الزيت وفي فصل المركبات العطرية من زيوت التزبييت .

## 2 - 4 - 1 تشغيل أجهزة الاستخلاص

تتم عملية الاستخلاص بطريقتين :

1 - أجهزة الاستخلاص التي تشغل على وجبات : يمكن أن تتألف من مرحلة واحدة أو تكون متعددة المراحل، وفي عملية الاستخلاص بمرحلة واحدة يمتزج المحلول مع المذيب في خلاط وتركان للانفصال الى طورين . أما في أجهزة الاستخلاص متعددة المراحل فإنها تتألف من سلسلة مرتبة من الخلطات والفاصلات لتعطي التلامس المتعدد.

2 - أجهزة الاستخلاص ذات التشغيل المستمر : يتم الحصول عليه باستخدام أبراج او وحدات الطرد المركزي ، ويكون عمل هذه الأبراج مماثلاً لعمل أبراج الامتصاص والتقطير، ولكن في هذه الحالة يوجد طورين سائلين ، وميكانيكية انتقال السائل من المذيب الأول إلى المذيب الجديد تكون بعملية الانتشار . العملية ككل مماثلة لعملية الامتصاص عدا أن الخليط الغازي في الامتصاص استبدل بخليط من المواد السائلة .

## 2 - 4 - 2 اختيار المذيب

هناك عدد كبير جدا من المذيبات التي يمكن استخدامها في عمليات الاستخلاص ولكن لا يمكن أن تتوفر جميع الصفات المطلوبة لعملية الاستخلاص في مذيب واحد ، وانما يجب المقارنة بينهما واختيار الأفضل . إنَّ اهم الشروط التي يجب مراعاتها عند اختيار المذيب هي:

### 1 - الانتقائية او معامل الفصل :

فعالية المذيب (B) لفصل المحلول المتكون من (A) و (C) إلى مركباته تقاس بمقارنة نسبة تركيز المذاب (C) الى تركيز المذيب (A) في طبقة المستخلص الى تركيز المذاب (C) إلى تركيز المذيب (A) في طبقة المتبقي . وفي جميع عمليات الفصل يجب أن تكون قيمة الانتقائية اكبر من (1) ، أما إذا كانت (1) فلا يمكن فصل المحلول .

### 2 - معامل التوزيع :

يعرف معامل التوزيع بأنه نسبة تركيز المذاب في المستخلص إلى تركيز المذاب في طبقة المتبقي عندما تكونان في حالة توازن . ولا يشترط أن تكون قيمة معامل التوزيع اكبر من (1) .

### 3 - الشد السطحي :

كلما كان الشد السطحي للمذيب قريب من الشد السطحي لمادة التغذية كلما تسهل عمليات الاختراق والاذابة ، وفي حالة وجود فرق بالشد السطحي يتوجب اجراء عملية الخلط الميكانيكي حتى يسهل اختراق المذيب للمادة المغذية .

### 4 - قابلية استرجاع المذيب :

من الضروري دائما في عمليات الاستخلاص استرجاع المذيب لاستخدامه مرة أخرى . تستخدم عملية التقطير لذلك الغرض ، بحيث لا يكون المذيب الجديد ايزوتروبي مع المذاب المستخلص .

### 5 - الكثافة :

كلما كان هناك فرق في الكثافة بين الطورين سواء في عمليات الاستخلاص، أو التي تكون على مراحل، وكلما كان الفرق في الكثافة اكبر كلما أصبحت عملية الاستخلاص اكثر جودة .

**6 - اللزوجة :** الضغط البخاري ونقطة الانجماد يجب أن تكون قيمها واطئة لتسهيل التداول والخرن ، كما يجب أن يكون المذيب غير سام ومستقرا من الناحية الكيماوية وخاملا لا يتفاعل مع مكونات النظام وغير قابل للاشتعال وكلفته واطئة

## **2 - 4 - 3 أجهزة استخلاص سائل - سائل**

أجهزة الاستخلاص تشغل بطريقتين ، أما متقطعة أو مستمرة ، وفيما أدناه أنواعها :

### **1 - الخلاط - المركد :**

في حالة التشغيل غير المستمر يكون كل من الخلاط والمركد وحدة واحدة ، ويتألف الجهاز من خزان يحتوي توربين ومروحة هزازة لمزج السوائل وبعد انتهاء عملة الخلط يتم توقيف الهزاز ويترك الخليط وبالاعتماد على التعجيل الأرضي يفصل الخليط الى طبقتين هما المستخلص والمتبقي ويتم سحبهما خلال فتحة تقع اسفل الخزان . أما في حالة التشغيل المستمر فالجهاز يتألف من جزأين منفصلين هما الخلاط والمركد ، وبعد انجاز عملية الخلط يجري نقل الخليط الى المركد لكي يتم فصل المستخلص عن المتبقي .

### **2 - أبراج الاستخلاص الرذاذة وابراج الاستخلاص ذات الحشوة :**

عند تشغيل برج الاستخلاص الرذاذ يدخل السائل قليل الكثافة البرج من الأسفل ويوزع على شكل قطرات صغيرة باستعمال فوهات توزيع . تصعد قطرات السائل الخفيف الى اعلى البرج خلال كتلة السائل الأعلى كثافة الذي يدخل من الاعلى ويجري الى الأسفل ، ويحدث انتقال الكتلة ويتغير تركيز كل طور على طول البرج .

الأبراج الرذاذة بسيطة وسهلة التشغيل ، ولزيادة فعالية انتقال الكتلة في البرج بين الطورين يملأ البرج بالحشوات التي تزيد من انتقال الكتلة .

### **3 - أبراج الحواجز :**

تكون على شكل أسطوانة بسيطة تحوي عدة حواجز عرضية. يدخل السائل الخفيف من اسفل البرج ويصعد إلى الأعلى والسائل الثقيل ينزل من الأعلى إذ تحدث عملية انتقال الكتلة .

### **4 - أبراج الصواني المثقبة :**

وفيها يكون السائل الخفيف هو طور القطرات والسائل الثقيل الطور المستمر ، إذ ينزل من اعلى البرج وعبر الصواني للأسفل . تتجمع قطرات السائل الخفيف على شكل طبقة سميكة تحت كل صينية ، بعدها تتدفق الى الأعلى خلال طبقة السائل الثقيل حيث تجري عملية انتقال الكتلة .

### **5 - أبراج الاستخلاص الهزازة :**

يعتمد هذا النوع من أبراج الاستخلاص على التعجيل الأرضي لجريان السوائل ومن ثم فصل السوائل وفصلها ، ولزيادة كفاءة الأبراج توضع سلسلة من التوربينات، أو هزازات مربوطة إلى عمود دوار مركزي وتوضع بين الهزازات ، مما يؤدي إلى توسيع مساحة التلامس وبالتالي زيادة معدل انتقال المادة .

## 2 - 5 الامتزاز

هو عملية فصل يكون فيها الطور المائع (سائل أو غاز) في حالة تلامس مع طور الدقائق المسامية الصلبة ذو الخاصية الانتقائية لأخذ أو لخزن واحد أو أكثر من المكونات الموجودة في الطور المائع ، إذ إنَّ المائع لا يذوب في المادة الصلبة ولكن يلتصق على السطح .

إنَّ المادة التي تعاني الامتزاز على سطح المادة الصلبة تدعى (المادة الممتزة)، والمادة التي تقوم بالامتزاز تدعى (السطح الماز) .

يُعد الامتزاز من أكثر طرق الفصل اقتصادية خصوصا عندما يكون تراكيز المواد التي يجب أن تزال من الطور المائع قليلة جدا ، وهي التقنية الأوسع استعمالا لفصل الجزيئات في صناعة النفط والغاز الطبيعي والبتروكيمياويات والصناعات الكيماوية والبيئية .

تتوزع الجزيئات في الامتزاز بين طورين ، الأول في طور الصلب بينما الآخر في طور السائل، أو الغاز، وتنتشر الجزيئات في الامتزاز من طور المائع إلى سطح المادة الصلبة مكونة طورا ممتازا واضح المعالم .

## 2 - 5 - 1 أنواع الامتزاز

يصنف الامتزاز على صنفين هما :

أولا - الامتزاز الفيزيائي : يحدث عندما تكون القوى الجزيئية البينية للتجاذب بين جزيئات المائع وسطح المادة الصلبة اعظم من قوى التجاذب بين جزيئات المائع نفسه . الامتزاز الفيزيائي مستقر فقط عند درجة حرارة اقل من (150 °C) .

ثانيا - الامتزاز الكيماوي : يشمل التداخل الكيماوي بين المائع الممتز والمادة الصلبة المازة ، وفي معظم الحالات يكون الامتزاز غير قابل للعكس ، ويكون من الصعب فصل المادة المازة عن المائع الممتز . إنَّ معظم تطبيقات الامتزاز في عمليات الفصل والتنقية تعتمد على الامتزاز الفيزيائي ، بينما العوامل المساعدة غير المتجانسة عموما تعتمد على الامتزاز الكيماوي للمواد المتفاعلة، كما يستخدم في تنقية الغازات ومنها إزالة الزئبق ، إذ إنَّ الكميات القليلة منه الموجودة في الغاز الطبيعي تسبب تآكل سطوح المبادلات الحرارية المصنوعة من الالمنيوم ، إذ يمكن إزالة الزئبق من الغاز باستعمال كاربون فعال يحتوي على الكبريت الذي يتفاعل مع الزئبق مكونا كبريتات الزئبق .

## 2 - 5 - 2 أنواع المواد المازة

تم تطوير المادة الصلبة لفصل مدى واسع من المواد، ويتم تجهيز المادة الصلبة التجارية على شكل حبيبات أو كرات صغيرة أو تستعمل على شكل مسحوق .

خواص المواد الصلبة المازة:

- 1 - سعة عالية للامتزاز عند حالة التعادل .
- 2 - تسمح بإعادة تنشيطها .
- 3 - انخفاض الضغط لها يكون قليلا .
- 4 - سرعة الحركة في الامتزاز .

- 5 - مقاومة للاحتكاك .
  - 6 - خاملة كيميائيا .
  - 7 - لا يتغير حجمها عند التغير في درجات الحرارة وفي حالة التشبع .
  - 8 - لا تتكسر الى دقائق صغيرة بما يؤدي الى انسداد المسامات وتقليل الكفاءة .
- تقسم المواد المازة التجارية على أربعة اقسام رئيسية وكما يأتي :
- 1 - الزيولايت ذو المناخل الجزيئية .
  - 2 - الكربون الفعال .
  - 3 - الالومينا الفعال .
  - 4 - السليكا جل .

### اولا - الزيولايت ذو المناخل الجزيئية

هو عبارة عن سليكات الالمنيوم البلورية للصوديوم والبوتاسيوم والكالسيوم والمغنيسيوم ، ويمكن أن تكون مواد طبيعية او صناعية . يحتوي الزيولايت في تركيبه على قنوات للمسامات وفراغات وفجوات تساعد في عملية الامتزاز، وعرفت لحد الان 150 نوعا من الزيولايت الصناعي و 40 نوعا من الزيولايت الطبيعي وجميعها مقاوم لدرجات الحرارة العالية .

الاستخدامات

- 1 - فصل الاوكسجين من الهواء .
- 2 - تجفيف الغازات .
- 3 - إزالة الماء من المحاليل الايزوتروبية .
- 4 - تحلية الغازات والسوائل الحامضية .
- 5 - تنقية الهيدروجين .
- 6 - فصل الامونيا والهيدروجين .
- 7 - إزالة الماء .
- 8 - فصل الاستلين والبروبان والبيوتان من الهواء .
- 9 - فصل الاوكسجين والاركون .

### ثانيا - الكربون الفعال

يصنع الكربون الفعال من المواد المحتوية على الكربون مثل الفحم، الخشب، الليكنايت والنسيج النباتي المتفحم . تتضمن طريقة التصنيع مرحلتين هما :

- a- مرحلة التفحيم : وتشمل التجفيف والتسخين والهدف هو إزالة عدة مركبات جانبية غير مرغوبة مثل القطران وهيدروكربونات أخرى ، تسخن المادة اثناء عملية التفحيم الى (400 - 600 °C) في جو خال من الاوكسجين .
  - b- مرحلة التنشيط : ولكون الفحم الناتج غير مسامي فانه يحتاج إلى تنشيط بمعاملتها مع مواد كيميائية مثل كلوريد الزنك وحامض الفوسفوريك قبل عملية التفحيم ثم اكسديتها عند درجة حرارة (700 °C) لتكوين نظام مسامي دقيق . إنَّ الكربون الفعال له مساحة سطحية عالية لوحدة الوزن وتتراوح من (300 - 1500 m<sup>2</sup>/gm) .
- هناك نوعين من الكربون الفعال تم تمييزهما تجاريا :

1 - كاربون الطور السائل او كاربون ازالة الألوان ، ويكون على شكل مسحوق وله مساحة سطحية حوالي (300 m<sup>2</sup>/gm) ، ويستعمل لإزالة المركبات العضوية من مياه الفضلات الصناعية .

2 - كاربون طور البخار او الغاز ، ويكون على شكل حبيبات خشنة او كروية وله مساحة سطحية تتراوح من (800 - 1200 m<sup>2</sup>/gm) ، ويستعمل في استخلاص المذيبات العضوية.

#### الاستخدامات

- 1 - فصل النتروجين عن الهواء .
- 2 - فصل الاثلين عن الميثان والهيدروجين .
- 3 - ازالة الروائح من الغازات .
- 4 - ازالة ابخرة المذيبات .
- 5 - ازالة اكاسيد الكبريت والنتروجين .
- 6 - تنقية غاز الهليوم .
- 7 - تنقية المياه .
- 8 - ازالة الألوان .

#### ثالثا - الالومينا الفعال

تُعد الالومينا الفعالة غير متبلورة من اوكسيد الالمنيوم ، وتركيبها الكيماوي (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) ، وهي معدن أبيض او مائل إلى اللون الرمادي ومظهرها طباشيري لا تنحل لا في الحوامض ولا القواعد، ولها مساحة سطحية تتراوح من (200 - 400 m<sup>2</sup>/gm) ، ولغرض استخدامها في عملية الامتزاز فإنها

تجهز على شكل حبيبات . والالومينا مادة جاذبة للماء ويمكنها تجفيف الغازات إلى أقل من (1 ppm) محتوى الرطوبة .

#### الاستخدامات

- 1- تجفيف الغازات .
- 2- تجفيف المذيبات العضوية .
- 3- تجفيف زيت المحولات .
- 4- ازالة HCl من الهيدروجين .
- 5- ازالة الفلورين ومركبات الفلورين والبورون في عمليات الالكلية .

#### رابعا - السليكا جل

هي السليكا غير المتبلورة الصناعية من اوكسيد السليكون والتي تتكون من شبكة محكمة ومتراصة من جسيمات السليكا الغروية الكروية (SiO<sub>2</sub>) ، ويتم تصنيعها بتفاعل سليكات الصوديوم مع حامض الكبريتيك. تتراوح مساحتها السطحية (300 - 850 m<sup>2</sup>/gm) . تجهز السليكا على شكل حبيبات كروية ، وتستعمل بشكل أساسي في عملية الامتزاز لإزالة الماء .

#### الاستخدامات

- 1- تجفيف الغازات وسوائل التبريد والمذيبات العضوية وزيت المحولات .
- 2- كمجففات في حفظ المواد للخزن .
- 3- السيطرة على نقطة الندى للغاز الطبيعي .

## 2 - 5 - 3 أجهزة الامتزاز

- 1- اجهزة امتزاز ثابتة مع جريان متقطع للمادة الصلبة .
- 2- اجهزة امتزاز ثابتة مع جريان مستمر للمادة الصلبة .

## 2 - 5 - 4 وعاء الامتزاز

تكون الطريقة المستعملة لعمليات امتزاز (مائع - صلب) في اوعية عمودية اسطوانية مع وضع المادة الصلبة بشكل ثابت. وبترتيب عشوائي للحشوات، وعند تصميم أجهزة الامتزاز يؤخذ بنظر الاعتبار انخفاض الضغط، إذ إن فرق الضغط يؤثر على تصميم وعاء الامتزاز .

ان إعادة التنشيط تحت ضغط اعلى من الضغط الجوي يؤدي الى تصميم وعاء الامتزاز كوعاء ضغط.

كما يجب أن يحتوي جهاز الامتزاز على وسائل لإسناد المادة الصلبة المازة ووسائل للتأكد من التوزيع الجيد للمائع المراد معاملته خلال الغرفة، ويمكن أن يكون مسند المادة الصلبة على شكل شبكة معدنية أو على شكل كرات سيراميكية خاملة . ولغرض إعادة توزيع جريان المائع الذي يدخل إلى الغرفة بسرعة عالية جدا ، ينصب حاجز مكون من عدة صفائح متناسقة مع فتحات الدخول والخروج .

إن أجهزة الامتزاز من نوع الكاربون الفعال والمستعملة في معالجة المياه والمياه الثقيلة مصممة لتعمل تحت الضغوط العادية ، وهي مجرد خزانات مفتوحة او احواض كونكريتية .

## 2 - 5 - 5 إعادة التنشيط

هناك طريقتان رئيستان لإعادة تنشيط المادة الصلبة :

1 - التنشيط الحراري او بتغيير درجة الحرارة :

تتضمن تنشيط المادة المازة بواسطة غاز حار . تستعمل في حالة المناخل الجزيئية درجة حرارة ( 200 ) °C - 300 وحسب مكونات غاز التنشيط ونوع المناخل الجزيئية المستعملة، ويتم تجهيز الحرارة إلى الغرفة بواسطة البخار أو الفرن .

2 - التنشيط بالضغط او بتغيير الضغط النسبي :

تحدث عملية إعادة التنشيط في هذه الطريقة عند ضغط اقل بكثير من ضغط الامتزاز . عند تقليل الضغط الجزئي للمادة الممتزة تتم إعادة الامتزاز وبالتالي إعادة التنشيط ، وتحدث العملية بثبوت درجة الحرارة.

## 2- 6 التجفيف

يعرف التجفيف على أنه عملية إزالة مادة سائلة من مادة صلبة أو سائلة أو غازية باستعمال وسط حامل أو الهواء الساخن ، وكل عمليات التجفيف تتضمن إزالة الماء بالتبخير مما يتطلب إضافة الحرارة.

إن المصطلح تجفيف لا يعود بالضرورة على إزالة كمية قليلة من الماء فقط لأن المواد الصلبة قد تحتوي على سوائل أخرى غير الماء يجب ازالتها ولكن بصورة عامة ، جرت العادة على اعتبار التجفيف هو إزالة الماء من المادة الصلبة لاحتوائها على الرطوبة المائية هو الأكثر شيوعا في الصناعة .

بصورة عامة فإن إزالة الرطوبة تتم بعدة طرق وهي :

- 1 - الطريقة الميكانيكية : مثل الطرد المركزي والترشيح والعصر وهي طرق رخيصة ولكن بعد اجراءها تبقى المادة تحتوي على نسبة عالية من الرطوبة .
- 2 - الطرق الفيزيائية والكيميائية : وفيها تستعمل مواد تمتص الرطوبة ، وهي غير ملائمة للأغراض الصناعية .
- 3 - الطرق الحرارية : ويتم فيها استخدام التسخين المباشر أو بإمرار غازات ساخنة أو باستعمال الأشعة تحت الحمراء ، وجميعها يتضمن انتقال الحرارة والمادة .

### تعريف مهمة

- 1 - الرطوبة : هي كمية بخار الماء الموجودة في المادة .
- 2 - الرطوبة المطلقة: تساوي كثافة بخار الماء تحت الظروف نفسها وتقاس بوحدة  $(\text{Kg}/\text{m}^3)$  .
- 3 - الرطوبة النسبية: هي عبارة عن الوزن النوعي لبخار الماء تحت الظروف نفسه ، و إنّ كمية الرطوبة التي يمكن أن يحتويها الهواء هي مقدار محدد وبعد تجاوز هذه الكمية يصبح الهواء مشبع وعند خفض الحرارة قليلا يتكثف البخار الموجود بالهواء المشبع بالبخار على شكل ندى .

### 2 - 6 - 1 الأغراض من التجفيف

- 1- تقليل كلفة النقل .
- 2- تسهيل عمليات تداول وحفظ المواد ( خزنها) .
- 3- تجهيز الناتج بخواص معينة لثبتي طبيعة الجريان الحر للمادة .
- 4- تجنب وجود الرطوبة التي تسبب التاكل .

### 2 - 6 - 2 مبدأ عملية التجفيف

تفقد المادة الصلبة رطوبتها عندما يصبح الضغط البخاري الجزئي لبخار الماء بالمحيط اصغر من الضغط البخاري الجزئي للبخار في المادة الرطبة . وباستمرار عملية فقدان الرطوبة ، فإن كمية بخار الماء بالمحيط ترتفع اكثر من داخل المادة الصلبة إلى أن تصل إلى الحد الذي يتساوى فيه الضغطين ، فتتوقف عملية انتقال الرطوبة ، وعندها تسمى رطوبة التوازن ، وتعتمد هذه الظروف على درجة الحرارة وطبيعة الرابطة التي ترتبط بها الرطوبة بالجسم الصلب وعلى رطوبة المحيط (محتوى المحيط من الرطوبة) .

إنّ المحيط الذي يتم فيه التجفيف هو عبارة عن الهواء الذي يحتوي على نسبة من بخار الماء وإن معرفة خواص الهواء الرطب تساعد على دراسة عملية التجفيف، لأن خواص الهواء الرطب تتغير اثناء عملية التجفيف .

## 2 - 6 - 3 معدل التجفيف

هو كمية الرطوبة التي تزال من وحدة السطوح للمادة المطلوب تجفيفها خلال وحدة الزمن ،ويدعى أيضا بسرعة التجفيف .

إنَّ معدل التجفيف ليس ثابتا خلال زمن التجفيف وإنما يتناسب مع تناقص محتوى المادة من الرطوبة . يعتمد معدل التجفيف على ما يأتي :

- 1 - طبيعة المادة المطلوب تجفيفها .
  - 2 - محتوى الرطوبة الابتدائي والنهائي للمادة المطلوب تجفيفها .
  - 3 - حجم المادة المطلوب تجفيفها .
  - 4 - اتجاه حركة المادة المطلوب تجفيفها داخل المجفف وسرعتها .
  - 5 - طبيعة المحيط الذي يتم فيه التجفيف وخواصه .
- ونتيجة لكثرة العوامل المؤثرة على معدل التجفيف، فإنه يتم تحديده بالتجربة ، إذ يستخرج بتعريض المادة الرطبة إلى تيار غاز (هواء مثلا) بدرجة حرارة ورطوبة معينة، ثم يحسب محتوى الرطوبة بدلالة الزمن.

## 2 - 6 - 4 تجفيف السوائل

تحتاج السوائل العضوية الرطبة للتجفيف، وذلك لمنع التآكل وتكوّن الثلج الذي يمكن أن يغلق الخطوط الناقلة للسوائل، وتجفف السوائل باستخدام طرق انتقال المادة المختلفة مثل التقطير، او الامتزاز وغيرها.

## 2 - 6 - 5 تجفيف الغازات

إنَّ بخار الماء يكون غير مرغوب به في مجرى الغاز . تجفف الغازات باستعمال طرق عديدة مثل التبريد (يبرد الغاز فيتنكثف)، أو باستخدام العوامل المجففة الصلبة مثل المواد الممتيعة، أو العوامل المجففة السائلة مثل الكلايكول (الذي يمتص الرطوبة)، أو باستخدام عملية الامتزاز وغيرها من الطرق .

## 2 - 6 - 6 أجهزة التجفيف

تصنف أجهزة التجفيف حسب طريقة انتقال الحرارة وحسب الخواص الفيزيائية للمادة الرطبة وطريقة وضعها بالمجفف، وتقسم المجففات على مجففات مباشرة وغير مباشرة ، وكل منها يمكن ان تعمل بصورة مستمرة أو متقطعة :

### خصائص المجففات المباشرة

- 1 - يحصل خلالها تماس بين الغازات الساخنة والمادة الصلبة الرطبة التي تسخن ومن ثم تزال الغازات وهي تحمل بخار الماء الناتج عند تبخر كمية من الرطوبة الموجودة في المادة الصلبة المراد تجفيفها .
- 2 - يمكن أن تصل درجة الحرارة إلى حوالي (750 °C) .
- 3 - تكون درجة حرارة الغازات اقل من درجة غليان السائل المطلوب ازالته من المادة الرطبة وأن تماس البخار مع الغاز يؤثر على معدل التجفيف، وبالتالي على المحتوى النهائي للرطوبة في المادة الصلبة، وعندما تكون درجة حرارة الغازات اعلى من درجة الغليان ،فان محتوى البخار في الغاز له تأثير بسيط

على خفض معدل التجفيف ومحتوى الرطوبة النهائي ، ولذلك يمكن استخدام ابخرة السائل المسخنة تسخيناً شديداً في عمليات التجفيف .

4 – عندما يتم التسخين في درجات حرارة واطنة يقتضي إزالة الرطوبة من الهواء المستعمل في التجفيف ، وخاصة عندما تكون رطوبة المحيط عالية .

5 – تستهلك كمية وقود عالية بالنسبة إلى وزن الماء المتبخر .

6 – تزداد كفاءة التجفيف مع زيادة درجة حرارة الدخول عندما تكون درجة حرارة الخروج ثابتة .

7 – نظراً لاستعمال كميات كبيرة من الغاز لذلك تكون معدات إزالة الغبار الملحقة بالمجففات المباشرة كبيرة الحجم وغالية الثمن، وخاصة عندما تكون دقائق المادة المراد تجفيفها صغيرة جداً .

### **خصائص المجففات غير المباشرة**

1 – تنتقل الحرارة إلى المادة الرطبة بطريقة التوصيل خلال جدار، أو صفيحة مصنوعة من المعدن .

2 – تتراوح درجة الحرارة بين أقل من درجة الانجماد (في حالة التجفيف بالتجميد) إلى درجة حرارة تتجاوز ( $550^{\circ}\text{C}$ ) في حالة تجفيف المواد التي يتم تسخينها بواسطة شعلة .

3 – ملائمة للعمل تحت ضغوط منخفضة (ضغط مخلخل)، وفي أجواء خاملة لمنع إزالة المذيب، أو لمنع تأكسد المنتجات سريعة الاشتعال .

4 – تستعمل عادة السوائل المكثفة كوسط للتسخين لأنها أكثر اقتصادية ، إذ يمكن تنقية الوقود حسب نوع المادة المطلوب تجفيفها .

5 – سهولة عملية إزالة الغبار والنواتج العرضية غير المرغوبة .

ومن انواع المجففات :

### **1- المجففات السطحية او ذات الصواني**

يحتوي المجفف على عدة صواني، أو صفائح لوضع المادة المطلوب تجفيفها عليه ، ثم يمرر الهواء الساخن على الصواني فيحمل بخار الماء معه ، وعندما تصبح المادة جافة تماماً ، تخرج الصواني ، ثم يتم ادخال وجبة جديدة من الصواني التي تحوي على رطوبة . يمكن أن تتم العملية بصورة مستمرة وذلك بإدخال الصواني التي تحوي مواد رطبة من احد طرفي المجفف لتستلم جافة من الطرف الآخر ، إذ تحمل الصواني على عجلة متحركة وتوضع المادة الصلبة بشكل طبقة رقيقة على منخل ليتمكن الغاز أن يتخللها مما يعجل عملية التجفيف ، ويمكن أن توضع المراوح خارجاً وتتصل بقناة ، ويوجد منظم يقوم بتنظيم تدوير الهواء ، كما يجب ترك مسافات لمرور الهواء خلال المادة المطلوب تجفيفها .

ترتفع رطوبة الهواء داخل المجفف مقارنةً بالهواء خارج المجفف ، نتيجة تدوير الهواء بكميات كبيرة ، وعند استعمال حرارة عالية يتم الحصول معدلات تجفيف أسرع ، ويجب أن يعزل المجفف جيداً لمنع تكثف الرطوبة على الجدران، وكذلك للحفاظ على الحرارة من التسرب .

تكمن أهمية المجففات السطحية بكونها رخيصة من حيث تكاليف الإنشاء والصيانة، ولكن تكاليف تشغيلها عالية لحاجتها إلى استعمال كمية كبيرة من الوقود لتجهيز الحرارة ، كما أنها تحتاج إلى أيدي عاملة كثيرة فضلاً عن فقدان الحرارة عند فتح المجفف أثناء عملية الشحن والتفريغ .

## 2- المجففات الاسطوانية

تجهز الحرارة إلى داخل أسطوانة دوارة لتجفيف المادة السائلة بشكل طبقة رقيقة على السطح الخارجي للأسطوانة أثناء دورانها لتجف في دورة واحدة ، أو تغطس الأسطوانة في السائل وتفتش المادة الجافة بواسطة شفرة قبل أن تغطس مرة أخرى في السائل .

## 3- المجففات الدوارة

تتألف من سطح أسطوانة افقية تدور حول محور افقي، تدخل المادة المطلوب تجفيفها من احد طرفي الأسطوانة ، وتدخل الغازات الساخنة منه الطرف الآخر، ونتيجة الحركة الدورانية ترفع المادة ، ثم تسقط في تيار الهواء الساخن مما يجعل عملية التجفيف اسرع . إنَّ الطرف الآخر من الأسطوانة (الخروج) يكون مستواه اوطأ من منطقة الدخول لكي يتم خروج المادة الجافة بفعل الجاذبية .

## 4- المجففات الرذاذة

يمكن أن تجف السوائل بكفاءة عالية وذلك بترذيذ (رش) السوائل في تيارات الغازات الساخنة وتترك القطيرات الصغيرة (الرذاذ) لتسقط خلال الغازات الساخنة . إنَّ عملية التريذ تسمح بالحصول على مساحة انتقال حراري كبير مما يجعل معدلات التجفيف عالية .

## 5- المجففات الفراغية

عندما تجري عملية التجفيف تحت الضغط الفراغي ، فإن الرطوبة يمكن أن تزال بمعدلات عالية وبدرجات حرارة واطئة نسبيا ، وهذه الطريقة مناسبة للمواد التي تتأثر بالحرارة . يمكن أن تكون المجففات الفراغية ثابتة، أو دوارة وتصنع عادة من الفولاذ وتكون أبوابها محكمة الغلق ، وتوضع المادة المطلوب تجفيفها على رفوف مثقبة يمر خلالها هواء ساخن لتتبخر الرطوبة وبالتالي جفاف المادة .

## 2 - 7 الترشيح

يعرف الترشيح على أنه عملية فصل المادة الصلبة العالقة من المحلول، وذلك باستعمال وسط مسامي.

## مبدأ عملية الترشيح

تعتمد عملية الترشيح على سحب السائل بواسطة مضخة فراغية فينتقل السائل خلال الوسط المسامي (نتيجة لفرق الضغط بين الوسط ما قبل المرشح وبعد المرشح ) إذ تترسب المادة الصلبة على الوسط المسامي ويمر السائل من خلاله، حيث يحوي السطح المسامي على ثقب اصغر قطرا من دقائق المادة الصلبة العالقة في المحلول . أن المادة الصلبة سوف تترسب بشكل طبقة (تدعى كيك)، وبازدياد معدل الترشيح سوف يزداد سمك طبقة الكيك، وبالتالي تزداد المقاومة لجريان السائل ، وعليه يجب إزالة طبقة الكيك باستمرار .

إنَّ المرشح الأكثر ملاءمة لأي عملية فصل هو الذي يلبي الاحتياجات مع اقل كلفة ممكنة وتكون كلفة الجهاز مرتبطة ارتباطا وثيقا مع مساحة الترشيح . تعتمد المميزات الاقتصادية للمرشح على ما يأتي :

- 1 - لزوجة المائع وكثافته وقابليته الكيماوية على التفاعل .
- 2 - حجم جسيمات المادة الصلبة وشكلها وطبيعتها .

- 3 - تركيز المادة الصلبة .
  - 4 - كمية المادة المطلوب فصلها .
  - 5 - معرفة سعر المادة الصلبة والسائلة .
  - 6 - معرفة مدى دقة عملية الفصل .
- تستعمل عملية الترشيح في الصناعة النفطية بصورة رئيسية في وحدة إزالة الشمع لإنتاج زيوت التزيت.

### الوسط المسامي

إنَّ الغاية الأساسية لاستعمال السطح المسامي ، هي انجاز عملية فصل المادة الصلبة إذ تعمل كمانع مرور للجسيمات الصلبة ، كما يعمل السطح المسامي مسندا لكبيك الراشح .

اهم مواصفات الوسط المسامي :

- 1 - أن يكون مقاوم لفعل تاكل المائع .
- 2 - قوي من الناحية الميكانيكية .
- 3 - رخيص الثمن .
- 4 - غير مقاوم للجريان اثناء الترشيح .

### اهم المواد المستعملة كوسط للترشيح

- 1 - مواد المنسوجة كالحريير والصوف والنايلون والبلاستيك .
  - 2 - صفائح متقبة .
  - 3 - مواد صلبة مسامية .
  - 4 - الرمل والاسبست .
- تجري بين مدة وأخرى عملية استبدال الوسط المسامي وخاصة إذا كان متاكل، أو تالف ، أو إذا كان ذا مقاومة عالية لمعدلات الجريان .

## 2 - 7 - 1 أنواع المرشحات

تصنف المرشحات حسب طريقة التشغيل الى المرشحات المستمرة والمتقطعة ، وفيما يأتي جدولاً يوضح الفرق بين النوعين :

ت	المرشح المستمر	المرشح المتقطع
1	يستعمل في حالة طبقة الترشيح ذات مقاومة واطئة	يستعمل في حالة طبقة الترشيح ذات مقاومة عالية
2	يتم اخراج طبقة الكيك بسهولة	يتم اخراج طبقة الكيك بصعوبة
3	تدخل مادة المتغذية والناجح صورة مستمرة	تدخل المادة المغذية بصورة متقطعة
4	يكون اخذ النماذج بسهولة	يكون اخذ النماذج بصعوبة

وتكون المرشحات على انواع وهي:-

### 1 - المرشح المكبسي :

هو عبارة عن مجموعة من الصفائح مربعة، أو دائرية الشكل، ويتم تثبيت قماش الترشيح على سطح الصفيحة ، وكل زوج من الصفائح مع اطار يشكل وحدة ترشيح كاملة وتربط مع بعضها البعض بالبراغي.

تدخل المادة المراد ترشيحها تحت ضغط، ويتم الترشيح حيث تتجمع المادة الصلبة على القماش ويتم خروج الراشح من الطرف الثاني، إذ يسحب بوساطة أنبوب يدعى أنبوب التجميع ، وتستمر عملية الترشيح لحين ارتفاع ضغط المرشح بصورة فجائية وعندها يجب إيقاف ضخ المادة المغذية .

### مميزات المرشح المكبسي:

- 1 - بسيط الصنع .
- 2 - رخيص الثمن .
- 3 - سهولة صيانته لعدم وجود أجزاء متحركة كثيرة .
- 4 - من الممكن استعمال ضغط ترشيح عالي يصل الى حوالي  $(20 \text{ lb/in}^2)$  .
- 5 - يمكن تغيير سمك الكيك بزيادة الصفائح والاطارات .

### مساوئ المرشح المكبسي:

- 1 - الكلفة التشغيلية عالية .
- 2 - تلف الوسط المسامي بسبب أن العملية متقطعة .
- 3 - يجب ملء الغرفة بالكيك قبل بدء الغسل .
- 4 - يجب وضع غطاء لحماية الجهاز من المواد السامة التي تسبب التآكل .

### 2 - المرشح الورقي:

يتكون من عدد من غرف الترشيح على شكل وريقات متكونة من اطار سلكي مجوف مغطى بكيس من قماش الترشيح، وتعلق الوريقات بصورة متوازية في خزان مغلق إذ يدخل العالق إلى الخزان تحت الضغط وعبر وسط الترشيح، وهنا يتم ترسيب المواد الصلبة على القماش بينما يدخل الراشح داخل الاطار المجوف والى الخارج .

المرشح الورقي غير اقتصادي للتعامل مع الكميات الكبيرة من المواد العالقة ، فضلا عن استهلاك كميات كبيرة من سائل الغسل للوصول إلى كفاءة غسل عالية .

### 3 - المرشح الدوار:

تجري عمليات التغذية وإزالة الكيك والترشيح والتجفيف اوتوماتيكيا، واهم أنواع المرشحات المستمرة هو المرشح الدوار الفراغي .

إنَّ المرشح الدوار الفراغي يحتوي على الجزء الدوار الذي يدور داخل حوض موجودة فيه المادة المغذية المراد ترشيحها، إذ تدخل عبر قماش الترشيح نتيجة لفرق الضغط ، فعند دوران المرشح ستحدث عملية الترشيح بعدها تتم عملية الغسل ثم ضخ الهواء المضغوط لتجفيف طبقة الكيك ، ثم تجري عملية القشط .

### مميزات المرشح الدوار

- 1 - يعمل بصورة مستمرة و اتوماتيكية، وبذلك يكون اقتصادي .
- 2 - يمكن تغيير سرعة التدوير .
- 3 - يستخدم في حالة احتواء المادة المغذية على رواسب بنسبة عالية .
- 4 - يستخدم في حالة حجم حبيبات المادة الصلبة كبير نوعا ما ، أما إذا كان الحجم صغير، فيحتاج إلى جهاز يدعى المثخن ويربط قبل المرشح لتركيز العالق .

### مساوئ المرشح الدوار:

- 1 - إن فرق الضغط فيه محدد، مما يؤدي إلى صعوبة في ترشيح السوائل الساخنة .
- 2 - غير صالح للمواد الجلاتينية بسبب صعوبة ازلتها من القماش .
- 3 - كفاءة الغسل واطئة .
- 4 - كلفة انشاء المرشح والملحقات عالي.

## الأسئلة

- س 1 : عرف :
- 1 – التقطير 2 – الاستخلاص 3 – الامتصاص 4 – الامتزاز 5 – التجفيف 6- نقطة الندى 7- برج الحشوات 8 – معدل التجفيف.
- س 2 : اذكر الشروط التي يجب مراعاتها عند اختيار المذيب في عملية الاستخلاص .
- س 3: عدد أنواع الحشوة غير المنتظمة المستعملة في أعمدة عمليات الامتصاص والتقطير.
- س 4 : ما أصناف التقطير عددها مع الشرح المختصر .
- س 5 : عدد خواص المواد الصلبة المازة ، ثم اشرح الزيولايت ذو المناخل الجزيئية .
- س 6 : وضح مراحل تصنيع الكربون الفعال؟ مع الشرح المختصر.
- س 7 : قارن بين:
- 1- المرشح المستمر والمرشح المتقطع .
- 2- التقطير التفاضلي والتقطير الوميضي.
- س 8 : اذكر مميزات ومساوئ برج الحشوة .
- س 9 : ما مبدأ عملية الامتصاص ؟ ثم اذكر 4 من مميزات برج الحشوة.
- س 10 : اشرح مبدأ عملية التقطير ، ثم قارن بين برج الصواني وبرج الحشوات .
- س 11: املأ الفراغات الآتية بما يناسبها :
- 1- يصنف التقطير حسب طبيعة العملية التشغيلية الى ..... و.....
- 2- استخلاص سائل صلب يتم باستعمال مذيب مثل .....
- 3- من مواصفات الوسط المسامي ..... و.....
- 4- طرق إعادة تنشيط المادة الصلبة في عملية الامتزاز ..... و.....
- 5- تستعمل عملية الترشيح في الصناعة النفطية في وحدة ..... لإنتاج .....

## الفصل الثالث

### الغاز الطبيعي

### (Natural Gas)



#### الأهداف

- 1 - بعد الانتهاء من دراسة الفصل يكون الطالب قادرا على أن :
- 2 - يميز بين أنواع الغاز الطبيعي وخواص واستخداماته.
- 3 - يعرف حقول الغاز في العراق .
- 4 - يعرف مصادر الغاز السائل في المصافي .
- 5 - يفهم عمليات تحلية الغاز .
- 6 - يتعرف على مضافات الغاز .
- 6- يتعرف على طريقة انتاج الغاز الطبيعي المسال .

#### 1-3 تمهيد

إن حاجة الاقتصاد العالمي إلى الطاقة في تزايد مستمر، فقد توقع بعض الخبراء حصول عجز مستمر في إمدادات الطاقة يبدأ من عام 2010 وحدث أزمة طاقة جدية، وللخروج من هذه الأزمة، يجب الانتقال إلى استخدام الغاز الطبيعي ليس لأهميته الاقتصادية فحسب ، بل لأهميته في الحفاظ على البيئة، ففي نهاية القرن العشرين أخذ الغاز الطبيعي مكان الفحم كمصدر ثان للطاقة بعد النفط، ففي عام 2000 كان استهلاك الطاقة العالمي كالاتي: 39% نفط - 23% غاز طبيعي - 22% فحم حجري، ويتوقع أن يكون

التحول تدريجياً من النفط إلى الغاز الطبيعي بداية القرن الحادي والعشرين، وذلك لن يتحقق بسبب الاعتبارات البيئية فحسب بل بسبب التطورات التكنولوجية.

يعتمد العراق في استخداماته على أهم مصدرين للطاقة، هما النفط والغاز الطبيعي نتيجة لتوفرهما بشكل كبير ومن خلالهما يتم توليد الطاقة الكهربائية التي تعد المحرك الرئيس لجميع المنشآت الحيوية في العراق ويعد الغاز الطبيعي أحد أهم مصادر الطاقة غير المتجددة في العراق، ويشكل قطاع الغاز في العراق أحد أهم المصادر الأساسية للطاقة بعد النفط، إذ فرض هذا القطاع نفسه ليشكل محوراً داعماً للسياسة الاقتصادية، كما يعد قطاع الغاز عنصراً حيوياً رئيسياً في المجال الاقتصادي للبلاد وعليه يجب العمل على الرفع من إنتاجيته وزيادة احتياطه وصادراته بالإفادة من الموقع الجغرافي القريب من الأسواق الآسيوية، ولذلك أصبح من الأهمية إدراج موضوع الغاز الطبيعي في المناهج التعليمية التخصصية للطلبة.

### 2-3 الغاز الطبيعي: الأنواع، الخواص والاستخدامات ( Natural gas: types, properties & uses )

الغاز الطبيعي هو أحد مصادر الطاقة البديلة عن النفط وهو من المحروقات عالية الكفاءة قليلة الكلفة، ونحن بحاجة للطاقة باستمرار ، لتدفئة منازلنا ، وطهي طعامنا ، وتوليد الكهرباء لدينا، ولذلك ارتقى والغاز الطبيعي لمثل هذا المستوى من الأهمية في مجتمعنا وفي حياتنا.

يُعد الغاز الطبيعي من أنظف المواد الهيدروكربونية في الأرض إذ لا ينتج عن احتراقه مخلفات الرماد وأكاسيد الكبريت والنيتروجين، وهذه الأكاسيد تعد من الغازات الضارة بالبيئة، وهذا ما يميز الغاز الطبيعي عن جميع أنواع الوقود الأحفوري الأخرى.

تؤكد النظريات العلمية أن الغاز الطبيعي تكون على مدى ملايين السنين من تحلل المواد العضوية النباتية والحيوانية المدفونة في طبقات الصخور الرسوبية، وطبيعته الغازية تجعله ينفذ عبر المسام والكسور والشقوق في الرواسب والصخور، وبعض هذا الغاز يظهر على السطح بشكل طبيعي في التسربات، في حين تتحرك جزيئات الغاز الأخرى حتى يتم حبسها في طبقات من الصخور، أو الصخر الزيتي، أو الملح أو الطين، وهذه الرواسب المحبوسة هي الأماكن المستخدمة لخرن واستخراج الغاز الطبيعي، التي تقع عادة بين 1 و 7.5 كيلومترات تحت مستوى سطح الأرض.

والغاز الطبيعي بمفرده، أو بالاشتراك مع النفط الخام، سواء تحت الأرض الجافة، أو تحت قاع المحيط. يبلغ عدد حقول الغاز الطبيعي في العراق (31) حقلاً تحتوي جميعها على الغاز المصاحب، ووجود الغاز الحر في بعضها كحقل كورمور، عكاز، كانه، ديمرداغ والسيبة يتباين توزيعها الجغرافي من منطقة إلى أخرى وفقاً لوجود النفط الخام بالنسبة للحقول التي تحتوي على الغاز المصاحب ففي المنطقة الجنوبية يوجد الغاز المصاحب في كل من حقل مجنون والرميلة والزيبر وسيبة وغيرها من الحقول في محافظة البصرة . جدول (3-1) يبين التوزيع الجغرافي لحقول الغاز الطبيعي في محافظات العراق. و الشكل (3-1) يوضح أماكن تواجد الغاز الطبيعي في العراق.

جدول (3-1) التوزيع الجغرافي لحقول الغاز الطبيعي في محافظات العراق

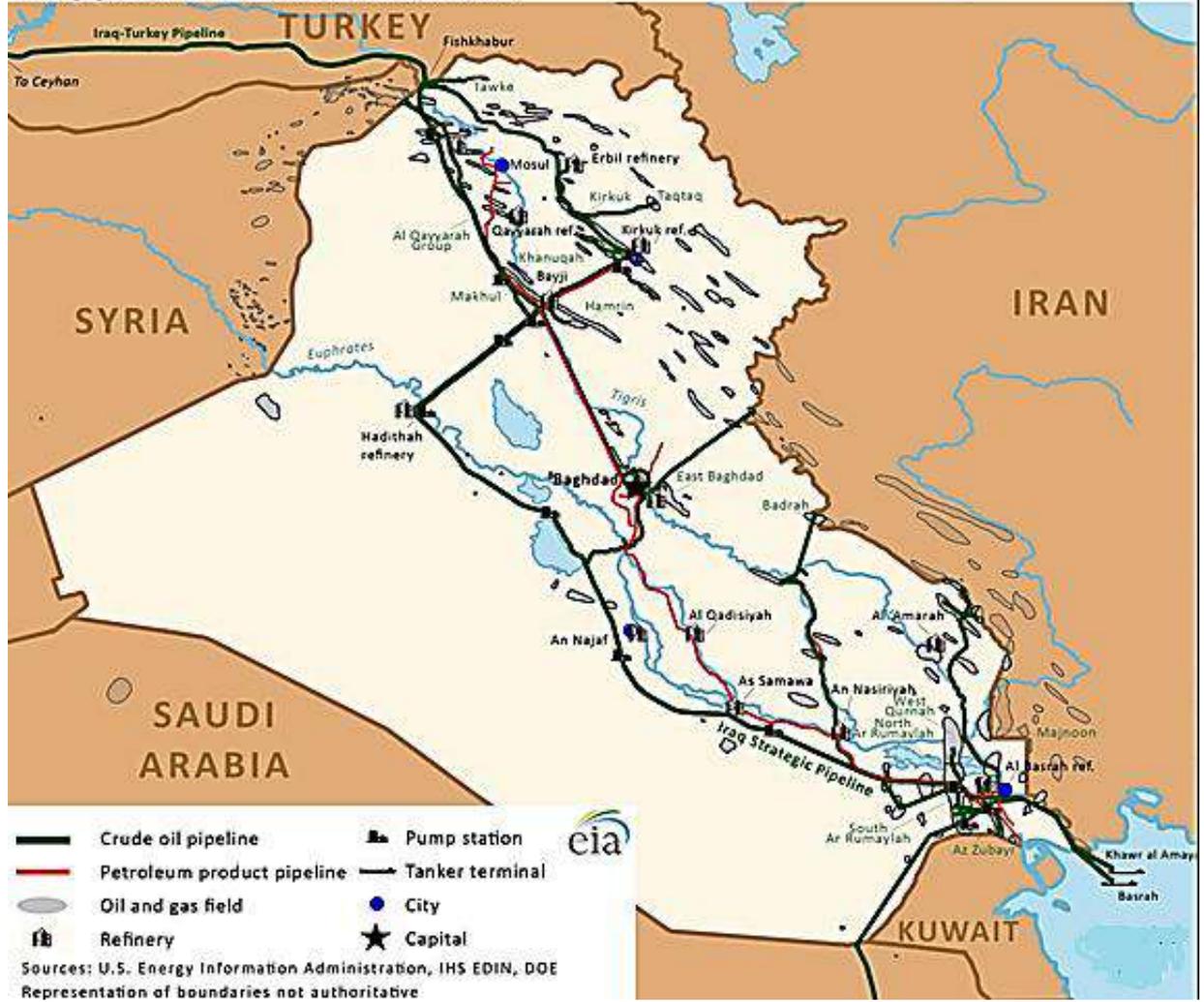
اسم المحافظة	عدد الحقول	اسم الحقل
البصرة	4	مجنون ، الرميلة، الزبير، السبية
ديالى	4	جريا بيكة، منصورية، تل غزال، خشم الاحمر
صلاح الدين	6	خانوقة، كور مور، كسب، حميرين، عجيل، بلد
الانبار	1	عكاز
كركوك	6	كركوك، باي حسن، جمبور، خباز
نينوى	6	قصاب، بطمة الغربي، القيارة، صفية، الآن، ساسان
سليمانية	1	جمجمال
اربيل	3	ديمر داغ، قره جوق، كانه
المجموع	31	

المصدر: وزارة النفط العراقية ، قسم الدراسات والبحوث، بغداد، 2012.

و يُعرَّف الاحتياطي المؤكد – من البترول، أو الغاز الطبيعي - لحقل ما بأنه الكمية القابلة للاستخلاص على مدى عمر الحقل في ظل التكنولوجيا والاعتبارات الاقتصادية السائدة ، وطبقاً لتعريف مجلة البترول و الغاز ( Oil And Gas Journal ) الأميركية المتخصصة يتم تعريف الاحتياطي المؤكد من الغاز الطبيعي بأنه : الكميات التي يمكن استخراجها في ظل ما هو معروف حالياً من الأسعار والتكنولوجيا

في عام 2013 كشفت وزارة النفط العراقية ، عن وصول احتياطيات الغاز الطبيعي في العراق إلى نحو 137 ترليون متر مكعب قياسي من خلال زيادة الرقع الاستكشافية للغاز، وإن هناك مناطق في العراق واعدة باحتياطيات من الغاز الحر لم تكتشف بعد في الصحراء الغربية ومنطقة الجزيرة والمناطق الشمالية واخرى في محافظة ديالى وجميعها مناطق واعدة بالاحتياطيات الغازية مختلفة الاعماق، وهذا ما اشارت اليه دراسات المسح الزلزالي الاولي التي جرت سابقا ويتم تحديثها في الوقت الحاضر .

## Iraq petroleum infrastructure



### الشكل (1-3) خارطة حقول النفط و الغاز الطبيعي في العراق

يشكل تركيب الغاز الطبيعي العامل الرئيسي الأول المؤثر على سلوكيته عند تغيرات الضغط ودرجة الحرارة. لذلك تمثل المعرفة الكاملة والصحيحة لهذا التركيب المرحلة الأولى والأهم في كل العمليات المرافقة للصناعة الغازية. فالغاز الطبيعي (Natural Gas) بالتعريف هو مزيج من مركبات هيدروكربونية بارافينية خفيفة (ألكانات)، موجود في حالة غازية عند الظروف القياسية من الضغط ودرجة الحرارة (الضغط = 1 جو ودرجة الحرارة = 273 كلفن)، ويحتوي الغاز الطبيعي على المكونات الآتية:

- 1- ميثان ( $CH_4$ )
- 2- هيدروكربونات غازية أثقل (إيثان  $C_2H_6$  وبروبان  $C_3H_8$ )
- 3- غازات حامضية ( غاز ثنائي أوكسيد الكربون  $CO_2$  وغاز النيتروجين  $N_2$  وكبريتيد الهيدروجين  $H_2S$ )
- 4- ماء ( $H_2O$ )
- 5- هيليوم ( $He$ )

## 6- الزئبق (Hg) بكميات ضئيلة جداً.

يمكن أن تندرج جميع المركبات الهيدروكربونية التي تتمتع بالصفات التالية في عداد الغازات الطبيعية: الكثافة  $kg / m^3$  ( 0.710- 0.905). الكثافة النسبية ( 0.7 - 0.55). حدود الانفجار (5- 15%) حجماً. حرارة الاشتعال  $^{\circ}C$  ( 650- 750). والجدول (2-3) يوضح التركيب الكيميائي النموذجي للغاز الطبيعي.

الجدول (2-3) التركيب الكيميائي النموذجي للغاز الطبيعي

المكوّن	%الوزن
ميثان ( $CH_4$ )	70-90
إيثان ( $C_2H_6$ )	5-15
بروبان ( $C_3H_8$ ) و بيوتان ( $C_4H_{10}$ )	< 5
$CO_2, N_2, H_2S,$ إلخ.	الباقي

ويمكن أن يحتوي الغاز الطبيعي أيضاً على الهليوم إذ يُعد الغاز الطبيعي المصدر الرئيس لإنتاج الهليوم في السوق، كما يتواجد الزئبق بكميات صغيرة في الغاز الطبيعي المستخرج من بعض الحقول، وإنّ المكونات التركيبية الدقيقة للغاز الطبيعي تتغير من حقل غاز إلى آخر.

## 3 - 2 - 1 أشكال وجود الغاز الطبيعي:

يتواجد الغاز الطبيعي بعدة أشكال:

**1. غازات حرة و تعرف أحياناً بالغازات غير المرافقة (Non-Associated Gases):**  
يطلق عليها غالباً في الصناعة الغازية اسم الغازات الطبيعية، وهي عبارة عن مركبات هيدروكربونية، موجودة على شكل غازات حرة في الشروط الابتدائية للمكمن الغازي (الضغط الابتدائي، درجة الحرارة الابتدائية) حيث يشكل غاز الميثان النسبة العظمى في تركيب هذا النوع من الغازات ( أكثر من 98%) في حين تساهم المركبات الهيدروكربونية بنسبة ضئيلة جداً في تركيبها، ويمكن لهذا النوع من الغازات أن تحتوي على كميات ضئيلة من غاز ثنائي أوكسيد الكربون ( $CO_2$ ) وغاز النيتروجين ( $N_2$ ) و غاز كبريت الهيدروجين ( $H_2S$ )، وتقسم الغازات الحرة بدورها إلى نوعين: جافة و رطبة و سيتم شرح هذين النوعين لاحقاً.

**2. غازات مرافقة (Associated Gases):** و يطلق عليها أحياناً غازات القبعة الغازية، وهي عبارة عن مركبات هيدروكربونية موجودة على شكل غازات حرة في الشروط الابتدائية للمكمن من ضغط وحرارة، وتتواجد في المكمن النفطية على شكل قبعة فوق النفط.

**3. غازات منحلّة (Dissolved Gases):** هي عبارة عن مركبات هيدروكربونية غازية منحلّة في النفط عند الشروط الابتدائية للمكمن النفطي، إذ تشكل المركبات الهيدروكربونية البارافينية (ميثان - إيثان - بروبان و مركبات أثقل) المكونات الرئيسية لهذا النوع من الغازات، و يفصل هذا الغاز عن النفط نتيجة لانخفاض الضغط عن ضغط الإشباع عند خروج المزيج (نفط - غاز) إلى سطح الأرض، و يعتمد تركيب هذا الغاز بشكل رئيسي على: شروط فصل الغاز من النفط. و التركيب الكيميائي للنفط المنتج.

### 3 - 2 - 2 التعبير عن تركيب الغازات الطبيعية:

من النادر وجود الغازات الطبيعية بحالة غازات صرفة (وحيدة العنصر)، بل توجد في الواقع على شكل خلّاط غازية ، والخلّيط الغازي هو مجموعة من العناصر الغازية المختلفة، ومن دون حدوث أي تفاعل كيميائي فيما بينها، ويمكن التعبير عن تركيب الغازات الطبيعية عملياً من خلال معرفة نسبة العناصر الغازية الداخلة في تركيبها ويمكن أن تكون هذه النسبة إما كتلية ( $g_i$ )، أو حجمية ( $r_i$ ) أو مولية ( $y_i$ )، التي يمكن تعريفها كما يأتي:

الكسر الكتلي للعنصر الغازي  $i$  ويرمز له عادة بـ ( $g_i$ )، وهو النسبة بين كتلة العنصر الغازي  $i$  وكتلة المزيج الغازي:

$$g_i = \frac{m_i}{m} = \frac{m_i}{\sum_{i=1}^N m_i}, \quad \sum_{i=1}^N g_i = 1,$$

الكسر الحجمي للعنصر الغازي ( $r_i$ ) ويرمز له عادة بـ ( $r_i$ )، وهو النسبة بين الحجم الجزئي للعنصر الغازي  $i$  والحجم الكلي للمزيج:

$$r_i = \frac{V_i}{V} = \frac{V_i}{\sum_{i=1}^N V_i}, \quad \sum_{i=1}^N r_i = 1,$$

الكسر المولي للعنصر الغازي  $i$  ويرمز له عادة بـ ( $y_i$ ) وهو النسبة بين عدد مولات العنصر الغازي  $i$  والعدد الكلي لمولات المزيج الغازي:

$$y_i = \frac{n_i}{n} = \frac{n_i}{\sum_{i=1}^N n_i}, \quad \sum_{i=1}^N y_i = 1,$$

حيث إن : N : عدد العناصر الغازية الداخلة في تركيب مزيج الغاز الطبيعي .  $m_i$  . كتلة العنصر الغازي  $V_i$  : الحجم الذي يشغله العنصر الغازي .  $n_i$  : عدد كيلومولات العنصر الغازي .

**يُعد الغاز الطبيعي في الوقت الحاضر الوقود المثالي للأسباب الآتية :**

- 1- توفره بكميات كبيرة جداً وبطاقة حرارية عالية .
  - 2- تمتعه بتركيب كيميائي بسيط نسبياً .
  - 3- قبل استعماله مقارنة مع الفحم الحجري والنفط الخام • يتطلب عمليات معالجة بسيطة جداً .
  - 4- ذو احتراق سهل وكامل نتيجة لسهولة اتحاده مع الأوكسجين .
  - 5- ذو احتراق نظيف (لا يعطي عند احتراقه أي رماد)، وذلك لعدم احتوائه على مكونات معدنية.
- يستعمل الغاز الطبيعي في البيوت والأماكن التجارية (الفنادق والمستشفيات) للأغراض التالية :**
- 1- كوقود للأفران من أجل الطبخ وتحضير الطعام .
  - 2- تسخين المياه، وذلك بهدف تدفئة المباني الكبيرة .
  - 3- تشغيل وحدات التدفئة المركزية .
  - 4- تيريد الأجهزة و المعدات.
  - 5- تجفيف الملابس .

**يستعمل في الصناعة في المجالات الآتية :**

- 1- بهدف تزويد الحرارة اللازمة لذوبان المعادن والزجاج وإنتاج الكلس والإسمنت .
  - 2- في توليد الطاقة الكهربائية في محطات إنتاج الكهرباء التي تعمل بالغاز الطبيعي .
  - 3- في الصناعة البتروكيميائية (صناعة الأسمدة) لإنتاج الهيدروجين الذي يُعد مادة أولية لإنتاج العديد من المواد البتروكيميائية.
  - 4- مصدر مهم في إنتاج الهيدروجين.
  - 5- في تصنيع العديد من المواد العضوية الكيميائية (مثل الكحول الميثيلي) .
- ومن الجدير بالذكر أنه في الوقت الراهن هناك حوالي أكثر من أربعة ملايين سيارة في كافة أنحاء العالم تستخدم الغاز الطبيعي كوقود بدل من البنزين .

### **3-2-3 أنواع الغاز الطبيعي**

يتواجد الغاز الطبيعي بعدة أنواع هي :-

#### **1- الغاز الطبيعي الجاف ( Dry natural gas )**

يحتوي الغاز الطبيعي الجاف بالكامل على الميثان، فكلما زاد تركيز الميثان داخل الغاز أصبح الغاز أكثر جفافاً، ووفقاً لإدارة معلومات الطاقة الأمريكية (EIA) فإن الغاز الطبيعي الجاف هو ما يبقى بعد إزالة الهيدروكربونات المسالة (الهكسان ، الأوكتان ، إلخ) والشوائب غير الهيدروكربونية (الهيليوم ،

النيتروجين، إلخ) من تيار الغاز الطبيعي، ومن الجدير بالذكر أنه عندما يتم مناقشة موضوع الغاز الطبيعي في وسائل الإعلام المرئية والمكتوبة، فإنها تشير عادة إلى الغاز الجاف، والغاز الجاف هو المستخدم عادة في أنظمة التدفئة والتبريد وتوليد الطاقة لكهربائية، كما يمكن للغاز الجاف أن يستخدم كوقود للسيارات.

## 2- الغاز الطبيعي الرطب ( Wet natural gas )

الغاز الطبيعي الرطب يحتوي على أقل من 85 ٪ الميثان ويحتوي على نسبة أعلى من الغازات الطبيعية السائلة (LNG) مثل الإيثان والبيوتان. إن مزيج الغاز الطبيعي والسوائل الهيدروكربونية هي التي تعطيه صفة "الرطوبة". الغاز الطبيعي المسال مثل البيوتان يمكن استخدامه في أنظمة التبريد وأنظمة التجميد، ولأغراض الطهي و كوقود للولاعات والشوايات، وإن كلاً من الغاز الطبيعي الرطب والجاف ينتجان انبعاثات ضارة بالبيئة أقل مما ينتجه الفحم أو النفط عندما تحترق.

## 3- الغاز الحامضي ( Acid gas )

الغاز الحامضي هو نوع من الغاز الطبيعي يحتوي على كميات كبيرة من كبريتيد الهيدروجين ( $H_2S$ ) وثاني أكسيد الكربون ( $CO_2$ ) تقدر ب 5.7 ملغ أو 4 جزء في المليون (أجزاء لكل مليون) حجماً في ظل ظروف درجة الحرارة والضغط القياسية، ويؤدي احتراق الغاز الحامضي إلى تكوين أكاسيد الكبريت التي تؤدي إلى مشاكل بيئية، ولذلك قبل استخدام الغاز الطبيعي الخام الذي يحتوي على كبريتيد الهيدروجين، يجب معالجة الغاز الخام صناعياً لتقليل نسب كبريتيد الهيدروجين ( $H_2S$ ) إلى مستويات مقبولة، ويتم ذلك عادة بمعالجة الغاز بمحاليل الأمين، وغالباً ما يتم تحويل  $H_2S$  الذي تم إزالته لاحقاً إلى كبريت عنصري ثانوي، أو تحويله بدلاً من ذلك إلى حمض الكبريتيك .

## 4- الغاز الحلو ( Sweet gas )

يمكن تسمية الغاز الطبيعي بأنه "غاز حلو" إذا كان يحتوي فقط على كميات ضئيلة من  $H_2S$  و  $CO_2$ . ومن مميزات الغاز الحلو النقي أنه لا يؤدي إلى تآكل المعدات والأجهزة والأنابيب الناقلة كما يتطلب القليل من عمليات التكرير، ويمكن نقله وتسويقه بأمان. وتفرض السلطات ضوابط على منتجي الغاز الطبيعي لتقليل محتوى الكبريت في منتجاتهم، لذلك يجب تحلية الغاز الحامضي قبل إرساله من المصفاة، أو محطة معالجة الغاز، وهناك عدة طرق لتحلية الغاز وبالتالي يمكن الاختيار من بين مجموعة من الطرق القائمة على الكفاءة والتكلفة والطاقة الانتاجية.

## 3-3 الغاز الطبيعي المسال و طرق انتاجه ( Production of liquefied natural gas )

الغاز الطبيعي المسال ( Liquefied natural gas )، أو ( LNG ) هو غاز طبيعي تمت معالجته وإسالته بالتبريد. يتم استخراج الغاز من حقول النفط والغاز ثم ينقل عبر أنابيب خاصة إلى منشأة المعالجة، إذ تتم عمليات معالجة إضافية، تبريد وإسالة الغاز تحت الظروف الجوية، ويمكن تلخيص العمليات اللازمة لإنتاج الغاز الطبيعي المسال كما يأتي:

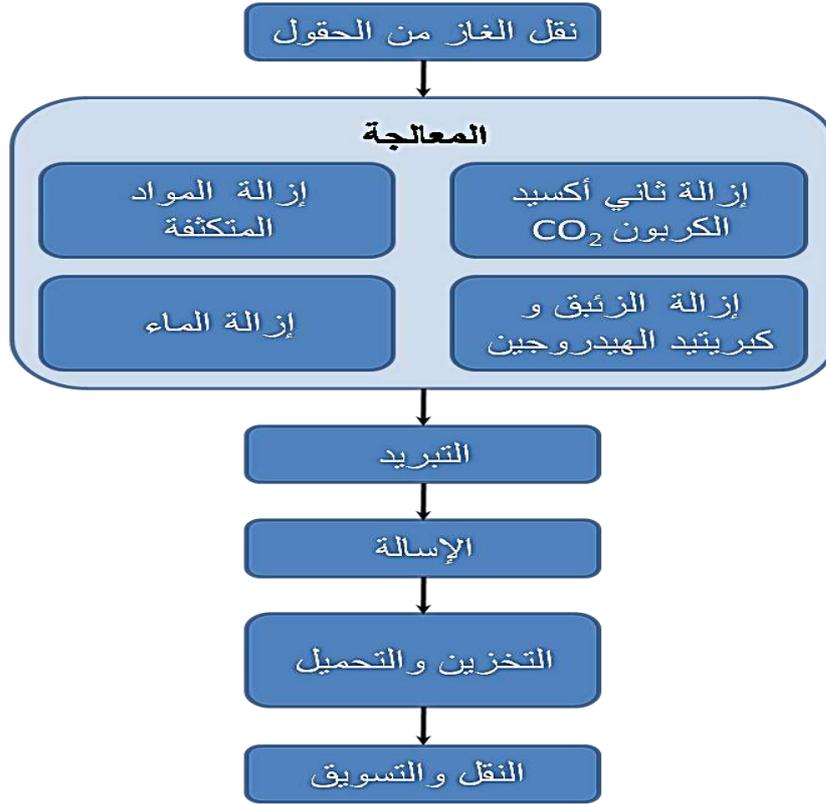
أولاً - يمرر الغاز المستخرج من الأرض عبر أنابيب لنقله إلى مركز المعالجة، وتبدأ معالجة الغاز عن الظروف القياسية (غالباً ما يكون مضغوطاً في حرارة الجو العادية) بإزالة المواد غير اللازمة

والمواد التي قد تشكل ضررا على المنشأة والبيئة. مثل هذه المواد الماء، الزيوت النفطية، الغازات والمواد الهيدروكربونية المتكثفة، غاز ثاني أكسيد الكربون لكون هذه المواد تسبب انسداد أنابيب التبريد فيما بعد (لأنها جميعا ستتجمد وتصبح مواد صلبة قبل الوصول لدرجة تبريد وتسييل الغاز بكثير). كذلك غاز كبريتيد الهيدروجين ، الذي تم حضره دوليا (غاز سام ويسبب المطر الحامضي) والزنبق، لأنه يتسبب في تآكل وانهيار الأواني والأنابيب المصنوعة من الألمنيوم.

ثانيا - بعدها تبدأ عملية تبريد الغاز على مراحل، وهنا تختلف طرق التبريد من شركة لأخرى وحسب طبيعة الموقع والجدوى الاقتصادية. في الغالب تبدأ عملية التبريد بمبردات البروبان (التي يتم تبريدها بالماء أولا ثم بغاز البروبان نفسه)، ويتم فصل بعض الغازات المكونة للغاز الطبيعي وفقا لدرجة غليانها مثل الميثان، الإيثان، البروبان، البيوتان، البنتان ويستفيد من بعضها في عملية التبريد ومن البعض الآخر كوقود ضمن المنشأة، ومن الجدير الذكر وأن غاز البنتان وما فوقه تعدّ غازات ثقيلة ويجب فصلها كي لا تتسبب في عملية التجمد والانسداد، يصبح الغاز الطبيعي المضغوط سائلا في درجات حرارة حوالي 36 تحت الصفر.

ثالثا - تأتي المرحلة اللاحقة من التبريد، وهي الأهم، إذ يبرد الغاز أكثر فأكثر بمبردات غازية مستخلصة من الغاز الطبيعي نفسه عادة مثل المبرد المختلط والمكون من خليط من غاز الإيثان والبروبان. في هذه المرحلة يصبح الغاز الطبيعي المضغوط نسبيا باردا في درجات أدنى من 150 تحت الصفر.

بمجرد تحرير الغاز المضغوط ينخفض ضغطه حتى يقترب من الضغط الجوي وبسبب كفاءة العزل الحراري يحدث تحوّل في الطاقة (قانون الغاز المثالي) ، وتنخفض درجة الحرارة حتى حوالي 158 تحت الصفر، وهي قريبة جدا من درجة الإسالة. في الحقيقة يكون الغاز قدا أصبح سائلا عند هذه الدرجة لكونه ما يزال تحت ضغط أعلى من الضغط الجوي بقليل، وتحدث أخيرا عملية الإسالة الطبيعية في إناء يعرف بإناء التبخير النهائي، إذ يهبط ضغط الغاز للضغط الجوي تقريبا وتهبط معه درجة الحرارة إلى -161.5 مئوية ويصبح الغاز عندها سائلا يمكن ضخّه إلى خزانات تبريد ذات عزل حراري عالي الكفاءة كما يمكن ضخّه فيما بعد إلى حاويات النقل، أو إلى سفن بحرية . الشكل (2-3) يوضح مراحل انتاج الغاز المسال.



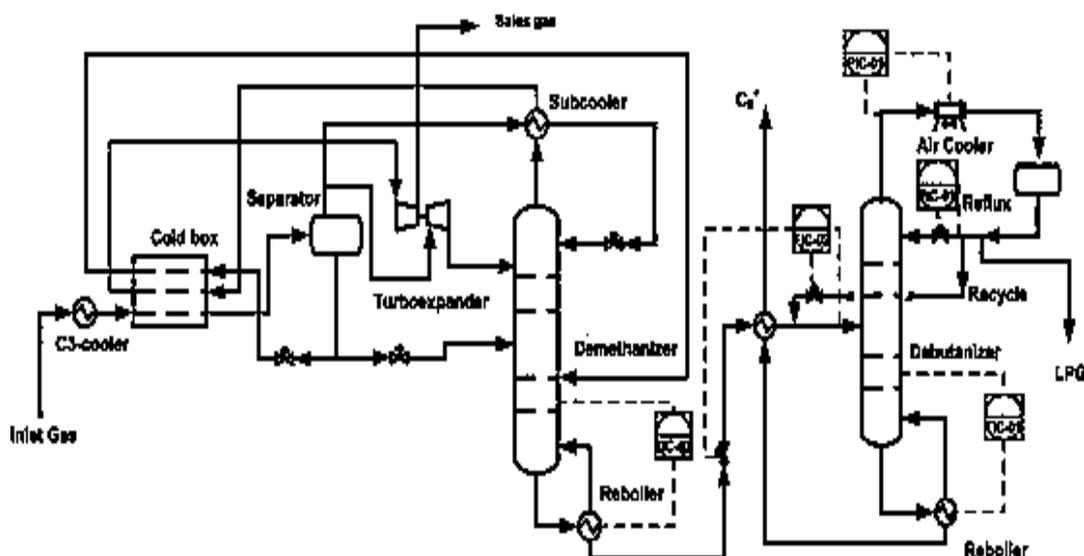
الشكل (2-3) مراحل انتاج الغاز المسال

### 4-3 الغاز البترولي المسال ( Liquefied petroleum gas- LPG- )

الغاز البترولي المسال : هو أما غاز البروبان ( C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> )، أو البيوتان ( C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> )، أو خليط يتكون منهما بنسبة 60% بروبان و 40% بيوتان، إذ يكثر الطلب على البروبان في الشتاء عكس الصيف، حيث الطلب فيه على البيوتان أكثر. غاز البترول المسال عديم اللون والرائحة، لذا يتم إضافة مادة الميركبتان (Mercaptan) للتعرف عليه في حالة التسرب، على الرغم من إنَّ الغاز البترولي المسال غاز غير سام، ولكنه قد يؤدي إلى الاختناق عندما يتم استنشاقه في محيط مشبع بالغاز، لأن كثافة بخار غاز البترول المسال أثقل من كثافة الهواء، فإن الغاز المتسرب يتجه إلى المناطق المنخفضة، وبما إنَّ الغاز البترولي المسال، هو غاز هيدروكربوني قابل للاشتعال فإنه يستخدم كوقود لسخانات الغاز والمياه الساخنة والطهي بالغاز ووقود للمركبات.

يتم تصنيع الغاز البترولي المسال من خلال تكرير النفط الخام، أو الغاز الطبيعي الخام، ويستمد حصرا من مصادر الوقود الأحفوري. يتم عزله عن تيار الغاز الطبيعي الرطب أثناء معالجة الغاز الطبيعي، وهو كذلك منتج مشترك لتكرير النفط الخام. الشكل (3-3) يوضح مخطط لعملية انتاج الغاز البترولي المسال من الغازات الخارجة من المكمن النفطي، ويمكن أيضا استخدام مراحل المخطط نفسها لإنتاج ( LPG ) من الغازات غير المتكثفة الخارجة من اعلى عمود تقطير النفط الخام، حيث تبريد خليط الغازات إلى درجات حرارة واطئة جدا ( C ° -165 ) عن طريق التوربينات الغازية ( Turboexpanders ) التي تقوم بعملية ضغط للغازات، ثم تخفيض ضغطها لغاية الوصول لدرجة الحرارة المطلوبة للتسييل. الغازات المسالة يتم ادخالها إلى عمود تقطير، إذ يخرج غاز الميثان من

الأعلى، أما الغازات الهيدروكربونية الأثقل فيتم سحبها من اسفل عمود التقطير وتدفع الى عمود تقطير آخر، إذ يعزل الغاز البترولي المسال (البروبان و البيوتان) عن الغازات المسالة الأثقل (عدد ذرات الكربون اعلى من 4) التي تخرج من اسفل العمود.



شكل (3-3) مخطط انتاج الغاز النفطي المسال ( LPG ) من خليط غازات الميثان والهيدروكربونات الثقيلة .

يحتوي غاز البترول المسال على قيمة حرارية محددة تبلغ 46.1 ميغا جول / كيلوجرام مقارنة بـ 42.5 ميغا جول / كيلوغرام لزيت الوقود و 43.5 ميغا جول / كيلوغرام للبنزين عالي الجودة (البنزين). ومع ذلك، فإن كثافة الطاقة لكل وحدة حجم تبلغ 26 ميغا جول/ لتر أقل من كثافة البنزين أو زيت الوقود، إذ إن الكثافة النسبية لها أقل ، حوالي 0.5 - 0.58 كجم / لتر مقارنة بـ 0.71-0.77 كجم / لتر للبنزين.

إنَّ الغاز البترولي المسال ( LPG ) سائل تحت الضغط ألاَّ إنَّه يتحول إلى الطور الغازي عند تخفيض الضغط الى الضغط الجوي في درجة حرارة الغرفة، وبعد تسيله يتم تخزينه، ونقله في اسطوانات موضوع عليها علامة LPG على شكل سائل تحت ضغط معتدل، والغازات المنتجة في عملية إنتاج الغاز البترولي المسال، هي في الأساس البروبان والبيوتان ، مع وجود كسور صغيرة من غازات الغاز الطبيعي المسال الأخرى.

غاز البترول المسال أثقل من الهواء، على عكس الغاز الطبيعي ، وبالتالي عند تسربه سيتواجد في المناطق المنخفضة، مثل الطوابق السفلية، ولذلك هناك نوعان من المخاطر الرئيسية. الأول هو انفجار محتمل إذا كان خليط غاز البترول المسال والهواء داخل الحدود المتفجرة (10% - 2% حجماً)، وكان هناك مصدر اشتعال، آخر هو الاختناق بسبب احلال غاز البترول المسال بدل الهواء، مما يؤدي إلى انخفاض في تركيز الأكسجين.

### 5-3 خزن و نقل غاز البترول المسال ( Storage and transportation of LPG )

نظرًا لأن درجة غليان غاز البترول المسال تقل عن درجة حرارة الغرفة، فإن غاز البترول المسال سوف يتبخّر بسرعة في درجات الحرارة والضغط العادية، ولذلك يتم تخزينه في أوعية فولاذية مضغوطة يتم ملؤها عادة إلى 80-85% من حجمها الكلي للسماح للتمدد الحراري للسائل الموجود. وفي الخزانات الكبيرة يتم استخدام شبكة تبريد لتقليل عملية التبخر التي تؤدي إلى زيادة ضغط الخزان، التي تعرض سلامة المعدة والعاملين للخطر، وتختلف النسبة بين أحجام الغاز المتبخّر من الغاز المسال اعتمادًا على التركيب والضغط ودرجة الحرارة، ولكنها عادة ما تكون حوالي 1 : 250، والضغط الذي يصبح عنده غاز البترول المسال سائلاً ( ويسمى ضغط بخاره) يختلف حسب مكوناته، وكذلك حسب درجة الحرارة؛ فعلى سبيل المثال، يكون حوالي 220 كيلو باسكال للبيوتان النقي عند  $20^{\circ}\text{C}$ ، وحوالي 2200 كيلو باسكال للبروبان النقي عند  $55^{\circ}\text{C}$ . هذه المعلومات مهمة لأغراض التخزين والنقل، ويتم نقل غاز البترول المسال عادة عن طريق السفن والسكك الحديدية وخطوط الأنابيب والشاحنات والمركبات الأصغر الأخرى ويمكن أن يكون غاز البترول المسال المنقول عبارة عن غاز البروبان أو البيوتان، أو خليط من الاثنين. الشكل (3-4) يوضح الوسائط المختلفة لنقل غاز البترول المسال.



الشكل (3-4) الوسائط المختلفة لنقل غاز البترول المسال

### 3-6 مصادر الغاز السائل في المصافي ( Sources of LPG in refineries )

يأتي البروبان والبيوتان المخلوطان في غاز البترول المسال من العديد من وحدات العمليات المختلفة في المصفاة ، التي تشمل المصادر الرئيسية داخل المصفاة الآتية :

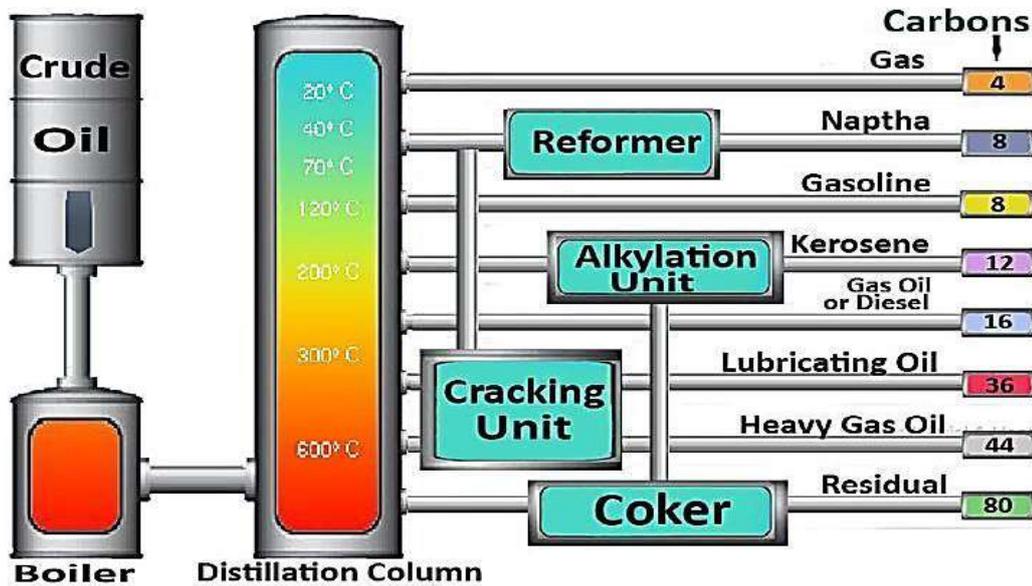
**أولا - وحدة التقطير الجوي :** تنتج جميع انواع النفط الخام كمية من البروبان (  $C_3H_8$  ) والبيوتان (  $C_4H_{10}$  ) عند التقطير. البروبان والبيوتان، يخرجان من قمة برج التقطير في تيار غاز رطب يتم إرساله إلى مصنع الغاز المشبع لفصل البروبان والبيوتان عن الغازات الأخف وزنا (الميثان والإيثان) التي تستخدم بعد ذلك لوقود المصفاة.

**ثانيا - وحدة التكسير بالعامل المساعد للموائع (Fluid Catalytic Cracking- FCC) :** في هذه العملية يتم إنتاج كميات كبيرة من البروبان المشبع والبيوتان والبروبيلين غير المشبع والبيوتيلين. في كثير من الأحيان يتم فصل الأوليفينات غير المشبعة للاستخدام كمادة خام لوحدة الألكلة أو كمادة أولية لوحدة البتروكيماويات.

**ثالثا - وحدة التفحيم (Coker) :** على غرار وحدة ال FCC ، تقوم عملية التفحيم بإنتاج البروبان (  $C_3H_8$  ) والبيوتان (  $C_4H_{10}$  ) المخلطة التي تحتوي على جزيئات مشبعة وغير مشبعة.

**رابعا - وحدة التهذيب ( Reforming ) :** وتنتج عادة حوالي 5% (من حيث الحجم) لكل من البروبان (  $C_3H_8$  ) والبيوتان (  $C_4H_{10}$  ) المخلطة .

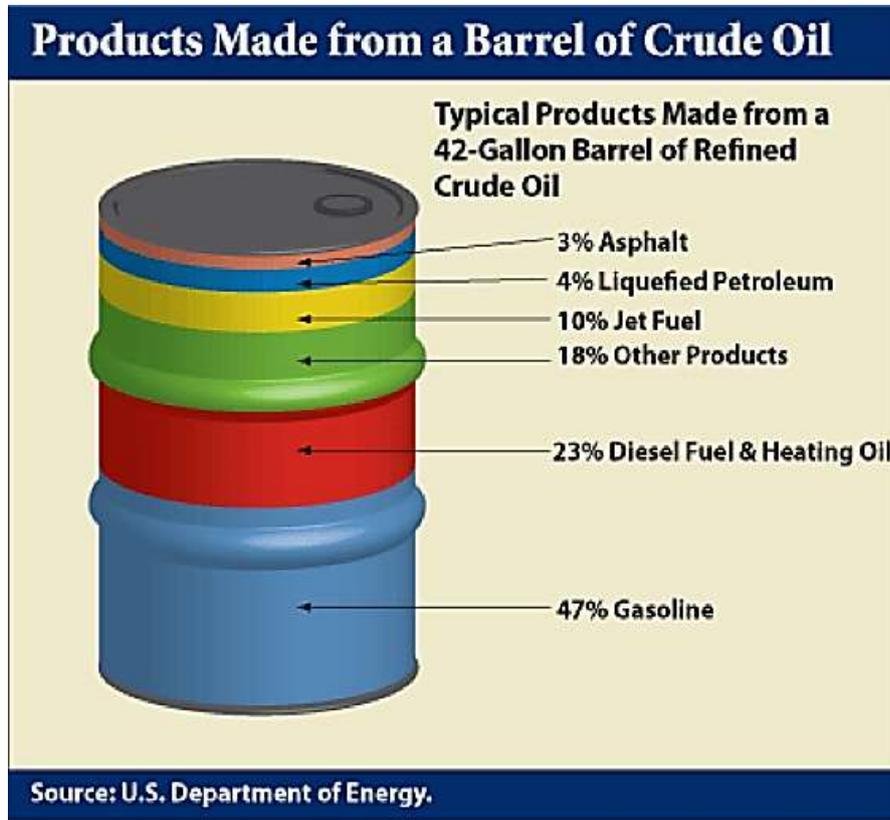
الشكل (3-5) يوضح مخطط مبسط لوحدة المصافي المنتجة لمكونات الغاز النفطي المسال (LPG).



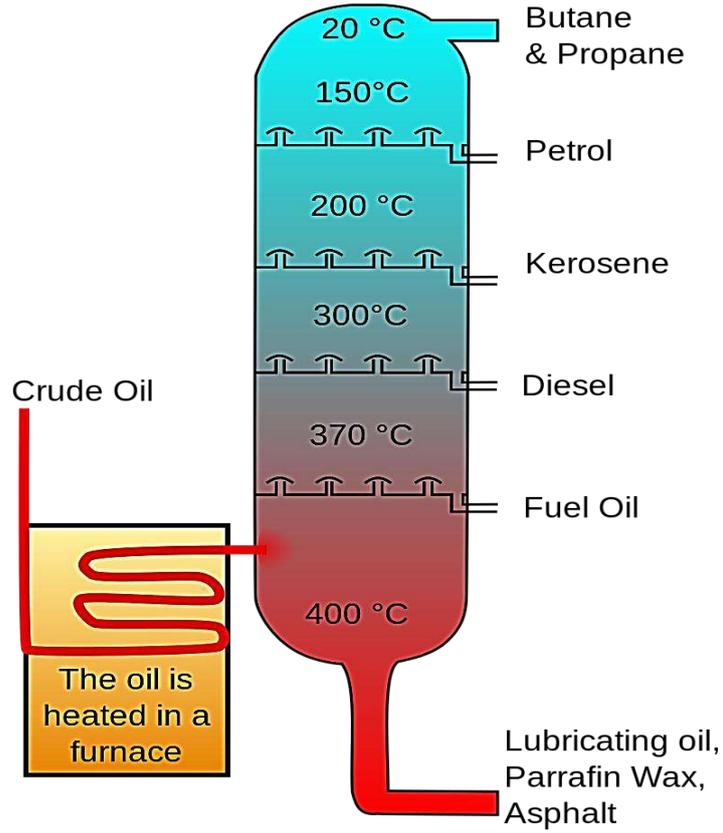
شكل (3-5) مخطط مبسط لوحدة المصافي المنتجة لمكونات الغاز النفطي المسال (LPG)

### 1-6-3 إنتاج الغاز السائل في المصافي ( Production of LPG in refineries )

يتم إنتاج 40% من كمية غاز البترول المسال أثناء عملية التقطير التجزيئي للنفط الخام اما 60% منه فيتم انتاجه أثناء عملية تقطير الغاز الطبيعي الرطب، و لغرض نقله ، يجب وضع غاز البترول المسال تحت ضغط يتراوح من (2 بار الى 20 بار) للحفاظ عليه سائلا. لأن تبخر السائل يُعد خسارة في كمية انتاج غاز البترول المسال، ويمكن بعد ذلك تخزينه ونقله في اسطوانات غاز البترول المسال. الشكل (6-3) يوضح كمية مكونات برميل واحد من النفط الخام يتم تقطيره في المصفي النفطي إذ يتبين أن البرميل الواحد يحتوي على 4% من حجمه غازات بترولية. أما الشكل (3-7) فيوضح انتاج غازي البروبان والبيوتان (وهما المكونان الأساسيان لغاز البترول المسال) من اعلى عمود عملية تقطير النفط الخام، وكذلك تنتج هذه الغازات بنسب مختلفة اثناء معالجة منتجات عملية التقطير (لتحسين مواصفات تلك المنتجات) في بعض وحدات المصفي النفطي التي تم ذكرها في الفقرة (3-6).



شكل (6-3) نسب مكونات برميل واحد من النفط الخام يتم تقطيره في المصفي النفطي



الشكل ( 7-3 ) انتاج غازي البروبان و البيوتان من اعلى عمود عملية تقطير النفط الخام.

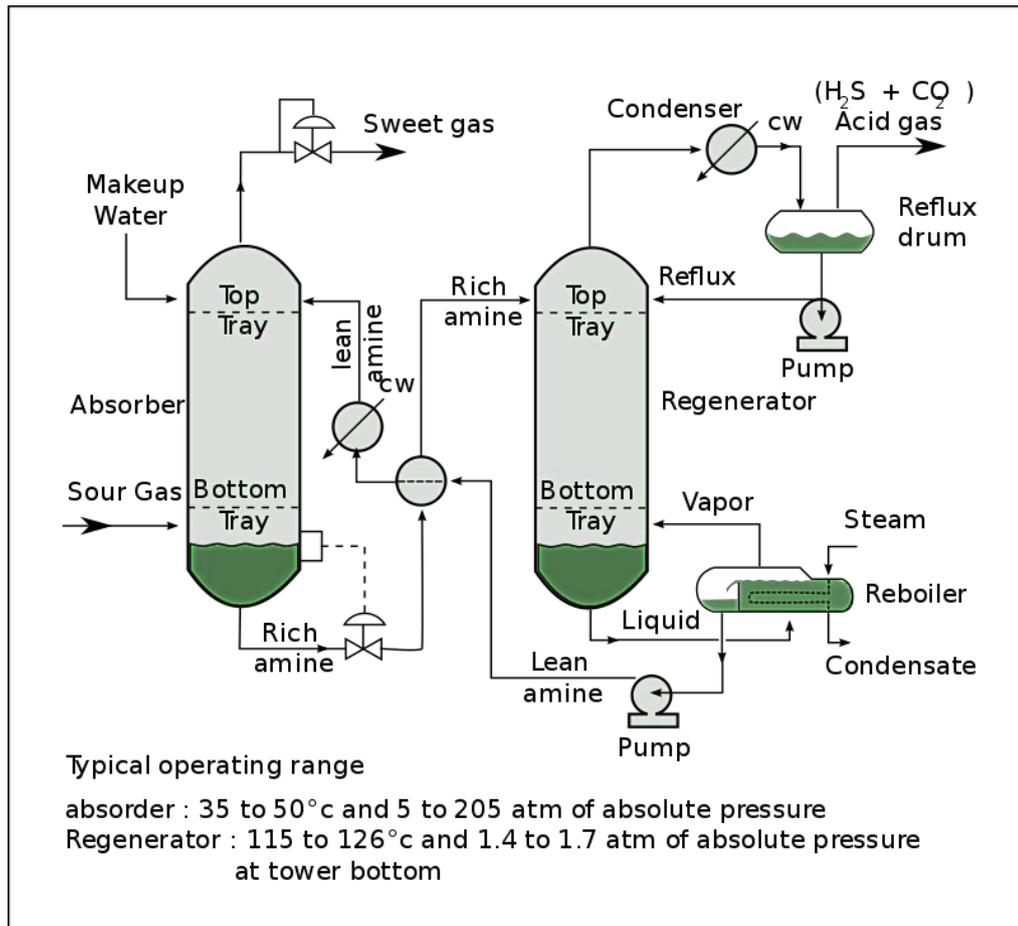
### 7-3 تحلية الغاز السائل بمحاليل الامين ( Gas sweetening by amine ) ( solution )

المعالجة الامينية للغازات، والمعروفة أيضاً بأسماء مختلفة ( مثل التنقية بالأمين ، وتحلية الغاز، وإزالة الغاز الحامضي تشير إلى مجموعة من العمليات التي تستخدم المحاليل المائية لمختلف الألكيل امينات (يشار إليها عادة باسم الأمينات) لإزالة كبريتيد الهيدروجين ( $H_2S$ ) وثنائي أكسيد الكربون ( $CO_2$ ) من الغازات، وهي عملية شائعة تستخدم في المصافي وتستخدم أيضاً في مصانع البتروكيماويات ومحطات معالجة الغاز الطبيعي وغيرها من الصناعات داخل معامل تكرير النفط أو مصانع المعالجة الكيميائية، يشار إلى العمليات التي تزيل كبريتيد الهيدروجين بعمليات "التحلية" لأن رائحة المنتجات المعالجة تتحسن بسبب عدم وجود كبريتيد الهيدروجين، وهناك انواع مختلفة من الأمينات تستخدم في معالجة الغاز مثل، ( داي ايثانول امين (DEA) )، ( مونوايثانول امين (MEA) )، ( ميثيل داي ايثانول امين (MDEA) ) ، ( وأمينوكسي ايثانول (داي جليكول امين) (DGA) ) .

والأمينات الأكثر استخداماً في المنشآت الصناعية هي ( MEA و s DEA و MDEA ) كما تستخدم هذه الأمينات في العديد من مصافي النفط لإزالة الغازات الحامضة من الهيدروكربونات السائلة مثل الغاز البترولي المسال (LPG).

الشكل (8-3) يوضح مخطط لعملية معالجة الغاز بالأمين، تسمى صناعيا بعملية Girbotol ، وكما هو موضح في مخطط التدفق تشتمل على عمود امتصاص الغاز ( Gas Absorption Column ) وعمود تنشيط محلول الامين (Amine Regeneration Column) فضلا عن معدات مساعدة في الامتصاص، واعداد التنشيط مثل المضخات و المبادلات الحرارية والصمامات ومنظومات السيطرة .

يعمل عمود الامتصاص بدرجة حرارة تتراوح ( 35-50 °C ) مئوية و ضغط ( 5 - 205 ) جو، أما عمود تنشيط محلول الامين فيعمل بدرجة حرارة تتراوح ( 115 - 126 °C ) و ضغط ( 1.4 - 1.7 ) جو. وتبدأ عملية التحلية بإدخال الغاز الحامضي إلى أسفل عمود الامتصاص بينما يدخل محلول الامين من الاعلى ويخرج تيار الغاز الطبيعي من الاعلى حاويا على تراكيز قليلة جدا من الغازات الحامضية. أما محلول الأمين فيتم الاستمرار بتدويره داخل عمود الامتصاص إلى أن يقل تركيزه نتيجة لوجود مركبات الغازات الحامضية المذابة، فيرسل إلى عمود تنشيط محلول الأمين أذ يسخن إلى درجات حرارة عالية تكون كافية لطرد مركبات الغازات الحامضية المذابة والتي تطرد اعلى وعمود تنشيط محلول الامين، بينما يرتفع تركيز محلول الامين الذي يتم تبريده واعدته إلى عمود الامتصاص .



الشكل (8-3) عملية Girbotol لتحلية الغاز الحامضي بمحاليل الامين

### 8-3 التجفيف ( Dehydration )

يحتوي الغاز الطبيعي المنتج من حقول الإنتاج فضلا عن الغازات الحامضية كغاز  $H_2S$  و  $CO_2$  على شوائب أخرى كبخار الماء، أو الماء الحر في بعض الأحيان وتختلف كمية الماء في الغازات الهيدروكربونية تبعا للضغط ودرجة الحرارة والماء أما أن يكون على شكل قطرات سائلة أو بخار ماء.

إنّ الغاز الطبيعي تنخفض حرارته اثناء مروره خلال انبواب البئر إلى السطح بسبب انخفاض الضغط وفقدان الحرارة الى المنطقة المحيطة بالانبواب، التي تكون باردة، ويكون الماء أكثر الشوائب غير المرغوب فيها في الغاز الطبيعي ، ويتم إزالة قسم من الماء (الماء الحر) من النفط والغاز عن طريق العازلات Separators .

إن الغاز الطبيعي المطلوب نقله إلى الأسواق بالأنابيب يجب أن تتوفر فيه شروط معينة من حيث احتوائه على الماء، أو بخار الماء بحدود 6-8 باوند من الماء لكل مليون قدم مكعب قياسي من الغاز الطبيعي والغاية من وحدة تجفيف الغاز هي لتخليص الغاز من الماء وتخفيض نقطة الندى قبل إرساله بواسطة خطوط الأنابيب إلى (LPG plant) وذلك لتلافي الانجماد نتيجة لتكون سوائل تسمى (الهيدرات Hydrates)، وهي عبارة عن مواد صلبة تشبه الثلج، أو بلورات ناتجة عن اتحاد الغاز الطبيعي مع الماء في درجة حرارة أعلى من درجة انجماد الماء النقي.

إن السبب الرئيس لإزالة بخار الماء من الغاز الطبيعي هو أنه يتكثف عند انخفاض درجة الحرارة و/ أو زيادة ضغط الغاز . ومن العوامل التي تساعد على تكون هذه السوائل وانجمادها هي هبوط الضغط الفجائي وانخفاض درجة الحرارة ووجود الماء ضمن مكونات الغاز.

### 9-3 وحدة التجفيف باستخدام الكلايكلول ( Glycol dehydration )

تتألف وحدة التجفيف باستخدام الكلايكلول عادةً من قسمين : ( برج التلامس Contactor ) ووحدة إعادة تنشيط الكلايكلول ( Glycol Regeneration Unit )، القسم الأول يخص الغاز، أما القسم الثاني فيخص الكلايكلول، إذ إن عملية تجفيف الغاز تتم في برج التلامس ويخرج الغاز منه خالياً من الرطوبة إلى حد كبير، أما وحدة تنشيط الكلايكلول فيتم فيها تخليص الكلايكلول من الرطوبة من خلال تسخينه حيث يرجع إلى حوالي 99% من تركيزه الأصلي.

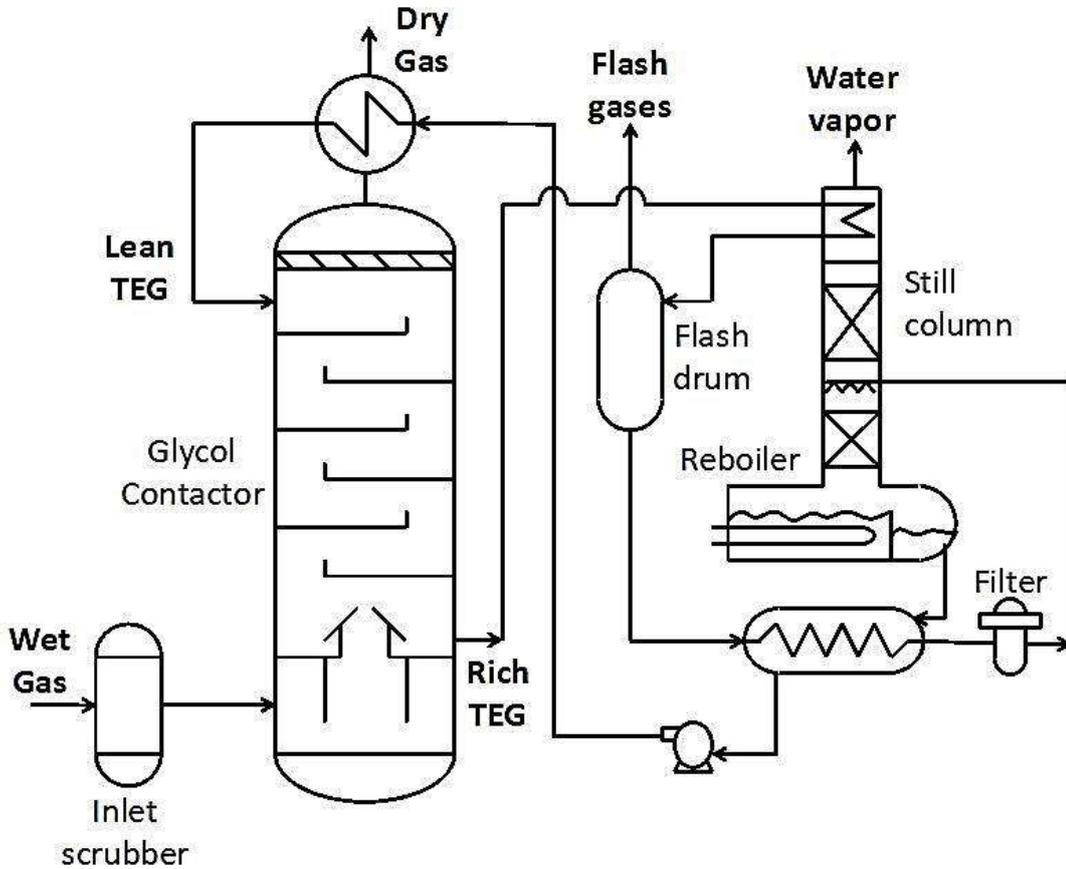
يضخ الكلايكلول من خزان الكلايكلول بواسطة المضخات إلى أعلى برج التلامس في حين يدخل الغاز الرطب من أسفل برج التلامس Contactor ، ويحتوي برج التلامس عادةً على صواني Trays يحتوي كل منها على تراكيب تسمى اكواب الفقاعة Bubble Caps يحصل فيها التلامس بين الكلايكلول والغاز الرطب، إذ إنّ الغاز يكوّن فقاعات داخل الكلايكلول تنتسرب إلى الأعلى ليخرج إلى الصينية التالية الأعلى ، في حين يتراكم الكلايكلول إلى ممر جانبي لينزل إلى الصينية التي بالأسفل، وهناك بعض التصميم الحديثة لأبراج التلامس تكون فيها المسافة بين آخر صينية ومستخلص الرذاذ Mist Extractor كبيرة لتقليل خسارة الكلايكلول والحصول على فصل أكبر بين الكلايكلول والغاز، كما أن بعض التصميم الحديثة تستخدم أبراج

الحشوة Packing للحصول على مساحة سطحية أكبر للتلامس بين الغاز الرطب والكلايكول.

يخرج الكلايكول الرطب من برج التلامس حيث يتم التحكم بمستوى الكلايكول في برج التلامس بواسطة مسيطر مستوى، يذهب بعدها الكلايكول المشبع إلى عازلة أفقية الغاية منها التخلص من المكثفات الموجودة فيه ، مع استعمال غاز الوقود لنزع غاز  $H_2S$  منه ، ثم يذهب بعدها الكلايكول إلى المرشحات وهي على نوعين : الأول المرشح الرطب لتخليص الكلايكول من المواد الصلبة ، أما الثاني فهو مرشح الكربون، الذي يقوم بتخليص الكلايكول من السوائل الهيدروكربونية أو كبريتيد الحديد.

يدخل بعدها إلى مبادل حراري لتسخين الكلايكول بشكل أولي قبل دخوله إلى المسخنة Reboiler حيث يتم تسخينه في المسخنة الى درجة تتراوح بين  $(195-200) ^\circ C$  ليتم تخليصه من الماء ، مع وجوب المحافظة على درجة حرارة الكلايكول أقل من  $(204 ^\circ C)$  لضمان عدم تحلل الكلايكول ، في حين يخرج الماء منه على شكل بخار ماء من أعلى المسخنة بواسطة أنبوب يُسمى أنبوب التنفيس ، وتقوم بعض التصاميم على طريقة إضافية لتقليل فقدان الكلايكول من خلال أمرار الكلايكول في ملف داخل أنبوب التنفيس لتسخينه.

يرجع الكلايكول بعد تنشيطه إلى خزان الكلايكول ومنه يضخ بواسطة مضخات الكلايكول، التي تكون عادةً من نوع مضخات الازاحة الموجبة ليتم ضخه الى برج التلامس مرة ثانية . وهكذا تستمر دورة الكلايكول. والشكل (9-3) يوضح مخطط لوحدة تجفيف مثالية.

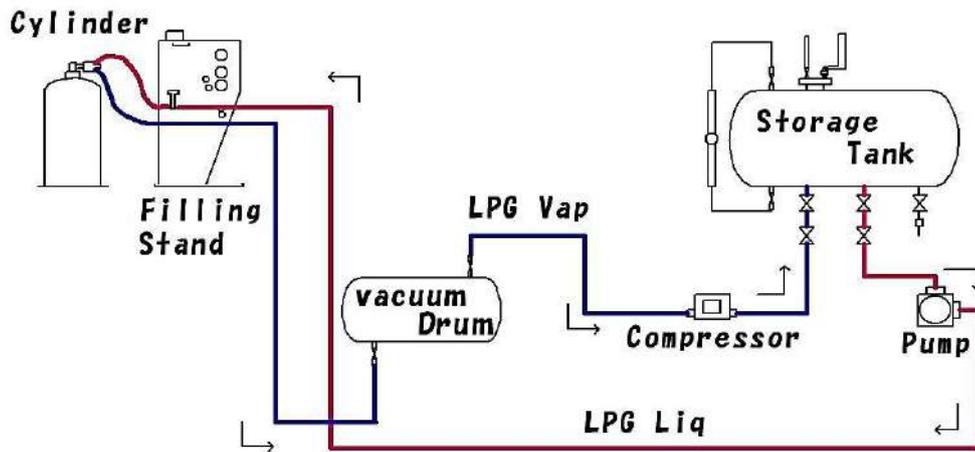


الشكل (9-3) مخطط لوحدة تجفيف مثالية

### 10-3 تعبئة غاز البترول المسال ( LPG packaging )

الغاز البترولي المسال من المركبات الحساسة والخطرة وبالتالي يجب تصميم منظومات التعبئة بشكل يؤمن موقع العمل من تسربات الغاز إلى الجو اثناء التخزين و العمل، لأن حدوث ذلك سيؤدي إلى الحريق ثم الانفجار. والمحطات الحديثة لتعبئة الغاز المسال تجهز بمتحسسات تسرب الغاز مرتبطة بشبكة انذار تعمل على توقيف العمل لحين معالجة الخلل، وكذلك منظومات اطفاء آلية .

هناك العديد من التصاميم المختلفة لمحطات تعبئة الغاز البترولي المسال ( LPG ). الشكل (3-10) يوضح فقط الشبكة الأساسية للتعبئة، إذ يتم سحب الغاز البترولي المسال من وعاء التخزين عن طريق مضخة وايصاله إلى محطة التعبئة التي تحقنه في القناني الفارغة. ولكي يتم التأمين لابد أن القناني تملأ فقط بالسائل، يجمع الجزء المتبخر من ال ( LPG ) في خزان ذو ضغط اقل من الضغط الجوي ثم يعاد الى وعاء التخزين بواسطة ضاغط بخار .



الشكل (10-3) الشبكة الأساسية لتعبئة ( LPG )

### 11-3 خزن غاز البترول المسال ( LPG storage )

يتم خزن غاز البترول المسال في اوعية حديدية اسطوانية مضغوطة، ومقدار الضغط في اسطوانة غاز البترول المسال يعتمد على درجة حرارة منطقة التخزين، إذ يتغير ضغط أسطوانة غاز البترول المسال في البار من 0 بار عند ( 43- °C ) إلى ( 24.8 ) بار عند ( 70 °C ). ويتم تغيير معظم صمامات تخفيف الضغط الموجودة في اسطوانات، أو خزانات تخزين الغاز المسال عند حوالي 25 باراً، بحيث يتم حماية جدار أسطوانة غاز البترول المسال من ارتفاع الضغط نتيجة لارتفاع درجة حرارة وسط الخزن.

إنّ التخزين الآمن لغاز البترول المسال له أهمية قصوى ، سواء كان بكميات كبيرة ، أو صغيرة، ويتم تحقيق ذلك بشكل أساسي من خلال ضمان السلامة الميكانيكية للأسطوانات، أو الشاحنات ، أو سفن التخزين والمراعاة الصارمة لمسافات الفصل الموصي بها بين موقع التخزين والمباني السكنية.

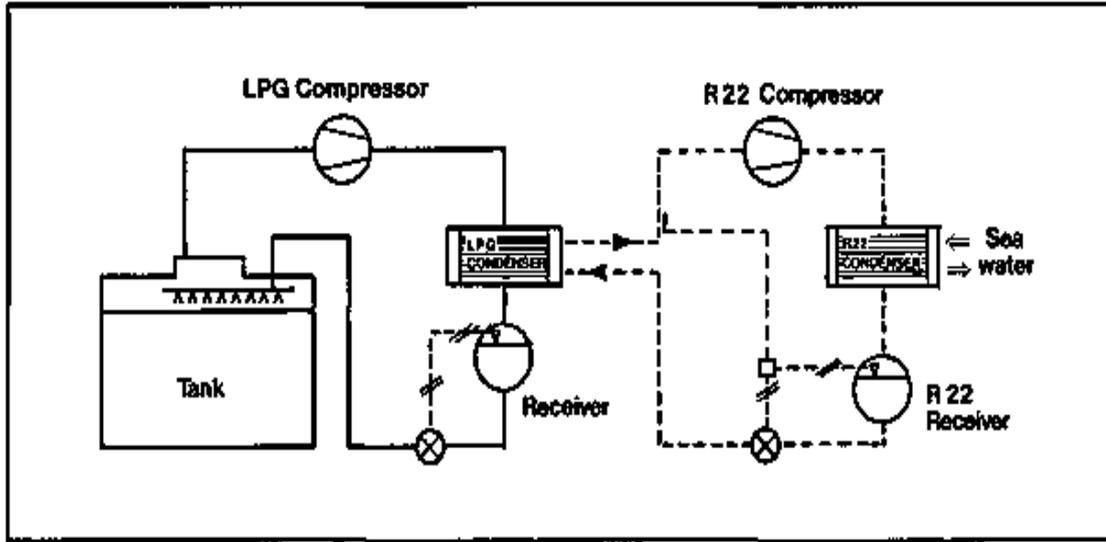
ولعل أكبر خطر من تخزين غاز البترول المسال هو خطر نشوب حريق، وتهدف مسافات الأمان إلى فصل موقع التخزين عن الحرائق المجاورة المحتملة بحيث يكون خطر نشوب حريق لا يؤثر على التخزين، ومع ذلك ، فإن هذه المخاطر المتبقية لا بد من أخذها بنظر الاعتبار أيضا. لهذا السبب يتم تزويد أجهزة تخزين الغاز البترولي المسال بصمامات تنفيس للضغط، إذ تؤدي الحرارة الناتجة عن مثل هذا الحريق إلى ارتفاع الضغط في وعاء التخزين إلى فتح صمام التنفيس، وبالتالي الحيلولة دون الوصول للضغط الانفجاري ( نتيجة للتمدد السريع في حجم المخزون السائل)، حتى تتمكن فرق الدفاع المدني من اتخاذ الاجراءات المطلوبة . والعلاقة الرياضية التي تربط بين تدفق الغازات ( Q, m<sup>3</sup>/min ) المقاسة بالظروف الاعتيادية المنبعثة من خزان مساحته السطحية ( A, m<sup>2</sup> ) يحتوي على غاز مسال يتعرض الى حريق هي :

$$Q = 10.6552 A^{0.85}$$

أن مقدار انتقال الحرارة إلى السائل من حريق قريب حوالي 100KW / m<sup>2</sup> ، والصيغة الرياضية أعلاه تعطي كمية بخار غاز البترول المسال الناتج من هذا الانتقال كحرارة كامنة، وعلى اساس هذه المعادلة يتم تحديد سعة صمام التنفيس (صمام حماية معدة التخزين) .

### 12-3 وحدة التبريد ( Cooling unit )

كما ذكرنا في الفقرة (3-5)، فيجب قدر الامكان تقليل عملية التبخر في خزانات (LPG) الموجودة في المصانع، أو الشاحنات الكبيرة المستخدمة على الطرق، أو خطوط السكك الحديدية، أو سفن نقل (LPG) وذلك من اجل السلامة ولتقليل الخسائر الاقتصادية التي تزيد كلما قلت كمية سائل (LPG). الشكل (3-11) يمثل مخطط لمنظومة تكثيف ابخرة (LPG) واعادتها إلى خزان غاز البترول المسال، إذ إنَّ الابخرة المتصاعدة من الخزان، نتيجة لارتفاع جرجة حرارة الجو، يتم سحبها من قبل ضاغط غاز البترول المسال (LPG Compressor) الذي يرفع ضغط الابخرة ويدفعها إلى مكثف (LPG Condenser) إذ تتحول إلى سائل نتيجة لتبريدها بسائل غاز الفريون (R22) و تتجمع في وعاء استلام (Receiver) الذي يعيدها إلى خزان غاز البترول المسال ( Tank). اما الفريون فيتبخر ويعاد إلى دورة تسييل الفريون وهكذا تستمر عملية التبريد.



شكل ( 11-3 ) مخطط تكثيف ابخرة خزانات LPG باستخدام دورة غاز الفريون ( R22 )

### 13-3 وحدات الميروكس ( The Merox units )

الميروكس اختصار لكلمتي المركبتان (Mercaptan) والأكسدة (Oxidation)، وهي عملية تستخدم في المصافي النفطية لإزالة المركبتانات ( نوع من مركبات الكبريت) من الغاز السائل ( LPG البروبان ، البيوتان ، النفثا ، الكيروسين ووقود الطائرات ، بوساطة تحويل المركبتان إلى مركب هيدروكربوني ثنائي الكبريت) . في بعض أنواع وحدات الميروكس يتم استعمال الصودا كقاعدة قوية (NaOH)، وفي أنواع أخرى تستعمل الامونيا كقاعدة ضعيفة ، إذ تتطلب عملية التحلية هذه وسط قاعدي، العمليات المستخدمة في المصافي النفطية لإزالة المركبتان من المنتجات النفطية تسمى بعملية التحلية (sweetening)، وذلك لأن الناتج يكون أولاً غير حامضي، وثانياً لا يحتوي على روائح كريهة يسببها المركبتان أو كبريتيد الهيدروجين

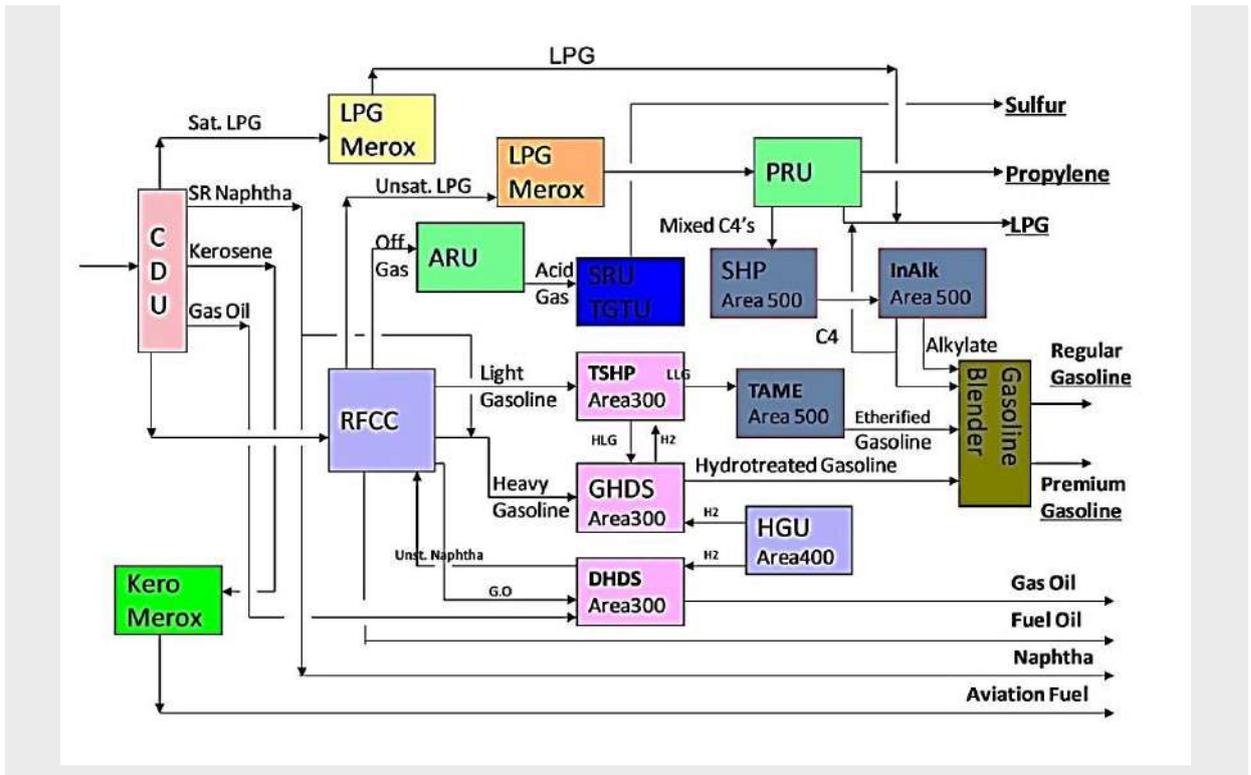
توجد عدة انواع مختلفة من وحدات الميروكس وكما يأتي :

- 1- وحدات الميروكس التقليدية لإزالة المركبتان من الغاز السائل و البروبان و البيوتان.
- 2- وحدات الميروكس التقليدية لتحلية الكيروسين و وقود الطائرات.
- 3- وحدات الميروكس التقليدية لإزالة المركبتان من الغاز الطبيعي
- 4- وحدات الميروكس لتحلية النفثا.
- 5- وحدات الميروكس التي لا تستعمل الصودا لتحلية الكيروسين و وقود الطائرات.

و في كل هذه الوحدات يكون تفاعل الاكسدة هو تحويل المركبتان الى مركب ثنائي الكبريت:



إذ يتم ازالة مركب ثنائي الكبريت (RSSR) في عملية معالجة لاحقة. أما العامل المساعد المستخدم في هذا التفاعل فيكون سائلا في بعض الوحدات وفي وحدات أخرى يكون حبيبات من الفحم (charcoal granules). الشكل (3-12) يبين مواقع وحدات الميروكس في مصفى نفطي حديث.



الشكل (3-12) يوضح مواقع وحدات الميروكس في المصفى النفطي.

### 3-14 وحدة الميروكس ذات المرحلة الواحدة (Single-stage Mercox unit)

تستخدم وحدة الميروكس ذات المرحلة الواحدة لإزالة المركبتان من الكيروسين (Kerosene) أو وقود الديزل (Diesel fuel)، أو وقود الطائرات (aviation fuels)، وتحتوي هذه الأنواع من الوقود على سلسلة طويلة من الميركابتانات التي لا تذوب في محلول الصودا الكاوية.

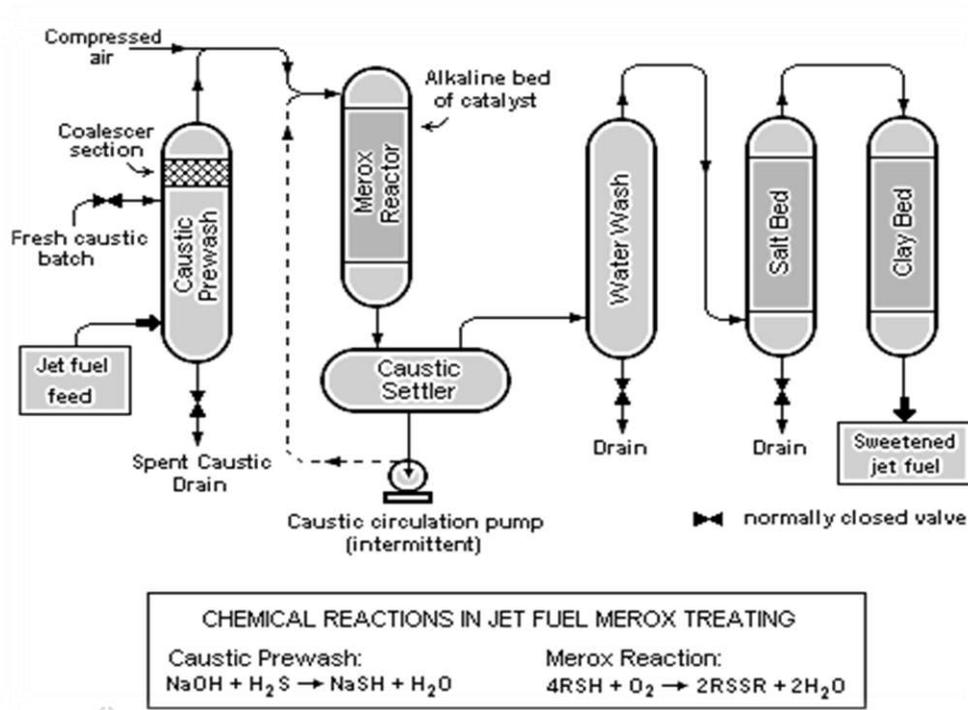
العملية تتضمن تحويل المركبتان إلى ثاني كبريتيد في مفاعل واحد يحتوي على حبيبات حفاز الميروكس و بوجود تيار من الهواء المضغوط (يحتوي على الأكسجين) وايضا يضاف محلول الصودا الكاوية. التفاعلات الكيميائية الأساسية في عملية ازالة المركبتان (عملية التحلية) هي تفاعل الميروكس لانتاج ثاني كبريتيد (RSSR) حيث يترسب و يفصل عن المحلول.



اما التفاعل الثاني فهو تفاعل محلول الصودا الكاوية مع ثاني كبريتيد الهيدروجين لانتاج كبريتيد هيدروجين الصوديوم (NaSH) الذي يتم فصله ايضا كراسب.



الشكل (13-3) يوضح مخطط وحدة الميروكس ذات المرحلة الواحدة لإزالة المركبتان من الكيروسين أو وقود الديزل



الشكل (13-3) مخطط وحدة الميروكس ذات المرحلة الواحدة لإزالة المركبتان من الكيروسين أو وقود الديزل

### 15-3 وحدة الميروكس ذات المرحلتين ( Double-stage Merox unit )

وحدة الميروكس ذات المرحلتين تستخدم لإستخلاص المركبتان من الغاز السائل ( Merox for extracting mercaptans from LPG). الشكل (14-3) يوضح مخطط وحدة الميروكس ذات المرحلة الواحدة لإستخلاص المركبتان من الغاز السائل. وتتم عملية إزالة المركبتان من الغاز السائل بمرحلتين :-

**المرحلة الأولى :** يتم ادخال الغاز البترولي المسال (LPG) الى الوعاء الاولي للغسل بالصود Caustic prewash vessel من اسفل الوعاء وتجري باتجاه الأعلى من خلال الصودا التي تدخل من اعلي البرج حيث تزيل كبريتيد الهيدروجين الموجود في الغاز البترولي المسال أما التفاعل الذي يحدث في وعاء الغسل فهو كالاتي :



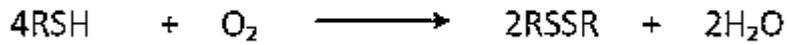
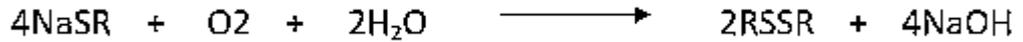
بعد ذلك تدخل الغازات المسالة إلى أسفل برج استخلاص المركبتان وتجري باتجاه الأعلى، إذ تكون بتماس مع محلول الصودا الذي يضح من الأعلى من خلال صواني البرج، حيث تقوم الصودا باستخلاص المركبتان من المادة المغذية وحسب التفاعل الآتي :



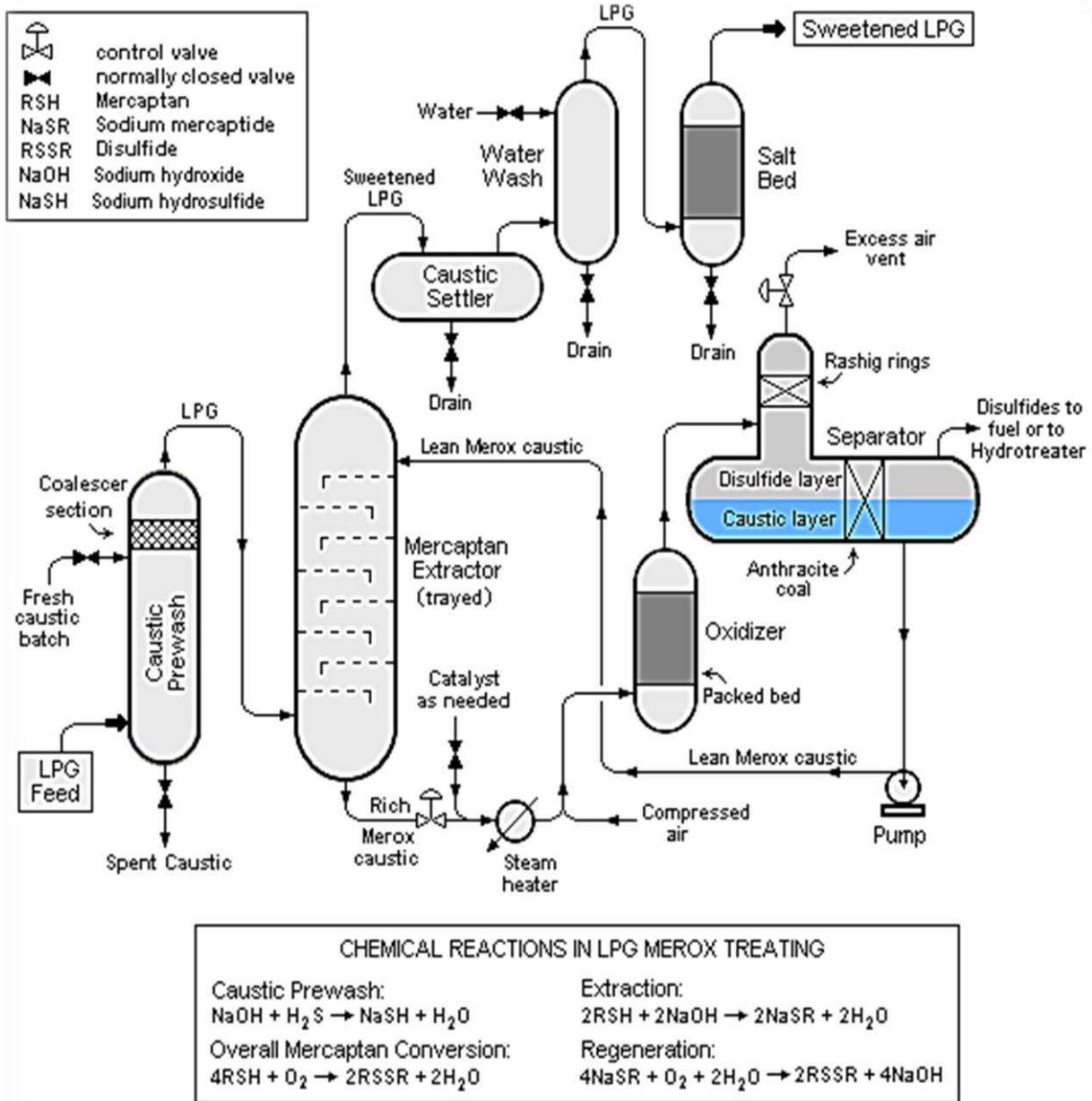
إذ إن R : مجموعة مثيل ، اثيل ، بروبييل

الغاز المسال، أو النفط الخفيفة الخالية من المركبتان تجري باتجاه الأعلى وتخرج من اعلي البرج ثم تدخل إلى وعاء التركيز لإزالة أي صودا عالقة في الغاز السائل او النفط ، ثم تدخل إلى وعاء الغسل بالمياه لإزالة المتبقي من الصودا العالقة ثم تدخل الى البرج الذي يحتوي على حشوات لإزالة الماء العالق في المادة الناتجة ، ثم تخرج النفط والغاز جافا .

**المرحلة الثانية :** وفي هذه الخطوة يتم تسخين وأكسدة محلول الصودا . يخرج محلول الصودا من اسفل برج الاستخلاص، وهو غني بالصودا إذ يمر بصمام سيطرة، وهنا يجب ان يكون الضغط عالياً لكي يبقى الغاز في الحالة السائلة ، ثم يضح العامل المساعد ثم يمرر بمبادل حراري لغرض تسخينه ثم يضح اليه هواء ويجري الخليط، إذ يدخل وعاء الاكسدة، وهو عبارة عن برج محشو، حيث يتم تحويل المركبتان المستخلص إلى مركب هيدروكاربوني ثنائي الكبريت ، أما التفاعل الذي يحدث في برج الاكسدة فهو كالاتي :



وهنا يفصل إلى وعاء فاصل ( separator vessel ) ثم يخرج الخليط من برج الأكسدة ويدخل إلى وعاء طبقتين إحداهما علوية، هو المركب الهيدروكاربوني الثنائي الكبريت، أذ تخرج من جهاز الفصل من الأعلى وطبقة سفلية هي الصودا، فيعاد ضخها إلى أعلى برج الاستخلاص ويعاد استعمالها مرة أخرى.



الشكل (14-3) مخطط وحدة الميروكس اذات المرحتين لاستخلاص المركبتان من الغاز السائل

جدول (3-3) تعريف الرموز و الكلمات الواردة في الفصل الثالث

التعريف	الكلمة\الرمز	ت	التعريف	الكلمة\الرمز	ت
مكثف	Condenser	28	بنية تحتية	infrastructure	1
امين غني بالمركبتان	Rich amine	29	نפט خام	Crude oil	2
امين قليل المركبتان	Lean amine	30	خط انابيب	Pipeline	3
غاز حامضي	Sour gas	31	حقل	field	4
ثالث اثيلين الكلايكول	TEG	32	عاصمة	Capital	5
كلايكول	Glycol	33	مدينة	City	6
وعاء تلامس	Contactore	34	محطة ضخ	Pump station	7
وعاء امتصاص	Absorber	35	وعاء فصل	Separator	8
وحدة الكلة	Alkylation unit	36	راجع	Recycle	9
بخار ماء	Steam	37	وعاء فصل الميثان	demethanizer	10
متكثف	Condensate	38	فاصل البيوتان	debutanizer	11
صفحة علوية	Top Tray	39	مبرد الفرعي	Subcooler	12
صفحة سفلية	Bottom Tray	40	مرجل	Reboiler	13
بخار	Vapor	41	مدخل الغاز	Inlet Gas	14
منشط	Regenerator	42	عمود تقطير	Distillation column	15
وعاء غسل	Scrubber	43	صودا فائضة	Spent caustic	16
تغذية	Feed	44	تزييت	Lubricating	17
مشبع	Sat. LPG	45	برميل	Barrel	18
غير مشبع	Unsat. LPG	46	نפט خام مكرر	Refined crude oil	19
ممتاز	Premium	47	فرن	Furnace	20
عادي	Regular	48	شمع	Wax	21
عمود وحدة تقطير	CDU	49	ماء تعويض	Makeup water	22
باتجاه متعاكس	counter-current	50	ماء تبريد	CW(cooling water)	23
استخلاص	Extraction	51	وسادة حشوة	Packed bed	24
تفاعل	Reaction	52	وسادة ملح	Salt bed	25
كيمياوي	Chemical	53	طبقة	Layer	26
مقطع جامع القطرات	Coalescer section		خزان فصل السائل عن البخار	Flash drum	27

## الأسئلة

- س 1 : يتواجد الغاز الطبيعي بعدة اشكال ، عددها و اشرح واحدة منها.
- س 2 : عرف الغاز الطبيعي و عدد أهم مكوناته.
- س 3 : عدد و اشرح بالتفصيل انواع الغاز الطبيعي.
- س 4 : اشرح مراحل إنتاج الغاز الطبيعي المسال مع الرسم.
- س 5 : ماهو الغاز البترولي المسال؟ اشرح طريقة انتاجه.
- س 7 : عدد مصادر الغاز السائل في المصافي، مع رسم مخطط مبسط لمواقع المصادر في المصفي.
- س 8 : اذكر العلاقة الرياضية المستخدمة لحساب النسبة الكتلية والنسبة الحجمية والنسبة المولية لتركيب الغازات الطبيعية.
- س 9 : ماهي فائدة تجفيف الغاز الطبيعي؟ اشرح طريقة تجفيف الغاز الطبيعي.
- س 10 : لماذا نحتاج إلى التبريد عند خزن ونقل الغاز البترولي المسال؟
- س 11 : عدد انواع وحدات الميروكس و اشرح وحدة الميروكس ذات المرحلتين.
- س 12 : علل ماياتي :-
- 1- يُعد الغاز الطبيعي أنظف المواد الهيدروكربونية في الأرض؟
  - 2- فصل غاز البنتان ومافوقه في عمليات التبريد؟
  - 3- يعتبر الغاز البترولي المسال (LPG) غير سام ولكنه يؤدي الى الاختناق؟
  - 4- تحلية الغاز الطبيعي ؟
- س 13 : املأ الفراغات الآتية بما يناسبها:-
- 1- عدد حقول الغاز في البصرة ..... مثل .....
  - 2- المخاطر الرئيسية لغاز البترول المسال (LPG) ..... و .....
  - 3- يعتبر الغاز الطبيعي المصدر الرئيسي لأنتاج ..... في الأسواق.
  - 4- الغاز الحامضي هو نوع من أنواع الغاز الطبيعي يحتوي على كميات كبيرة من .....
- و .....
- س 14 : اذكر نسب مكونات برميل واحد من النفط الخام يتم تقطيره في المصفي النفطي؟

## الفصل الرابع

### التلوث البيئي و السلامة المهنية في الصناعات النفطية

## Environmental Pollution and Occupation Safty in the ) (Oil Industry



### الأهداف

بعد الانتهاء من دراسة الفصل يكون الطالب قادرا على أن :

- 1 - يفهم التلوث البيئي .
- 2 - يعرف أنواع التلوث .
- 3 - يعرف مصادر التلوث في المنشآت النفطية .
- 4 - يدرك مخاطر الملوثات الناتجة في المنشآت النفطية .
- 5 - يفهم أساليب الحماية من تسرب النفط و الغاز .
- 6 - يعرف معايير قياس التلوث .
- 7 - يعرف أنواع الملوثات النفطية .
- 8 - يفهم الاجراءات و المعايير الدولية للسلامة في مصافي تكرير النفط .

### 1-4 تمهيد ( Preface )

تعاني الدول المنتجة للنفط من مشكلات بيئية عديدة ويتمثل إحداها في مجموعة من الغازات الملوثة للهواء التي تطلقها الصناعات النفطية، والضارة كثيرا بالصحة والبيئة، ولهذا تتجه تلك الدول نحو الحد من خطر تلك الغازات، بجانب تحديث المصافي لإنتاج وقود تحت قوانين بيئية عالية الصرامة. ويُعد

التلوث من المشاكل الخطرة التي تواجه الإنسان لما له من تأثير ضار ليس على الكائنات الحية في البيئة من نبات وحيوان، فينتج مثلاً عن تلوث الهواء بالجسيمات آثار ضارة بالغة علي الإنسان والحيوان، ويتوقف تأثير سمية الجسيمات العالقة وعدد وحجم الجسيمات والتركيب الكيميائي لها، حيث تتسبب في كثير من أمراض الجهاز التنفسي مثل مرض الالتهاب الرئوي الحاد ومرض الأسبستوس **Asbestosis**.

إن الملوثات الصناعية أو المستخدمة هي ملوثات موجودة في الهواء نتيجة لأنشطة الإنسان وما يستحدثه من تقنيات مثل نواتج استخدام الغاز الطبيعي والنفط ومشتقاته كالوقود، ولذلك أصبح من الأهمية ادراج التلوث البيئي ، والسلامة المهنية في الصناعات النفطية في المناهج التعليمية التخصصية للطلبة.

## 4-2 تعريف التلوث وانواعه (Definition and types of pollution)

يُعد التلوث ظاهرةً عالميةً واسعة الانتشار. وهناك أكثر من تعريف للتلوث. فيُعرّف التلوث بأنه العملية التي تجعل الأرض، أو الهواء، أو الماء غير آمنة للاستخدام، ويمكن حدوث ذلك من خلال إدخال مادة ملوثة في بيئة طبيعية، مثل المواد الكيميائية الضارة التي يمكن قياس تراكيزها في الأرض، أو الهواء، أو الماء وقد يكون الملوث غير ملموس، مثل: الضوء والصوت ودرجة الحرارة.

تتعرّض البيئة من حولنا لأنواع مختلفة من التلوث بشكلٍ يوميٍّ ، وذلك بفعل نشاطات الإنسان غير الصحيحة ، التي لا تتلائم مع المكان الذي نعيش فيه مؤدية إلى اختلال في البيئة ، من تلوث للماء ، والهواء ، والتربة. وذلك يسبّب أمراضاً ومشاكل عديدة للإنسان ، والحيوان ، والنبات.

يقسم التلوث إلى نوعين هما :

**أولاً - التلوث الطبيعي:** وهو التلوث الذي يحدث نتيجة الظواهر التي تحدث في الطبيعة، التي لا يتدخل الإنسان فيها مثل الزلازل، والرياح والأعاصير وغيرها من الأمور التي تلوث الأجواء بالتراب والرمل.

**ثانياً - التلوث الصناعي:** وهو التلوث الناجم عن نشاطات الإنسان المختلفة وسلوكياته، خاصةً في المجالات الصناعية المختلفة، وتعد مخلفات المصانع من أهم مصادر هذا التلوث.

وبشكل عام يمكن تقسيم التلوث الصناعي على أنواع :

### أ - التلوث الارضي

يُعرّف التلوث الأرضي بأنه تجمع النفايات الصلبة، أو السائلة فوق الأرض، أو تحتها بطريقة يمكن أن تلوث التربة والمياه الجوفية، وتُهدّد الصحة العامة، وتُسبب الظروف المعيشية السيئة.

### ب - تلوث المياه

يحدث تلوث المياه بسبب المواد المادية، مثل زجاجات المياه البلاستيكية، أو الإطارات المطاطية، كما يمكن أن يحدث بسبب المواد الكيميائية الناتجة عن المصافي والمصانع الكيميائية، والسيارات، وأماكن معالجة مياه الصرف الصحي، حيث تتلوث الأنظمة البيئية المائية بهذه الملوثات ولا يمكن إزالتها.

### ج - تلوث الهواء

يشير مصطلح تلوث الهواء إلى إطلاق الملوثات في الهواء، التي تضر بصحة الإنسان ، وينتج تلوث الهواء من حرق النفط و الغاز لإنتاج الطاقة الكهربائية ، إذ يؤدي حرق الوقود الأحفوري (النفط) إلى إطلاق الغازات والمواد الكيميائية في الهواء، ويُسبب تلوث الهواء أضراراً عديدة ومنها أنّ ثاني أكسيد الكربون والميثان يرفع درجة حرارة الأرض، ويزيد تغير المناخ من إنتاج ملوثات الهواء المسببة للحساسية بما فيها العفن.

## 3-4 مصادر التلوث في المنشآت النفطية ( Sources of pollution in oil ) ( installation and gas treatment plants )

تكمن مشكلة صناعة المشتقات النفطية في أي دولة في الانبعاثات الخطرة والمضرة الكثيرة، ولذلك كان لابد من أن يتم تطبيق أحدث ما وصلت إليه التقنية للتخلص من الملوثات الناتجة عن تلك الصناعة، وتطبيق المفاهيم البيئية في عملية التخطيط واختيار الموقع المناسب لقيام المصنع فضلا عن خفض استخدام الوقود الملوث. ومن مصادر تلوث البيئة في المنشآت النفطية:

### أولا - حرق الوقود

تشكل الانبعاثات الناتجة عن حرق الوقود في أفران عمليات التكرير، ومحطات توليد الطاقة الكهربائية وبخار الماء، الجزء الأكبر من كمية انبعاثات المصفاة، وهي أكاسيد الكربون وأكاسيد النيتروجين، وأكاسيد الكبريت، والجسيمات الدقيقة، إضافة إلى الهيدروكربونات غير المحترقة.

### ثانيا - عمليات التكرير

تشتمل عمليات التكرير على وحدات تطلق بعض الانبعاثات الملوثة للبيئة، مثل عمليات تنشيط العامل المساعد Catalyst وقد تتم هذه العمليات بشكل مستمر كعمليات التكسير بالعامل المساعد المائع ( FCC ) ، إذ يتم تنشيط العامل المساعد بحرق الكربون المترسب على سطحه بشكل مستمر، وفي وحدة تهذيب النفط بالعامل المساعد بطريقة التنشيط المستمر ( CCR ) . وقد تتم عملية تنشيط العامل المساعد بشكل متقطع على فترات زمنية تتراوح من بضعة أشهر وحتى عدة سنوات، مثل عمليات التكسير الهيدروجيني ، أو المعالجة الهيدروجينية ، أو الأزمنة.

### ثالثا - عملية استرجاع الكبريت (Sulfur Recovery Process)

تتكون انبعاثات وحدة استرجاع الكبريت من الغازات الناتجة عن حرق الوقود في الفرن، ومن عمليات حرق الكربون المترسب على سطح العامل المساعد أثناء عملية التنشيط، وهي أكاسيد الكربون وأكاسيد النيتروجين وأكاسيد الكبريت، والجسيمات الدقيقة إضافة إلى مركبات عضوية طيارة ومركبات كبريتية تنطلق من مدخنة تصريف الغازات الفائضة من التفاعل (Tail Gas)، وانبعاثات متسربة ناتجة عن تسرب المواد الهيدروكربونية من الصمامات والتوصيلات والمضخات والضواغط.

### رابعا - منظومة تخزين وتحميل وتفريغ النفط الخام والمنتجات النفطية

تُعد خزانات النفط والمنتجات النفطية المنتشرة في المصفاة من المصادر المهمة للانبعاثات الغازية، التي تنتج في حالات التبخر العادي بتأثير العوامل الجوية من سطح الخزان ، وعمليات التفريغ والتعبئة من وإلى الخزان، وعمليات التصفية، والتسرب من اجزاء صمام الأمان في الخزانات المضغوطة.

### خامسا - منظومة تصريف الغازات والسوائل الخطرة Blowdown System

تتكون وحدة تصريف السوائل والغازات الفائضة عن عمليات التكرير من مجموعة من الأوعية لفصل السوائل ونقلها إلى خزانات خاصة لإعادة تكريرها، أما الغازات الخفيفة فتنتقل لحرقها في شعلة المصفى. تنطلق من منظومة تصريف الغازات والسوائل الخطيرة انبعاثات غازية تتكون من أكاسيد الكبريت والكربون والنيتروجين ، والجسيمات الدقيقة، وذلك نتيجة حرق الغازات الهيدروكربونية في الشعلة . فضلا عن مركبات عضوية طيارة ناتجة عن تسرب المواد الهيدروكربونية من الصمامات والتوصيلات.

### سادسا - منظومة أبراج مياه التبريد

تنطلق من أعلى أبراج مياه التبريد ذرات ماء دقيقة الحجم ناتجة عن تبخر المياه الساخنة، وعندما يحدث تسريب في أحد المبادلات الحرارية تنتقل المواد الهيدروكربونية الى المياه ، فتتبخر مشكلة انبعاثات من المركبات العضوية الطيارة إلى الهواء الجوي. والجدول (4-1) يوضح أهم الانبعاثات الناتجة عن صناعة تكرير النفط ومصادرهما.

جدول (1-4) أهم الانبعاثات الناتجة عن صناعة تكرير النفط ومصادرها.

الانبعاثات	المصدر
COx	<ul style="list-style-type: none"> <li>• أفران عمليات التكرير</li> <li>• مراحل البخار وتوليد الطاقة الكهربائية</li> <li>• تنشيط العامل الحفاز في وحدات FCC</li> <li>• منظومة الشعلة</li> </ul>
SOx	<ul style="list-style-type: none"> <li>• أفران عمليات التكرير</li> <li>• مراحل البخار وتوليد الطاقة الكهربائية</li> <li>• تنشيط العامل الحفاز في وحدات FCC</li> <li>• منظومة الشعلة</li> <li>• وحدة استرجاع الكبريت</li> </ul>
NOx	<ul style="list-style-type: none"> <li>• أفران عمليات التكرير</li> <li>• مراحل البخار وتوليد الطاقة الكهربائية</li> <li>• تنشيط العامل الحفاز في وحدات FCC</li> <li>• منظومة الشعلة</li> </ul>
المركبات العضوية الطيارة VOC	<ul style="list-style-type: none"> <li>• تخزين ونقل وتحميل النفط الخام والمشتقات النفطية</li> <li>• وحدات معالجة المياه الملوثة</li> <li>• تنفيس الأوعية لتخفيض ضغطها</li> <li>• تسرب الهيدروكربونات من المعدات</li> </ul>
الجزيئات الصلبة PM، والمعادن	<ul style="list-style-type: none"> <li>• أفران عمليات التكرير</li> <li>• مراحل البخار وتوليد الطاقة الكهربائية</li> <li>• تنشيط العامل الحفاز في وحدات FCC</li> <li>• حرق الغازات في منظومة الشعلة</li> </ul>

#### 4-4 مخاطر الملوثات الناتجة في المنشآت النفطية ( Risks of pollutants ) (produced in oil installation)

في بلد تُعد الصناعة النفطية من أهم مرتكزاته الاقتصادية، فإن نشاطات القطاع النفطي تشكل أبرز ملوثات بيئة الحياة وأكثرها قدرة على إحداث خلل بالنظام البيئي ومكوناته الحية وغير الحية بفعل ما تخلفه العمليات الإنتاجية للمشروعات النفطية من أضرارٍ بالغة الأثر على السكان المحليين، وبتات من الضروري التعرف على أنواع ومخاطر الملوثات الناتجة في المنشآت النفطية.

## 4 - 4 - 1 أنواع الملوثات النفطية

### أولا - الملوثات النفطية الغازية

هي مواد تنفذ من الآبار النفطية على شكل غازات، أو روائح أو أبخرة، أو دقائق متناهية الصغر تبقى معلقة في الهواء، وتعد من أكثر أنواع الملوثات الناتجة عن الصناعة النفطية نتيجة لعمليات حرق الوقود المستخدم داخل المواقع النفطية، أو داخل محركات المركبات ومحركات إنتاج الطاقة، أو نتيجة لعمليات حرق الغاز المرتبط بعمليات استخراج النفط وتكريره.

تنقسم الملوثات النفطية الغازية على ما يأتي :

### 1) اكاسيد الكربون $CO_x$ :-

وتتمثل بغاز احادي أكسيد الكربون CO الي يعد من الغازات السامة المميتة نظرا لقابليته على الاتحاد مع هيموغلوبين الدم مكونا ما يسمى بكاربوكسي هيموغلوبين الدم، ويمثل هذا الغاز أحد النواتج الاساسية لعملية حرق الوقود النفطي في محركات الاحتراق الداخلي التي تستعمل في وسائل النقل كالسيارات، والشاحنات والقطارات والطائرات، وغاز ثنائي أكسيد الكربون  $CO_2$  الذي يمثل نسبة ضئيلة في تركيبة الهواء لا تتجاوز 0.003 % ، وأهم مصادره تحلل المواد الحيوية، واحتراق الوقود في المصانع والمنزل، ووسائل النقل وهو غاز غير سام لكنه يتسبب بالاختناق عند ارتفاع نسبته في الهواء المحيط بالإنسان.

### 2) غاز ثاني أكسيد الكبريت $SO_2$

وهو من الملوثات الخطرة للهواء في المدن والمنشآت الصناعية، وهو غاز حامضي يتكون من احتراق الوقود غير النظيف الذي يحتوي على الكبريت كالفحم والنفط وهو يوجد في النفط الخام بنسب متباينة قد تصل أحيانا الى 3% من إجمالي ما يطلق منه، ويعد هذا الغاز أحد الأسباب التي تؤدي إلى الامطار الحامضية التي تلوث التربة والنباتات التي يفضي فيما بعد إلى إحداث خلل في التوازنات البيئية، وكذلك من خلال تأثيره في المنشآت، إذ يؤدي إلى تآكل أساساتها نتيجة لتحلل الاحجار الجيرية والكلسية ومواد البناء الاخرى ، كما أن له القدرة على تذويب المعادن الثقيلة وتحويلها إلى صورة سمية وصرفها إلى المياه الجوفية مما يرفع من سمية هذه المياه ومن ثم التأثير سلبيا في الأحياء المائية والنباتية.

### (3) غاز كبريتيد الهيدروجين H<sub>2</sub>S

يوجد هذا الغاز بكميات قليلة بشكل مذاب في النفط الخام، وهو يمثل أحد النواتج العرضية لعملية تكرير النفط الخام، وهذا النوع من الغازات الملوثة يكون عديم اللون وذو رائحة كريهة، وهو غاز شديد السمية يتحرر في أثناء عملية تكرير النفط الذي يحتوي على الكبريت ويسبب تلوث الهواء بكبريتيد الهيدروجين تهيجا في الجهاز التنفسي والعيون، كما يحدث صعوبة في التنفس وخمول في التفكير وعدم القدرة على التركيز من خلال تأثيره في الجهاز العصبي.

### (4) أكاسيد النتروجين NO<sub>x</sub>

تتكون هذه الغازات كنواتج عرضية نتيجة لحرق أنواع الوقود الاحفورية، التي تؤدي إلى تفاعل الاوكسجين مع النتروجين، مما يؤدي إلى تكوين غاز أوكسيد النتريك وغاز ثاني أوكسيد النتروجين، وتتميز هذه الاكاسيد بأنها عديمة اللون. وللنتروجين ثمانية أكاسيد ثلاثة منها موجودة في الجو، وهي أحادي أوكسيد النتروجين، وثاني أوكسيد النتروجين واوكسيد النتروز، وقد قدرت مساهمة النفط في هذه الاكاسيد بحوالي % 20 من مجمل الانبعاثات الناجمة عن النشاطات البشرية، وغاز ثاني أوكسيد النتروجين، رائحته مخدشة، وهو أخف قليلا من الهواء فضلا عن ذلك، فإن هذا الغاز يتفاعل مع بخار الماء الموجود في الجو مكونا حامضي النتريك والنتروز اللذين يسببان الامطار الحامضية.

### (5) الهيدروكربونات Hydrocarbons

هي مركبات تتكون من عنصري الكربون والهيدروجين، وهي مواد مؤكسدة تتكون تحت تأثير أشعة الشمس، وتنبعث هذه المركبات إلى الجو من التبخر الشديد من أحواض خزن المنتجات النفطية ومن المحارق الصناعية، ومن وسائل النقل وتحولها إلى مركبات عضوية تزيد من تلوث الهواء.

### ثانيا - الملوثات النفطية الصلبة

تشكل النفايات الصلبة الجزء الأكبر من النفايات الناتجة من أنشطة التعدين ومنها الصناعة النفطية، كما يشكل الغطاء الصخري جزءا مهما من هذه النفايات، وتتضمن النفايات الأخرى على طين الحفر وقطع الصخور، والمياه المستخدمة في أثناء الحفر التي يمكن توجيهها نحو حفر مبطنة، أو غير مبطنة. تتمثل الملوثات النفطية الصلبة في المخلفات الناتجة عن صناعة التكرير والرواسب، إذ تعد هذه المخلفات التي يطرحها القطاع النفطي من أخطر الملوثات الصلبة نظرا لاحتوائها على الهيدروكربونات الثقيلة،

مثل العطريات متعددة الحلقات، فضلا عن المعادن الثقيلة الموجودة في النفط الخام، ثم يؤدي طرح هذه المواد في البيئة الى تلويثها بشكل كبير، الأمر الذي يتطلب تجفيفها وحرقتها في محارق خاصة، ومن ثم طمرها في المواقع الخاصة بطمر النفايات الصناعية.

يمكن تقسيم الملوثات النفطية الصلبة على الآتي :

- 1- مخلفات عمليات تكرير النفط الصلبة.
  - 2- المواد النفطية الثقيلة الناتجة من وحدات معالجة المشتقات النفطية.
  - 3 - الاوخال والأطيان المتخلفة من وحدات معالجة المياه الصناعية.
  - 4 - الترسبات المتجمعة في قعر الخزانات التي يتكون معظمها من المواد النفطية الثقيلة.
  - 5 - الرمال المستخدمة في عمليات الترشيح.
  - 6 - أطيان الحفر.
  - 7- البراميل الفارغة والتالفة الخاصة ببعض أنواع المحسنات مثل رابع أثيرات الرصاص.
- إذ إن الملوثات الصلبة التي تطرحها عمليات التكرير تقدر بحوالي 3 الى 5 كغم لكل واحد طن من النفط الخام ، وتصل نسبة السمية في المخلفات الى 80%.

### ثالثا - الملوثات النفطية السائلة

يحصل التلوث بالملوثات النفطية السائلة نتيجة لتسرب النفط الخام والمنتجات النفطية من الأنابيب، أو ناقلات النفط الخام، وبسبب طفق المشتقات النفطية السائلة التي تنساب من الخزانات عند ضخ هذه السوائل من الخزانات فضلا عن المياه الصناعية التي تستعمل في عمليات الضخ التي يتم عزلها من النفط الخام التي تعد من المشتقات النفطية السائلة التي غالبا ما تتلوث المياه المتدفقة من هذه الشبكات بالمواد النفطية وتنتج هذه الملوثات من خلال استخدام المياه في الوحدات الانتاجية والانسبابات السائلة. تستحوذ هذه الملوثات على % 39 من إجمالي الانفاق على صناعة التكرير لأن عملية التكرير تستهلك كميات كبيرة من المياه، إذ أن كل واحد طن من النفط المكرر يتطلب نحو (15) متراً مكعباً من المياه ، فيما يكون حجم المياه الملوثة الناتجة بالمواد الكيماوية المضافة المطروحة من مصفاة تكرير النفط بحدود (3.5) إلى (5) أمتار مكعبة .

## 4-5 معايير قياس التلوث ( Pollution measurement standards )

إنّ تحقيق أهداف بيئية فعالة، ذلك يستوجب وجود معايير متفق عليها تمكن من قياس معدل التلوث، وكذلك ضرورة وجود أهداف، أو مقاييس يتم العمل وفقاً لها أو في إطارها. ويمكن أن تكون الأهداف البيئية أحد نوعين : أما مرتبطة بالمنطقة، أو مرتبطة بالجودة، يُعد رصد التلوث من المستلزمات الأساسية للسيطرة على التلوث ، ويقصد به القياسات المتكررة لتراكيز الملوثات لغرض ملاحظة أي تغيير يحصل في المدة زمنية محددة ، وفي مدى أضيّق يستخدم مصطلح الرصد لوصف القياسات المنتظمة لمستويات التلوث نسبة إلى بعض المعايير، أو لتخمين مدى فاعلية بعض مقاييس السيطرة .

تجري عمليات الرصد لغرض الحصول على معلومات حول المستوى الحالي لبعض الملوثات الخطرة في الفضلات المصروفة إلى البيئة، أو الموجودة في الهواء ، أو في المياه ، أو التراب ، أو في أجسام الحيوانات والنباتات والإنسان . وتساعد المعلومات المستحصل عليها على تحسين مستوى التلوث ومراقبة مقدار الارتفاع والانخفاض في مستويات الملوثات الخطرة ومقاييس السيطرة المستخدمة ، ويمكن التوصل إلى بعض التخمينات عن مقارنة نتائج قياسات الرصد مع بعض المعايير القياسية .

وهناك أربعة أنواع من هذه المعايير :

**أولاً :** معايير الانبعاث : وتُعد هذه المعايير عن الحد الأقصى من المواد الصلبة والسائلة والغازية التي تطرح إلى البيئة.

**ثانياً:** المعايير البايولوجية : وتُعد عن المستويات المسموحة لتراكيزات الفضلات ، التي يجب عدم تجاوزها في النظام البايولوجي مثل تراكيز الزئبق في الأسماك.

**ثالثاً :** المعايير الإنتاجية : وتعتبر عن مستوى الملوثات التي يستوجب عدم تجاوزها نسبة إلى المنتجات الصناعية ، مثل محتوى الكازولين من مركبات الرصاص ، أو نسبة المضافات إلى المواد الغذائية أو المواصفات التي تحدد الخصائص التصميمية للمنتجات مثل مستوى الضوضاء في السيارات .

**رابعاً :** معايير نوعية البيئة : وتعتبر عن المستويات القصوى من التلوث والتي يجب عدم تجاوزها في منطقة أو وسط معين ، ويمكن التوصل إلى وضع معايير من النتائج العلمية المتوفرة والتأثيرات السريرية والأضرار التي تصيب أنسجة الجسم نتيجة لتعرضها لنوع محدد من الملوثات . وبعد إتمام هذه القياسات توضع قيمة المعيار عند مستوى معين يمنع الأضرار بالصحة نتيجة للتعرض إلى التراكيز الموجودة فعلاً والتراكيز البعيدة المدى من الملوثات .

## 6-4 أساليب الحماية من تسرب النفط و الغاز ( Methods of protection from oil and gas leakage)

أدت ظاهرة التلوث النفطي إلى تفاقم المشكلات البيئية، وقد اهتم الباحثون بالتأثيرات الناجمة عن تسرب واحتراق النفط الخام الذي يتسرب من الانابيب وكذلك عمليات حرق الغاز الطبيعي التي تتم في المصافي النفطية ، وتأثير الغازات شديدة السمية في المياه السطحية والجوفية، وفي الجهاز التنفسي للإنسان، وإن هذه الاضرار لا تقتصر على الإنسان فقط ، وإنما تمتد إلى الحيوانات والنباتات ، فضلا عن أن التلوث النفطي لا يقتصر على جانب واحد من جوانب البيئة، وإنما يشمل كل عناصر البيئة من ماء وهواء وتربة. فمثلا يترتب على حرق الغاز الطبيعي ليس فقط غاز ثاني أكسيد الكربون ، وإنما ينتج عنه أيضا غاز أول اوكسيد الكربون وغاز كبريتيد الهيدروجين ، فضلا عن ذلك يمكن أن يبقى جزءاً من الغاز بلا احتراق أحيانا وينطلق إلى الجو كما هو، ومن ثم فإن نواتج عملية الحرق تختلف حسب تركيب الغاز وحسب فعالية عملية الحرق التي تتأثر بكمية الاوكسجين والعوامل الجوية المختلفة كالرطوبة وسرعة الرياح ودرجة الحرارة وغيرها. الجدول (2-4) يوضح كميات غاز ثاني اكسيد الكربون الناتجة عن حرق الغاز الطبيعي والخسائر المالية المترتبة على حرق الغاز الطبيعي في العراق محسوبة خلال المدة (2003-2011) علما ان الكميات المحروقة تتزايد حتى الوقت الحاضر. أما الشكل (1-4) فيوضح منصة بحرية لاستخراج النفط .

الجدول (2-4) كميات غاز ثاني اكسيد الكربون الناتجة عن حرق الغاز الطبيعي والخسائر المالية المترتبة على حرق الغاز الطبيعي في العراق خلال المدة (2003-2011)

الغاز المحروق مليار متر مكعب / سنة	كميات غاز ثاني اكسيد الكربون الناتجة عن حرق الغاز الطبيعي (مليار طن) *	الخسائر المالية المترتبة على حرق الغاز الطبيعي (مليون دولار) **	السنوات
7.140	14.280	510	2003
8.000	16.000	571.4	2004
7.900	15.800	564.3	2005
6.600	13.200	471.4	2006
6.621	13.242	472.9	2007
6.005	12.010	428.9	2008
6.984	13.986	498.9	2009
7.573	15.146	540.9	2010
9.612	19.224	686.6	2011



الشكل (1-4) منصة بحرية لاستخراج النفط

بالنسبة لتأثير تسرب النفط في المنشآت النفطية، أو على التربة بسبب تكسر الأنابيب الناقلة للنفط التي تمر فوق سطح الأرض، أو تحتها مسببة فقدان خصوبة التربة، وتسمم المياه الجوفية، فيمكن تجنب ذلك بالطرق الآتية :

(1) عند حدوث التلوث من تسرب النفط من المعدات، أو من المضخات، أو المرشحات، أو الصمامات عند عمليات الصيانة، فإن الكميات المتسربة يجب استقبالها في خزان المخلفات ، أو الفضلات ( Slop Tank)، إذ يمكن إضافته بعد ذلك بكميات بسيطة إلى المواد الأخرى الثقيلة التي لا تتأثر في مكوناتها بمثل هذه الإضافات عند إضافته إلى النفط الخام.

(2) عند التعامل مع الماء الملوث ( Oily Water ) بالنفط ، فإنه يتطلب تصفيةً خصوصاً إذا كان مختلطاً بالمياه المترسبة في قاع الخزانات فإنه يمر عبر شبكة مخصصة له، ثم يوجه إلى حوض فصل النفط(Oil Interceptor) ، الذي يتم فيه فصل النفط العائم وسحبه إلى مستودع المخلفات، أو الفضلات، أما المياه فيمكننا التخلص منها في مجاري الصرف الصحي بدلا من رميها في الانهار، أو البحار.

(3) عند حدوث كسر أو تآكل في خطوط الأنابيب يحدث تسرب وينتج عن التسرب تلوث للتربة والمياه الجوفية القريبة من السطح في حالة ارتفاع مستوى المياه الجوفية، فيجب علينا الإسراع في عمل السدود والحواجز لمحاصرة التسرب وسرعة شفطه ونقله إلى خزان المخلفات، أو إلى حوض فصل النفط هذا في حالة قرب منطقة التسرب، أما إذا كان مكان التسرب بعيدا ومعدل التسرب كبيرة فيجب تجميعه والانتظار حتى يتم إصلاح خط الأنبوب مع سد الأنبوب بصمام.

أما في حالة انسكاب النفط في البحر فإنه ينتشت في البيئة البحرية، ويؤدي التسرب النفطي إلى حدوث تلوث بيئي في المياه البحريّة، والبيئة المحيطة بها؛ لذا ظهرت الحاجة إلى البحث عن طرق مُتقنة، من شأنها المعالجة والتقليل من خطر هذه المُلوّثات، ونذكر في ما يأتي أهمّ هذه الطُرُق:

## 1) استخدام الميكروبات والبكتيريا:

تعيش العديد من الكائنات الحيّة الدقيقة والمجهرية، التي تمثّل معظمها البكتيريا في البيئات المائية المختلفة، وعند حدوث تسرب نفطيّ في بقعة ما، قد تتعرّض بعض أنواع البكتيريا والكائنات الحيّة المجهرية إلى خلل في النمو، بينما البعض الآخر لا يتأثر بهذا الترسّب، أمّا النوع الثالث من البكتيريا، فهو الذي يتكاثر وينمو بشكل أسرع في بيئة التسرب النفطيّ، ويساهم هذا النوع من البكتيريا بشكل كبير في التقليل من تأثير التسرب النفطيّ من خلال ما يُعرّف بالعلاج الحيويّ، فهي قادرة على استهلاك أو تحويل المُلوّثات البيئية إلى مُنتجات ثانوية غير ضارة، إذ تستهلك بعض الموادّ العادية، مثل: السكريات، والدهون، والبروتينات، فضلا عن المُذيبات العضوية، والمُبيدات الحشريّة، والمعادن، ومُرَكّبات البترول النفطية، كما تحتوي هذه البكتيريا على جينات تصنع البروتينات، التي يُمكن من خلالها تقطيع الهيدروكربونات الطويلة المُكوّنة للموادّ النفطية إلى قطع صغيرة، وتحويلها إلى عناصر مفيدة، مثل: ثاني أكسيد الكربون، والماء، وعلى الرغم من أهميّة البكتيريا في معالجة التسرب النفطيّ، إلا أنها غير فعّالة على المدى القصير، فقد تأخذ وقتاً طويلاً (من أسابيع إلى أشهر)؛ للتخلّص من الآثار النفطية، كما أنّ هذه البكتيريا قد تعاني من نقص المُغذّيات الرئيسة التي تساهم في نموّها، مثل: النيتروجين، والفوسفور، والأكسجين؛ لذلك تقوم الجهات المُختصة بإضافة موادّ مُغذية إضافية إلى البيئة المائية؛ لتحسين المعالجة الحيويّة، وهو ما يُعرّف بعملية (التحفيز الحيويّ).

## 2) استخدام الأذرع العائمة:

لقد ازدادت التسرّبات النفطية في العقود الأخيرة من القرن العشرين بشكل كبير؛ لذا ظهرت الحاجة إلى البحث عن تقنيات حديثة، من شأنها التقليل من تأثير هذه التسرّبات، والمساعدة على استمرار النشاط الاقتصاديّ دون ضرر، واستعادة الحياة الطبيعيّة للبيئة البحرية؛ إذ ابتكار ما يُعرّف بالأذرع العائمة التي يتمّ وضعها عند مكان التسرب النفطيّ، أو عند مداخل القنوات، والموانئ، وتكمن أهميّة هذه التقنية في الحدّ من انتشار البقعة النفطية فوق سطح البحر، ومنع تسربها إلى الأحواض، والقنوات المائية المُجاورة.

### 3) طريقة القشط باستخدام أذرع الرافعة:

تُعدّ هذه الطريقة من أكثر الطُّرُق فعالية في المياه الهادئة؛ إذ تفصلُ الموادَّ النفطية والزيت عن الماء، وتضعُ هذه الموادَّ في خزانات تجميع خاصة؛ لتتمَّ إعادة مُعالجتها.

### 4) استخدام المواد الماصة المختلفة:

إن هذه المواد تساعد على امتصاص النفط من الماء، ومن الأمثلة على هذه المواد: القش، والرماد البركاني، ونشارة البلاستيك المشتقة من البلاستيك، وتتمّ هذه الطريقة من خلال نشر إحدى هذه المواد في مكان التسرب النفطي؛ ليتمَّ تسريع تشتتها الطبيعي في البحر.

### 5) الطُّرُق اليدوية:

في بعض الأحيان يصلُ التسرب النفطي إلى الشواطئ الرملية، والشواطئ الصخرية المغلفة، ويصعبُ معالجة هذا التسرب بالطُّرُق والتقنيات السابقة؛ لذا تتمّ الاستعانة بعدد من العمّال الذين يستخدمون أدوات يدوية، أو معدّات ثقيلة؛ للتخلُّص من الملوّثات النفطية، وإبعادها عن الشاطئ.

## 7-4 تدابير الوقاية و السلامة في صناعة و تسييل الغاز الطبيعي (Prevention and safety measures in the manufacture and liquefaction of ( natural gas

لمعالجة المخاطر الخاصة بمنشآت الغاز الطبيعي المسال ينبغي النظر في القضايا البيئية التالية كجزء من التقييم الشامل والإدارة الناجحة للمشروع، وحسب ما يأتي:

- أولاً - إدارة المواد الخطرة .
- ثانياً - انبعاثات الغازات .
- ثالثاً - تولد الضوضاء .

### أولاً - إدارة المواد الخطرة

قد ينتج عن تخزين ونقل الغاز الطبيعي المسال تسرباً عرضياً من الخزانات والأنابيب ، والمضخات في المنشآت الأرضية أو من سفن النقل والمركبات. مما يشكل خطر نشوب حريق، ويؤدي إلى الانفجار، إذا كان الغاز الطبيعي المسال تحت الضغط . تتضمن الإرشادات العامة بشأن البيئة والصحة والسلامة ، والتدابير الموصى بها لإدارة هذه النوع من المخاطر ما يأتي :

1 - يجب أن تخضع جميع الخزانات ومكونات تخزين الغاز الطبيعي المسال (مثل الأنابيب والصمامات والمضخات) إلى المعايير المعترف بها دولياً لسلامة التصميم الهيكلي الأداء التشغيلي لتجنب الفشل الكارثي ومنع الحرائق والانفجارات أثناء العمليات العادية، وتشمل المعايير المعمول بها دولياً الحماية من

الملء الزائد، ومقاييس التدفق والتحكم، والحماية من الحرائق (بما في ذلك أجهزة مقاومة اللهب) ، والتأريض (لمنع الكهرباء الساكنة).

2 - الخزانات ومكونات التخزين ، يجب أن تخضع لفحص دوري للتآكل والسلامة الهيكلية وتخضع للصيانة الدورية واستبدال المعدات (مثل الأنابيب والصمامات)، كما يجب أن يكون نظام الحماية الكاثودية مثبتاً لمنع أو تقليل التآكل

3 - أنشطة التحميل / التفريغ بين الناقلات ومحطات (LNG) يجب أن يتم انجازها من قبل عمال مدربين بشكل صحيح وفقاً للإجراءات والضوابط المحددة مسبقاً لمنع التسربات العرضية ومخاطر الحريق/ الانفجار. يجب أن تشمل الإجراءات جميع خطوات عملية التفريغ ، أو التحميل من الوصول إلى المغادرة، توصيل أنظمة التأريض ، التحقق من الربط الصحيح لأنبوب الملاء و التفريغ ، والالتزام بتعليمات عدم التدخين.

### ثانياً - انبعاثات الغازات

عادةً ما تشمل ملوثات الهواء الرئيسية من مصادر استخدام الغاز الطبيعي المسال (على سبيل المثال محطات توليد الطاقة الكهربائية والحرارة كالمراجل البخارية ، أو أنشطة التجفيف ، والمحركات الترددية والمحركات الأخرى) أكاسيد النيتروجين ( $NO_x$ ) ، أول أكسيد الكربون ( $CO$ ) ، وثاني أكسيد الكربون ( $CO_2$ ) ، ، وثاني أكسيد الكبريت ( $SO_2$ ) .

### ثالثاً - تولد الضوضاء

وتشمل مصادر انبعاث الضوضاء في منشآت الغاز الطبيعي المسال بشكل رئيسي من المضخات والضواغط والمولدات، مجففات الهواء، مبردات الهواء، وأجهزة التبخير المستخدمة أثناء إعادة التحويل، وعمليات التحميل / التفريغ العامة للغاز الطبيعي المسال.

أن الإرشادات حول المستويات المقبولة والتوصيات العامة لوقاية ومكافحة الضجيج موصوفة في الإرشادات العامة بشأن البيئة والصحة والسلامة، إذ حددت منظمة الصحة العالمية أن (71) ديسبل يعد أعلى معدل ضوضاء خارجية يمكن أن يتعرض لها المجتمع، كما تنص المواصفات القياسية الأوروبية (ISOR 532 1999) على أنه يجب الا يزيد معدل الضوضاء العامة عن (55) ديسبل. ولذلك يجب أن تتولى فرق الفحص الهندسي و السلامة الصناعية بشكل دوري قياس مستويات الضوضاء في مصانع تسهيل الغاز الطبيعي. الجدول (4 - 3) يوضح الحدود و المدة المسموح بهما لمكوث الافراد في بيئة العمل عند مستوى ضغط الصوت

الجدول ( 4 - 3 ) الحدود و المدة المسموح بهما لمكوث الأفراد في بيئة العمل عند مستوى ضغط الصوت

قيم الذبذبات فوق السمعى	الحدود المسموح بها P-المستوى ضغط الصوت	المدة المسموح بها لمكوث العاملين تحت تأثير الذبذبات فوق السمعى
Hz11000	db75	8h
Hz12000	80db	8h
Hz16000	90db	8h
Hz20000	100db	8h
Hz26000	105db	8h
10000 – 1000000 Hz	110db	

#### 8-4 الوقاية من حرائق الغاز المسال ( Prevention and control of liquefied gas fires )

يتخلل صناعة النفط والغاز نقل وتخزين كميات كبيرة من المواد الملتهبة، أو القابلة للاشتعال ، بحيث يؤدي خروج أي حريق عن السيطرة في منشآت النفط والغاز إلى حوادث كارثية تمتد ولا تقتصر على الإصابات والوفيات ، فضلا عن توقف الإنتاج، الذي قد يؤدي بدوره إلى خسائر اقتصادية كبيرة ، كما أن تأثير مثل تلك الحرائق على البيئة يعد أسوأ من الأنواع الأخرى من الحرائق،

- 1- تستخدم أنظمة الرغوة منخفضة الانتشار في إطفاء حرائق منشآت صناعة النفط والغاز.
- 2- تستخدم أنظمة الرغوة عالية الانتشار للتعامل مع حوادث التسرب في خزانات الغاز الطبيعي المسال.
- 3- تستخدم أنظمة الرذاذ الموجه لحماية الخزانات من التعرض للاشتعال.
- 4- يستخدم نظام الإطفاء بالغمر الكلى باستخدام رشاشات الماء والرغوة .
- 5- نظام الإطفاء باستخدام الرغوة ذات الهواء المضغوط لحماية الغرف الصغيرة في هذه المنشآت من الحرائق .

وفيما يخص الإنذار من الحريق تستخدم كواشف اللهب من النوع الحساس للأشعة فوق البنفسجية، أو الأشعة تحت الحمراء، كما يتم استخدام كواشف الحرارة لحماية الخزانات الأرضية، وقد تقتضي طبيعة بعض المناطق في هذه المنشآت من حيث احتمالية حدوث تسرب لخليط من الغازات القابلة للاشتعال استخدام كواشف خاصة مثل الكواشف المؤمنة ضد الانفجار وكواشف

الغازات، وتؤدي معدات الحماية من الحرائق دوراً هاماً في عمليات مكافحة الأولية في هذه المنشآت.

## 9-4 معالجة المواد الكيميائية في حقول النفط و الغاز ( Treatment of chemicals ) ( in oil and gas fields )

يُعد استكشاف وإنتاج النفط والغاز أحد الأنشطة التي من المحتمل أن تسبب التلوث والضرر البيئي، وتُعد المياه المنتجة عن هذا النشاط من أكبر النفايات، إذ يحتوي الماء المنتج من آبار النفط على ملوثات خطيرة من المواد العضوية وغير العضوية بحيث ان هذه المياه المنتجة لا يمكن تصريفها مباشرة إلى البيئة وإن التفريغ غير المنضبط يمكن أن يؤدي إلى الضرر البيئي الجسيم ، مما يسفر عن مقتل النباتات و تلوث المسطحات المائية والمياه الجوفية،

أنّ ولذلك يجب معالجة المياه المنتجة لتكون حسب متطلبات معايير الجودة قبل تصريفها في البيئة. المياه المنتجة من عملية استخراج النفط تتولد من حقن المياه الجوفية أو مياه البحر في البئر النفطي لغرض المحافظة على الضغط داخل البئر لتسهيل عملية استخراج النفط . إلى جانب المياه المنتجة يحتوي الماء المنتج على مركبات كيميائية تضاف خلال عملية الحفر وعملية الإنتاج.

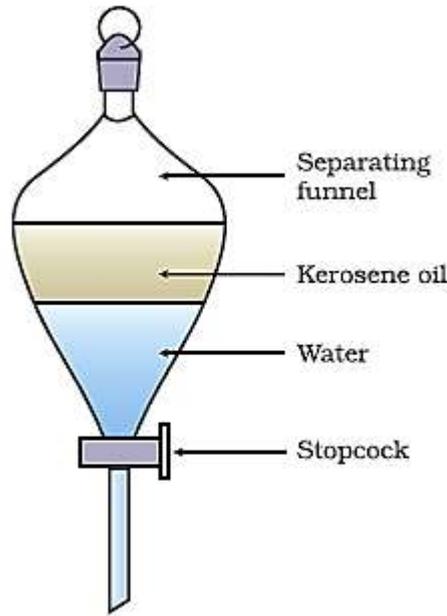
قد يحتوي الخليط على ما يأتي :

1. مانع التآكل ومزيل الأكسجين لتقليل خطر تآكل معدات الحفر والنقل والتخزين للنفط الخام .
2. مانع القشرة الذي يحد من رواسب القشرة المعدنية.
3. مركبات المبيد البيولوجي والتي تضاف لتقليل التلف التي تؤديه البكتيريا لمكونات النفط الخام.
4. كاسر الاستحلاب لغرض منع تكون مستحلب بين الماء و النفط.
5. مواد مخثرة تستخدم لإزالة المواد الصلبة من النفط.
6. مذيب لتقليل ترسب البرافين وانفصاله عن النفط.

بعض هذه المركبات سام جدا و ينبغي فصلها عن الماء، وهناك عدة دراسات تم إجراؤها من قبل الباحثين للحد من الملوثات الكيميائية في المياه المنتجة. من بينها الاعتماد على الجاذبية لفصل الملوثات، وتقنية الفصل بين السائل و الجزيئات الصلبة القائمة على الترشيح ، طريقة التعويم للفصل ايضا بين السائل و الجزيئات الصلبة والمعالجة البيولوجية، وسيتم شرح هذه الطرق كما يأتي:

## أولاً - فصل المواد بفرق الكثافة

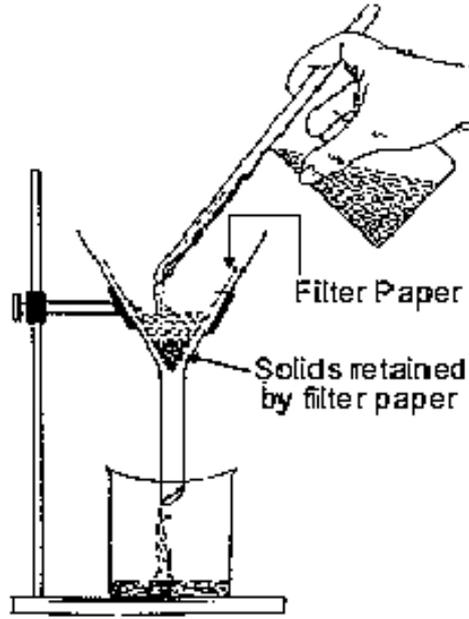
تسمى هذه الطريقة ايضاً بالفصل بالجاذبية (Gravity separation) ، إذ يمكن فصل خليط من سائلين ، أو سائل وصلب لهما كثافتين مختلفتين ، حيث يتم تصريف السائل الأثقل من أسفل الجهاز ثم يتم تصريف السائل الأخف إلى جهاز آخر. و أبسط جهاز مختبري يعمل على هذا المبدأ هو قمع الفصل الموضح في الشكل (2-4)، حيث يتم فصل الكيروسين عن الماء بالاعتماد على الفرق بين كثافة الكيروسين (  $0.8 \text{ g / cm}^3$  ) و كثافة الماء (  $1.0 \text{ g / cm}^3$  ). فالماء الأثقل يستقر أولاً أسفل القمع ، ثم يتم تصريف الكيروسين الأخف إلى دورق آخر.



الشكل (2-4) قمع الفصل

## ثانياً - فصل المواد بالترشيح (Separation by filtration)

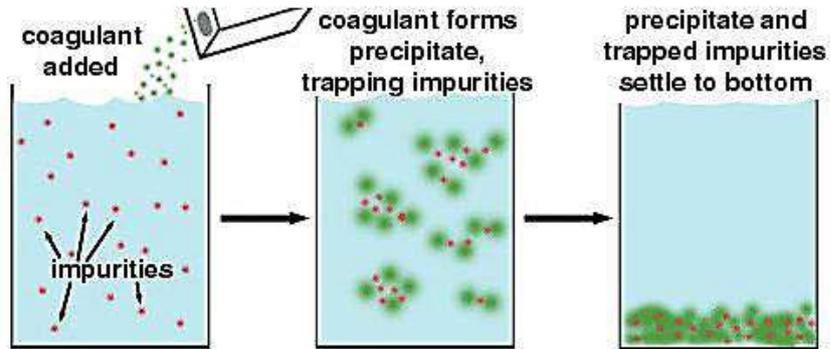
يستخدم الترشيح لفصل المواد الصلبة غير القابلة للذوبان من السائل. الشكل (3-4) يوضح جهاز تجربة مختبرية لفصل خليط سائل مع جزيئات مادة صلبة باستخدام ورق ترشيح حيث يمر السائل من خلال ورقة الترشيح بينما تترسب المادة الصلبة على ورقة الترشيح.



الشكل (3-4) تجربة الترشيح

### ثالثا - الفصل بالتخثير (Separation by coagulation)

يعتمد الفصل على مبدأ التخثير الذي يتم بإضافة مادة مخثرة (Coagulant)، مثل كبريتات الألمنيوم (Aluminum sulfate)، أو هيدروكسيد الألمنيوم  $Al(OH)_3$ ، إلى خليط من سائل يحتوي على جزيئات دقيقة من مواد صلبة، إذ تتحد المادة المخثرة مع الجزيئات الدقيقة لتكوين كتلة من الجزيئات المتلاصقة التي تنفصل عن السائل لزيادة وزنها. الشكل (4-4) يوضح تجربة التخثير.



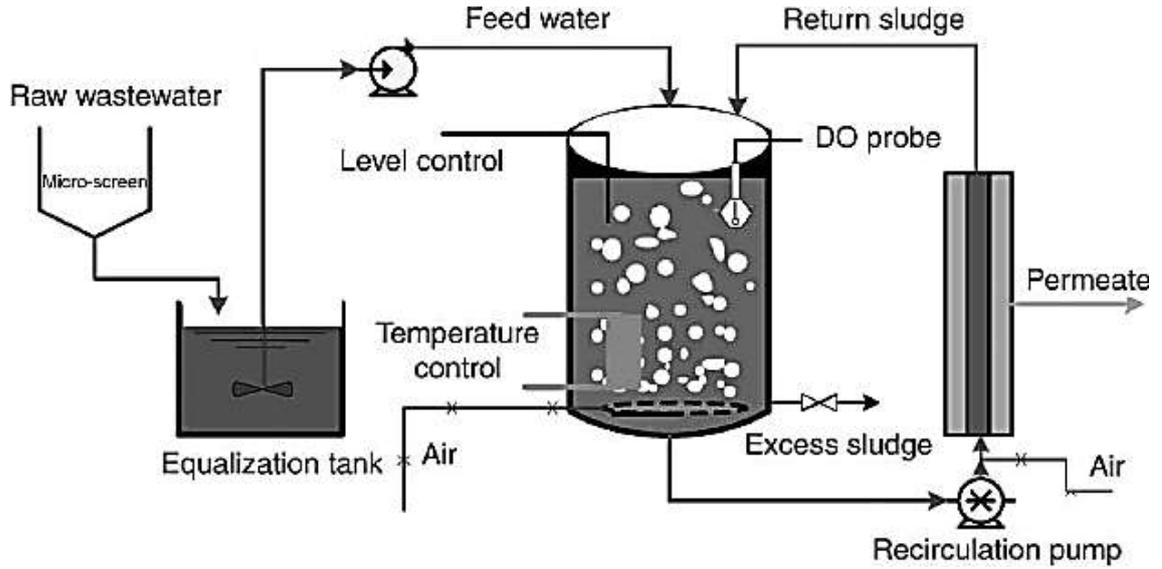
الشكل (4-4) تجربة التخثير

## رابعاً - مرحلة المعالجة البيولوجية

مرحلة المعالجة البيولوجية تكون بعد مرحلة الترشيح، أو مرحلة التخثير، إذ تدخل المياه الخارجة إلى أحواض المعالجة البيولوجية المزودة بخلاطات ميكانيكية تقوم بتأمين التهوية لهذه الأحواض وتزويدها بالأكسجين اللازم لعمليات الأكسدة، حيث تعد هذه الطريقة من أكثر الطرق شيوعاً ونجاحاً في تحويل المواد العضوية سواءً كانت منحلة، أو ذات حجوم دقيقة استحال فصلها بالمراحل السابقة إلى مواد غير منحلة وذلك من خلال أكسدتها بفعل الأحياء الدقيقة (البكتيريا) التي تقوم بتحويلها عبر تحولاتها الحيوية إلى ثاني أكسيد الكربون وإلى أحياء دقيقة جديدة تدعى بالمخثرات البكتيرية القابلة للتموضع في أسفل أحواض التركيز الملحقة بالمفاعلات البيولوجية والموضحة في المرحلة الثالثة في المخطط شكل رقم (4-5). إن العديد من الأحياء الدقيقة يمكن أن تتغذى على المواد العضوية المنحلة أو المعلقة وتفكيكها شريطة المحافظة على شروط حياتها المناسبة وبصورة خاصة احتياجاته من الأوكسجين. ويقاس محتوى المياه من المواد العضوية القابلة للتفكك بالبكتيريا بما ندعوه الاحتياج الأوكسجيني العضوي - (BOD)

### Biochemical Oxygen Demand

وتمثل هذه كمية الأوكسجين التي تستهلكها البكتيريا لتمثيل هذه المواد العضوية ويمكن تسميتها بالحمل العضوي للحوض البيولوجي فعندما يكون هذا الحمل منخفضاً نسبياً وفي حال توفرت مساحات كافية من الأرض تصمم في هذه الحالة الأحواض البيولوجية على نظام الأحواض المفتوحة حيث تؤمن البكتيريا فيها حاجتها من الأوكسجين مباشرةً من الجو الطبيعي. أما إذا كان الحمل العضوي مرتفعاً فلا بد في هذه الحالة من إمداد تلك الأحواض بالأكسجين بالوسائل الميكانيكية التي تقوم بشكل دوري بتأمين التهوية المطلوبة لكامل الحوض.



شكل رقم (4 - 5) مخطط المعالجة البيولوجية في مصفى نفطي

#### 10-4 الاجراءات و المعايير الدولية للسلامة في مصافي تكرير النفط (International procedures and standards for safety in oil ( refineries

تحظى المنشآت النفطية اليوم بأهمية حيوية كبيرة في اقتصاد الدول المنتجة للنفط ، ولكن نظراً لكون النفط ، أو مشتقاته عبارة عن مزيج من مواد هيدروكربونية تستخرج من تحت سطح الأرض ، التي قد تكون على شكل غاز، أو سائل ، أو رذاذ ، أو صلب ، فإنه يكتنف التعامل معها الكثير من المخاطر سواء على صحة وسلامة العاملين أو على سلامة المنشأة نفسها. وكمثال على خطورة الحوادث في المنشآت النفطية حادثة حريق منصة ضخ الغاز المسماة ألفا، الذي وقع عام 1988 في بحر الشمال ، وتسبب بوفاة 165 شخصاً من أصل 220 عاملاً على متن المنصة، وقدرت الخسائر الناتجة عن الحادث بنحو 1.4 مليار دولار أمريكي ، وقد تبين بعد إجراء تحقيقات شاملة أن الطريقة المتبعة في إدارة سلامة المنشأة النفطية كانت وراء الحادث، وليس بسبب خطأ فردي أو تقني ، ومن بين الأشياء التي وردت في التحقيق أنه لم يكن لدى الإدارة خطة مسبقة للتعامل مع الأخطار المتوقعة لحوادث احتراق الغاز عالي الضغط.

أنّ الحوادث هي النتائج المباشرة للأنشطة والظروف غير الآمنة ، وكلاهما يمكن أن سيطر بالالتزام بتطبيق المعايير الدولية للسلامة و الالتزام بنظام إدارة السلامة والصحة المهنية لتحسين وتعزيز أداء السلامة وكذلك حصول المصافي على نظام ISO14001 و ISO45001 ، وزيادة الوعي لدى العاملين لمواضيع السلامة والصحة المهنية ذات الصلة بعملهم من خلال الدورات التدريبية ، والتحقق الدقيق في الحوادث أو إصابات العمل لمعرفة الأسباب الجذرية لتحسين أداء السلامة.

#### 4 - 10 - 1 التدابير الوقائية في المنشآت النفطية

- تتخذ جميع المنشآت النفطية تدابير وقائية لمنع وقوع الحوادث وتوفير السلامة والصحة المهنية للعاملين فيها، ومن هذه التدابير:
- 1- إجراء دراسات تحليلية للمخاطر المحتملة والوقوف على أفضل الطرائق لمواجهتها والتقليل من أضرارها.
  - 2- توفير الصيانة الدورية للمعدات والآلات.
  - 3- تقديم الرعاية الصحية والمطاعم النظيفة في الأماكن المناسبة.
  - 4- تقديم برامج التوعية والتثقيف والتدريب المتعلقة بالصحة والسلامة المهنية.

#### 4 - 10 - 2 بيئة العمل في المنشآت النفطية

- يقصد بمصطلح (بيئة العمل) المكان الذي يتواجد فيه العامل في أثناء تأديته للعمل المكلف به رسمياً، ويجب أن تكون المواصفات الهندسية لهذه البيئة بحيث توفر الحماية للعاملين فيها من أمراض المهنة أو تعرضهم لإصابات العمل ، وطبعاً قد لا ينطبق الأمر تماماً على منشآت النفط، وذلك لأن الموقع (في الصحراء أو البحار) هو الذي يفرض نفسه ، ومع ذلك فإن على المؤسسة أن تعمل على توفير كل ما من شأنه حماية العمال من المخاطر مثل:
- مخاطر الانفجارات.
  - الكهرباء الساكنة والمتحركة
  - تغيرات الضغط الجوي
  - إشعاعات الضارة والخطرة
  - الإضاءة.
  - الضجيج والاهتزازات
  - أنظمة التكييف.

#### 4 - 10 - 3 احتياطات الصحة والسلامة للعاملين

- ذكرنا أن بيئة العمل في المنشآت النفطية يكتنفها بعض المخاطر على صحة وسلامة العاملين ، وحتى يتجنب العمال أن يكونوا ضحية أي خطأ من أي نوع كان ، يجب اتخاذ الإجراءات الآتية:
- 1- تدريب العاملين على كيفية التعامل مع المواد الكيميائية بطريقة آمنة، ومعرفة كيفية التصرف لدى حدوث حالات طارئة.
  - 2- اطلاع العمال على خطة الطوارئ وتحليل المخاطر الخاصة بالمنشأة.
  - 3- اطلاع العمال على نتائج التقارير الفنية والإدارية التي ترد للمنشأة عن أنواع الحوادث التي وقعت وأسبابها.
  - 4- اطلاع العمال على كميات المخزون من المواد الكيميائية الخطرة التي يمكن أن تهدد المنشأة.
  - 5- يجب إجراء مسوحات ميدانية لمواقع العمل لقياس الأبخرة النفطية، وتفتيش مواقع العمل للتأكد من الالتزام بالإجراءات الصحية ، والتخلص من المخلفات مباشرة ، مع ضرورة إجراء كشف عن وظائف الرئة لدى العاملين.
  - 6- توفير الإسعافات الأولية للعاملين في مواقع العمل وتدريب العاملين على كيفية القيام بها.

- 7- توفير تجهيزات الوقاية الشخصية للعاملين في مواقع العمل، كل حسب طبيعة عمله ، والتزام العاملين على استخدامها، مثل أجهزة وقاية العين والوجه والأيدي، وأجهزة وقاية التنفس والملابس والأحذية الواقية وسدادات الأذن والقفازات وغطاء الرأس والنظارات الواقية.
- 8- تدريب العمال على الإجراءات الصحية الواجب اتباعها لتفادي المخاطر المحيطة بهم.

#### 11-4 الوقاية من الإشعاع الطبيعي اثناء استخراج النفط ( Prevention from natural radiation during refining of oil )

تنتشر النظائر المشعة في القشرة الأرضية وتتفاوت نسبة وجودها من مكان لآخر كأى عنصر من المواد المشكلة للأرض، فمعظم النظائر المشعة الطبيعية تنتسب إلى ثلاث عائلات مشعة، وهي سلسلة اليورانيوم و سلسلة الثوريوم وسلسلة الأكتينيوم وفي كل سلسلة من السلاسل تنحل فيها النظائر الثقيلة إلي نظائر متنوعة أخف بإطلاق الإشعاعات حتى تصل إلي حالة الاستقرار. لذلك فالماء الموجود في بعض مكامن النفط يحتوي على كمية عالية من المواد المشعة، ولأن استخراج النفط غير ممكن من دون استخراج هذا الماء معه، فالماء الملوث يجب أن يُعاد ضخه في الأعماق، وفق قوانين الدول المتقدمة. لذلك فقد أجبرت شركات النفط على تنقية التربة في بعض الحقول، بسبب الارتفاع الشديد في نسبة الإشعاعات فيها.

وتشير الدراسات إلى أن المضخات والأنابيب التي تنقل هذه المياه تتلوث أيضاً، إذ تتراكم الترسبات المشعة عليها، لذا فإن استخراج النفط يتطلب خبرات ومهارات معينة ومراقبة مستمرة لحماية الإنسان والبيئة. و الجدول (3-4) يوضح المستوى الإشعاعي المسموح به للراديوم ( Ra ) ونظائره وكذلك اليورانيوم-238 (  $U^{238}$  ) و اليورانيوم الطبيعي و البولونيوم (Po) و الرصاص (Pb) .

الجدول (3-4) المستوى الإشعاعي المسموح به للراديوم ( Ra ) ونظائره وكذلك اليورانيوم-238 (  $U^{238}$  ) و اليورانيوم الطبيعي.

النويدات المشعة	المستوى المسموح بكريل/غرام	المستوى المسموح بيكوكوري/غرام
$^{226}\text{Ra}$	1.1	30
$^{228}\text{Ra}$	1.1	30
$^{210}\text{Pb}$	0.2	5
$^{210}\text{Po}$	0.2	5
$^{238}\text{U}$	5.5	150
يورانيوم (طبيعي)	3	80

و يمكن أن يحدث التعرض للإشعاع بطريقتين هما :

1 - التلوث الخارجي، أي أن مصدر التلوث يكون خارج جسم الإنسان.

2- التلوث الداخلي، أي أن التلوث الإشعاعي قد أصبح داخل الجسم ، وذلك إما عن طريق الاستنشاق أو الابتلاع أو الامتصاص ، وهذا مكن الخطر ، حتى وإن كان مستوى الإشعاع منخفضا ويعتمد مدى التأثيرات الصحية المرافقة للتعرض للإشعاعات على مقدار الطاقة المصاحبة للإشعاع ، زمن التعرض، الجرعة الممتصة ، وكذلك الشخص المتعرض ، ولكي تكون عملية إدارة الإشعاع فعالة وناجحة يجب التركيز على الجوانب الأساسية الآتية :

- 1- رصد وتسجيل الإشعاع في المكامن النفطية بشكل دوري .
  - 2- المراقبة والتحكم في النفايات الملوثة بالإشعاع .
  - 3- المراقبة والتحكم في المعدات الملوثة بالإشعاع.
  - 4- حماية العمال وتوعيتهم وتدريبهم على التعامل مع الإشعاع .
  - 5- وضع برنامج متكامل لتأكيد الجودة و الفاعلية في نظم الرصد والقياس واجراءات الحماية والأمان، واختيار آليات مجربة لتوكيد جودة قياسات التعرض للإشعاع .
  - 6- وضع أسس و مبادئ إدارية وقانونية و توجيهية للتعامل مع الإشعاع
  - 7- الامتثال التام من جميع الأطراف المتداخلة في عملية الإنتاج للمبادئ والتوجيهات اللازمة عند رصد مستويات غير طبيعية للإشعاع.
  - 8- وضع خطة الطوارئ لمواجهة الحالات الطارئة المتوقعة .
- كل ما سبق ذكره يجب أن يتم تحت إشراف ورعاية الخبراء المختصين في مجال التلوث الإشعاعي .

## 12-4 الوقاية من الحريق بالمنشأة النفطية ( Fire protection in the oil facility)

تُعد مخاطر حدوث الحرائق والانفجارات في جميع مراحل الصناعة النفطية أحد أهم الأخطار الجدية التي تدرس إجراءات التحكم بها إداريا وهندسيا قبل تأسيس أي مشروع نفطي وهندسي ، وذلك لأن النفط ومشتقاته (أو الغاز) من المواد التي يترافق استخدامه دائما مع خطر الاشتعال والانفجار. لذلك تعتمد الشركات المتخصصة في الصناعة النفطية إلى توفير كل وسائل الوقاية من الحريق وتأمين كافة التجهيزات اللازمة لحماية العمال في أمكنة عملهم وسكنهم من خطر حدوث الحريق . ولاسيما القربية من خزانات تجميع البترول ومستودعات الغاز في الحقول النفطية أو تلك المجاورة لخطوط النقل ومرافئ التصدير. ولا تقتصر حوادث الحريق على إحداث الأضرار المادية ويمكن أن تترافق بأضرار بشرية وبيئية كارثية ، كما يحصل عندما تتحطم ناقلات النفط في البحار والمحيطات أو تنفجر آبار النفط أو الغاز أثناء حفرها أو الإنتاج منها . وفيما ادناه ابرز الاحتياطات الواجب اتخاذها في مجال الوقاية من الحرائق في المنشأة النفطية :

## أولاً - الاحتياطات الوقائية عند إقامة المستودعات النفطية

- 1 - ترك مسافات مناسبة بين الخزانات، وتحدد هذه المسافات حسب طبيعة وخطورة السوائل المخزونة من حيث سرعة اشتعالها، إذ تتراوح بين (3-30 متراً).
- 2 - إحاطة الخزانات بحواجز من البناء على شكل أحواض، تكون بمثابة حواجز لمحتوياتها لمنع حدوث أي تسرب، كذلك تعمل هذه الأحواض على عزل الخزانات عن بعضها البعض في حالة نشوب حريق.
- 3 - توفير الموارد المائية ( شبكة مياه ذات ضغط عالٍ) لاستخدامها في الإطفاء ( للتبريد وإنتاج الرغوة)، بحيث توجد بداخل الموقع وتحيط بالخزانات وتغذى من مصادر مختلفة.
- 4 - تزود المستودعات بتجهيزات إنتاج الرغوة (الثابتة والمتنقلة) بأعداد مناسبة، إذ تعرف بأكثرها فاعلية في إخماد الحرائق النفطية
- 5 - التفتيش والفحص الدوري على أماكن العمل إذ يُعد التفتيش بطريقة دورية على مواقع العمل حتى وإن كانت مصممة ضد الحرائق والوقاية منها من أهم الإجراءات الوقائية ضد الحرائق.
- 6 - وضع إرشادات للسلامة الصناعية بأكثر من مكان بالمبنى أو المستودع والالتزام بها للحد من خطر نشوب الحرائق.

## ثانياً - الاحتياطات الوقائية الواجب اتخاذها عند نقل المشتقات النفطية:

- 1 - التأكد من إمام قاندي المركبات الناقلة للمشتقات النفطية لقواعد وإرشادات الأمن والسلامة، ومعرفة المخاطر المحتمل وقوعها وكيفية معالجتها.
- 2 - التأكد من عدم وجود أي مواد قابلة للاشتعال بالقرب من مرشحات عوادم المركبات.
- 3 - إبعاد المركبة التي تعمل بالغاز المسال عن أي مصدر لهب أو شرر، ومن البديهي أنه يمنع على قاندي مثل هذه المركبات التدخين نهائياً أثناء قيادتها.
- 4 - طلاء المركبات الناقلة للمشتقات النفطية بالألوان الفاتحة، وذلك لعكس أشعة الشمس، خوفاً من ارتفاع درجة حرارة المركبة وانتقالها إلى السائل المحمول.
- 5 - الوقاية من خطر الكهرباء الاستاتيكية وتولد الشحنات الساكنة، وذلك بتوصيل جسم المركبة (الخزان) بسلاسل أو أسرطة معدنية تتدلى لتصل إلى الأرض، لتفريغ الشحنات الساكنة بالأرض وذلك أثناء عملية تحميل المركبة بالسائل أو عند تفريغها.
- 6 - تزود مثل هذه المركبات بمعدات إطفاء مناسبة وملائمة من حيث النوع والعدد.

7 - التزام قائدي مثل هذه المركبات بالسرعات والمسارات المحددة على الطرقات، والابتعاد عن استخدام الكوابح (الفرامل) المفاجئة ما أمكن.

### ثالثا - الوقاية من الحرائق بمناطق التخزين

عند تخزين المنتجات النفطية، لا بد من توافر العديد من الشروط والاحتياطات الوقائية اللازمة لضمان سلامة المنتجات من الاحتراق؛ لذلك يجب اتخاذ الإجراءات الوقائية الآتية:

- 1 - الاختيار المناسب لموقع التخزين، بحيث لا يشكل خطر على الحياة والممتلكات في حالة حدوث حريق.
- 2 - تزويد أماكن التخزين بأجهزة ومعدات إطفاء الحريق تركيب نظام الإنذار الأتوماتيكي (التلقائي) في المباني والمستودعات و تستخدم أنظمة الإنذار الأتوماتيكية في الأماكن والقاعات التي تتزايد احتمالات حدوث الحرائق بها وما قد تنجم عنه من خسائر.
- وتعمل أجهزة الإنذار الأتوماتيكية حال وقوع حريق على اختصار الفترة الزمنية الواقعة بين لحظة وقوع الحريق ولحظة اكتشافه، ما يفسح المجال أمام سرعة التدخل وفعالية عمليات مكافحة السيطرة على الحريق وبالتالي تقليل حجم الخسائر.
- 3 - بالنسبة للمخازن المغلقة، يفضل بناء المخزن (المستودع) من جدران مانعة للحريق وكذلك الأبواب والنوافذ.
- 4 - فصل أماكن تخزين المواد القابلة للاشتعال والانفجار ذات الأصل العضوي عن كافة المواد الكيميائية المؤكسدة.
- 5 - المحافظة على منسوب درجات الحرارة داخل (المستودعات) بحيث تكون أقل من درجة وميض واشتعال المواد المخزنة عن طريق وضع رشاشات ماء تبريد على جدرانها للمخازن المغلقة، أو وضع مبردات هواء .
- 6 - عند التخزين الخارجي (المناطق المفتوحة) يجب مراعاة ترك فراغات مناسبة بين المواد المخزونة، بحيث تسمح بعمليات مكافحة وانقاذ ما أمكن من هذه المواد في حالة نشوب الحرائق.
- 7 - تغطية المواد الكيميائية المخزونة تخزين خارجي بهدف وقايتها من التأثيرات الحرارية، إذ تغطي بمواد غير قابلة للاشتعال.

## 13-4 السيطرة على الحالات الطارئة في مصافي النفط و مصانع معالجة الغاز (Control of emergency situation in oil refineries and gas ( processing plants

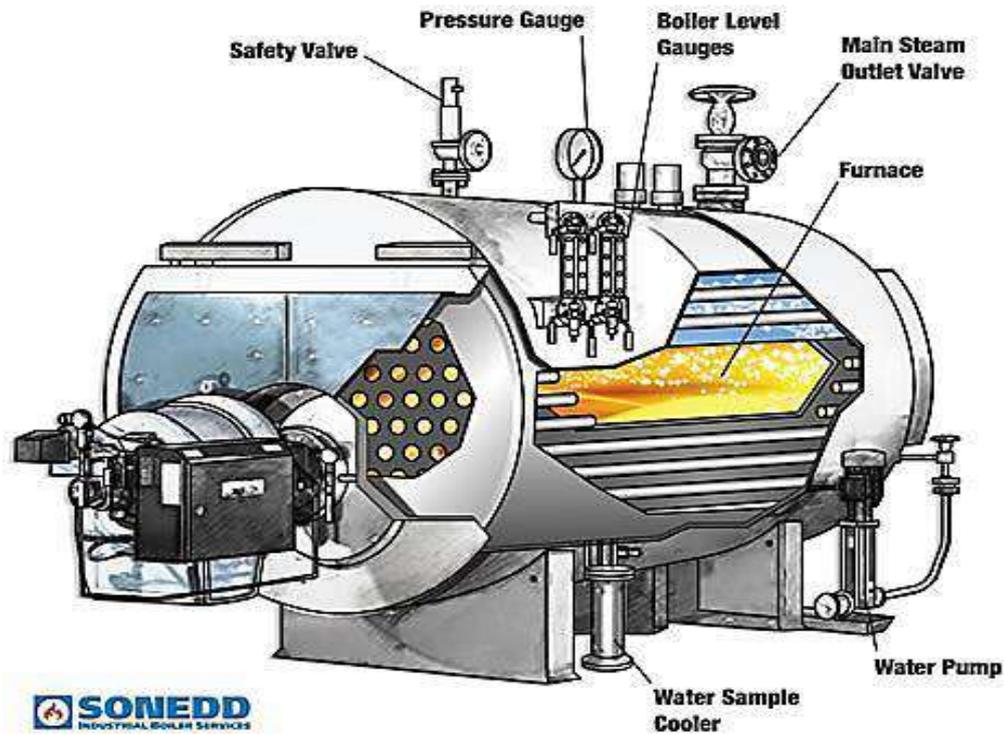
صناعة النفط ومعالجة الغاز تتعامل مع مواد مشتعلة و بعضها شديدة الانفجار مع ضغوط ودرجات حرارة عالية ، وبالتالي اي أخطاء تحدث اثناء التشغيل أو التخزين ، أو النقل قد تؤدي إلى حوادث كارثية وخسائر كبيرة في الارواح والممتلكات. وتقوم معظم شركات تكرير النفط ومعالجة الغاز بإعداد خطط طوارئ لتجنب أو تقليل الخسائر المحتملة للحوادث الطارئة وتحتوي الخطة على برنامج اجراءات يسمى برنامج التأهب .

والاستجابة للطوارئ (Emergency preparedness and response program) والغرض من وضع هذا البرنامج هو ضمان قدرة إدارة المصفي وكفاءتها على الاستجابة بفعالية وأمان للحوادث الطارئة بهدف حماية العاملين والبيئة والممتلكات ، ويتضمن برنامج الطوارئ الاجراءات الآتية:

- 1) تنظيم إجراء التدريب العملي في تنفيذ إجراءات الطوارئ مرة واحدة في السنة على الأقل .
- 2) توزيع المسؤوليات على المجاميع المخصصة لتنفيذ اجراءات الطوارئ ، وتحديد المسؤولين عنها بأوامر موثقة إداريا.
- 3) الاختيار المسبق للموارد المطلوبة ووضع خطط التعبئة للأفراد والمعدات والمواد والخدمات بشكل نموذجي.
- 4) تنظيم العاملين في المنشأة النفطية وتقديم الإرشادات لهم أثناء الاستجابة للطوارئ وما بعدها.
- 5) وضع خطة الطوارئ المناسبة لكل حادث طارئ ( حريق، انفجار، توقف مفاجئ في الطاقة الكهربائية وعطل احدى المعدات الاساسية أو المساعدة) مع الالتزام بتنفيذ الفقرات اعلاه.
- 6) يجب أن تتضمن خطة الطوارئ اجراءات اخلاء موقع الحادث من العاملين غير المطلوبين في الفقرة (2) أعلاه ، و بالسرعة المطلوبة لتقليل الخسائر بالأرواح.
- 7) يجب أن تتضمن خطة الطوارئ اجراءات وخطوات التوقيف الامن لمعدات الانتاج في حالة حدوث حادث طارئ ( حريق ، انفجار، توقف مفاجئ في الطاقة الكهربائية وعطل احدى المعدات الاساسية ، أو المساعدة).
- 8) يجب أن تتضمن خطة الطوارئ اجراءات الفحص اليومي لكافة اجهزة التنبيه والانذار الموجودة في الوحدة الانتاجية للتأكد من سلامتها بشكل دائم.
- 9) إجراءات إخطار هيئات السلطات العليا عند الحاجة .

## 14-4 التشغيل الامن للمراجل البخارية التي تعمل بالبروبان او البيتيومين ( Safe operation of propane and bitumen steam boilers )

لا تخلو منشأة نفطية من مراجل (غلايات) انتاج بخار الماء الذي يستخدم في مختلف الوحدات الانتاجية وكذلك في الابنية الإدارية لأغراض التدفئة. المراجل البخارية تعمل عادة اما بالنفط الثقيل ( البيتيومين)، أو بالبروبان تحت ضغط و درجة حرارة عالية، وبالتالي يجب اتباع تعليمات تشغيلية صارمة للمحافظة على سلامة العاملين وكذلك سلامة المعدات في المنشأة النفطية. الشكل (4-6) يوضح مرجل صناعي يستخدم النفط الثقيل كوقود، ويمكن رؤية شعلة الوقود المحترق داخل الأنابيب التي يحيط بها الماء خارج الانابيب.



الشكل (4-6) صورة لمرجل صناعي متوسط الحجم يستخدم النفط الثقيل كوقود

#### 4 - 14 - 1 أسباب الحوادث والوقاية في المراجل البخارية

تنقسم أسباب الحوادث في المراجل البخارية على:

اولا - أسباب تنظيمية : وتشمل عدم الالتزام بضوابط التشغيل وتعليمات السلامة الصناعية مع عدم وجود تدريب للعاملين .

ثانيا - أسباب فنية : وتشمل ما يأتي :

1 - وجود خلل في جهاز الإشارة الصوتية لمستويات المياه المحددة داخل المرجل، ومتحسسات الضغط ودرجة الحرارة ، ومقاييس كمية تدفق الوقود.

الوقاية: مراجعة و فحص دوري لكفاءة عمل اجهزة القياس و السيطرة.

2 - تقع حوادث الغلايات البخارية بسبب ظروف المياه غير المطابقة للمواصفات (عند استخدام الماء غير المعالج إلى المرجل ، أو ظهور الرمل و الاطيان في أنابيب المرجل و انابيب التدفئة ) .

الوقاية: مراقبة منتظمة لجودة مياه التغذية ومعالجتها الكيميائية والتطهير والغسيل والتنظيف الميكانيكي لأنابيب الغلايات.

3 - تحدث الحوادث المرتبطة بظاهرة التآكل القلوي للمعادن المكونة لأجزاء المرجل و بالتالي ينهار المعدن نتيجة التعرض للضغوط المستمرة المتزايدة. وينشأ الخطر عندما يكون تركيز القلويات  $g / liter$  100 ، أي بنسبة 10% محلول، إذ تزداد قابلية المياه لتآكل اجزاء المرجل.

الوقاية: عمليات تفتيش منتظمة وفحص هندسي لمقدار سمك جدران المرجل للتأكد من سلامة الاجزاء المعدنية.

#### 4 - 14 - 2 تعليمات بشأن تدابير السلامة من الحرائق في مرجل الغاز

تشمل التعليمات الخاصة بالسلامة من الحرائق الناتجة في مرجل الغاز ما يأتي :

1 - يجب الحفاظ على نظافة أرضية مرجل الغاز، وتنظيفها على الفور من النفايات القابلة للاحتراق، والقمامة ، وما إلى ذلك.

2 - يجب أن يكون الطريق والمدخل والممرات لمرجل الغاز سهلة الوصول بالنسبة للمشغلين وعمال الصيانة ، وأن يتم الحفاظ عليه في حالة جيدة ، كذلك أن يكون موقع المرجل سهل الوصول بالنسبة إلى رجال الاطفاء و الانقاذ عند حالات الطوارئ .

3 - يجب أن يكون لمنطقة مرجل الغاز إضاءة خارجية كافية لتحديد موقع مصدر مياه مكافحة الحرائق ومداخل مبنى المرجل بسرعة.

4 - بالنسبة لجميع غرف غرفة غلاية الغاز ، يجب تحديد فئات خطر الانفجار والحريق، التي يجب تمييزها على أبواب المبنى، وحول المراجل يجب أن تعلق علامات السلامة القياسية المعمول بها عالميا.

5 - يجب الحفاظ على أنظمة مكافحة الحرائق في مبنى الغلاية في حالة عمل جيدة في جميع الأوقات.

6 - داخل مبنى المرجل، لا يُسمح بوجود غير العاملين المسؤولين عن تشغيل المرجل، وكذلك الورش غير المخصصة لإصلاح معدات المرجل.

7 - أثناء أعمال الإصلاح في بيئة تعمل بالبروبان، يجب استخدام الأدوات المعدنية غير الحديدية التي تستبعد إمكانية حدوث الشرارة. أما الأدوات المعدنية الحديدية يجب تشحيمها باستخدام الزيت الصلب، أو غيرها من الشحوم.

8 - دورياً يجب فحص أجهزة الإطفاء، وأنظمة إنذار الحريق التلقائي، وتركها في حالة جيدة.

أما في حالة اكتشاف حريق فتتبع الخطوات الآتية :

1 - إبلاغ قسم الإطفاء على الفور بهذا عن طريق الهاتف (من الضروري الإشارة إلى عنوان الكائن ومكان الحريق، وكذلك الإشارة إلى اسم المباع بالحريق).

2 - الإبلاغ عن حدوث حريق لإدارة المصفاة النفطية.

3- اتخاذ التدابير السريعة لإجلاء العاملين غير الأساسيين.

## 15-4 قواعد الاوشا الامريكية في السلامة و الصحة المهنية ( US OSHA rules on occupational safety and health )

ظل العالم حتى عام 1970 بدون تشريعات رسمية في معايير السلامة والصحة المهنية، إلى أن عرف العالم في عام 1971 معايير السلامة والصحة المهنية الأمريكية التي وضعتها هيئة السلامة والصحة المهنية الأمريكية أوشا (OSHA)، التي تتبع وزارة العمل الأمريكية. وكلمة (OSHA) مأخوذة من الحروف الأولى لعبارة OCCUPATIONAL SAFETY AND HEALTH ADMINISTRATION وتعني هيئة السلامة والصحة المهنية تقوم هذه القواعد على ضمان سلامة وصحة ظروف العمل للعاملين وأصحاب العمل، وذلك من خلال وضع المعايير وتطبيقها، وتوفير التدريب والتوعية والتعليم والمساعدة. وقد انتفع العالم كله بهذه المعايير الأمريكية للسلامة والصحة المهنية أوشا والتي جاءت بعد أن حصدت حوادث العمل التي وقعت قبل هذه التشريعات أرواح ملايين البشر. وكان الغرض من الـ (أوشا) تحقيق ما يأتي :

1- تشجيع أصحاب العمل والعاملين على تقليل مخاطر العمل.

2 - إعداد تشريعات وبرامج للسلامة والصحة المهنية.

3 - إعداد برامج تدريبية وتوعية فيما يخص السلامة والصحة المهنية.

4 - الاحتفاظ بسجلات لمتابعة الإصابات والأمراض الناتجة عن العمل.

5- تحديد مسؤوليات وواجبات كل من أصحاب العمل والعاملين فيما يخص السلامة والصحة المهنية.

وقد أصدرت أوشا تعليمات وقوانين ومواصفات وطرق فحص أماكن العمل، وقوانين للمخالفات والغرامات بسبب هذه المخالفات، وكيفية الاعتراض، ووقت الاعتراض، ومتى تكون الإدانة وغير ذلك من التشريعات . كما وضعت أوشا OSHA أساليب محددة ومعايير منضبطة في مجال السلامة والصحة المهنية ، حسب أنشطة العمل المختلفة ، نذكر منها:

**أولاً :** تحليل مخاطر الوظائف المختلفة :ويقوم هذا الأسلوب على تحليل المخاطر التي يمكن أن يتعرض لها من يقوم بوظيفة ما، وكيفية تجنب هذه المخاطر ومنعها بعدة طرق مثل: إبعاد المخاطر، التعويض، العزل ، التحكم الهندسي ، التحكم الإداري ، استعمال مهمات الوقاية.

**ثانياً :** معدات الوقاية الشخصية : وذلك من خلال استعمال مهمات سلامة وإرشادات خاصة بها، بغرض وقاية الأشخاص ، إذ حددت أوشا معدات وقاية للرأس ، والعينين ، والأذنين ، والقدمين ، والجهاز التنفسي، والحزام الواقي وحبل الإنقاذ، واليدين ، والجسم.

**ثالثاً :** تقسيم وتصنيف المناطق الخطرة : مثل المناطق التي يكون خطر حدوث حريق، أو انفجار كبير بها نظراً لوجود غازات، أو أبخرة قابلة للاشتعال، أو سوائل مشتعلة، أو ألياف صناعية، ويتم تقسيم هذه المناطق على درجات، وتقسيم الدرجات على أقسام حسب النشاط .

**رابعاً :** السوائل الملهبة والقابلة للاشتعال :إذ تعتمد الـ أوشا بخصوص السوائل الملهبة والقابلة للاشتعال نفس مواصفات الجمعية الوطنية الأمريكية لمكافحة الحرائق، فتضع شروطاً **خامساً** : ومعايير لاستعمال وتداول تلك السوائل.

**خامساً :** السلامة من الإشعاعات : سواء الإشعاع المؤين (ألف أو بيتا أو جاما أو غيرها) أو غير المؤين (أفران الميكروويف) وكيفية الوقاية من كل منها.

**سادساً :** العمل داخل الأماكن المغلقة : مثل الأنفاق وخزانات البترول ، وخطوط الأنابيب والآبار والخزانات الأرضية ، وما يمكن أن يحدث عنها من مخاطر مثل الاختناق بسبب نقص الأكسجين ، أو انبعاثات غازات سامة ، وغير ذلك من المخاطر الميكانيكية والكهربائية والطبيعية .

**سابعاً :** الحرائق وطفائيات الحريق : إذا توفرت عناصر الاشتعال الأربعة المعروفة ؛ وهي المادة القابلة للاشتعال، والأكسجين، ومصدر الاشتعال، والتفاعل الكيميائي المتسلسل، فغالبا ما يحدث الحريق، لا سيما مع توفر مصدر الاشتعال ؛ كالكهرباء ، والتدخين ، وأعمال القطع واللحام ، والاحتكاك ، والكهرباء الساكنة ، والأسطح الساخنة ، وغير ذلك.

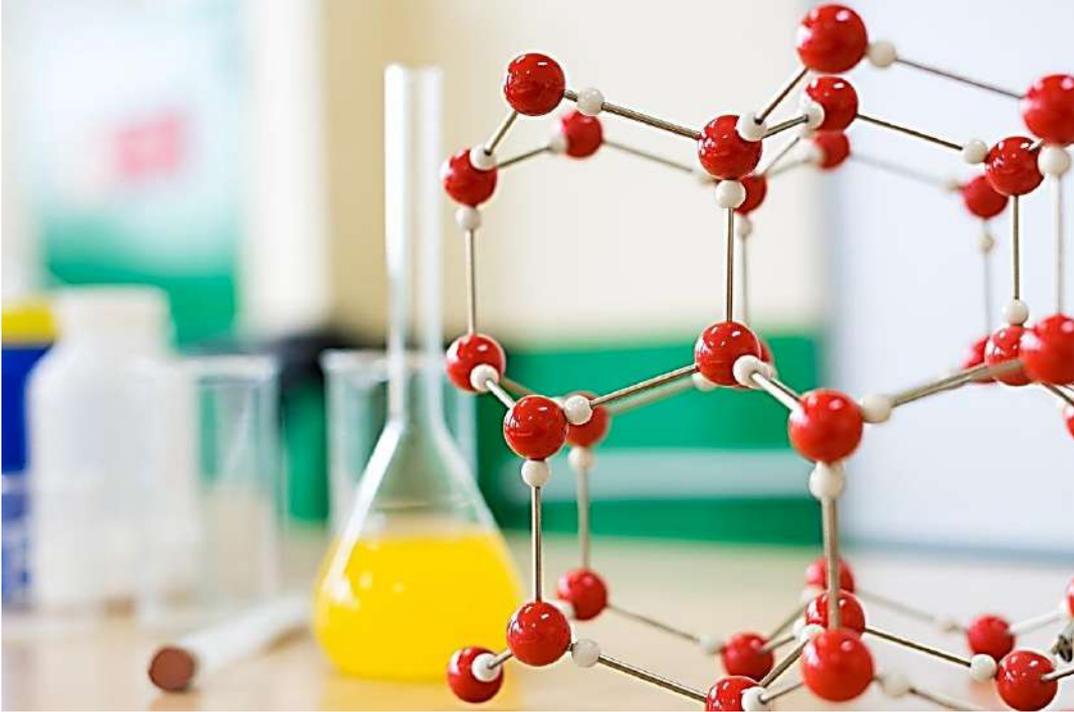
## الأسئلة

- س 1 : عرف التلوث و اشرح انواعه.
- س 2 : عدد مصادر التلوث في الصناعة النفطية و اشرح ثلاثة منها.
- س 3 : عدد أنواع الملوثات في المصفاة النفطية تم اشرح تأثير اكاسيد الكبريت، و النتروجين على البيئة.
- س 4 : ما هو معيار التلوث؟ عدد انواعه مع الامثلة.
- س 5 : ماهي الأساليب المتخذة للحماية من التسرب النفطي البري و البحري؟
- س 6 : اشرح بالتفصيل طرق معالجة المواد الكيماوية في حقول النفط و الغاز.
- س 7 : عدد اجراءات الوقاية من حرائق الغاز المسال.
- س 8 : لماذا يحتاج المصفاة النفطية إلى خطة طوارئ؟ عدد مفردات خطة طوارئ.
- س 9 : عدد أسباب الحوادث في المراجل البخارية التي تعمل بالبروبان او البيتيومين و اشرح طرق الوقاية.
- س 10 : ما هو الغرض من تطبيق الـ (أوشا) في المنشأة النفطية.
- س 11 : ما هي أساليب الـ (أوشا) في مجال السلامة و الصحة المهنية، حسب أنشطة العمل المختلفة في المنشأة النفطية.
- س 12 : علل ما يأتي :-
- 1- تعد الملوثات النفطية الصلبة من اخطر الملوثات ؟
  - 2- يُعد استخدام البكتريا في معالجة التسرب النفطي غير فعال على المدى القصير؟
  - 3- يجب معالجة الماء الناتج من آبار النفط ؟
- س 13: ماهي طرق معالجة المواد الكيماوية في حقول النفط و الغاز؟ عددها مع الشرح المختصر.
- س 14 : ما المقصود ببيئة العمل ؟ وما الإجراءات التي يجب توفيرها لحماية العاملين فيها؟

## الفصل الخامس

### عمليات الازمرة – الالكلة – البلمرة

#### (Isomerization, Alkglation, Polymerization Processes)



#### الأهداف

- بعد الانتهاء من دراسة الفصل يكون الطالب قادرا على أن :
- 1 – يفهم عمليات الازمرة ، الالكلة والبلمرة .
  - 2 – يدرك أهمية عمليات الازمرة ، الالكلة والبلمرة في تحسين خواص البنزين .
  - 3 – يفهم تأثير العوامل المساعدة وانواعها على عمليات الازمرة ، الالكلة والبلمرة .
  - 4 – يتمكن من كتابة المعادلات الكيميائية الخاصة بعمليات الازمرة ، الالكلة والبلمرة .

## 1-5 تمهيد Preface

نواتج عمليات تكرير النفط الخام هي مواد مفيدة تستخدم كوقود للمحركات ونظرا لمتطلبات الاحتراق الكفوء لابد من معالجة منتجات التكرير للوصول الى وقود بمواصفات مرغوبة ولتحسين نوعية الوقود تجري عدد من المعالجات لجزيئات المركبات الهيدروكربونية من خلال عمليات الازمرة والالكلة والبلمرة التي سيتم توضيحها في هذا الفصل.

وتتم هذه المعالجات الكيميائية في وحدات تحتوي على مفاعل تخضع فيه المواد تحت ظروف محددة من ضغط ودرجة حرارة وكميات محسوبة من المواد الداخلة في التفاعل والمواد المضافة لها كالهيدروجين وكذلك المواد التي تجعل المركبات قابلة للدخول في ميكانيكية التفاعل، التي تسمى العوامل المساعدة ولكل عملية لها مكوناتها المختلفة من حيث المادة المغذية والنواتج والعامل المساعد فضلا عن تصميم الوحدة الصناعية التي تجرى فيها. علما ان هذه العمليات ذو إنتاجية عالية وعدد اوكتاني عالي بالنسبة للكارولين (وقود البنزين) المنتج.



شكل (2-5) أنواع الوقود ودرجة نقاوته

البلمرة

الالكللة

الازمرة

تجميع جزيئات  
المركبات الصغيرة  
لتكوين مركبات ذو  
جزيئات متفرعة  
كبيرة

اضافة مجموعة  
الكيل الى نواتج من  
الازمرة

تحويل المركبات  
ذات السلاسل  
المستقيمة الى  
متفرعة

شكل (3-5) وصف للعمليات الثلاث

## 2-5 الازمرة Isomerization



شكل (4-5) وحدة الازمرة

## 1-2-5- التعريف Definition

الازمرة هي عملية إعادة ترتيب لجزيئات الوقود والروابط التي تربطها لتصبح تلك الجزيئات أكثر اقتراباً من بعضها البعض وهذه العملية تستخدم للعديد من أنواع الوقود لتحسين مقاومة الوقود ضد ظاهرة (knocking) ، التي تؤدي إلى العديد من المشاكل داخل محركات الاحتراق الداخلي كالاhtزازات الكبيرة والضوضاء وتآكل هيكل المحرك مما يؤدي إلى فقد في طاقة المحرك وتعطله عن الحركة.

عملية تحويل البرافينات المستقيمة إلى برفينات متفرعة وتؤدي إلى رفع عدد الاوكتان للجازولين الخفيف من ( 70 RON ) إلى ( 82 RON ). كذلك معالجة خليط البننتان ( n-C5 ) والهكسان ( n-C6 ) وتحويلهما إلى المركبات المتفرعة، فيتم تحويل البيوتان ذو السلسلة المستقيمة إلى ايزو بيوتان، الذي يكون المادة المغذية لوحدة الألكلة التي سيتم توضيحها في هذا الفصل.

ويستخدم البلاتين (Pt) كعامل مساعد محمولا على عدة أنواع من القواعد مثل المناخل الجزيئية، وقد يضاف إليها بعض الكلوريدات بكميات صغيرة للمحافظة على نشاط العامل المساعد. ويضخ الهيدروجين بكميات قليلة لمنع ترسب الكربون على سطح العامل المساعد.

## 2-2-5- متغيرات العملية Process Variables

تؤثر على معدل تفاعلات الازمرة بصورة أو بأخرى المتغيرات الآتية:-

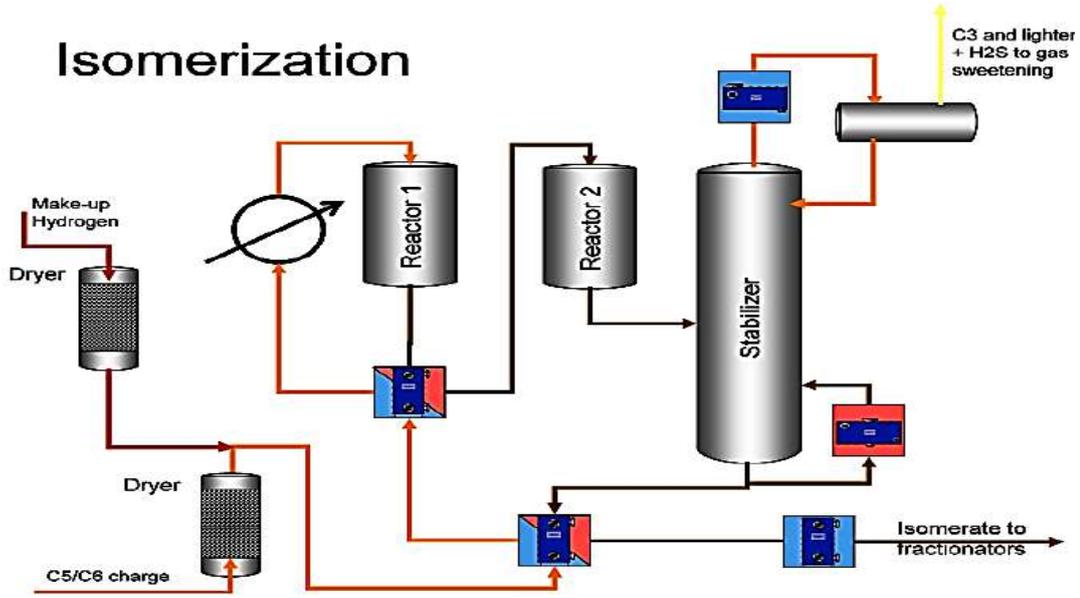
1. درجة الحرارة.
  2. الضغط.
  3. السرعة البيئية لحركة المواد داخل المفاعل.
  4. كمية الهيدروجين المضاف إلى التفاعل.
- وتتراوح درجات الحرارة المستخدمة بين ( $150-200^{\circ}\text{C}$ )، وأما الضغوط المستخدمة فتتراوح بين ( 250-400psig )، وأما السرعة البيئية للتفاعل فتتراوح بين (1.5-2.5 LHSV) ونسبة الهيدروجين إلى الزيت ( 2:1 mole ratios ) ، ويمكن أن تتغير هذه الظروف حسب نوعية المواد الداخلة في التفاعل للوصول إلى أكبر نسبة تحول إلى نواتج ، وعلى العموم فإن عملية ازمة البننتان إلى ايزوبنتان في درجة حرارة تكون في المدى ( $110 - 170^{\circ}\text{C}$ ) و ضغط يكون في المدى (14 bar – 20 bar).

أما في عملية ازمره مزيج البيوتان والهكسان يتم مزج الخليط مع الهيدروجين ويدخل إلى المفاعل بدرجة حرارة تتراوح بين (230 - 285°C) وضغط يتراوح بين (13 bar - 30 bar) ويسمى المفاعل في هذه الحالة هايزومر Hysomer.

### المثال الأول

ازمره النفط التي تستخدم في رفع رقم الاوكتان لبنزين السيارات، إذ إنها تستخدم في إنتاج بنزين ذو درجة أوكتان عالية.

تعد النفط قطفة التكسير الخفيفة التي تشمل المواد الهيدروكربونية التي يتراوح عدد ذرات الكربون فيها بين 6-8 وقليل منها قد يحوي مواد تحتوي على 14 ذرة كربون، ولذلك فإن درجة غليان النفط تتراوح بين (50-170 °C) وفي الوقت الحالي تعد قطفة النفط أهم منتجات التقطير، وذلك لأن النفط تستخدم في إنتاج بنزين السيارات وبعض أنواع وقود الطائرات فضلا عن استخدامها كمادة أولية في الصناعات البتروكيميائية. ولا يمكن استخدام النفط الناتجة من برج التقطير بصورة مباشرة كوقود للسيارات أو الطائرات، والسبب هو أن النفط الخارجة من برج التقطير تحتوي على نسبة عالية من مركبات الكبريت ولذلك يجب تخليص النفط، منها لأن احتراق الوقود المحتوي على مركبات الكبريت ينتج غاز ثاني أكسيد الكبريت المعروف بأضراره الصحية والبيئية فضلا عن أن له خواص حمضية تؤدي إلى التآكل، ناهيك عن أن ثاني أكسيد الكبريت يبطل مفعول المواد الحافزة التي تستخدم في تهذيب النفط وتطويرها، لذلك فإن قطفة النفط يجب أن تمر بمرحلة تخلصها من مركبات الكبريت، وبعد تلك المرحلة تصبح النفط صالحة للاستخدام في الصناعات البتروكيميائية لكنها ليست بالجودة الكافية للاستخدام كبنزين للسيارات وهذا يستدعي أن تمر النفط بمرحلة تصنيع ثالثة تعرف بعملية التهذيب والازمره التي ينتج عنها البنزين الصالح للاستعمال وهذه العملية من أهم العمليات التي تتم في مصافي التكسير.

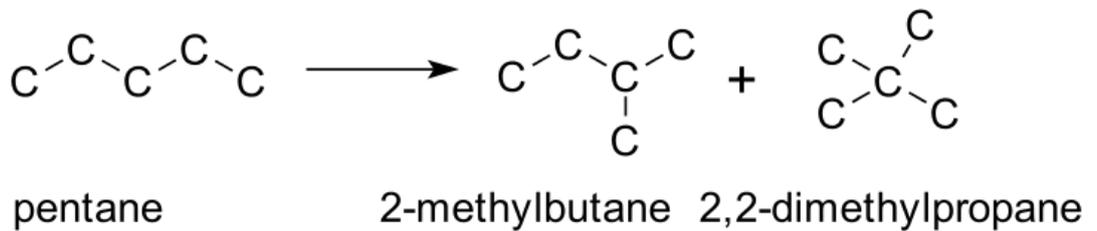


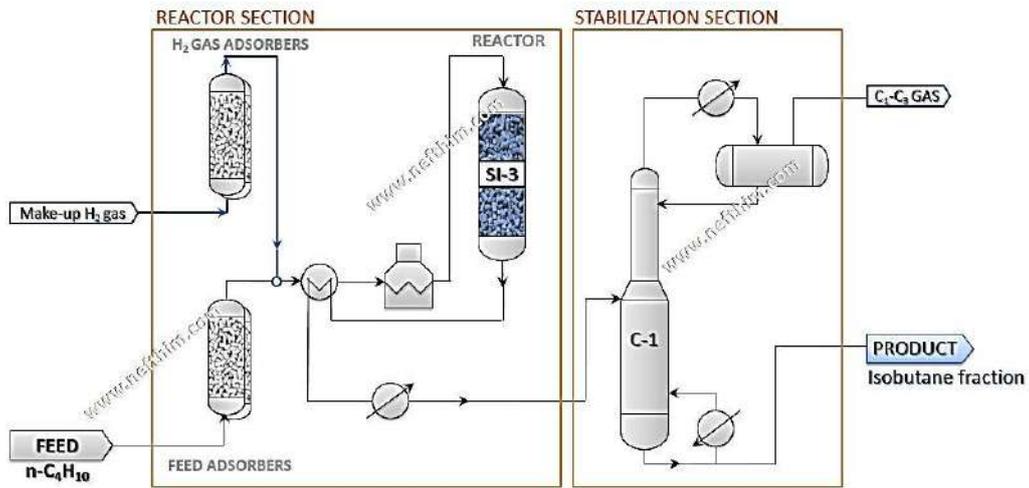
شكل (5 - 5) مخطط عملية ازمره النفط الخفيفة

### المثال الثاني

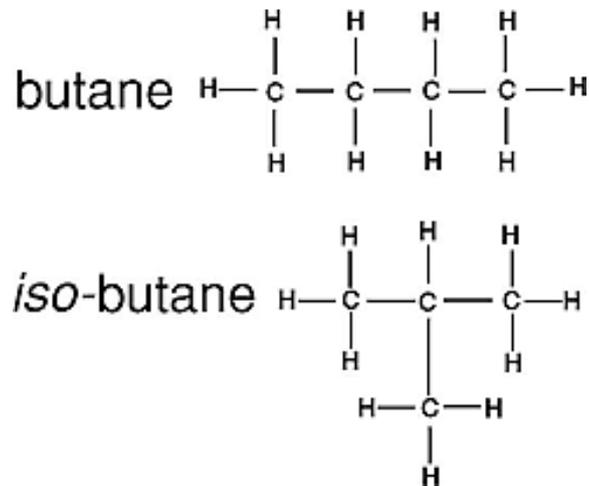
ازمره البنجان لأنتاج مواد كيميائية تستخدم في صناعة المبردات والثلاجات .

يحدث التزامر في أحوال كثيرة للمركبات العضوية، فعلى سبيل المثال البنجان، وهو مزامر في هيئة سلسلة مستقيمة من الكربون. عندما يسخن البنجان في وجود عامل مساعد من البلاتين، يتم الحصول على مخلوط من المركبين : أحدهما في سلسلة مستقيمة والآخر متفرعا في شكل نجمي ، وكل منهم يحتوي على عدد الذرات نفسها ، ولكن ترتيبهم مختلف في الجزيء .





شكل ( 5 - 6 ) مخطط عملية ازمرة n - بيوتان لإنتاج الايزوبيوتان



في البيوتان تكون سلسلة الكربون مستقيمة، بينما في الايزوبيوتان تكون سلسلة الكربون متفرعة .  
 أنّ الايزوبيوتان مادة كيميائية من الألكانات، وهو نظير للبيوتان وصديق للبيئة، وله أسماء عديدة منها الميثيل بروبان، ويدخل في صناعة المبردات والثلاجات، إذ يحل بديلاً عن الفريون والذي يعرف بأضراره على طبقة الاوزون، كما استخدم حديثاً في أجهزة التكييف والتبريد المركزية ومازالت رقعة استخدامات الأيزو بيوتان في اتساعٍ مستمر .

## 5- 2- 3 وصف عملية الازمرة Description of Isomerization Process

يتم معالجة المواد الداخلة لوحدة الازمرة بالهيدروجين قبل ضخها لتخفيض نسبة الكبريت إلى أقل ما يمكن حتى لا يسبب تسمم للعامل المساعد. ويبين الشكل (5-5) مخطط عملية الازمرة، حيث تضخ المادة المغذية إلى جهاز نزع الأيزوبنتان ( $i-C_5$ ) المسمى (Isopentimizer)، وتمرر البرافينات المستقيمة من قاع الجهاز على مجفف يحتوي مناخل جزيئية وهي مواد ترابية ذات هيكل مسامي محدد يسمح بمرور حجم معين من الجزيئات ويمنع الجزيئات ذات الحجم الأكبر مثل الزيولايت لامتراز الماء.

ثم يسخن الخليط مع الهيدروجين الجاف ويدفع به إلى المفاعل ذي الطبقة الثابتة، وتبرد نواتج التفاعل، ثم يفصل الهيدروجين ويعاد مرة أخرى ويخلط مع المادة المغذية الجديدة.

وأما النواتج الهيدروكربونية فتوجه إلى جهاز تثبيت لفصل الغازات الخفيفة ( $C_3$ ) ويؤخذ ناتج الازمرة (Isomerate) بعد ذلك ويوجه إلى حوض الكازولين (Gasoline pool)، وقد يتم فصل البننتان العادي ( $n-C_5$ ) واعادته إلى المفاعل مع المادة المغذية الجديدة.

### خصائص الزيولايت

يتميز الزيولايت بالخصائص الآتية:

#### 1- التبادل الايوني :

التبادل الايوني هو عملية مهمة، لأنها تسمح لنا بإظهار خصائصه كعامل مساعد، و هو استبدال الأيونات الموجبة الموجودة داخل الزيولايت بأيونات موجبة أخرى ذات تكافؤ مختلف، والتبادل الايوني يمكن تحقيقه بعدة طرق منها : التبادل باتصال مع محلول مائي أو محلول غير مائي والتبادل مع الملح الذائب .

#### 2- التبادل عن طريق المركبات الغازية:

التبادل الايوني عن طريق عملية كيميائية دون وجود محلول (تقنية جديدة للتبادل الايوني مع الزيولايت).

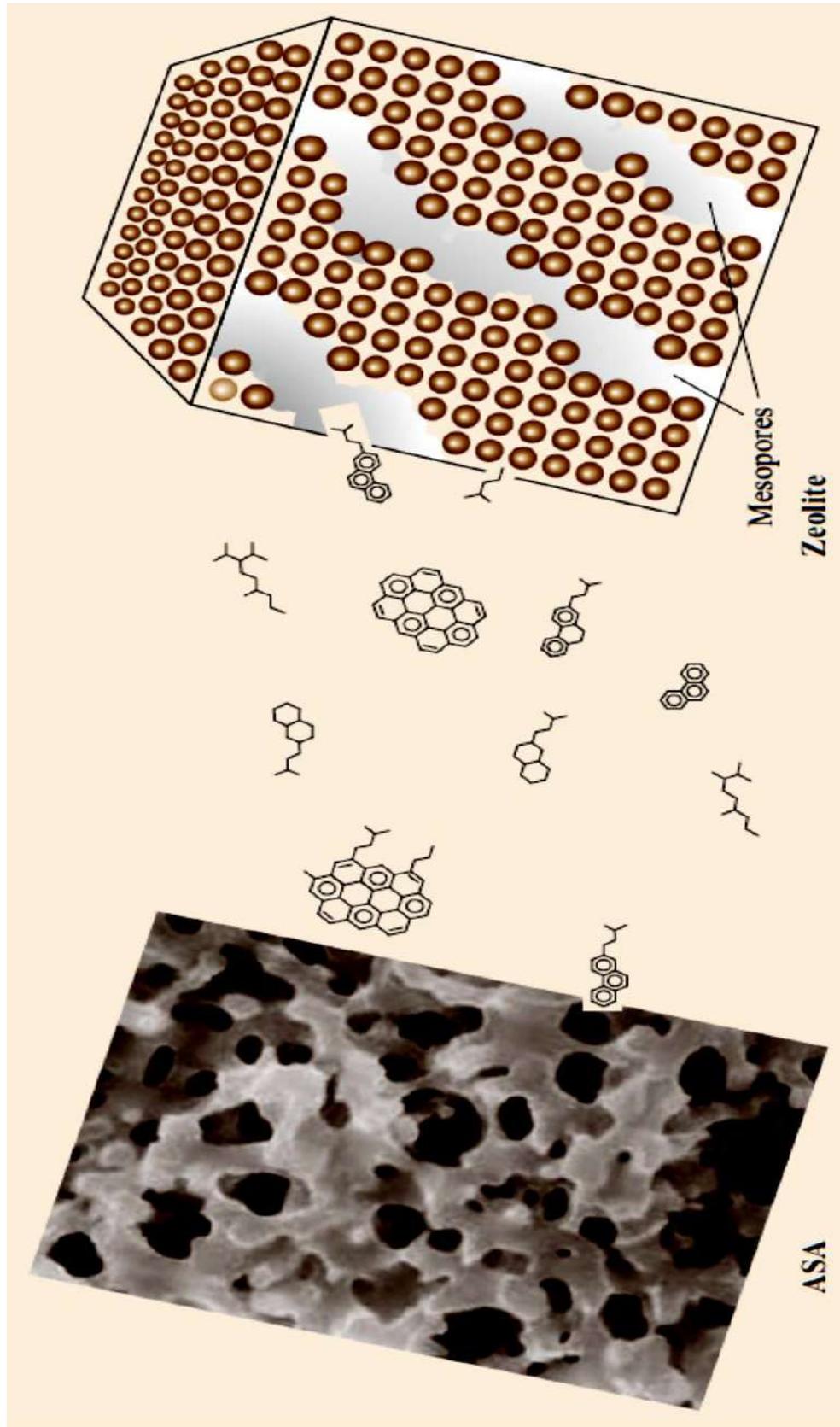
#### 3- مسامية السطح:

المسامية الموجودة في البنية التركيبية للزيولايت تسمح له بفصل مكونات الخليط على أساس اختلاف الحجم والشكل للجزيئات ؛ لذا يُعد الزيولايت كمنخل، إذ يقوم بغرلة المواد واختيارها وفصلها عن الجزيئات الأخرى فهو يسمح بمرور المركبات الخطية ويمنع المركبات المتفرعة.

#### 4- حامضية السطح

الزيولايت مادة لها خاصية حامضية (يحتوي مواقع حامضية داخل بنيته)، وهو يُعد مادة حامضية صلبة. يتركب العامل المساعد (الزيولايت) من السيلكون والالمنيوم بشكل أساسي مع نسب قليلة من المركبات مثل الاوكسجين ، أو النتروجين ، ويتم تحميل المادة الفعالة البلاتين (Pt) على سطحه وتتواجد داخل التركيب البنائي للعامل المساعد مواقع حامضية فعالة تحفز المواد المتفاعلة على الدخول في التفاعل وكسر الاواصر





شكل (5-9) المسامات الجزيئية في الزيولايت



شكل (10-5) طبقات العامل المساعد في المفاعل

## Alkylation 3-5 الالكله



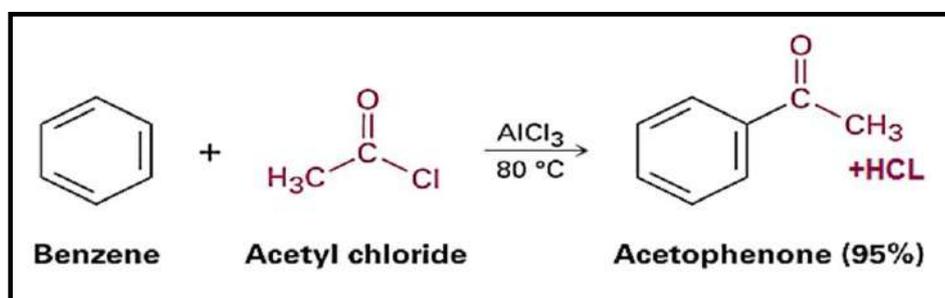
شكل (5-11) وحه الالكله

## 1-3-5-5 التعريف Definition

**الألكلة** هي عملية نقل لمجموعة ألكيل بواسطة تفاعل كيميائي، وذلك من جزيء إلى آخر.

يمكن لمجموعة الألكيل أن تضاف عبر كاتيون كربوني، أو أنيون كربوني، أو عبر الجذور الحرة أو الكربينات، وتتفاوت طول السلسلة الكربونية في الألكيل المضاف من حيث المبدأ، ومن الأمثلة على ذلك إضافة الميثيل، التي تتم عند إضافة مجموعة ميثيل إلى الركيزة.

تستخدم عملية الألكلة على نطاق واسع في الصناعات النفطية، وذلك من أجل تحسين نوعية النفط في وحدات المعالجة، وذلك بواسطة تفاعل فريدل-كرافتس، الذي يعطي مركبات C<sub>7</sub>-C<sub>8</sub>، والتي تعد إضافات مهمة إلى وقود السيارات.



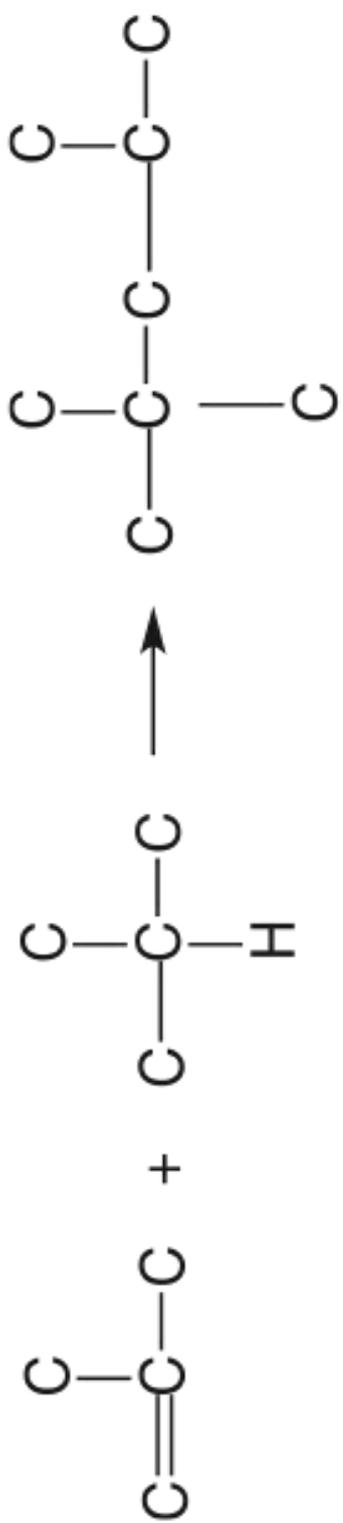
الكلة حلقة البنزين بواسطة تفاعل فريدل كرافتس

تفاعل الاولفينات الخفيفة (C<sub>3</sub><sup>-</sup> و C<sub>4</sub><sup>-</sup>) مع الايزوبيوتان (i-C<sub>4</sub>) لتكوين ايزوبرافينات في مدى الكازولين، ومعنى ذلك أنه يمكن تحويل الغازات الخفيفة التي تستخدم عادة كوقود (LPG) إلى كازولين أكثر قيمة وفائدة بهذه العملية، التي هي نواتج عمليات التقطير الجوي والتكسير بانواعه والتهديب وغيرها. وكلها تصلح كمادة مغذية لعملية الالكلة، ويستخدم حامض الكبريتيك (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)، أو حامض الهيدروفلوريك (HF) كعوامل مساعده.

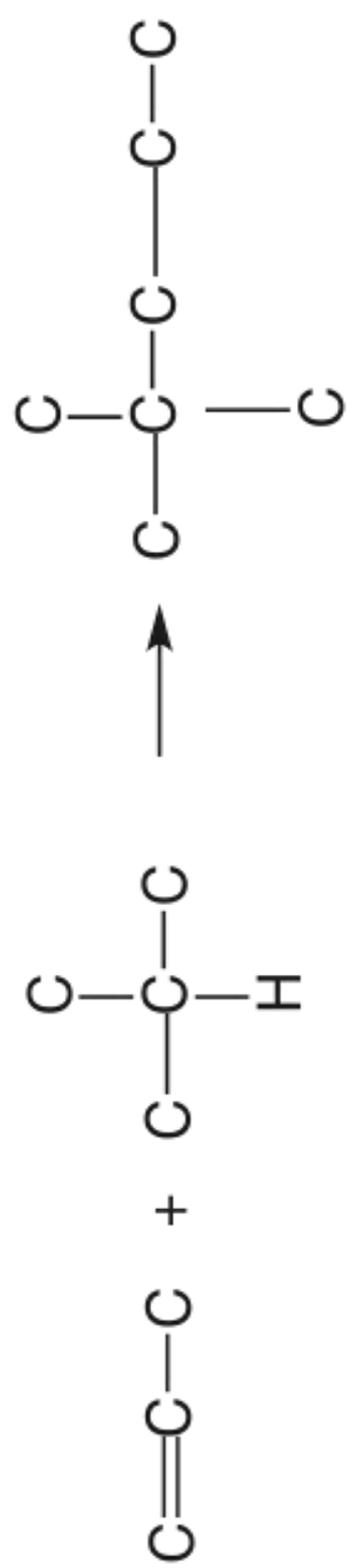
## 2-3-5 ميكانيكية التفاعلات Reaction Mechanism

يمكن ايجاز التفاعلات الرئيسية التي تتم خلال عملية الالكلة فيما يأتي :

- يتفاعل البروبلين ( $n-C_3^=$ ) مع الايزوبيوتان ( $i-C_4$ ) ويكون الايزوهبتان ( $i-C_7$ ) .
  - يتفاعل الايزوبيوتلين ( $i-C_4^=$ ) مع الايزوبيوتان ( $i-C_4$ ) مكونا الايزواوكتان ( $i-C_8$ ) .
  - يمكن أن يتفاعل البروبلين ( $n-C_3^=$ ) مع الايزوبيوتان ( $i-C_4$ ) ويتكون خليط من البروبان ( $n-C_4$ ) والايزوبيوتلين ( $i-C_4^=$ ) ، ثم يتفاعل الاخير مع الايزوبيوتان ( $i-C_4$ ) ، وينتج الايزواوكتان ( $i-C_8$ ) .
- وتعتبر النواتج ذات عدد اوكتان مرتفع.
- وكما مبين في بعض تفاعلات الالكلة الآتية:-

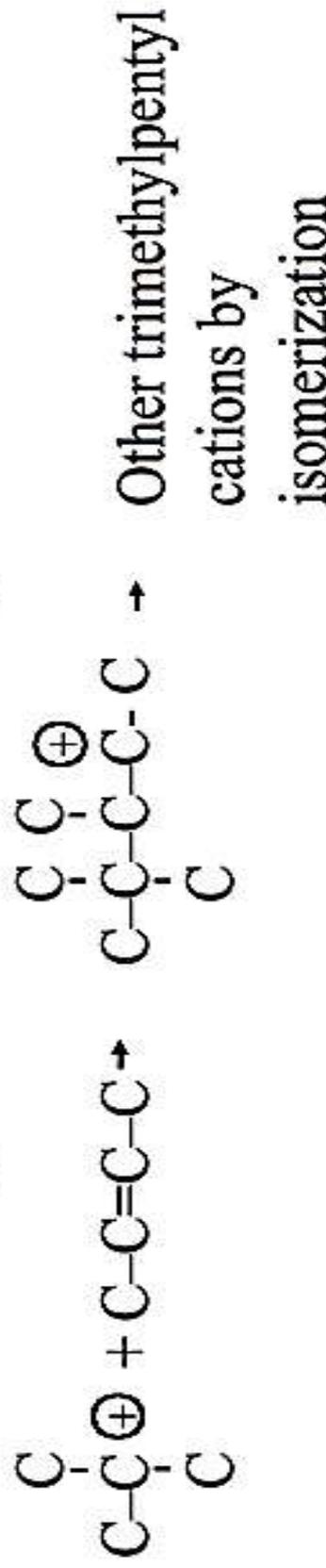
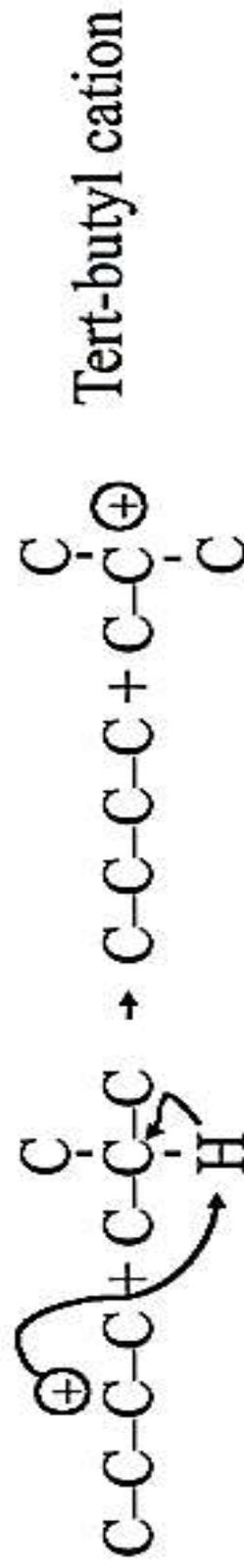


isobutene                      isobutane                      2,2,4-trimethylpentane



propene                      isobutane                      2,2-dimethylpentane

## Acid Catalyzed Reaction Mechanisms



وكما مبين في ميكانيكية التفاعل أعلاه يتم تكون ايون الكربونيوم بكسر الاصرة المزدوجة بتأثير العامل المساعد (حامض الكبريتيك المركز)، وساعد الهيدروجين من الحامض على جمع ايونين كربونيوم كما في الخطوة الثالثة لإنتاج البرافين المتفرع الذي يؤدي إلى رفع عدد الاوكتان في وقود الكازولين (البنزين)، ويعود الحامض إلى تركيبته، إذ يساعد على التفاعل، ولا تدخل ذراته في التركيب النهائي للنواتج.

### 3-3-5 العوامل المساعدة في عملية الالكلة

#### Catalysts in Alkylation Process

تستخدم احماض الكبريتيك، أو الفلوريك المركزة كعوامل مساعدة لإنتاج كازولين عالي الاوكتان يسمى (Alkylate gasoline)، يُعد تركيز الحامض من العوامل الاساسية لتحفيز الالكلة، ولذلك لابد من المحافظة على تركيز اعلى من (88%) لهذه الاحماض، ولكن عند استخدام تركيز اعلى من (99.3%) وزنا- بالنسبة لحامض الكبريتيك، فإن غاز ثالث اوكسيد الكبريت ( $SO_3$ ) يتصاعد ويؤدي إلى تكون منتجات ثانوية غير مرغوب فيها.

### 4-3-5 الالكلة باستخدام حامض الكبريتيك

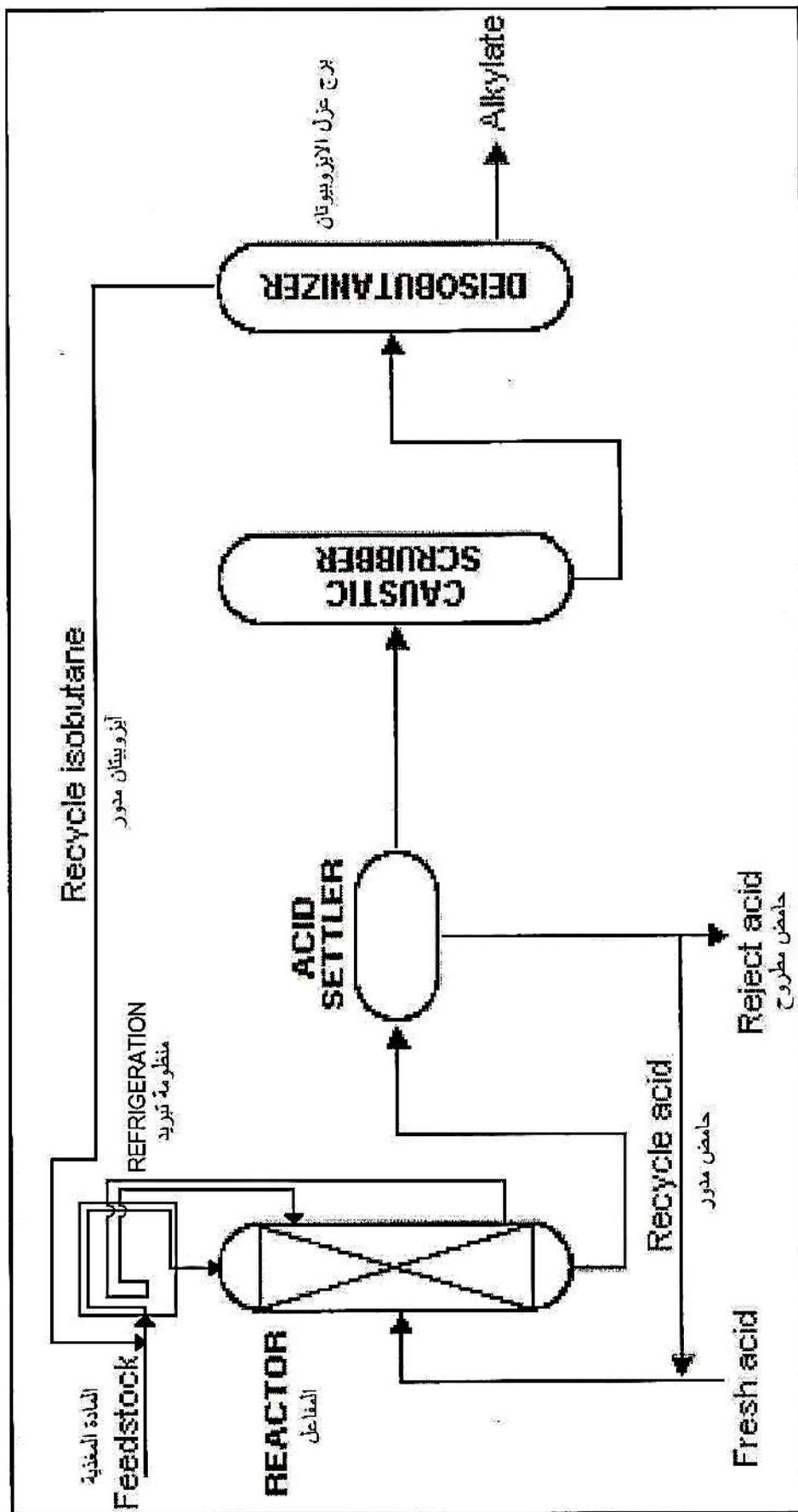
#### Alkylation by Sulpheric Acid

تتكون الوحدة من التبريد، المفاعلات، عزل الحامض، الغسل بالمادة القلوية، والتجزئة، وكما مبين في المخطط رقم (5-12).

أفضل درجة حرارة تتم فيها تفاعلات الالكلة باستعمال حامض الكبريتيك كعامل مساعد هي بحدود ( $4^{\circ}C$ )، لذلك يتم تبريد المواد التي تدخل التفاعل بواسطة معدات التبريد، ويتم مزج المركبات الاولفينية مع الايزوبيوتان وحامض الكبريتيك وتضخ بمضخة خاصة إلى وحدة التبريد وفي هذه الحالة يجب أن يكون جميع مكونات التفاعل في حالة سائلة، وبعد ذلك تدخل إلى المفاعلات وتوجد خلاطات داخل المفاعلات لمزج هذه السوائل مزجا جيدا لضمان حصول تماس جيد، واختلاط بين جزيئات الاولفينات وجزيئات الايزوبيوتان وبوجود الحامض يتم التفاعل المطلوب.

وبعد خروج الخليط المتفاعل يرسل إلى وعاء التركيز Acid Settler لفصل الحامض عن المركبات البترولية المتفاعلة، ويسحب الحامض من اسفل الوعاء لتنقيته والمحافظة على تركيزه العالي واعادته مرة ثانية إلى المفاعلات. أما المركبات البترولية الخارجة من اعلى وعاء التركيز تحتوي على كمية ضئيلة من الحامض العالقة بها ولازالتها تغسل بمادة قلوية (الصودا الكاوية)، وبعد ذلك ترسل إلى أبراج التجزئة وبثلاث مراحل لعزل مادة الالكليت عن البروبان والبيوتان والايزوبيوتان الذي يعاد تدويره مرة ثانية للوحدة.

شكل رقم ٤١ وحدة الاكلية باستعمال حامض الكبريتيك



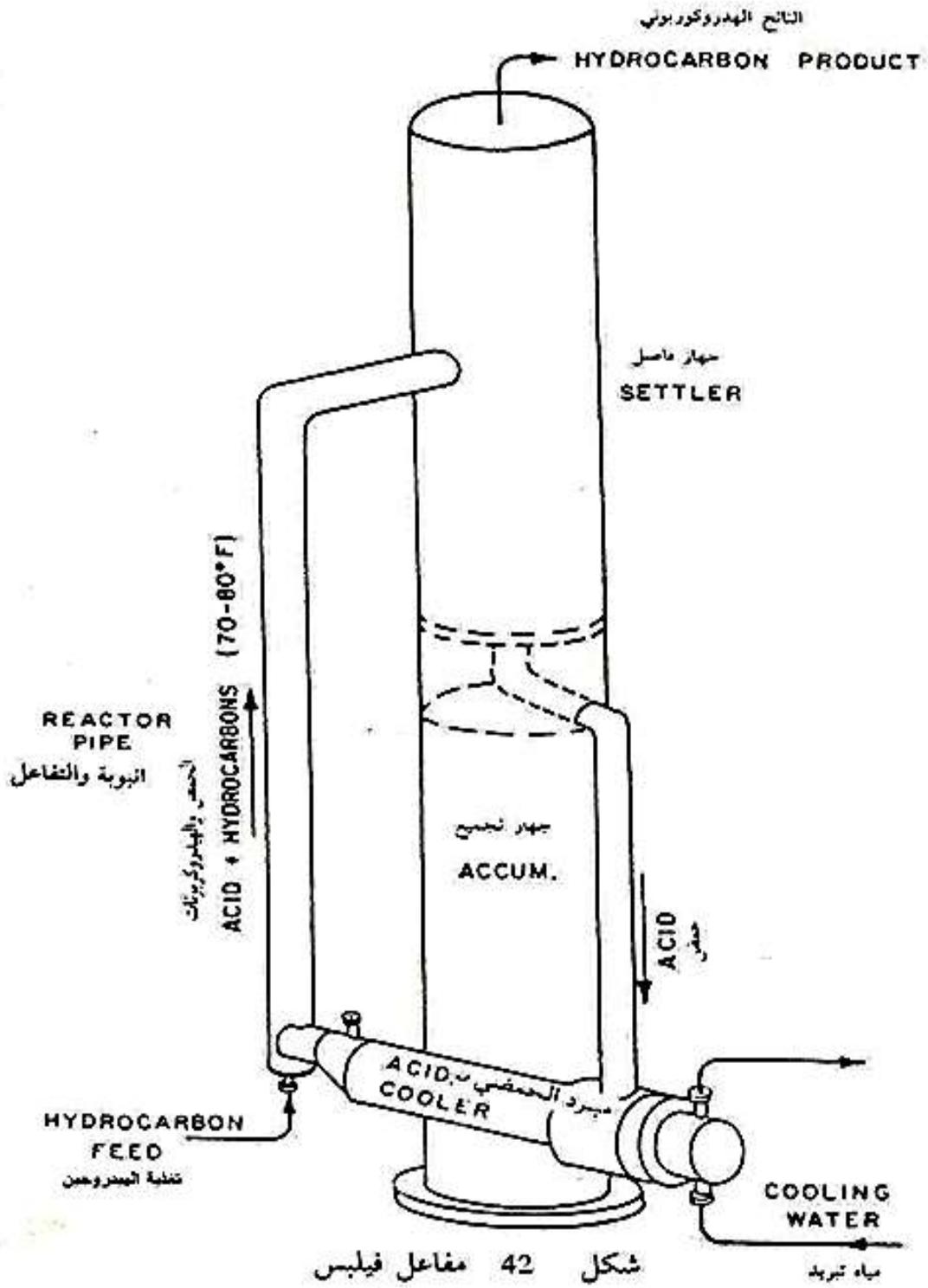
شكل (12-5) الاكلية بحامض الكبريتيك

## 5-3-5 الالكلة باستخدام حامض الهيدروفلوريك

### Alkylation by Hydrofluoric Acid

تتم هذه العملية في وحدة تحتوي على مفاعل فيليبس (Phillips) الموضح في الشكل (5-12) إذ تضخ المادة المغذية الجافة التي تحتوي على الاولفينات والايزوبيوتان (i-C4) من أسفل وحدة التفاعل المكونة من أنبوبة راسية ، ويخلط مع الحامض المبرد ، ويتم التفاعل في الأنبوبة الراسية عند (70-80F)، ثم تدفع نواتج التفاعل مع الحامض المتبقي إلى جهاز فصل ، إذ يفصل الحامض ويعاد بفعل الجاذبية إلى مبرد الحامض ، ثم يخلط مع المادة المغذية الجديدة في الانبوب الراسي .

وأما النواتج الهيدروكربونية فتوجه إلى اجهزة لفصل البروبان (C<sub>3</sub>) عن البيوتان (C<sub>4</sub>) وعن الكازولين ناتج الالكلة ، والجدير بالذكر أن ارتفاع درجات الحرارة يقلل من جودة الكازولين.



شكل (5-13) الآلة بحامض الهيدروفلوريك



شكل (14-5) وحدة البلمرة

## 1-4-5 التعريف Definition

إن مصطلح بوليمر جاء من أصل يونانيّ فكلمة (POLY) تعني المتعدد والكثير، أما (MER) تعني الجزء، وتعني كلمة بوليمر متعدد الأجزاء، وتفاعلات البلمرة هي عمليات كيميائية يتم من خلالها تجميع عدد كبير يتراوح بين مئة إلى مليون من الجزيئات الصغيرة والبسيطة، التي تسمى مونومرات، وترتبط هذه المونمرات مع بعضها البعض بشكل يشبه السلاسل لتكوين جزيئات عضوية ضخمة تدعى البوليمرات، التي تتميز بخواص فيزيائية فريدة من نوعها، تختلف عن الخصائص الفيزيائية والكيميائية للمركبات المكونة لها.

وفي عملية تحسين البنزين تحويل الأولفينات الصغيرة ( $C_3^-$ ،  $C_4^-$ ) الموجودة في الغازات البترولية إلى كازولين جيد، وذلك بتعريض هذه المركبات لعملية بلمرة، حيث تتجمع الجزيئات الصغيرة وتعطي جزيئات أكبر في مدى الكازولين. تُعد البلمرة أقل كلفة من الالكلية غير أن برميل الكازولين الناتج من البلمرة يحتاج إلى حوالي برميل ونصف أولفينات في حين لا يحتاج البرميل الناتج من الالكلية إلا إلى نصف هذه الكمية تقريبا.

يُعد إنتاج البوليمرات في الدرجة الثانية بعد إنتاج الفولاذ steel كدليل على حيوية النظم الاقتصادية للدول، إذ تستعمل هذه المواد في معظم الأشياء من حولنا مثل الملابس والطلاء وهياكل السيارات والأكياس واللدائن وغيرها، ونظرا للاستعمالات الواسعة لهذه المواد يجب أن تكون قوية ومستقرة وخاملة كيميائياً، ولقد استطاع الكيميائيون أن يربطوا بين التركيب الكيميائي للجزئ المبلمر وبين خواصه الطبيعية، إذ أمكن تغيير بعض الخواص بما يتوافق مع استعمالاته.

إن معظم هذه المواد لا تخضع للتحلل الحيوي، لأنها تنتج من عمليات مخبريه، أو صناعية وليست عمليات تجري في الطبيعة، ولكن ليست جميع البوليمرات صناعية، حيث يوجد مبلمرات طبيعية مثل الحرير والصوف والبروتينات والنشا.

## تفاعلات البلمرة

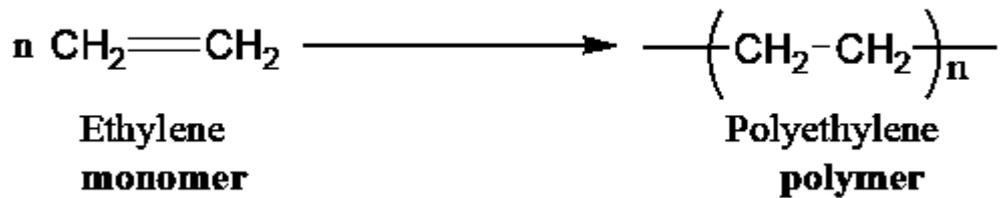
تنقسم تفاعلات البلمرة على نوعين هما :

**بلمرة الإضافة وبلمرة التكثيف .**

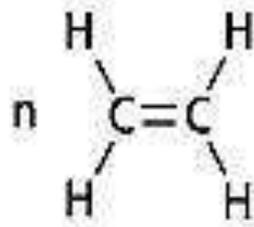
**أولا - بوليمرات الإضافة**

هي عبارة عن تفاعلات يتم فيها إضافة عدد كبير من جزيئات الألكين بحيث يكون الناتج الوحيد من التفاعل هو البوليمر .

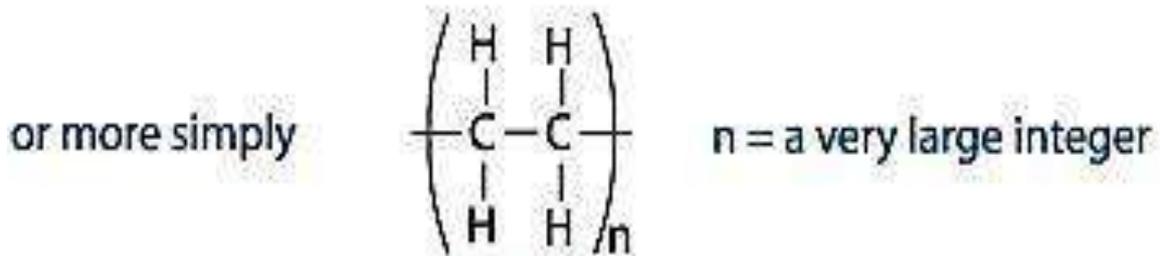
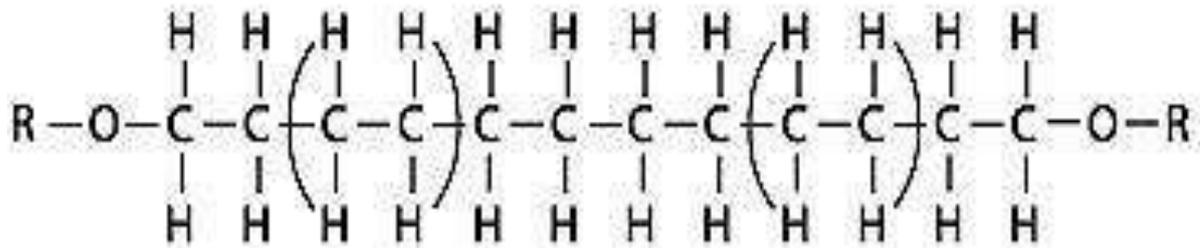
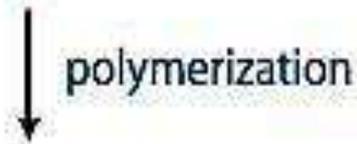
مثال : تحت ضغط وحرارة مرتفعين وفي وجود الأوكسجين يتعرض الإثيلين للبلمرة بالإضافة، إذ تُضاف جزيئات الإثيلين لبعضها وتنتج ألكانات طويلة السلسلة من نوع البلاستيك .



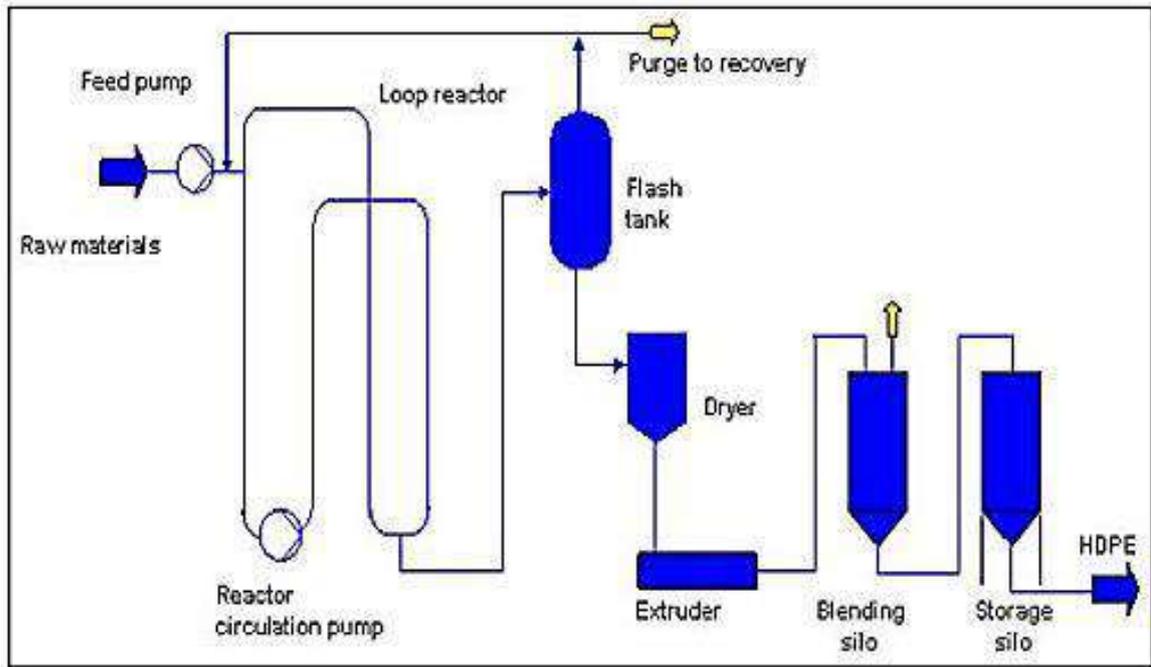
وفيما أدناه معادلة كيميائية توضح معادلة بلمرة الإثيلين لإنتاج البولي إثيلين



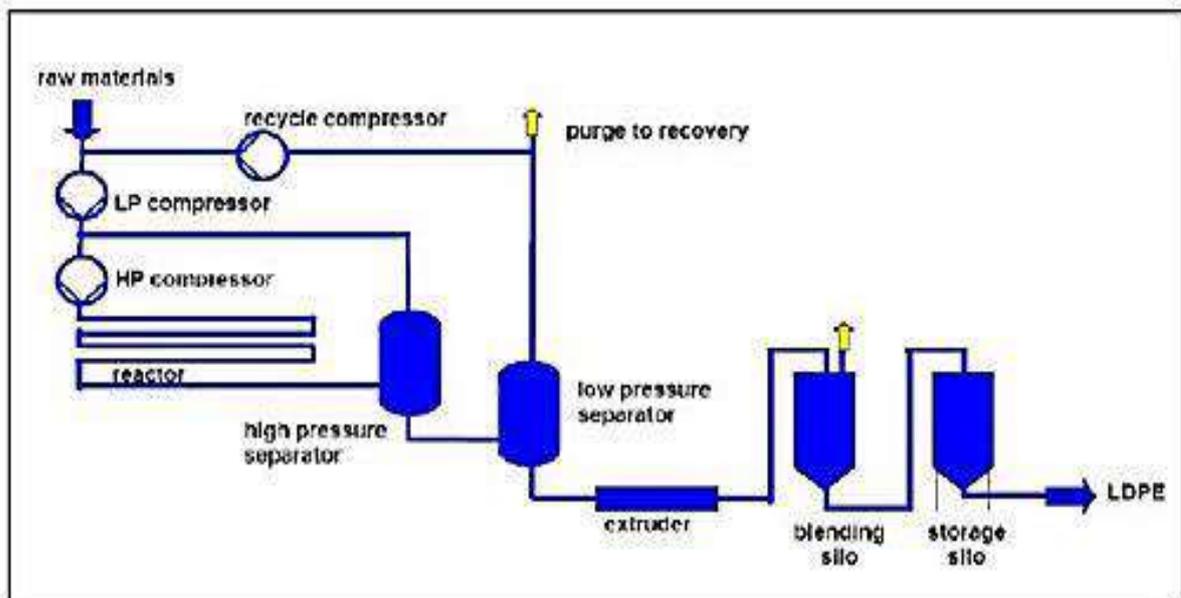
ethylene



polyethylene



شكل (5 - 15) المخطط التدفقي لإنتاج البولي اثيلين عالي الكثافة



شكل (5 - 16) المخطط التدفقي لإنتاج البولي اثيلين واطى الكثافة

يمتاز البولي إيثيلين بأنه غير قابل للذوبان في العديد من السوائل الشائعة نظراً لوزنه الجزيئي الكبير، ومقاومته للهجوم الكيميائي، وبذلك حل مكان الزجاج والفولاذ والألمونيوم في العديد من الاستخدامات. يبدأ تكوين البوليمر بجذر حر ، أو أيون يمكنه الإضافة إلى المونمر وتنشيطه ، ويعرف باسم البادئ (initiator) إذ ترتبط الخواص الطبيعية للبولي إيثيلين (والبوليمرات الأخرى) بطول السلسلة أو متوسط الوزن الجزيئي كما يلي :-

(1) إذا كان تركيز البادئ عالياً فإن العديد من سلاسل المبلمر تبدأ بالتكون مباشرة ، وإذا كان تركيز البادئ منخفضاً فإن عدد قليل من السلاسل يبدأ في التكون .

(2) عند تساوي جميع العوامل، وكان تركيز البادئ عالياً، يتكون العديد من السلاسل القصيرة منخفضة الوزن الجزيئي، وإذا كان تركيز البادئ منخفضاً، فإنه يتكون عدد قليل من السلاسل الطويلة مرتفعة الوزن الجزيئي .

#### ملاحظات :

- 1 - إن نسبة البادئ إلى المونمر هي العامل، الرئيس المتحكم بطول السلسلة في تفاعل البلمرة.
  - 2 - يستمر تكوين السلاسل بإضافة وحدات إيثيلين متتابعة إلى أن يتوقف نمو السلسلة بالاتحاد مع سلسلة متشابهة أو بالتوزيع غير المتكافئ .
- في الجدول بعض الأمثلة على بوليمرات الإضافة :

الوحدة الأحادية monomer	اسم البوليمر polymer name	الاسم التجاري Trade name	الصفات specification	الاستعمالات Uses
$CH_2=CH_2$	Polyethylene	Polythene	متين وخفيف الوزن	الأغشية والعزل الكهربائي
$CF_2=CF_2$	Polytetrafluoroethylene	Teflon	مقاوم للحرارة وغير قابل للاشتعال	الحماية من التآكل الكيميائي
$CH_2=CHCl$	Polyvinyl chloride	Koroseal	متين ومقاوم للاحتكاك	تغليف الأغذية
$CH_2=CHCN$	polyacrylonitrile	Orlon	قوي وغير قابل للالتصاق	صناعة الألياف

## ثانيا - بوليمرات التكثيف

تختلف بوليمرات التكثيف عن بوليمرات الإضافة في انفصال جزئ ماء، أو جزئ آخر صغير (مثل الكحول) إلى جانب البوليمر. بلمرة التكاثف هي شكل من أشكال البلمرة حيث يحدث النمو خطوة بخطوة، وتتكون العملية من انضمام جزيئين معاً، مما يؤدي إلى فقدان الجزيئات الصغيرة التي غالباً ما تكون المياه.

نوع المركب الناتج عن بلمرة التكثيف يعتمد على وجود مونمرات مع مجموعة فعالة (مجموعة وظيفية) واحدة لا تغلق سلسلة النمو، وبالتالي المركبات النهائية تكون ذات وزن جزيئي أقل.

يتم إنشاء البوليمرات الخطية باستخدام مونومرات تحتوي على مجموعتان وظيفيتين طرفيتين والمونومرات التي تتضمن أكثر من مجموعتين طرفيتين تعطي بلمرات ثلاثية الأبعاد التي تكون شبكة متصالية الروابط. وتشمل بلمرات التكثيف على متعدد الأميد، ومتعدد الأسيتالات والبروتينات، وغالباً المركبات الناتجة من التجفيف تتضمن مونومرات تحوي مجموعة  $\text{OH}^-$  (هيدروكسيل) وأيون حر  $\text{H}^+$  على أي طرف.

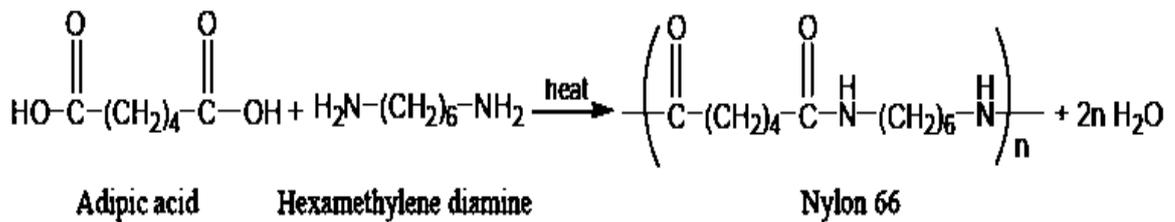
عادة، يتم استخدام اثنين أو أكثر من مونومرات مختلفة في التفاعل. أما الروابط بين مجموعة الهيدروكسيل وذرة الهيدروجين متتابعة الذرات تتكسر مكونة الماء من الهيدروكسيل والهيدروجين، بالتالي يتكون البوليمر. وتشمل بوليمرات التكثيف :-

## (1) النايلون Nylon

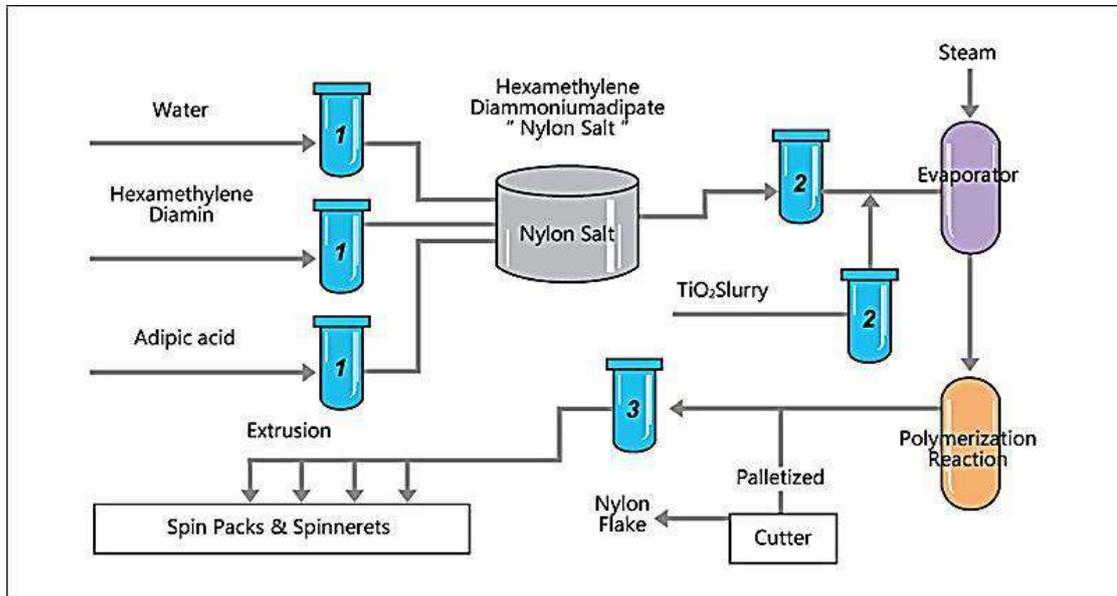
ينتج من تفاعل حامض عضوي ثنائي القاعدية مع ثنائي أمين ويسمى بولي أميد.

### أ- النايلون 66 ( nylon 66 ) :

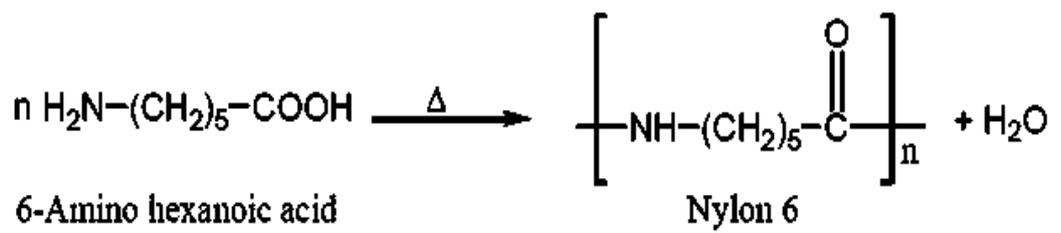
إذ يُعد أكثر أنواع النايلون شيوعاً، وهو الذي يتكون من البلمرة المشتركة لحامض الاديبيك Adipic acid مع المركب 1، 6 ثنائي امين الهكسان Diamino hexane-1,6 وكليةما يتكون من 6 ذرات كربون لذلك يسمى نايلون 66.



ب- النايلون 6 (nylon 6):

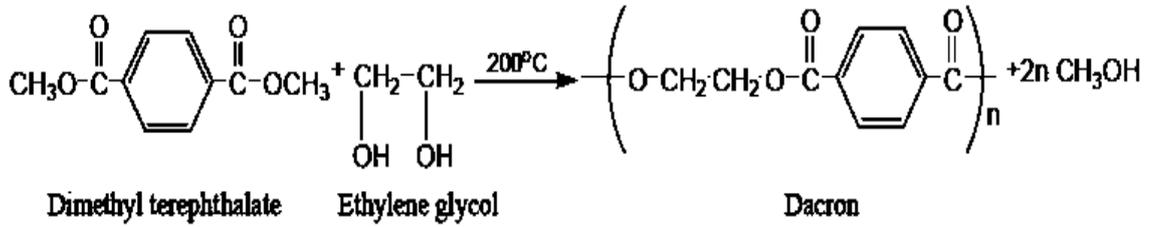


شكل (5 - 17) المخطط التدفقي لإنتاج نايلون 6



## (2) الداكرون Dacron

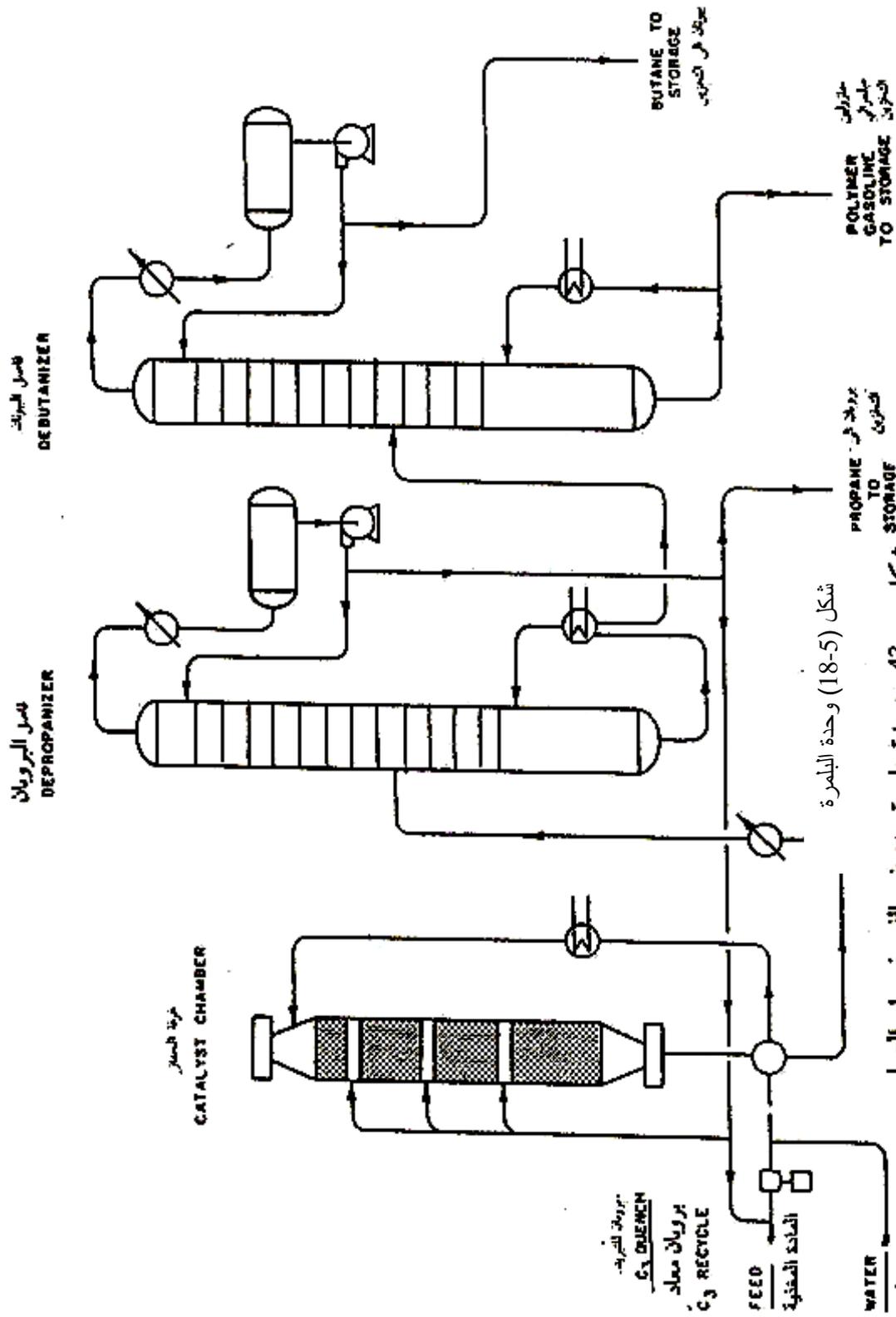
ويعرف كذلك باسم تيريلين terylene أو مايلار Mylar وينتج عن تفاعل جلايكول الايثيلين مع حامض التريفثاليك .



## 2-4-5 وصف عملية البلمرة Description of Polymerization Process

يضاف الماء بكمية تعادل ( 300-400ppm ) إلى المادة المغذية لتنشيط تأين الحامض، ثم تسخن إلى حوالي ( 400F )، وتضخ إلى المفاعل الذي يحتوي على العامل المساعد ( الحامض الصلب ) على هيئة طبقة ثابتة، كما مبين في الشكل (5-14).

أن تفاعلات البلمرة باعثة للحرارة بشدة، لذلك يتم التحكم بدرجة الحرارة بضخ بروبان بارد، وتوجه نواتج التفاعل إلى أجهزة تقطير لفصل البنتان والمواد الخفيفة عن الكازولين المبلمر ( Polymer Gasoline ) .



شكل 43 وحدة بلمرة بحمض الفوسفوريك الصلب  
 same phosphoric acid polymerization unit



شكل (5-19) الكوارتز الحامل لحامض الفسفوريك عامل مساعد لوحدة البلمرة

## الأسئلة

- س 1 : لماذا يتم معالجة الكازولين بعمليات الازمرة والالكلة؟
- س 2 : عرف عملية الازمرة ، واذكر خصائص الزيولايت المستخدم كمنخل.
- س 3 : اذكر مثال عن عملية الازمرة مع الشرح المختصر.
- س 4 : ماهي العوامل المؤثرة في عملية الازمرة؟
- س 5 : عرف عملية الالكلة.
- س 6 : صف عملية الالكلة بأستخدام حامض الهيدروفلوريك، وما اسم المفاعل المستخدم؟
- س 7 : ماهي عملية البلمرة.
- س 8 : تنقسم تفاعلات البلمرة الى قسمين ، اذكرهما مع الشرح المختصر.
- س 9 : ما المقصود بالنايلون ؟ وما انواعه ؟ واذكر الصيغة الكيميائية لكل نوع.
- س 10 : اذكر مميزات البولي اثيلين.
- س 11: يتم معالجة الكازولين بعمليات الالكلة والازمرة، علل ذلك ؟

## الفصل السادس

### معالجة المياه في مصافي النفط

### (Water Treatment in Oil Refineries)



### الأهداف

بعد الانتهاء من دراسة الفصل يكون الطالب قادرا على :

- 1- التعريف على المشتقات النفطية في المياه .
- 2- فهم عملية فصل المشتقات النفطية عن المياه .
- 3- فهم عملية التناضح العكسي RO .
- 4- أدراك أهمية معدات الاصطياد للنفط ومشتقاته في عمليات تنقية المياه .

## 1-6 تمهيد

كل المنظمات والمجتمعات التي تدافع عن نقاوة وصفاء البيئة تجمع على توفير عناصر الحياة السليمة للبشر والخالية من مسببات وتكوين بؤر تلوث واسعة.

أنّ المصافي النفطية وخاصة الأنواع القديمة منها التي يُعمد على بنائها وإقامتها على مقربة من الأنهار، وذلك للتخلص من المخلفات فيه من أكثر المصادر تلويناً للبيئات البحرية نظراً لكثرة المواد الضارة وتنوعها التي يتم وتصريفها منها، التي تجد طريقها في نهاية المطاف إلى هذه البيئات مما يزيد من حجم مشكلة التلوث النفطي الناتج من هذه المصافي.

أنّ عملية تكرير النفط تتسم بتعقيدها، ويرجع ذلك إلى أن النفط نفسه هو خليط معقد من عدد ضخم من المركبات الهيدروكربونية ولتنوع المنتجات المطلوبة والتباين الكبير في خواصها الفيزيائية والكيميائية.

## 2-6 مصادر المشتقات النفطية في المياه

يستخدم الماء في العمليات الصناعية التي تعالج النفط الخام في وحدات التكرير المختلفة بحالته السائلة في أبراج التبريد والمبادلات الحرارية، ويستخدم بحالته البخارية في أبراج التقطير، أو في مناطق الضغط العالي، مثلاً تشغيل المضخات البخارية وغيرها، ويحدث اختلاط للمشتقات النفطية مع المياه في تلك الوحدات مما يؤدي إلى وجود نسبة منها مع المياه الخارجة من الوحدات وكما يأتي:-

### 1 - البخار:

يستخدم على نطاق واسع في مصافي النفط، وذلك في أجهزة الفصل وأجهزة إحداث الضغط المنخفض وأبراج التقطير وغيرها، هذا البخار يكتف بعد ذلك ويفصل عن منتجات بترولية على هيئة مياه وتظل في هذه المياه نسبة معينة من المواد الهيدروكربونية والكبريتية.

### 2 - مياه التبريد:

تستخدم أنواع مختلفة من المياه بكميات كبيرة جداً في مصافي النفط التي تستعمل في المكثفات والمبادلات الحرارية وأبراج التبريد.

الشكل (1-6) يوضح احد انواع ابراج تبريد المياه المستخدمة في المصافي النفطية

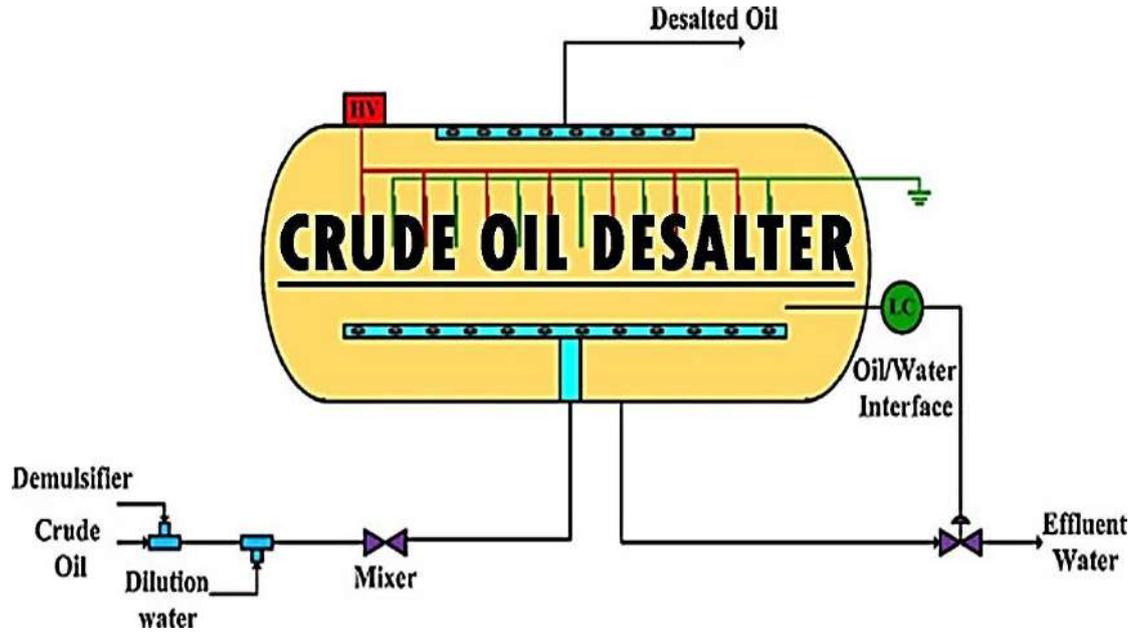


شكل (1-6) أبراج تبريد المياه في المصافي النفطية

### 3 - مياه العمليات:

وهي عبارة عن مياه تستخدم لازالة الأملاح الموجودة في النفط الخام بما يسمى وحدة إزالة املاح النفط الخام ، ونظرا لطول خطوط الأنابيب وتعدد الصمامات والوصلات يحدث تسرب لبعض المواد الهيدروكربونية ، التي تصل إلى مياه التبريد فتلوثها ويزداد تركيز هذه الملوثات باستمرار إعادة استخدام هذه المياه .

الشكل 2-6 يوضح مخطط وحدة إزالة الاملاح ، إذ يتم اضافة ماء لتخفيف النفط الخام الداخل لوحدة إزالة الاملاح من النفط الخام.



شكل 2-6 مخطط وحدة إزالة الأملاح

مفتاح الشكل (2-6)		
1	Desalted oil	نפט بدون أملاح
2	Demulsifier	كاسر استحلاب
3	Dilution water	ماء تخفيف
4	Mixer	خلط
5	Effluent	خروج
6	Oil/water Interface	خليط النفط \ الماء
7	Crude Oil Desalter	مزيل املاح النفط الخام

و تشكل المركبات الهيدروكربونية النسبة العظمى من الملوثات الموجودة في مياه الصرف الناتجة عن الصناعات البترولية ، ويضاف لها بعض المركبات الأخرى منها : المركبات العضوية ( كحمض السلفونيك ) - والمركبات الكبريتية - وأملاح الصوديوم .

ويحدث التلوث بالمواد البترولية بسبب المخلفات الناتجة عن الصناعات البترولية، أو نتيجة الحوادث المؤدية إلى تدفق كميات من النفط ، ويمكن تجزئة مراحل الصناعات البترولية إلى :

**اولا - النفط الخام :** يحوي على نسبة من المياه ، إذ تنفصل تلك المياه بالتبخير عند تسخين خليط النفط\الماء الى درجة حرارة  $^{\circ}\text{C}$  (50 – 90) وتحوي المياه الناتجة على  $\text{g / liter}$  (0.5-2) من المواد الهيدروكربونية.

**ثانيا - نقل النفط :** ينتج عن عملية نقل النفط بوساطة الناقلات كميات كبيرة من المياه الملوثة بالمركبات الهيدروكربونية ، وتكون تلك المياه موجودة داخل النفط المنقول ، وتنفصل عنه أثناء عملية النقل ، كما يتم تنظيف ناقلات النفط بعد تفريغها ويكون ماء التنظيف محملاً بالمواد العضوية.



شكل (3-6) ناقلات النفط البحرية

**ثالثا - مياه صرف ناتجة عن مصافي النفط :** تتكون مياه الصرف الناتجة عن مصافي النفط من أنواع مختلفة في حمولتها من المركبات البترولية وفي نوعية تلك المركبات.



شكل (4-6) تصريف المياه العادمة من مصفى نفطي إلى مجرى مائي

### 3-6 مراحل معالجة المياه الملوثة بالمشتقات النفطية

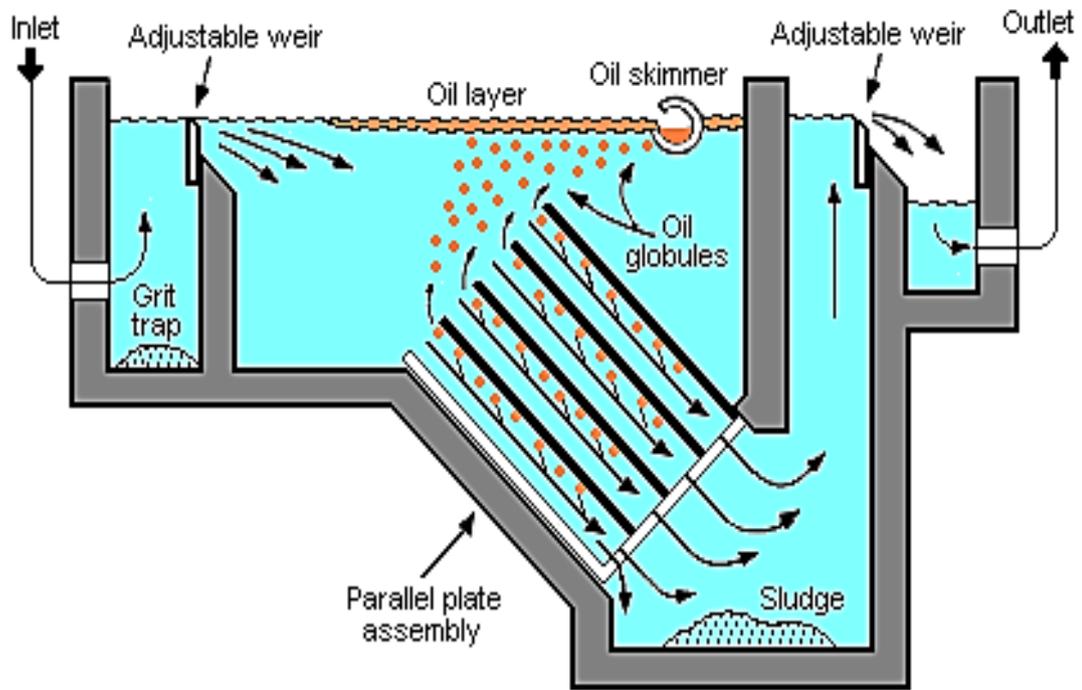
#### 6-3-1 مرحلة المعالجة الفيزيائية

#### أولا - عملية فصل المواد النفطية ( Oil separation )

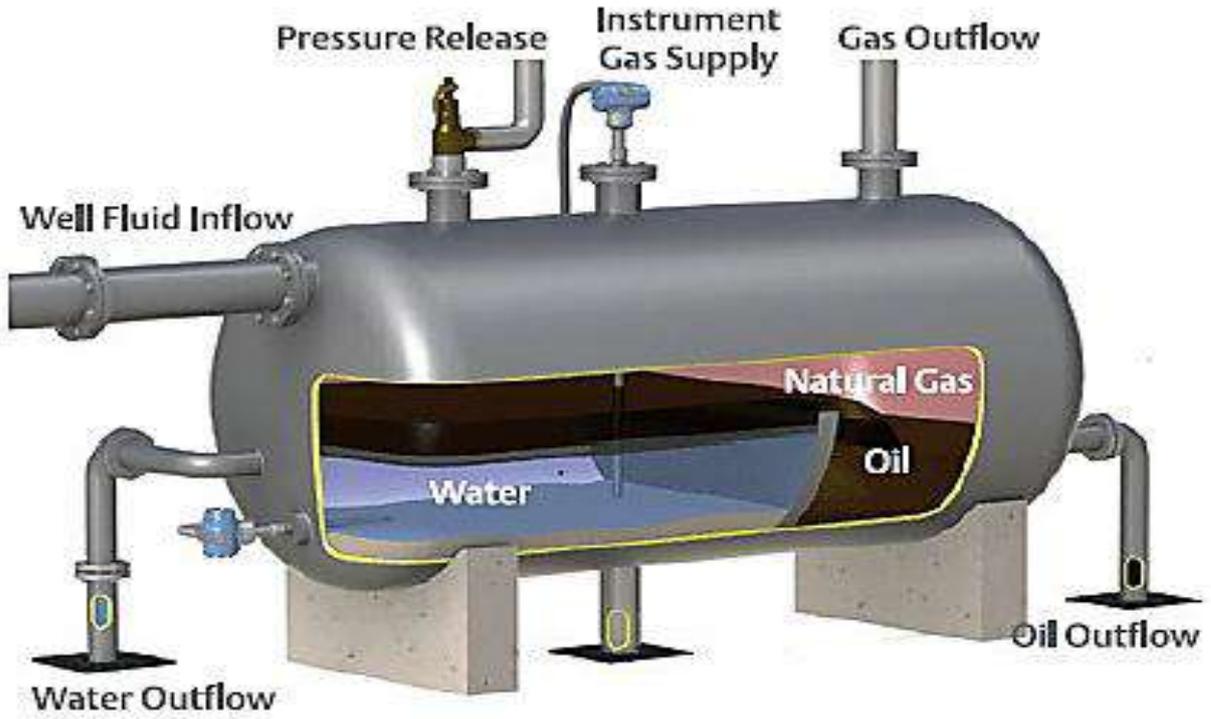
تتم عملية فصل المواد النفطية في حوض الفصل بالاعتماد على فرق الكثافة بين النفط والماء وحوض الفصل يكون مزود بقاشطة النفط ( oil skimmer )، إذ يتم بواسطتها إزالة النفط العائم إلى مستودع الفضلات النفطية، إذ يكون النفط حاويا على كميات قليلة جدا من الماء ، ويتم فصله بالخطوات التالية:-

الشكل (5-6) يوضح حوض لفصل النفط عن المياه بواسطة كاشطة تزيل النفط المتجمع على سطح المياه، وهذا النوع من اجهزة الفصل موجود في وحدات معالجة المياه العادمة في المصافي قبل طرح هذه المياه خارج المصفى ، وهي تعمل تحت الضغط الجوي الاعتيادي.

أما الشكل (6-6) فيوضح فاصل خليط (نفط خام | غاز مصاحب | ماء) الخارج من البئر النفطي ، و هذا النوع من اجهزة الفصل موجود قرب المكنن النفطي ولا يحتوي على كاشطة وإنما تعتمد فقط على فرق الكثافة لخليط (نفط خام | غاز مصاحب | ماء)، علما أن هذه الأجهزة تعمل تحت ضغط يتراوح 2-4 جو.



الشكل ( 5-6 ) حوض لفصل النفط عن المياه بواسطة كاشطة أزالة النفط



Typical Separator

شكل ( 6 - 6 ) فاصل خليط (نפט خام/غاز مصاحب/ماء) الخارج من البئر النفطي

مفتاح الشكلين (5-6) و (6-6)		
1	Inlet	دخول
2	Grit trap	مصيدة الحصى
3	Adjustable weir	حاجز قابل للتعديل
4	Oil layer	طبقة النفط
5	Sludge	حمأة
6	Outlet	خروج
7	Oil globules	كريات النفط
8	Parallel plate assembly	مجمع الصفائح المتوازية
9	Well fluid inflow	دخول الخليط من البئر
10	Water outflow	خروج الماء
11	Oil outflow	خروج النفط
12	Gas outflow	خروج الغاز
13	Instrument gas supply	جهاز تغذية الغاز
14	Pressure release	تنفيس الضغط
15	Typical separator	فاصل نموذجي
16	Natural gas	غاز طبيعي

## 1- حوض التجانس ( Equalization pit )

يتم خلط الماء الذي تم تجميعه في حوض التجانس بواسطة خلاطات ( Agitators ) ، وذلك للحصول على سائل مائي متجانس وعدم السماح بالمواد بالترسيب ، بعد ذلك يضخ الماء الملوث إلى حوض التخثير.

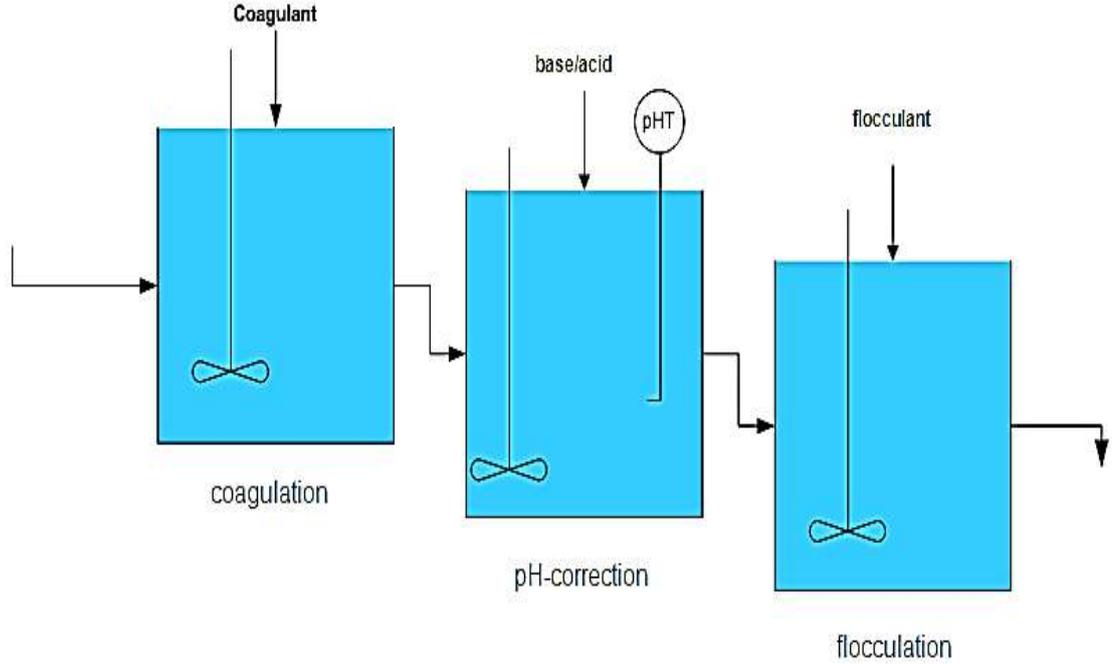


شكل (6-7) حوض التجانس

## 2- حوض التخثير و التليد ( flocculation - coagulation pit )

تتضمن هذه العملية إزالة الدقائق العالقة المتناهية في الصغر ( 1-100 ما يكرون ) ، التي لا يمكن التخلص منها بعملية التركيز الفيزيائية مثل دقائق السليكا والمواد العضوية والبكتريا وغيرها . إذ يضاف مادة الشب ، وهو ملح مزدوج من كبريتات الألمنيوم والبوتاسيوم المائي ، وينتج من التحلل المائي لملح الشب مادة هيدروكسيد الألمنيوم ، التي تترسب على هيئة اوكسيد الألمنيوم المائي مكونة مادة جيلاتينية تؤثر على إزالة المكونات الغروية العالقة في الماء ، ويمكن تلخيص فعل هيدروكسيد الألمنيوم ، بالنقاط الآتية :

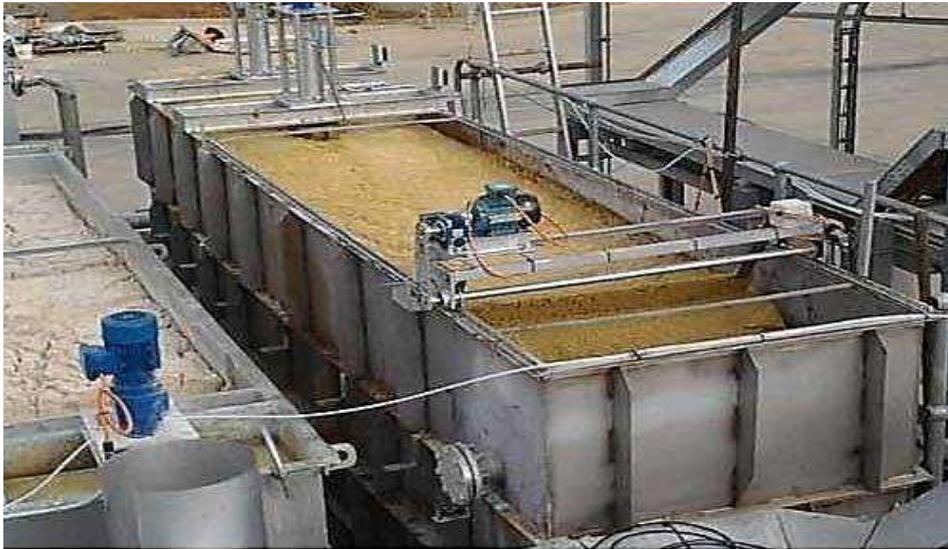
- a- امتصاص الدقائق الغروية بحصرها بين التكوين الجلاتيني تدريجيا .
- b- امتزاز المواد الغروية على السطح الخارجي لدقائق المادة الجلاتينية .
- c- تعادل الشحنات الموجبة لدقائق المواد الغروية العالقة بواسطة الشحنات السالبة لهيدروكسيد الألمنيوم ومن ثم تخثيرها إلى دقائق أكبر .

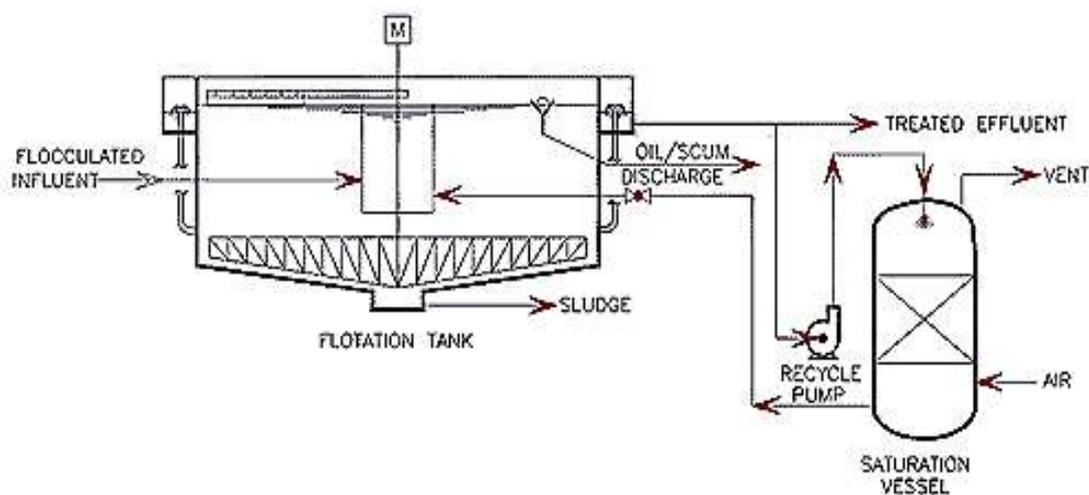


شكل (8-6) أحواض التخثير والتلييد

### 3- عملية التطويق ( التعويم ) floating process

يدخل الماء مع العالق الغروي إلى أحواض التطويق، إذ يؤخذ جزءاً من الماء الملوث في حوض التطويق ويشبع بالهواء المضغوط فيتحرر الهواء منه بعد دخوله مع الماء إلى حوض التطويق نتيجة لهبوط الضغط إلى الضغط الجوي الاعتيادي، مكونة فقاعات هوائية، التي تجذب نحوها دقائق المواد الصلبة العالقة بوساطة قوة الشد السطحي، مكونة دقائق لها وزن نوعي اقل من الماء، فتطفو على سطح الماء، ثم يتم قشطها من السطح وتجميعها في حوض خزان جانبي تسحب منه بعد ذلك إلى حوض التخثير





شكل (9-6) وحدة التطويق

مفتاح الشكلين (8-6) و (9-6)		
1	Coagulant	مادة مخثرة
2	Flocculent	مادة ملبدة
3	pH correction	تصحيح الحامضية
4	Acid/base	حامض/قاعدة
5	Flocculated influent	الدخول من مرحلة التلييد
6	Oil/ scum	الزيت/الرغوة
7	Discharge	الخروج
8	Treated effluent	ماء معالج
9	Recycle pump	مضخة تدوير
10	Vent	تنفيس
11	Sludge	حمأة

## ثانيا - عملية الترشيح ( Filtration )

تُعد عملية الترشيح من أهم العمليات التكنولوجية للتخلص من الجزء الأكبر من المواد العالقة، وتنجز عملية الترشيح في الغالب في مرشحات رملية، تتكون المرشحات الرملية من ثلاث طبقات ، وكما يأتي :

- a - القسم العلوي يحتوي على فحم حجري ( Activated carbon ).
  - b - القسم الوسطي يحتوي على الرمل ( sand ).
  - c- القسم السفلي يحتوي على حصى ناعم ( Pebbles ).
- إذ يدخل الماء من أعلى المرشحات ويتجمع في أسفلها في حوض المراقبة.

## ثالثا - حوض المراقبة ( Guard basin )

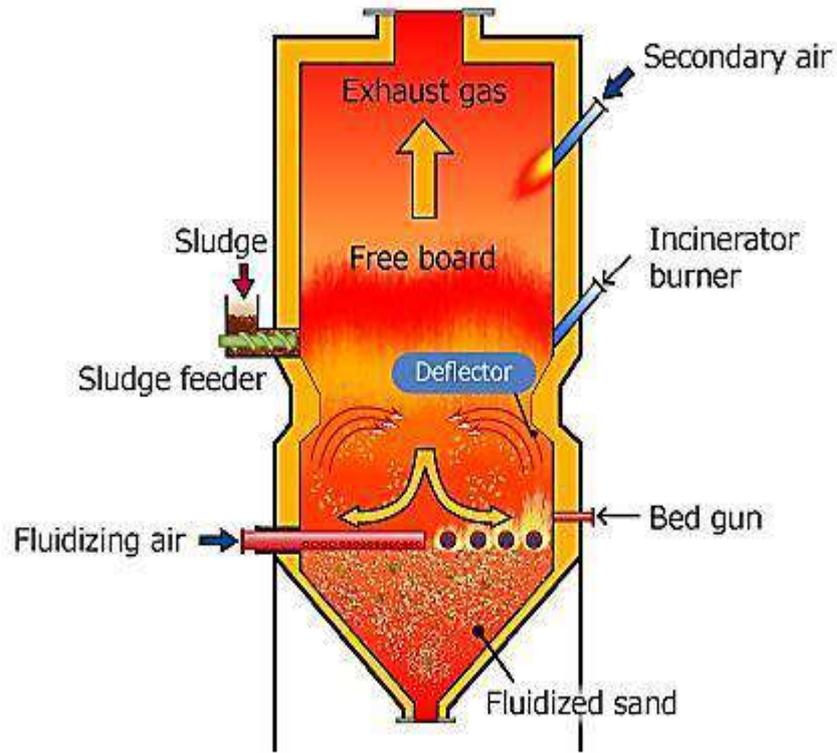
بعد أن يتجمع الماء في حوض المراقبة يتم إشباع الماء بالهواء بواسطة أجهزة خاصة (Aerator) وبعد التأكد من صلاحية الماء وخلوه من المواد الملوثة ، وذلك من نتائج الفحوصات المخبرية حينئذ يضخ الماء إلى النهر .

## 4- عملية الحرق ( Incineration )

وهي عملية حرق جميع المواد السائلة والصلبة، التي تم استخلاصها من الماء الملوث في وحدة المعالجة، فبالنسبة للمواد المترسبة (sludge)، والمتجمعة في حوض التخثير فإنها تجفف بواسطة أجهزة خاصة ( dehydrators ) ومن ثم تجمع في خزان خاص ويسحب بواسطة مضخات خاصة إلى المحرقة، أما الماء المفصول من الرواسب فيرجع مرة ثانية الى حوض التجانس .

أما الفضلات التي تحرق بالوحدة فهي :

- أ- فضلات صودا الكاوية spent caustic .
- ب- المركبات النفطية الكبريتية disulphide oil .
- ت- الطين المجفف dehydrated sludge .
- ث- فضلات النفط waste oil .
- ج- الكربون الفعال activated carbon .
- ح- فضلات المواد العضوية organic waste .



شكل 10-6 محرقة النفايات النفطية

مفتاح الشكل (10-6)		
1	Sludge feeder	مغذي الحمأة
2	Fluidizing air	هواء التميع
3	Fluidized sand	الرمل المميع
4	Bed gun	القذاحة
5	Deflector	الموجهة
6	Secondary air	الهواء الثانوي
7	Incinerator burner	مشعل المحرقة
8	Exhaust gas	الغاز الخارج

### 2-3-6 مرحلة المعالجة الكيميائية

الزيوت المستحلبة لا يمكن فصلها فيزيائياً ، لذلك لا بد من اللجوء إلى طرق المعالجة الكيميائية ، التي تسمح بإزالة حالة الاستحلاب والاستقرار الناشئة بين قطرات الزيت والوسط المائي المحيط بها المرحلة الثانية.



شكل (6-11) تجميع الزيوت في مستحلب النفط في الماء

### 3-3-6 مرحلة المعالجة البيولوجية

تُعد المعالجة البيولوجية لمياه الصرف من أهم مراحل المعالجة التي يجب تطبيقها على المياه في المحطة وتهدف هذه المعالجة إلى أكسدة المواد العضوية المختلفة الموجودة في المياه وتحويلها إلى مركبات مستقرة وكتلة حيوية تتألف في معظمها من البكتيريا وبعض الكائنات الدقيقة التي يمكن فصلها عن المياه، ومعالجتها على انفراد ، وبالتالي الحصول على مياه خالية عملياً من التلوث العضوي ، ويُعد وجود الأكسجين والبكتيريا أهم عنصرين من العناصر المطلوبة لإنجاح المعالجة البيولوجية فضلاً عن شروط أخرى ، مثل درجة الحرارة ، ووجود بعض المغذيات المساعدة.

### 4-6 الفصل بالأغشية: (Membrane Separation)

أن استعمال الأغشية النصف نفاذة يعد نقلة حديثة نسبياً في تكنولوجيا تجديد وتنقية المياه، وفي حين أن مهندسي التصميم يجدون في استكمال وتطوير هذه التقنيات الجديدة معتمدين في الوقت نفسه على الطبيعة التي تشتمل على أمثلة عديدة لفصل المحاليل المائية بواسطة الأغشية النصف نفاذة ، ويحاولون تصنيع أجهزة فصل مماثلة لما يحدث في العديد من الأنظمة الطبيعية ، فالأغشية الطبيعية تستعمل بواسطة جذور الأشجار، وأوعيتها الخشبية وبواسطة الأمعاء الدقيقة ، والكلى عند الحيوانات وذلك في عمليات نقل الأغذية إلى خلاياها وفي طرح الفضلات.

فعندما تستعمل الأغشية في تنقية المياه، فإن المياه تمر عبر هذه الأغشية نتيجة لقوة الاستخراج، أو نتيجة لاشتراك قوى استخراج عديدة تجعل المياه تترك وراءها جزءاً من شوائبها الأصلية كمحاليل مركزة، وإن نوع الأغشية وطريقة تطبيق قوى الاستخراج ومواصفات المياه المراد تنقيتها، جميع هذه العوامل تحدد نوع الشوائب التي يمكن فصلها ومردود التنقية أيضاً.

ففي الماضي كانت مشاكل انسداد وتخرب هذه الأغشية ومشكلة طرح مخلفات التنقية تجعل استخدام هذه الأغشية محدود بتكلفة عالية نسبياً ومقتصراً على بعض المواقع التي تتوفر فيها إمكانية الاستفادة تجارياً من المخلفات.



شكل (6-12) وحدة الفصل بالأغشية

أما التطورات الحديثة ، فلقد جعلت من هذه الأغشية تكنولوجياً قابلة للتطبيقات بصورة واسعة ومكنت من إنتاج مياه فائقة النقاوة وفي فصل ملوحة المياه الضاربة للملوحة ، وكذلك في معالجة أنواع المياه الملوثة وللصقل بالأغشية تطبيقات عديدة من أهمها :

### 1- الترشيح الميكروي: (Microfiltration)

تعد أبسط عملية فصل تقوم بها الأغشية بوصفها تؤدي دور الجدار والحاجز المائي إذ ترغم المياه على المرور عبره بفرق الضغط ، وذلك من خلال مساماته التي يمكن أن تتراوح بين (0.1-0.2) ميلي ميكرون.

وتصنع الأغشية الصناعية من مواد مختلفة مثل البولي أميد أسيتات السيليلوز.

إن عدد المسامات في واحدة السطح وشكلها يمكن أن تتنوع جداً وتؤثر على معدلات ومواصفات المياه الناتجة ، كما أن كيميائية الأغشية وبنيتها أيضاً من العوامل المهمة.

وخلال عملية الترشيح تلتقط المواد المعلقة على سطح الغشاء ، وإذا كانت هذه المعلقات من النوع الطيني أو يسهل ضغطها على سطح الغشاء تؤدي في هذه الحالة إلى انسداد مساماته بصورة أسرع بكثير من أية مواد ترشيح أخرى وتؤدي إلى انخفاض معدلات الترشيح إلى حدود كبيرة قد تؤدي إلى إيقاف عمل الغشاء واستبداله ، ونادراً ما يمكن غسل هذه الأغشية عكسياً.

إن الأغشية التي تستعمل بغرض الترشيح تكون قدرتها قليلة على فصل المواد الغروية والمنحلة ، وإن كمية فصل المواد الصلبة المعلقة إنما يعتمد بالدرجة الأولى على حجم وشكلها المسامات وعلى نزوع العجينة التي تنشأ من استمرار عملية الترشيح.

كما يمتاز الترشيح الميكروني عن طرق الفصل الأخرى بالأغشية بأن نسبة المياه الناتجة هي 100% ، هذا ولجعل هذه الطريقة من الترشيح بالأغشية طريقة عملية لا بد من فصل غالبية المواد المعلقة باستخدام مرشحات خاصة ( Septum filters ) قبل أن تدخل المياه إلى الأغشية التي يجب أن تعد المرحلة الأخيرة في إنتاج المياه عالية النقاوة .



شكل (6-13) مرشح

## 2 - الترشيح الفائق (Ultra Filtration)

كلما صغر حجم المسامات في الأغشية وأصبحت أصغر بكثير من ( 0.1 ميلي ميكرون ) تطلب ذلك زيادة فرق الضغط اللازمة فيها للحصول على معدلات تدفق مقبولة ، أي كلما كان المطلوب استخدام أغشية بمسامات صغيرة يكون الضغط عالٍ دعونا هذه الطريقة من الترشيح بالترشيح الفائق (UF) ، إذ يكون عادةً فرق الضغط المطلوب أعلى من ( 1.4 kg / m<sup>2</sup> ) .

وإن الغرض من استعمال المسامات الأصغر هو فصل المواد الغروية والمواد العضوية المنحلة ذات الأوزان الجزيئية العالية ، ومن محاذير هذه الأغشية ذات المسامية الصغيرة أنها أكثر عرضة للانسداد من الأغشية الميكرونية.

كما أن بعض أنواعها يمكن أن يغسل عكسياً، ويمكن أن تتعطل بالحرارة والضغط الزائدين ويُؤدّي نوع وشكل غشاء (UF) دوراً أساسياً على النتائج .

وجد أربعة أنواع من التصاميم الأساسية لوحداث الترشيح الفائق (UF) والتناضح العكسي (RO) وهي :

1. الأنبوبي (Large tube construction) .
2. التصميم ذو الصفيحة المستوية (Flat plate construction) .
3. التصميم ذو اللفاف اللولبية.
4. التصميم ذو الأغشية المجوفة المصنوعة من الفايبر.

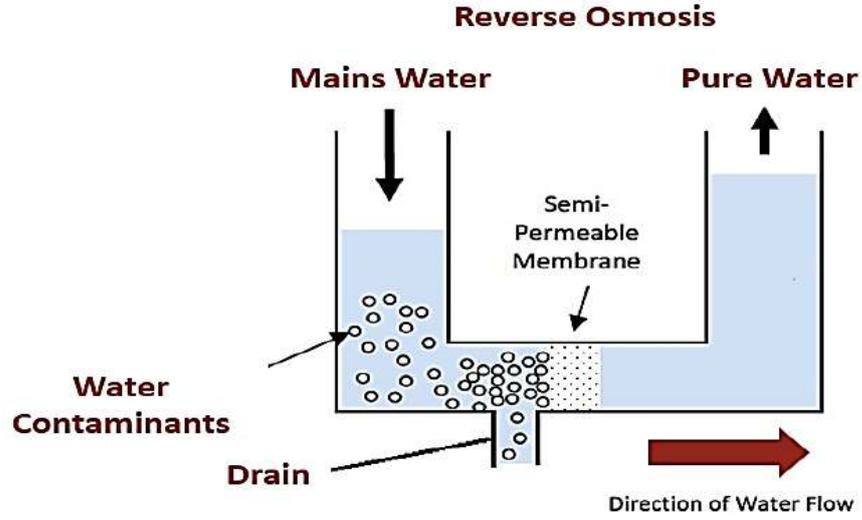
## 5-6 التناضح العكسي : Reverse Osmosis

إن عملية النضح Osmosis هي العملية التي يمر فيها المذيب عبر الغشاء الفاصل بين محلولين ضعيف وقوي بحيث يكون اتجاه تدفق المذيب بالاتجاه الذي يخفف من تركيز المحلول الأقوى ويمكن ملاحظة ذلك من خلال ملاحظة زيادة الحجم في حجرة المحلول الأقوى وإذا زودت هذه الحجرة بأنابيب عمودية فإننا نلاحظ أن التدفق إلى الحجرة الأقوى ، يستمر حتى يصبح مستوى السائل في هذه الحجرة أعلى من مستواه في حجرة السائل الأضعف بمقدار يساوي الضغط الحلوي للسائل.

أما في التناضح أو الحلول العكسي (RO) ، فإنه تنشأ قوة استخراج نتيجة لفرق الضغط على جانبي الغشاء تؤدي هذه القوة إلى تدفق جزيئات الماء بعكس الاتجاه العادي ، أي من جهة المحلول الأقوى إلى الأضعف.

لذلك فإن الضغط الواجب تطبيقه في هذه الحالة يجب أن يكون في حده الأدنى أعلى من الضغط المحلوي للسائل ويعتمد أيضاً على فرق التركيز على جانبي الغشاء.

ومن المهم جداً في تشغيل وحدات (RO) المحافظة على الضغط التصميمي لها أي على معدل انخفاض الضغط عبر الأغشية ، وذلك لأن انخفاضه عن هذا الحد يؤدي إلى انخفاض الإنتاج من جهة وإلى سوء مواصفات المياه الناتجة من جهة ثانية، وكذلك إذا تم رفع قيمة الضغط المعاكس أي في جهة المنتج كأن يتم الإغلاق المتعمد على خط "المنتج" ، فإن ذلك أيضاً يؤثر على مواصفات المنتج ، ولذلك فإن المحافظة على الضغط عبر الأغشية يعد عامل حرج للحصول على الأداء الأمثل لهذه الأغشية.



شكل ( 6- 14 ) مخطط عملية التناضح العكسي

على العموم يمكن أن نقول : إن الغشاء الأكثر قدرة على إمرار الماء من خلاله ، يكون أقل قدرة على احتجاز الأملاح ، وبالتالي يكون منتجاً ملوثاً والعكس صحيح .  
وذلك عند معدلات انخفاض الضغط على الأغشية نفسها، وإن هذه الصفات للأغشية تتغير بتغيير نوع البوليمير المصنوع منه وطرق صناعته ومعالجته.

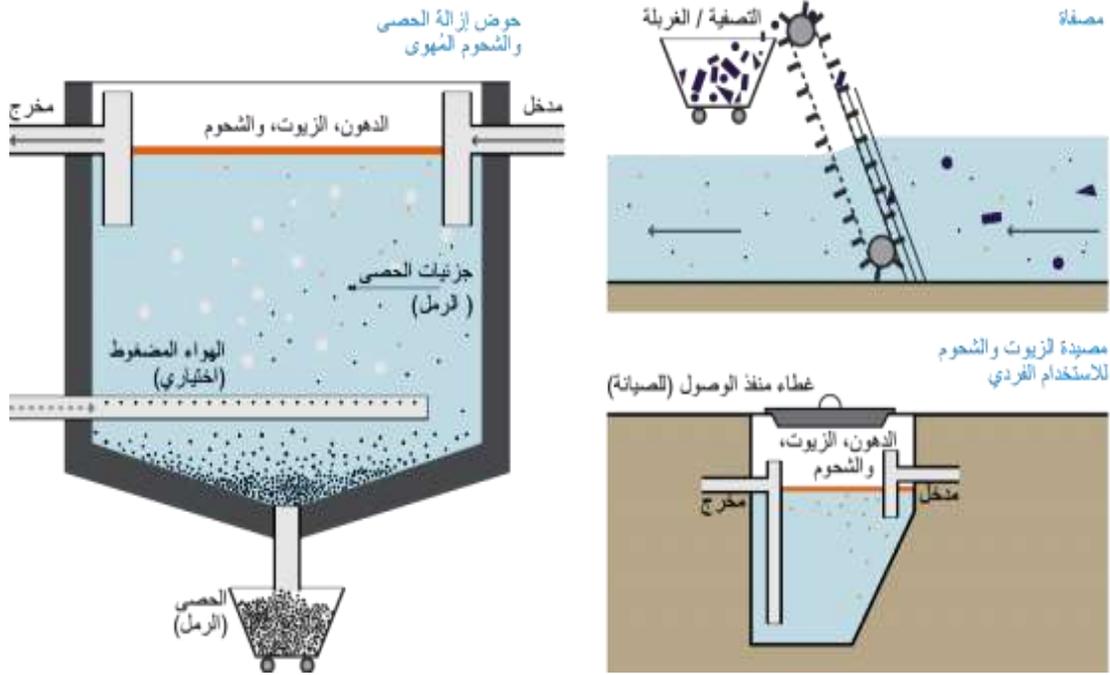
### 6-6 مصائد المنتجات البترولية

تمر مياه الصرف الصناعي على مجمع تيارات مياه الصرف ، وعلى المصفاة ، ومصيدة الرمل ثم تدخل في مصيدة البترول ، إذ تروق الكتلة الأساسية من المنتجات البترولية والشوائب الميكانيكية، وتسيل مياه الصرف من مصيدة البترول إلى بركة الترويق الإضافي للمنتجات البترولية ، قبل دخول المياه الصناعية لاستخدامها مرة أخرى، أو قبل دخولها في وحدة اتمام التنقية.

وتجمع المنتجات النفطية، الملتقطة في مصيدة البترول، وفي بركة الترويق، في خزانات تجميع النفط، ثم تدفع بواسطة المضخات إلى خزانات مختلفة لإجراء عملية نزع الماء، وتدخل بعد ذلك في وحدة لنزع الماء من المنتج الملتقط ويذهب المنتج المنزوع منه الماء الى خزانات الخام.  
ويضخ الراسب الموجود في مصيدة الرمل إلى ساحة خاصة، أما الراسب الموجود في مصيدة النفط، فيجمع ، ويدفع بواسطة المضخات إلى مجمعات الغرين ، أو الى ساحات الغرين ، ويجفف في الساحات ثم ينقل إلى المصنع.

ولا تستطيع منشآت التنقية لمجاري المصنع، في حالة الامطار الغزيرة أن توفر عملا طبيعيا، لذلك يذهب الماء الزائد من غرفة تجميع السيول إلى مخزن احتياطي متخصص ، كذلك لاستقبال المنتجات النفطية في حال عطل الخزانات لأي سبب.

ومصيدة البترول المستخدمة في مصافي النفط، هي خزان أفقي في الأرض مقسم بواسطة جدران طولية على قسمين ، أو أكثر، وتعمل هذه الاقسام بالتوازي.



شكل (6-15) حوض الترسيب وإزالة المنتجات النفطية

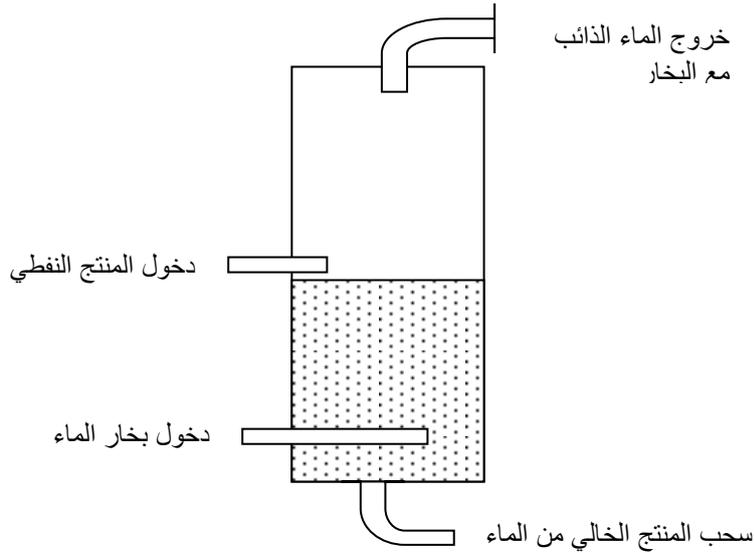
وتبنى مصائد النفط من الكونكريت ، وغالبا على شكل مستطيل، وتدخل مياه الصرف إليها من غرفة خاصة ، عن طريق مجاري مائية، في كل قسم من المصيدة تدخل الى غرفة الترويق، عن طريق شبكة رأسية، وتتفصل المياه والمنتجات النفطية والشوائب، نتيجة لاختلاف كثافتها فيطفو المنتج النفطي على السطح وتترسب المواد المعدنية الصلبة في قاع المصيدة.

ويجمع المنتج النفطي من سطح الماء بواسطة انابيب دورانية ذات شقوق، ويمر الماء للتخلص من المنتجات النفطية اسفل جدار احتجاز النفط ، ويصب في فتحة صرف الماء ثم يدخل مجمع الصرف. وتزود مصائد البترول بألية كاشطة ناقلة مزودة بكاشطات خشبية ، تعمل بواسطة محرك كهربائي، وتشغل ألية الكشط دوريا لدفع المنتج النفطي إلى انابيب التجميع ، ومنها إلى خزانات التجميع ومن ثم يسحب الى خزانات الخام.

اما الرواسب في قاع المصيدة تجمع في منطقة منخفضة يسحب منها الراسب عن طريق انبوب الغرين إلى مجمع الغرين.

ويبقى جزء من المنتجات النفطية التي لم تسحب في المصائد ممزوجا مع الماء الخارج من المصيدة على صورة مستحلب ثابت ، ويتجه هذا الماء إلى بركة تنقية اضافية ويمر خلال مرشح رمل لإجراء عملية تنقية اكثر دقة.

المنتجات النفطية المتجمعة في المصائد تمرر إلى وحدات تنقية بواسطة البخار الذي يكون بدرجة حرارة تتراوح بين ( 65 – 80 °C ) ، إذ يتم فصل الماء العالق عن المنتج النفطي الذي يذهب الى خزانات النفط الخام ليتم اعاده تكريره في وحدات تقطير النفط الخام في المصفاة.



شكل (6-16) تنقية المنتج المسحوب من المياه الذائبة

## الأسئلة

- س 1 : إضافة مادة الشب لمعالجة المياه الملوثة بالمشتقات النفطية ؟ علل ذلك.
- س 2 : عدد طرق معالجة مياه الصرف الملوثة بالمشتقات النفطية.
- س 3 : ماهي اجزاء المعالجة الفيزيائية.
- س 4 : ما هي الفضلات التي يتم حرقها.
- س 5 : عدد تطبيقات الفصل بالاعشبة.
- س 6 : ماهي فائدة القاشطة الخشبية.
- س 7 : املاً الفراغات الآتية بما يناسبها :-
- 1- فائدة القاشطة الخشبية هي .....
- 2- من أنواع التصاميم الأساسية لوحدات الترشيح الفائق (UF) والتناضح العكسي (RO) هي .....
- 3- تتكون المرشحات الرملية من ثلاث طبقات هي ..... و ..... و .....
- س 8 : اشرح عملية التناضح العكسي RO .
- س 9 : اشرح دور هيدروكسيد الالمنيوم في عملية التركيز .
- س 10 : اذكر مع الشرح مصادر المشتقات النفطية في المياه .

الفصل السابع  
المفاعلات الكيماوية  
(Chemical Reactores)



**الأهداف**

- بعد الانتهاء من دراسة الفصل يكون الطالب قادرا على أن :
- 1 – يعرف مفهوم ميكانيكية التفاعل الكيماوي .
  - 2 – يصنف المفاعلات الكيماوية .
  - 3 – يعرف العوامل المؤثرة في التفاعلات الكيماوية .
  - 4 – يفهم معدل سرعة التفاعل الكيماوي .
  - 5 – يدرك أهمية العوامل المساعدة في التفاعلات الكيماوية .
  - 6 – يدرك أهمية المفاعلات الكيماوية في الصناعات النفطية .
  - 7 – يستخدم بعض العلاقات الرياضية الخاصة بالتفاعلات الكيماوية في حل بعض المسائل .

## 7 - 1 تمهيد

المفاعل الكيميائي يُعد قلب الوحدة الانتاجية سواء في الصناعة الكيميائية، أو البتروكيمياوية، أو الصناعة النفطية، إذ يتم فيه تحويل المواد الكيميائية الداخلة للمفاعل إلى مواد أخرى تختلف في مواصفاتها الكيميائية والفيزيائية.

هناك أنواع عديدة من المفاعلات الكيميائية التي تستخدم في الصناعات اعلاه وخاصة في الصناعة النفطية، ولذلك ينبغي على العاملين في مجال المصافي النفطية التعرف على اجزاء المفاعل الداخلية والضوابط العملية لتشغيل المفاعل، التي تؤمن سلامة اجزائه.

هناك عدد كبير من الأنواع المختلفة من المفاعلات الكيميائية من حيث الحجم والشكل وظروف التشغيل، ومن أكثرها شيوعا الدورق المستخدم في المختبر الكيميائي في تفاعلات الطور السائل، ومن جهة أخرى نلاحظ بأن الوعاء الاسطواني المستخدم في الصناعة النفطية (مثلا عمليات تكسير الهيدروكربونات) قد يصل قطره إلى 12 متر.

## 2-7 الحركيات الكيميائية Chemical Kinetics

الحركيات الكيميائية ( Chemical Kinetics ) تعرف بأنها العلم الذي يدرس سرعة وخطوات استهلاك المادة، أو المواد المتفاعلة وتحولها إلى مركبات أخرى.

أن اي مفاعل في الصناعة النفطية لا يمكن تصميمه اي ايجاد الحجم والابعاد المطلوبة بدون معرفة حركية التفاعل داخله، وعادة ما يتم الحصول على معلومات الحركيات الكيميائية لتفاعل مواد معينة من مفاعل مختبري تحت ظروف تشغيلية مختلفة من (درجة الحرارة والضغط وتركيز المواد المتفاعلة وسرعة جريانها داخل المفاعل وتركيز ومواصفات العامل المساعد) للإفادة منها في حسابات تصميم المفاعلات الصناعية، أو المستخدمة في الصناعات النفطية، التي يكون حجمها مئات المرات أكبر من المفاعل المختبري ، مع الانتباه أن اختيار تغيير الظروف التشغيلية أعلاه في المفاعل المختبري يجب أن تتداخل مع الظروف التشغيلية التي تعمل فيها المفاعلات الصناعية وخاصة درجة الحرارة والضغط وتركيز المواد المتفاعلة.

يعرف التفاعل الكيميائي على أنه تحول أحد المركبات الكيميائية إلى مركبات أخرى، الذي يعني تكسير روابط وتشكيل أخرى وتغيير أماكن الذرات داخل المركبات، فضلا عن تغيير ترتيب الإلكترونات المكونة للروابط الكيميائية ، وذلك يستوجب تفسير لآلية عمل التفاعل الكيميائي ، ووصف حركة وسرعة الذرات والإلكترونات داخل هذا التفاعل ، ومن هنا أنت الكيمياء الحركية.

أدى الكم الهائل من الأبحاث في مجال الكيمياء الحركية إلى استنتاج وجود أنواع من التفاعلات الكيميائية ، فبعض تلك التفاعلات تتم في خطوة واحدة وتسمى بالتفاعلات الأولية، وبعضها يتم على أكثر من خطوة ، وتسمى بالتفاعلات المعقدة، ولتحديد نوعية التفاعلات الكيميائية ، يتم قياس معدل كل تفاعل في وجود ظروف مختلفة، لمعرفة عدد الخطوات التي يسير عليها التفاعل.

يعرف معدل التفاعل الكيميائي هو معدل تكون المواد الناتجة من هذا التفاعل أو المستهلك من المواد الداخلة فيه. وكيميائياً فإن كمية المواد تقاس بالتركيز (كمية المادة الموجودة في وحدة الحجم)، ولذلك فإن التعريف الأدق لمعدل التفاعل الكيميائي ، هو قياس التغير في تركيز المواد المتفاعلة أو الناتجة بالنسبة لوحدة الزمن.

### 3-7 أنواع التفاعلات الكيماوية

جميع التفاعلات الكيماوية يتم تقسيمها وفقاً لما يأتي:

1- حسب طبيعة المواد الداخلة في التفاعل إلى:

- أ- التفاعل المتجانس Homogenous Reaction : ويحدث بين أطوار متشابهة سائلة أو غازية.  
ب- التفاعل غير المتجانس Heterogeneous Reaction : ويحدث بين أطوار غير متشابهة مثلاً طور سائل يتفاعل مع طور غازي.

2- حسب اتجاه التفاعل إلى :

- أ- التفاعل غير الانعكاسي Irreversible Reaction : هو الذي يحدث في اتجاه تكوين النواتج فقط ويتوقف هذا التفاعل عندما يتم استهلاك المواد المتفاعلة كلياً.



- ب- التفاعل الانعكاسي Reversible Reaction: هو التفاعل الذي يحدث في اتجاهين الأول لتكوين النواتج والثاني يحدث بالاتجاه العكسي لإعادة تكوين المواد المتفاعلة ويتوقف التفاعل عندما يصل إلى حالة الاتزان ( Equilibrium ) ويمكن التحكم بنقطة توازن التفاعل عن طريق التحكم في ظروف التفاعل من ضغط أو تركيز أو درجة حرارة



العوامل المؤثرة في التفاعل الكيميائي:

طبيعة التفاعل الكيميائي تتأثر بمجموعة من العوامل ، وهي:

#### 1- درجة الحرارة:

- تُعدُّ أهمُّ عامل مؤثر في التفاعل الكيميائيّ ، إذ إنّ اي تفاعل كيميائي بين مادتين ، أو أكثر لا يحدث إلا إذا تم تجهيز و سط التفاعل بطاقة حرارية تسمى طاقة التنشيط ( Activation Energy )، كما يلاحظ أن سرعة التفاعل الكيميائي تبدأ بالزيادة كلما تزداد درجة الحرارة.

وكمثال على ذلك ، أحد طرق تحويل أول اوكسيد النتروجين إلى ثاني أوكسيد النتروجين هي بمفاعلة أول اوكسيد النتروجين مع الاوزون ، و لكي يتم ذلك يجب أن نضيف طاقة حرارية مقدارها (9.6) كيلو جول لكل مول من أول اوكسيد النتروجين .

## 2- سطح التلامس:

يعدّ من العوامل المهمّة في التفاعلات الكيميائيّة ، و لذلك نلاحظ وجود خلاطات ( Mixers ) في مفاعلات الاطوار المتجانسة (سائل - سائل) ، أو غير المتجانسة (سائل- غاز) أو (سائل - صلب) والغرض من الخلط هو لزيادة مساحة التلامس بين جزيئات الاطوار المتفاعلة. ومن الأمثلة على تأثير سطح التلامس، هو حدوث عملية تآكل الحديد ( Fe ) عند تعرضه إلى الهواء الرطب، إذ بعد مدة زمنية يبدأ تكون اوكسيد الحديد ( Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ) على سطح الحديد، وهو ما يسمى بالصدأ. و في حالة عزل الحديد عن التلامس مع الهواء الرطب – كطلاء الحديد مثلاً - لا تحدث عملية تآكل الحديد.

## 3- تركيز المواد المتفاعلة:

هو عبارة عن اختلاط مركّبات من أكثر من عنصرٍ معاً، مما يؤدي إلى حدوث تركيب جديد في مزيجها الكيميائيّ ، فينتج عنه تفاعلٌ بين مركّبات العناصر، وقد يكون هذا التفاعل كاملاً ، وتاماً ، وقد يكون شبه كاملٍ ، وغير تامٍ، ويعتمد على العديد من العوامل المؤثرة في التفاعل الكيميائيّ ، ومن الأمثلة عليه تفاعل غاز الميثان مع الهواء، ومعادلة التفاعل الكيميائي بين غاز الميثان ، والهواء هي :



## 4-7 معدل سرعة التفاعل الكيميائي Rate of Chemical Reaction

هو مقدار معدل استهلاك عدد مولات المواد المتفاعلة أو معدل انتاج عدد مولات المواد الناتجة خلال وحدة الزمن على الوحدة الحجمية لمزيج التفاعل. و يرمز لمعدل سرعة التفاعل الكيميائي بالرمز ( r ). على سبيل المثال: التفاعل الآتي يحدث في الوسط الغازي :



إذ تكون الصيغة العامة لقانون معدل سرعة التفاعل للمواد المتفاعلة :

سرعة التفاعل = ثابت التفاعل × تراكيز المواد المتفاعلة

$$r = K [A]^a [B]^b$$

يرمز لثابت التفاعل بالرمز  $K$  ، ويعتمد على طبيعة المواد المتفاعلة بشكل اساسي وعلى درجة الحرارة.

الرموز  $a, b$  ترمز الى معاملات موازنة المعادلة الكيمياوية ، وهي تدلّ على رتبة التفاعل ومجموعهما يدل على درجة التفاعل.

ويمكن كتابة التعريف بالصورة الرياضية البسيطة الآتية :

$$r_A = \frac{1}{V} \frac{dn_A}{dt}$$

إذ إنّ :

$A$  = رمز للمادة المتفاعلة

$n$  = عدد مولات  $A$

$V$  = حجم وسط التفاعل

$t$  = زمن التفاعل

علماً أن:

تركيز المادة المتفاعلة في أي مدة زمنية من التفاعل = (المادة المتفاعلة الابتدائية) (1- X)

$$[A] = [A]_0 (1 - X)$$

### 7 - 4 - 1 العوامل المؤثرة في معدل سرعة التفاعل الكيمياوي

يتأثر معدل سرعة التفاعل الكيمياوي بعدة عوامل، الذي يزداد ، أو يقل حسب تغير العوامل الآتية :

**1- تركيز المواد المتفاعلة :** يؤدي زيادة تركيز المواد المتفاعلة إلى المزيد من تصادمات جزيئات المواد المتفاعلة خلال وحدة الزمن ، مما يزيد من معدل التفاعل.

**2- درجة الحرارة :** يترافق ارتفاع درجات الحرارة بزيادة معدل التفاعل عادةً ، إذ يزيد ارتفاع الحرارة من معدل الطاقة الحركية لجزيئات المادة ، وبالتالي زيادة التصادمات بينها خلال وحدة الزمن.

**3- طبيعة وسط التفاعل :** يتأثر معدل التفاعل الكيمياوي بالوسط الذي يحدث فيه ، إذ يختلف معدل التفاعل إذا كان الوسط سائلاً ، أو صلباً، أو غازياً، أو مائياً، أو عضوياً ، كما يتأثر معدل التفاعل بشكل وحجم المواد المتفاعلة إذا كانت صلبة، فضلاً عن مساحة السطح بالنسبة للمواد السائلة والصلبة.

**4- الضغط :** يؤدي زيادة الضغط في التفاعل إلى تحسين احتمالية تفاعل المواد المتفاعلة معاً، وبالتالي زيادة معدل التفاعل، ويعدّ هذا العامل مهمّاً في التفاعلات التي تحتوي غازات، على عكس تفاعلات المواد الصلبة والسائلة، إذ لا يُعد حينها عاملاً مهمّاً.

**5- المزج :** يزيد معدل التفاعل الكيميائي نتيجة مزج المواد المتفاعلة معاً ؛ إذ يُساعد على زيادة قدرتها على التفاعل.

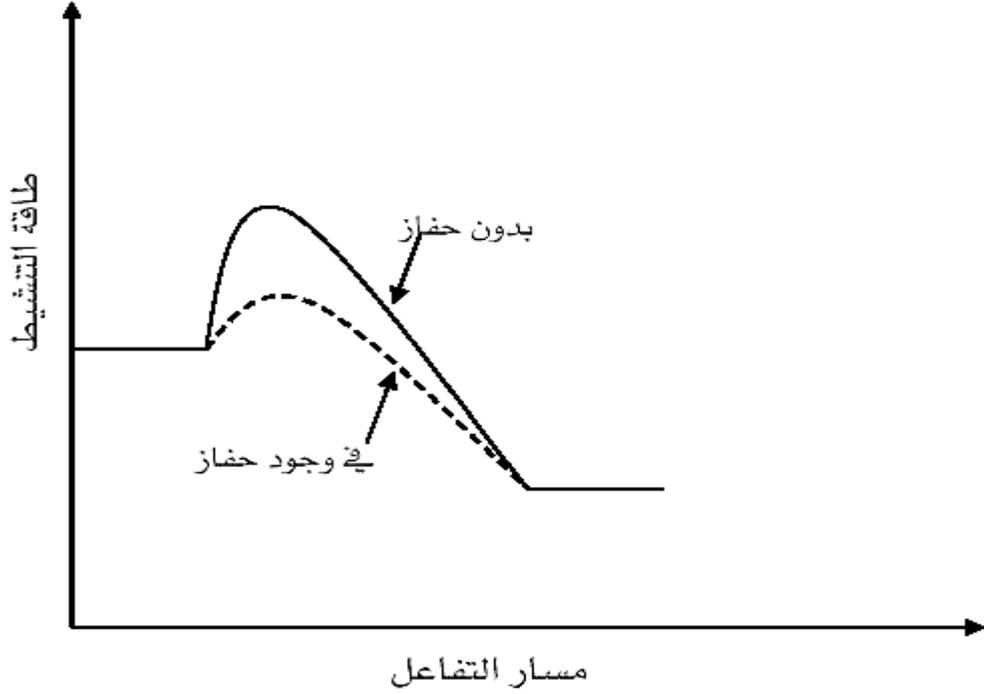
**6 - الضوء :** الضوء الشديد هو احد انواع الطاقة، ولهذا يمكن ان يسرع معدل التفاعل وقد يسبب انفصال الاواصر بين الذرات في الجزيئات ، أو اثارها وقد تنشأ مركبات وسطية تساعد على حصول مواد ناتجة من هذا التفاعل، فالأدوية قد تفسد إذا لم تحفظ في مكان مظلم وفي الثلجة ، وكذلك تعبأ معظم الادوية بقناني زجاجية بنية اللون ماصة للضوء، لأن معظم الأدوية (مواد كيميائية ) حساسة للضوء وتتفاعل معه.

### **7- العوامل المساعدة ( Catalysts )**

كالاينزيمات مثلاً تعمل على تقليل طاقة تنشيط التفاعل الكيميائي وزيادة معدل التفاعل، وذلك من خلال زيادة معدل التصادمات بين المواد المتفاعلة، وزيادة فعاليتها، وبالتالي تقليل الترابط بين جزيئات المواد المتفاعلة، أو منح كثافة إلكترونية لها ليصل التفاعل إلى الاتزان بسرعة أكبر، فضلاً عن وجود تأثير لعوامل كيميائية أخرى مثل درجة حامضية المحاليل الكيميائية التي تغيّر معدل التفاعل، وبعض الجزيئات الكيميائية التي تتنافس مع المواد المتفاعلة، أو تغيّر الاتجاه، أو الكثافة الإلكترونية أو الترابط أو غيرها، وبالتالي تقلّل معدل التفاعل.

### **5-7 العامل المساعد Catalyst**

ويسمى في بعض المصادر العلمية ب (الحفاز) ويعرف بأنه عبارة عن مادة كيميائية تضاف بكميات قليلة إلى التفاعل الكيميائي بهدف تسريعه من دون أن يحدث لها تحول في خواصها الكيميائية. وتسرع المادة المحفزة التفاعلات الكيميائية، وذلك عن طريق خفض طاقة التنشيط اللازمة لحدوث التفاعل . أي أن العامل المساعد يسرع التفاعل الكيميائي، ولكن لا يشترك في التفاعل. شكل رقم (7-1) يوضح تأثير العامل المساعد ، أو الحفاز على تخفيض طاقة التنشيط مما يساعد على بدأ التفاعل في درجات حرارة أقل.



شكل رقم (1-7) يوضح مسار التفاعل بوجود العامل المساعد وبدونه

وتساهم العوامل المساعدة ( المحفزات ) في تحسين نوعية المنتج وتخفيض كلفة إنتاجه، و تدخل المحفزات في كثير من عمليات تحسين المشتقات النفطية الخارجة من اعمدة التقطير عن طريق ازالة الكبريت والنيتروجين منها بإدخالها إلى مفاعلات تحتوي على العوامل المساعدة.

### 7 - 5 - 1 الأنواع المختلفة للمحفزات المستخدمة في صناعة تكرير البترول.

إن استعمال المحفزات في الصناعات البترولية لزيادة قيم المواد الهيدروكربونية في تزايد مستمر خاصة منذ عام 1973م ، وذلك لأن عددا كبيرا من هذه المواد الهيدروكربونية زادت قيمته وزاد الطلب عليه وتعددت استخداماته ، كل هذه الأسباب وغيرها دعت إلى ايجاد وتطوير طرق تستخدم العوامل المساعدة لإنتاج مواد هيدروكربونية تفي بمتطلبات السوق العالمية بمواصفات جيدة، وبهذا أدت العوامل المساعدة دوراً كبيراً في تحديد هذه الطرق، وبيان عملها وجدواها، وأصبح لكل طريقة، أو مجموعة من الطرق عوامل مساعدة معروفة ، ولا تزال دور الأبحاث والصناعة يهتم بالجديد في هذا المجال الحيوي . إن أهم ما تتميز به العوامل المساعدة هو نشاطها وفعاليتها وقدرتها على اختيار تفاعل محدد مطلوب بين مجموعة من التفاعلات ، فالعامل المساعد النشط الذي يستمر عمله فترة أطول يفضل على الذي يقل عنه فعالية ويتأثر نشاطه بسرعة مع مرور الوقت ، كما ان العامل المساعد الذي يسرع تفاعلا معيناً يعتمد إنتاج مادة مطلوبة على هذا التفاعل يفضل على العامل الذي يحفز مجموعة التفاعلات هذه ، ليكون تركيز

انتاج تلك المادة المطلوبة منخفضا ، وعلى أية حال فإن فهم دور العوامل المساعدة ومعرفة ميكانيكية التفاعل الكيميائي أمر مهم للتفاعل بين العوامل المساعدة، التي تتلخص خطوات عملها بما يأتي:

1. انتقال المواد المتفاعلة إلى العامل المساعد.
  2. امتصاص أو اتحاد العامل المساعد مع المواد المتفاعلة.
  3. تداخل المواد المتفاعلة الموجودة على العامل المساعد مع بعضها البعض.
  4. انطلاق المواد الناتجة من عملية التداخل السابقة على العامل المساعد.
  5. انتقال المواد الناتجة عن العامل المساعد.
- وبهذا يظهر دور العامل المساعد في عملية ايجاد الفرصة المناسبة للمواد المتفاعلة، أو بعضها بطبيعة الحال للتفاعل فيما بينها بالشكل الذي يسمح لها هذا العامل المساعد طبقا لدوره كيفية عمله وتداخله مع المواد المتفاعلة عند الظروف المحددة من ضغط ودرجة حرارة وتركيز. تنقسم العوامل المساعدة وفقا لتصنيعها إلى عوامل مساعدة طبيعية أو صناعية، كما أنها تنقسم حسب طريقة عملها إلى عوامل مساعدة حامضية أو قلووية، وتقسم أيضا على عوامل مساعدة متجانسة، أو غير متجانسة، وذلك طبقا لاتفاقها مع حالة المواد المتفاعلة.
- إن العوامل المساعدة الحامضية غير المتجانسة يكثر استعمالها في صناعة تكرير النفط، وفيما يأتي عرض لأهم العوامل المساعدة المستخدمة في العمليات الرئيسية في مصافي تكرير النفط وتركيباتها والدور الذي تقوم به في تلك العمليات.

## 1- المحفزات المستخدمة في عملية التكسير:

منذ بداية عملية التكسير الحراري للمنتجات البترولية في عام 1913 بدأت عملية التكسير بالعامل المساعد في الظهور، وكان العامل المساعد عبارة عن ( 5% ) وزنا من كلوريد الألمونيوم غير المائي عند درجة حرارة ( 280°C - 300 ) وفي عام 1936، كان العامل المساعد فيها هو طين البنتونيت، الذي يحتوي على تركيبة من السيلكا و الألومينا التي تُعد أهم عامل مساعد لعملية التكسير، ولا تزال تستخدم، انما تحضر حاليا بخواص طبيعية عالية ونشاط عالٍ جدا.

ولقد استخدمت المفاعلات ذات الطبقة الثابتة لإتمام عملية التكسير، ثم استخدمت المفاعلات ذات الطبقة المتحركة ، وحاليا انتشر استعمال وحدات التكسير المائع (FCC) ، وفي هذه الوحدات يكون العامل المساعد عبارة عن مسحوق ناعم ينتقل باستمرار بين المفاعل، والمنشط مع مجرى الغازات، وفي المفاعل يكون العامل المساعد في الحالة المميعة (Fluidized) ، إذ يتم فيها عملية التكسير، لذا فإن العامل

المساعد المستخدم يجب أن يكون له حجم وشكل وكثافة ملائمة لظروف التفاعل ، ولقد استخدمت العوامل المساعدة الآتية في عملية التكسير بالعامل المساعد.

#### **أ- العوامل المساعدة الطبيعية:**

طين البنتونايت المعالج بالحامض والمضاف إليه (1% ) من ثاني أكسيد المنغنيز لإزالة الترسبات الكربونية، والصيغة الكيميائية لهذا الطين هي  $(Al_2O_3 \cdot H_2O \cdot 4SiO_4)$  ويحتوي نسبة قليلة (2%) وزنا) من أكسيد الحديد  $(Fe_2O_3)$  وعادة ما تحد مركبات الكبريت الموجود مع مواد التكسير الأولية نشاط العامل المساعد المذكور بدرجة كبيرة ، وقد يكون سبب ذلك احلال كبريتيد الهيدروجين محل جزئيات الماء ، أو اتحاد الكبريت مع الحديد الموجود في تركيبة العامل المساعد، الأمر الذي دعا إلى تخفيض نسبة الحديد في العامل المساعد ، وفي الواقع فإن طين البنتونايت كان نقطة البداية لإنتاج العوامل المساعدة الصناعية المتطورة.

#### **ب - العوامل المساعدة المصنعة:**

معظم العوامل المساعدة المستخدمة حاليا مصنعة وغالبا ما تكون تحسين لعامل مساعد طبيعي استخدم سابقا بنجاح محدود، وعلى أية حال، فإن العوامل المساعدة المستخدمة في عملية التكسير هي تركيبة من السيلكا والألومينا، في البداية تم استخدام حوالي ( 10 - 13% ) من الألومينا ثم رفعت هذه النسبة إلى ( 24 - 26% ) للاحتياج المتزايد لتصنيع منتجات ذات رقم اوكتاني عالٍ من عملية التكسير بالعامل المساعد.

#### **2- المحفزات المستخدمة في عملية التهذيب:**

إن العامل المساعد المستخدم بكثرة في هذه العملية هو الذي يحتوي على (0,6% ) بلاتين و ( 0,2 ) الي ( 0,6 ) رينيوم موزع على الألومينا، وهذا العامل المساعد يقوم بدورين (عمل ازدواجي)، في الواقع يقوم البلاتين بعملية الهدرجة وازالة الهيدروجين في حين توفر الألومينا الوسط الحمضي الملائم لإعادة تركيب المركبات الهيدروكربونية وفقا للشكل المطلوب، وقد وجد أن اضافة ( 0,2% ) من أيونات الكلورين، أو الفلورين تزيد من عمل الألومينا عند اضافة الرينيوم إلى تركيبة العامل المساعد اثناء عملية التنشيط، وبدون الرينيوم يفقد العامل المساعد حوالي خمس نشاطه.

### 3- المحفزات المستخدمة في عملية البلمرة:

لقد بدأ استخدام الطرق المحفزة في عملية البلمرة منذ عام 1930م ، واستخدم لذلك حامض الفسفوريك الصلب عاملا مساعدا، وقد وجد أن العامل المساعد يزيد في حالة استخدامه عند ضغط ( lb / in<sup>2</sup> ) ( 400 - 1000 ) ودرجة حرارة ( °C 175 – 225 )، كما استخدم أيضا وبشكل محدود بيروفسفات النحاس محفزا لعملية البلمرة ، ولقد درست بلمرة الألكين بشكل كبير فوجد أنه من ضمن المركبات الأوليفينية الغازية يُعد الايزوبوتلين أسرع المواد بلمرة في حين تصعب بلمرة الاثيلين ، ويعتمد معدل البلمرة على سهولة تكوين الأيون الموجب مع تداخل العامل المساعد و الألكين.

**العوامل المساعدة الآتية من أهم ما استخدم في بلمرة المواد الهيدروكربونية:**

- 1- الأحماض البروتونية : مثل حامض الكبريتيك والفسفوريك.
- 2- الأكاسيد : مثل الطين المنشط والزيولايت (وهي محفزات التكسير).
- 3- الهالوجينات المعدنية ( وتعرف بمحفزات فريدل – كرافتس (Friedl-Crafts) مثل كلوريد الالمونيوم وكلوريد الحديد وكلوريد الزنك وكلوريد البورون

ويحضر العامل المساعد التجاري من حمض الفسفوريك الصلب الذي يسمى Silicophosphonic، ذلك بخلط 85% من حمض أوتوفوسفوريك مع التراب ثنائي الذرة لتشكيل مركب البلاستيك، الذي يسخن لدرجة حارة بين ( °C 180-300 ) ثم يكسر وينخل للحصول على جسيمات صغيرة ذات قطر من 2 الي 10 مليميتر في المتوسط ، وبذا يحتوي هذا العامل المساعد على 60% من خامس أكسيد الفسفور، وتعد ميكانيكية تكون أيونات الكربونيوم (والتي ذكرت سابقا) هي الميكانيكية لفهم عمل العوامل المساعدة في عملية البلمرة ، وتتبع البلمرة أحد الخطوات التالية :

- أ- ازمره المركبات الأحادية (مونومر) مثل بلمرة الايزوبوتلين.
- ب- ازمره المركبات الأحادية كما في بلمرة ثلاثي ميثيل الاثيلين
- ت- ازمره وتكسير المركبات الثنائية ( دايمر) المتكونة مثل بلمرة الترايبيتين

### 4- العوامل المساعدة المستخدمة في عملية الأكله:

إنَّ اكتشاف امكانية تفاعل الايزو بارافينات مع الاوليفينات عند درجات الحرارة العادية عام 1932 فتح مجال الكلة المواد الهيدروكربونية المشبعة، وكان تفاعل الايزوبوتلين مع بعض الاليفينات الغازية من أهم التفاعلات لإنتاج وقود السيارات ذي الرقم الاوكتاني العالي.

هناك نوعان من العوامل المساعدة استخدمت بنجاح في عملية الألكلة .

- 1- محفزات فريدل كرافتس: مثل كلوريد الألومنيوم وبرومييد الألومنيوم وكلوريد الزنك وفلوريد الباريوم والتي تضاف مع كمية قليلة من هالوجينات الهيدروجين المناسبة.
- 2- الأحماض البروتينية: كحامض الكبريتيك وحامض كلوريد الهيدروجين السائل

إن العامل المساعد المستخدم صناعيا هو حمض الكبريتيك بتركيز 96 – 100 % وكذلك استخدام كلوريد الهيدروجين غير المائي لألكلة ايزوبيوتان مع البروبين والبيوتلين، وتكون درجة حرارة التفاعل بين (0 – 35 °C) ويفضل ألا تزيد درجة الحرارة عن (35 °C) في حالة استخدام حمض الكبريتيك لمنع تأثير المؤكسد عند درجات الحرارة العالية. لقد وجد أن البروبان العادي لا يمكن الكلته بينما يسهل الكلة الايزوبيوتان والايزوبنتان والايزووهكسان ، وبالمثل تصعب الكلة البنتنان الحلقي بينما تتم الكلة مثل بنتنان الحلقي بسهولة، وهذا يؤكد أن المركبات البرافينية المتناظرة (ايزوبرافين) هي التي يمكن الكلتها بسهولة للحصول على مركبات ذات مواصفات أعلى (رقم اوكتاني عالي)

### 5- المحفزات المستخدمة في عملية الازمرة:

استخدمت العوامل المساعدة الحامضية في صناعة تكرير النفط منذ عام 1930م، وقد تم استخدام محفزات فريدل كرافتس المذكورة سابقا، وايضا حامض الكبريتيك مع الألومينا والسليكا لازمرة المركبات الهيدروكربونية المشبعة، وقد كان ازمرة البيوتان إلى ايزوبيوتان أول تفاعلات الازمرة التي استخدمت صناعيا، إذ أمكن الحصول على 62,9% من الايزوبيوتان عند درجة حرارة (100 °C) ووجود كلوريد الألومنيوم / حامض الهيدروكلوريك عاملا مساعدا.

إنَّ وجود نسبة بسيطة من الاولييفينات حوالي 0,1% تساعد على بدء عملية الازمرة لأنها تقبل البروتونات وتنقلها إلى البروبان. وقد تم أيضا ازمرة البنتنان والهكسان وبعض المركبات الحلقية.

العوامل المساعدة المذكورة نفسها التي تستخدم أيضا لازمرة الهيدروكربونات العطرية ، انما عند درجات حرارة أعلى، ويمكن ازمرة الاولييفينات باستخدام العوامل المساعدة الآتية:

- 1- الحوامض القوية : مثل أحادي وثنائي وثلثي الكلورواسيتيت و أحماض سلفونات البنزين.
  - 2- الحوامض المعدنية : كحامض الهيدروفلوريك وحامض الكبريتيك والفسفوريك.
  - 3- أملاح الحوامض القوية : ثنائي سلفات البوتاسيوم.
  - 4- الهالوجينات المعدنية : كلوريد الحديد.
  - 5- الأكاسيد : سيلكا / الومينا.
- إن الحوامض القوية مثل 96% حامض الكبريتيك وحامض كلوريد الهيدروجين لا يفضل استخدامها، لأنها تساعد على عملية البلمرة أكثر من عملية الازمرة المطلوبة هنا

واستنادا الى ما سبق ذكره فإن أهم العوامل المساعدة المستخدمة هي:

أولا - السيلكا والألومينا لعملية التكسير.

ثانيا - البلاتين لعملية التهذيب.

ثالثا - الحوامض وأهمها حامض الكبريتيك وحامض الفسفوريك الصلب وتستخدم في عمليات البلمرة والألكلة والازمرة.

إنَّ حوالي ( 45% ) من زيت النفط الخام يمر على عمليات التكسير بالعامل المساعد وحوالي (25%) منه يحتاج إلى تهذيب بالعامل المساعد لتصنيع المنتجات المحسنة أي أن ما يقارب (70%) من زيت النفط الخام يمر على عمليات التكسير والتهذيب باستخدام العامل المساعد وهذا يعني كميات كبيرة من النفط تمر على هذه العوامل المساعدة يوميا، وإذا فرض استخدام نسبة 1% من العوامل المساعدة، فإن آلاف الأطنان يمثل الحاجة اليومية منها في صناعة تكرير النفط ، وذلك مع اهمال كمية استهلاك العمليات الأساسية الأخرى كالبلمرة والألكلة والازمرة وعمليات التحويل الثانوية.

### 7 - 5 - 2 خصائص العوامل المساعدة

أدناه أهم خصائص العوامل المساعدة

1. غالبا ما يتطلب وجود كميات قليلة نسبيا من العوامل المساعدة لإنتاج كميات كبيرة من نواتج التفاعل.

2. في التفاعلات الكيمياوية المعقدة وخاصة العضوية منها، تؤثر مادة العامل المساعد بشكل جذري على الانتقائية للنواتج ( Selectivity ) أي إن العوامل المساعدة تسرع من إنتاج مادة مرغوبة ، وتقلل انتاجية مادة غير مرغوب بها في نواتج التفاعل الكيمياوي نفسها.

### 7-5-2 التسمم العامل المساعد Catalyst Poisoning

يحتاج العامل المساعد إلى إعادة تنشيطه بصورة مستمرة، وذلك لترسب السموم عليه ما يمنع عملية وصول المواد المتفاعلة إلى المناطق الفعالة في العامل المساعد مما يقلل حدوث التفاعل، ويحدث التسمم نتيجة ترسب بعض المواد على سطح العامل المساعد وخاصة على المناطق الفعالة منه، ومن المواد المسممة للعامل المساعد المواد الكربونية وبعض مركبات المعادن، و يظهر تأثير التسمم في:

1. تغطية المناطق الفعالة للعامل المساعد .

2. تغيير انتقائية العامل المساعد .

3. زيادة التفاعلات الجانبية غير المرغوب بها

4. انسداد المسامات للعامل المساعد.

5. تغيير شكل العامل المساعد.

## 7- 6 أنواع المفاعلات Types of Reactors

هناك أنواع عديدة من المفاعلات التي تستخدم في الصناعة النفطية، ولاختيار نوع المفاعل المناسب لابد من مراعاة ما يأتي:

- 1- معرفة نوع التفاعل ( بسيط أو معقد ).
- 2- احتياج التفاعل إلى العامل المساعد أو عدمه.
- 3- أطوار المواد المتفاعلة ( سائلة أو غازية أو صلبة ).
- 4- كيفية السيطرة على درجة الحرارة والضغط.
- 5- سعة الإنتاج.
- 6- الخواص الفيزيائية والكيميائية للمكونات الداخلة في التفاعل والنتيجة منه.
- 7- الكلفة والربح: عند تصميم المفاعل الصناعي، فإن أهم العوامل المؤثرة على اختيار نوع المفاعل هي الكلفة والربح، إذ يتم اختيار أقل كلفة وأعلى ربح ويدخل في ضمنها كلفة التأسيس والتشغيل والعوامل العملية الكيميائية والفيزيائية والتي تسيطر على كمية الناتج والجودة.

أدناه أبرز أنواع المفاعلات :

### اولاً:- مفاعلات الطور المتجانس

تكون المواد في مفاعلات الطور المتجانس ذات طور واحد فقط (غاز-غاز)، او(سائل – سائل) ومن انواعها (1) المفاعلات الانبوبية (Plug-flow Tubular Reactor PFR) و(2) مفاعلات خزان الخلط (Stirred Tank Reactor) .

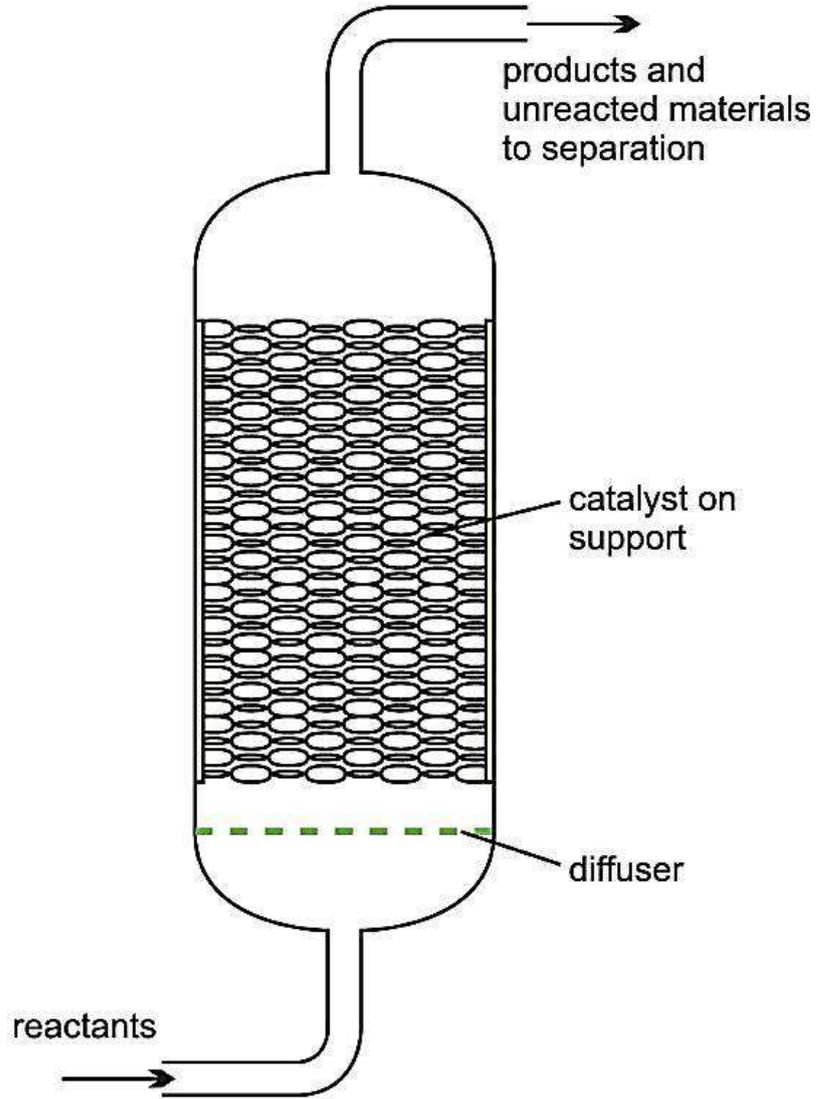
1- مفاعل التدفق الأنبوبي: Tubular-flow Reactor وفي بعض الاحيان يسمى:

(Plug-flow Reactor, PFR)

وفي مفاعل التدفق الأنبوبي ( PFR ) تدخل المواد المتفاعلة إلى الأنبوب الاسطواني من احد نهايتيه، في حين تتدفق المواد الناتجة من نهايته الأخرى . ويكثر هذا النوع من المفاعلات في الصناعة لتحمله الظروف التشغيلية القاسية من درجة حرارة وضغط.

وعادة ما يتم استخدام العوامل المساعدة في هذا النوع من المفاعلات، والكفاءة التحويلية لمفاعل التدفق الأنبوبي اعلى من مفاعل الخلط المستمر الظروف التشغيلية نفسها.

الشكل رقم (2-7) يوضح مفاعل التدفق الأنبوبي مزود بعامل مساعد.



شكل رقم (2-7) يوضح مفاعل التدفق الأنبوبي المثالي

مفتاح الشكل (2-7)		
1	Reactants	مواد متفاعلة
2	Diffuser	موزع
3	Catalyst	عامل مساعد
4	Support	حامل
5	Products	نواتج
6	Unreacted material	مواد غير متفاعلة
7	Separation	فصل

تؤثر درجة المزج على مقدار التغير الحاصل في خواص مزيج التفاعل من موقع إلى آخر، والخاصيتان اللتان تهمننا هنا التركيز ودرجة الحرارة، وذلك لأنهما اللتان تحددان سرعة التفاعل، وعند مفاعل التدفق الأنبوبي المثالي يتم إجراء بعض الافتراضات المحددة حول طبيعة المزج، و هي :

- انعدام المزج بالاتجاه المحوري ( اتجاه التدفق ).
- المزج التام باتجاه القطر .
- انتظام السرعة خلال مقطع الأنبوب .

ويُعد غياب المزج الطولي خاصية فريدة لهذا النوع من المفاعلات، الذي يطلق عليه أحيانا بمفاعل التدفق الكتلي ( Plug-flow Reactor ).

## 2- مفاعل خزان الخلط المستمر Stirred Tank Reactor :

إن الميزة الأساسية لهذا النوع من المفاعلات كما موضح في الشكل (7-3)، هي كون المزج فيه تاما بحيث تصبح خواص مزيج التفاعل فيه متجانسة عند جميع اجزائه وهي مساوية إلى خواص مزيج التفاعل عند مجرى خروج المفاعل فضلا عن ذلك فان تركيب مزيج التفاعل ودرجة حرارته هما نفسهما عند المجرى الخارج من المفاعل.

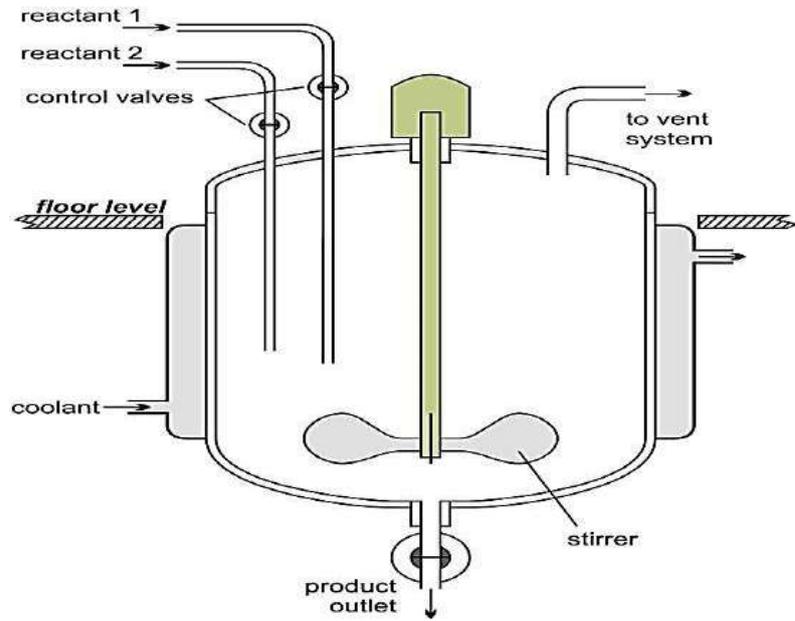
و مفاعل خزان الخلط المستمر ( CSTR ) يمكن تشغيله حسب ما يأتي :-

أ- مفاعل تدفق في حالة التشغيل المستقر ( Steady-state flow reactor ).

ب- مفاعل وجبة ( Batch reactor ).

ج- شبه وجبة ( Semi-batch reactor ).

الشكل (7-3) يوضح مفاعل خزان التحريك المستمر

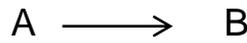


الشكل (3-7) مفاعل خزان الخلط المستمر

مفتاح الشكل (3-7)		
1	Stirrer	خلاط
2	Coolant	مادة تبريد
3	Vent	تنفيس
4	Reactant	مادة متفاعلة
5	Product outlet	خروج المنتج
6	Floor level	مستوى الطابق
7	Control valve	صمام سيطرة

أ- المعادلة التصميمية لمفاعل خزان الخلط المستمر في حالة التشغيل المستمر .  
لندرس الحالة المبسطة المبينة في الشكل (7-3) المبين أعلاه وهي لمفاعل خزان الخلط المستمر في حالة التشغيل المستمر:

حيث يوجد مجرى واحد للتغذية ومجرى واحد للنواتج ولا تتغير خواص هذين المجرىين مع الزمن .  
لنفترض أن العملية تتضمن تفاعلا بسيطا واحدا فقط



وعليه إذا كانت سرعة التدفق الوزني للمادة المتفاعلة عندما يكون التحول صفرا (  $X = 0$  ) هي (  $F$  ) ، وكانت نسبة تحول المادة المتفاعلة عند مجرى دخول المفاعل (  $X_F$  ) وعند المجرى الخارج من المفاعل (  $X_E$  ) . ونظرا لتجانس درجة الحرارة وتركيب مزيج التفاعل خلال جميع أجزاء خليط التفاعل (كما ذكر سابقا) ، فإن سرعة التفاعل ستكون ثابتة، ويجب أن تحتسب عند درجة حرارة وتركيز المجرى الخارج من المفاعل فإذا كانت سرعة تحول المادة المتفاعلة هي (  $r_F$  ) وتساوي معدل سرعة التفاعل عند خروج المفاعل (  $r_E$  ) عندئذ يمكن كتابة المعادلة التصميمية للمفاعل في هذه الحالة بالشكل التالي:

$$\frac{V}{F} = \frac{X_E - X_F}{r_E}$$

إذ إن:-

(  $X_E$  ) = مقدار التحول في خروج المفاعل

(  $X_F$  ) = مقدار التحول في دخول المفاعل

(  $r_F$  ) = معدل سرعة تحول المادة المتفاعلة.

(  $r_E$  ) = معدل سرعة التفاعل عند خروج المفاعل

يمكن استخدام هذه المعادلة لإيجاد حجم المفاعل المطلوب للحصول على تحول مقداره (  $X_E$  ) بعد تحديد ظروف التصميم (  $X_F$  ) و (  $F$  ) .

هناك أنواع مختلفة ومتعددة منها الشكل البسيط لمفاعل خزان التحريك، فقد يتكون النظام من وحدات متعددة مربوطة على التوالي، أو التوازي، أو قد تتضمن العملية لكثير من تفاعل واحد.. الخ.  
ومن الضروري معرفة درجة الحرارة عند المجرى الخارج من المفاعل لكي يمكننا حساب (  $r_E$  ) .

مثال:

تفاعل كيميائي من الدرجة الأولى يحدث في مفاعل خزان الخلط المستمر في حالة التشغيل المستمر  $A \longrightarrow B$ . يتم ادخال مادة (A) نقية إلى المفاعل بتدفق مولي مقداره 10 مول/دقيقة ويتم الحصول على نسبة تحول ( $X_E$ ) في منطقة خروج المفاعل تساوي (0.9). إذا كان ثابت التفاعل يساوي (2 دقيقة)، والتركيز الابتدائي لمادة  $[A]_0 = 1$  مول/لتر احسب حجم المفاعل المطلوب.

الحل:

$$\frac{V}{F} = \frac{X_E - X_F}{r_E}$$

المعادلة التصميمية لمفاعل خزان الخلط المستمر في حالة التشغيل المستمر:  
القيم المعطاة في منطوق السؤال هي:

$$F = 10 \text{ mol/min}; X_E = 0.9; X_F = 0; K = 2/\text{min}; [A]_0 = 1 \text{ mol/liter}$$

$$X_F = 0 \text{ لان مادة (A) نقية}$$

المطلوب إيجاد قيمة ( $r_E$ )، إذ إنَّ التفاعل من الدرجة الأولى، اذن:

$$r_E = K [A]^1$$

$$r_E = K [A]_0 (1 - X_E)$$

$$r_E = 2 (1) (1 - 0.9) = 0.2 \text{ mol/ min. liter}$$

نعوض هذه القيم في المعادلة التصميمية لإيجاد حجم المفاعل

$$V = F (X_E - X_F) / r_E = 10 (0.9 - 0) / 0.2 = 45 \text{ liter}$$

ب - المعادلة التصميمية لمفاعل الوجبة (Batch reactor):

إن التشغيل بالوجبة يعني عدم الاستمرار في أي مجرى لدخول المواد المتفاعلة، أو لخروج المواد الناتجة عند بداية التفاعل.

لنفترض مرة أخرى بان للمادة المتفاعلة المحددة تفاعل بسيط واحد فقط:



فإذا مثلنا ( m ) للكتلة المولية للمادة المتفاعلة قبل حدوث أي تحول. و ( dx ) هي للتحول بعد مدة زمنية مقدارها ( dt )، فإن تراكم المادة المتفاعلة داخل المفاعل بعد مدة زمنية مقدارها ( dt ) سيكون ( mdx ) و عليه يمكن كتابة موازنة للكتلة كما يأتي :

تراكم المادة المتفاعلة داخل المفاعل بعد مدة زمنية مقدارها ( dt ) = - (معدل سرعة التفاعل) (حجم خليط التفاعل).

$$-r V = (mdx) / dt$$

$$dt = (mdx) / (-r) V$$

و بأخذ تكامل الطرفين يمكن ايجاد الزمن ( t )

$$[A]_0 = m/V$$

$$t = [A]_0 \int_0^{X_E} (dx) / (-r) dt$$

ومن المعادلة أعلاه يمكن ايجاد الزمن اللازم في مفاعل الوجبة ( Batch reactor ) للوصول إلى (X<sub>E</sub>):

مثال :

تفاعل كيميائي من الدرجة الأولى  $A \longrightarrow B$  يحدث في مفاعل خزان الوجبة، يتم ادخال مادة ( A ) نقية إلى المفاعل بتركيز ابتدائي  $[A]_0 = 1$  مول \ لتر. إذا كان ثابت التفاعل يساوي 2 ادقيقة. احسب الزمن اللازم للحصول على نسبة تحول ( X<sub>E</sub> ) في منطقة خروج المفاعل تساوي (0.8)

الحل:

المعادلة التصميمية لمفاعل الوجبة:

$$t = [A]_0 \int_0^{X_E} (dx) / (-r)$$

القيم المعطاة في منطوق السؤال هي:

$$X_F = 0 \quad X_E = 0.8; \quad K = 2/\text{min}; \quad [A]_0 = 1 \text{ mol/liter}$$

نعوض هذه القيم في المعادلة التصميمية لاجاد حجم المفاعل

$$t = [A]_0 \int_0^{0.8} (dx) / (-r)$$

$$r = K [A]_0 (1 - X) = 2 (1) (1 - x) = 2 (1 - x)$$

يتم تعويض معادلة ( r ) في المعادلة التصميمية

$$t = 1 \int_0^{0.8} (dx) / 2 (1-x)$$

$$V = 0.5 [ - \ln (1-x) ]_0^{0.8} = 0.8 \text{ liter}$$

ج- مفاعل شبه الوجبة Semi-batch Operation :

عند التشغيل بشبه الوجبة لا تتساوى سرعة تدفق المواد الداخلة إلى المفاعل مع سرعة تدفق المواد الخارجة منه. فمثلا يمكن مفاعلة البنزين بالكلور في مفاعل خزان الخلط، وذلك بإضافة شحنة البنزين السائل مع العامل المساعد أولا، من ثم إضافة غاز الكلور بشكل مستمر إلى أن يتم الحصول على النسبة المطلوبة من الكلور في البنزين. ويمكن اعتبار ذلك تشغيلًا بالوجبة على أساس أن تركيب خليط التفاعل يتغير باستمرار مع الزمن. ومع ذلك يلاحظ من جهة أخرى بأن العملية استمرارية، إذ يتم إضافة الكلور بشكل مستمر.

إن أحد ميزات التشغيل بشبه الوجبة هو أنه يمكن إبقاء تركيز أحد المواد المتفاعلة منخفضًا دائمًا ( كما تحصل للكلور في المثال أعلاه ). وقد يكون ذلك مهما إذا كان المطلوب الحصول على كمية أعلى من أحد المواد بالمقارنة مع المواد الناتجة الأخرى. فالتركيز العالي للكلور سيؤدي إلى توليد كميات جيدة من ثنائي وثلاثي كلوريد البنزين في حسين تكون معظم التحول إلى أحادي كلوريد البنزين فقط عند التراكيز المنخفضة للكلور.

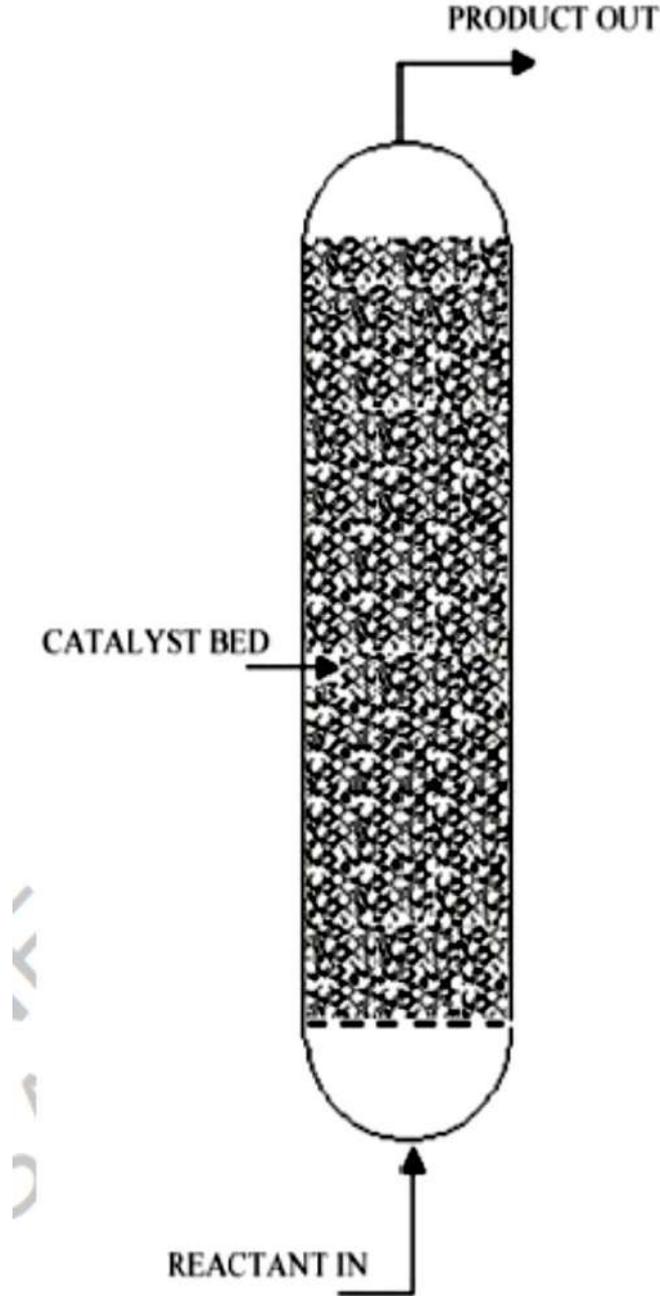
### ثانياً: المفاعلات غير متجانسة الطور Non homogenous Reactors

جميع المواد الكيماوية تحضر من مواد أولية عبر تفاعلات كيميائية بوجود عوامل مساعدة صلبة. ونظراً لأن سرعة التفاعل العالية تتطلب درجات حرارة مرتفعة، فإن مزيج التفاعل غالباً ما يكون في الحالة الغازية. ومن الأمثلة المهمة للتفاعلات الصناعية والنفطية المحفزة بين المواد الصلبة والغازية هي التفاعلات الأساسية التي تحدث في معالجة المشتقات النفطية أثناء تحول الهيدروكربونات المختلفة مثل: التكسير ( Cracking )، التهديب ( Reforming )، نزع الهيدروجين ( Dehydrogenation ) ( للحصول مثلاً على البيوتادين و البيوتين من البيوتان )، الأزمرة ( Isomerization )، ونزع الكبريت ( Desulphurization ) ... الخ. ومع ذلك، قد تكون التفاعلات غير المتجانسة التي تحدث بين المواد الصلبة والغازية غير محفزة. ومن الأمثلة على ذلك ما يحدث أثناء معالجة كريات ثاني أكسيد اليورانيوم ( UO<sub>2</sub> ) الصلب بغاز فلوريد الهيدروجين ( HF ). ونظراً لأن المواد المتفاعلة هي مادة صلبة والتي يتم استهلاكها باستمرار التفاعل فإن سرعة التفاعل ستتغير مع الزمن بتغير تركيز ( UO<sub>2</sub> ).

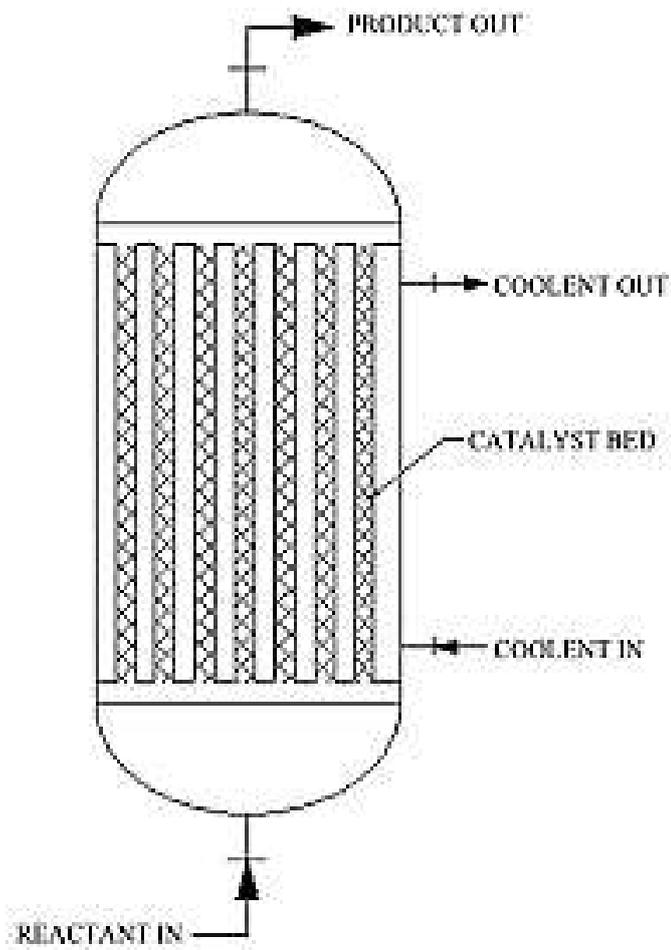
### ثالثاً:- مفاعل الطبقة الثابتة Fixed Bed Reactor

يتكون مفاعل الطبقة الثابتة من أنبوب، أو أكثر، محشواً بالعامل المساعد، ويكون العامل المساعد بأحجام وأشكال مختلفة، فمنها حبيبي، أو كروي الشكل، أو اسطواني الشكل. وفي بعض الحالات وبخاصة عندما يصنع العامل المساعد من أحد المعادن الثمينة كالبلاتين على شكل أسلاك أو شبكات، وفي هذه الحالة تتكون طبقة من العامل المساعد من مجموعة من الشبكات السلكية. واستخدام الشبكات

المعدنية للمادة المحفزة شائع لدى عدد من العمليات الصناعية مثل أكسدة الامونيا و أكسدة الاستلديهايد إلى حامض الخليك. ونظرا لأن تشغيل مفاعل الطبقة الثابتة يتطلب إزالة، أو إضافة كميات من الحرارة، فان استخدام أنبوب واحد له قطر كبير محشو بالعامل المساعد ( الشكل 4-7 ) غير كاف ، لذا يفضل في مثل هذه الحالة بناء المفاعل من عدد من الأنابيب يحيطها غلاف يسمى ( shell ) كما هو مبين في الشكل (7-7):



الشكل (4-7) يوضح مفاعل ذو أنبوب واحد



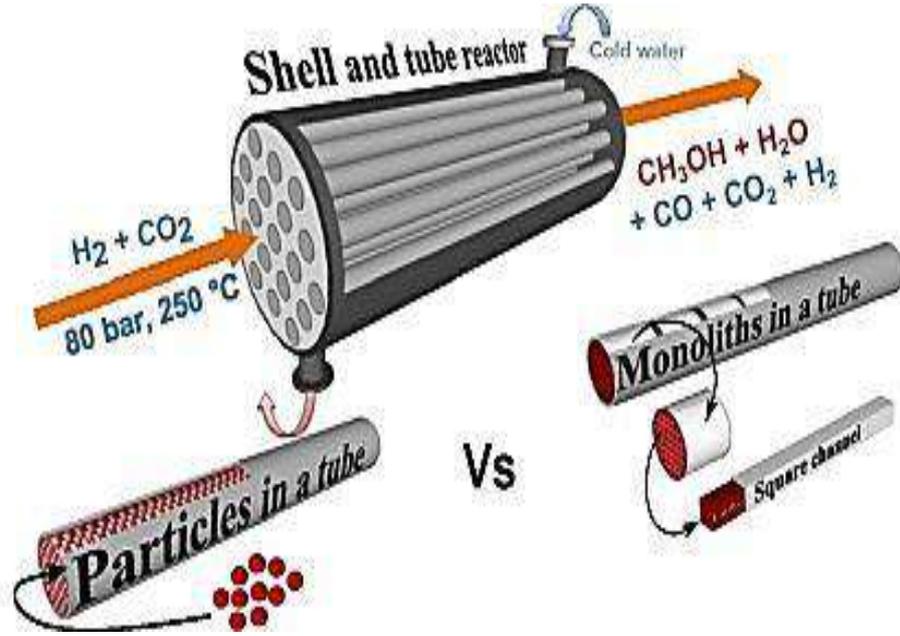
الشكل (5-7) يوضح مفاعل متعدد الأنابيب

مفتاح الشكلين (4-7) و (5-7)		
1	Catalyst	عامل مساعد
2	Coolant in	دخول مادة التبريد
3	Coolant out	خروج مادة التبريد
4	Reactant in	دخول المادة المتفاعلة
5	Product outlet	خروج المنتج
6	Bed	وسادة

ويتم الحصول على تبادل حراري جيد مع المحيط الخارجي عن طريق إمرار مائع خلال الفراغ الموجود بين الأنابيب، لمنع حدوث ارتفاع كبير في درجة حرارة مزيج التفاعل وخاصة ( للتفاعل الباعث للحرارة Exothermic reaction ). وتُعد مسألة تحديد قطر وعدد الأنابيب اللازمة للحصول على كمية إنتاج مطلوبة أمراً مهماً في تصميم مثل هذا النوع من المفاعلات.

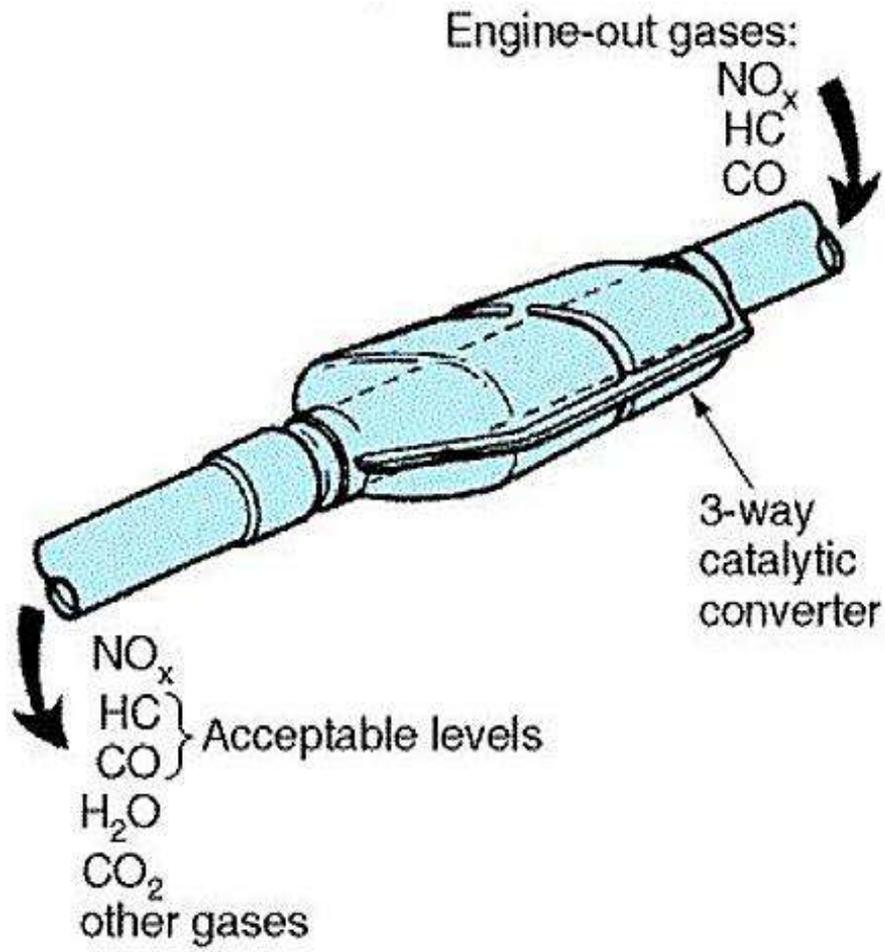
ومن الأمثلة الأخرى لهذا النوع من المفاعلات هي:-

أ- مفاعل ذو قطع العامل المساعد المتألفة Monolithic Bed Reactor السبب في تسمية المفاعل، هو تكون العامل المساعد داخل المفاعل من قطع اسطوانية مترابطة على طول المفاعل و كل قطعة تحتوي على مجاري ذات اشكال هندسية تسمح للمواد المتفاعلة بالمرور خلالها. الشكل (6-7) يوضح تركيب مفاعل ال ( Monolithic Bed ) لإنتاج الايثانول من تفاعل غازات الهيدروجين و ثاني اوكسيد الكربون. وحسب ما يلاحظ أن المجري للمواد المتفاعلة عبارة عن قوالب انابيب مصنوعة من العامل المساعد. ويمتاز هذا النوع من المفاعلات بكفاءة تحويلية عالية وعمر تشغيلي اطول من المفاعل الذي يحتوي على كريات صلبة من العامل المساعد.

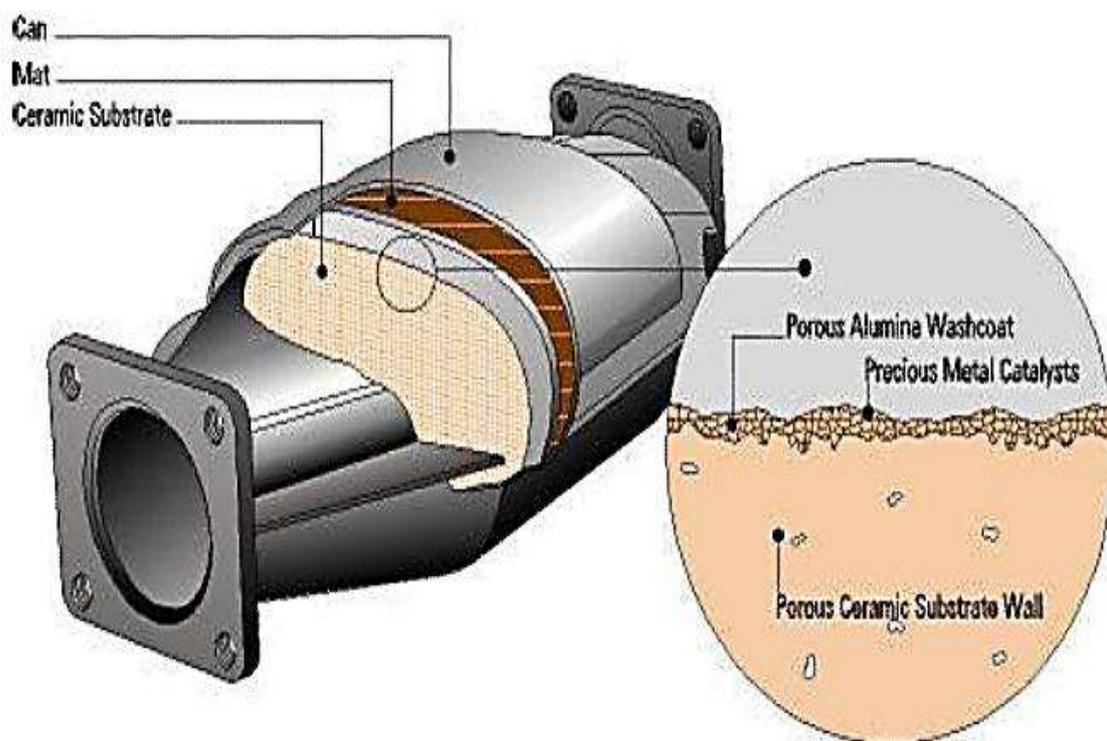


الشكل (6-7) تركيب مفاعل ال ( Monolithic Bed)

أحد التطبيقات المهمة لهذا النوع من المفاعلات، هو في حماية البيئة من انبعاث غازات أول اوكسيد الكربون ( CO )، واكاسيد النايتروجين ( NO<sub>x</sub> )، والهيدروكربونات ( CH )، وبتراكيز سامة من عوادم محركات السيارات. إذ يوضع مفاعل صغير ( Small monolithic reactor ) قبل خروج الغازات يقوم بتخفيض تراكيز هذه الغازات إلى مستويات تراكيز غير ضارة بالبيئة. كما مبين بالشكل (7-7)، الذي يبين موقع المفاعل في أنبوب عادم السيارة، أما الشكل ( 8-7 ) فيوضح مكونات مفاعل انبوب عادم السيارة .



شكل 7-7 موقع المفاعل في أنبوب عادم السيارة



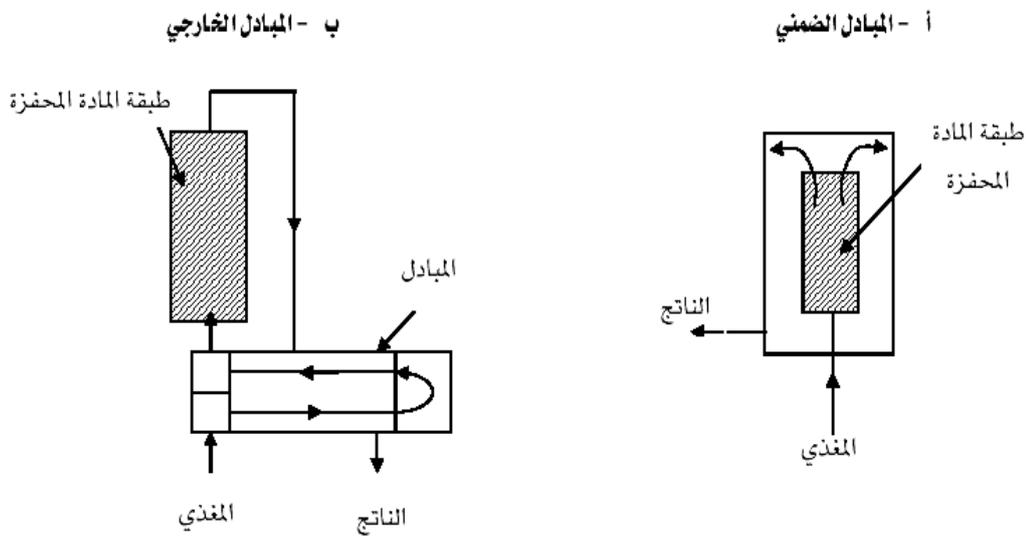
شكل 8-7 مكونات مفاعل أنبوب عادم السيارة

مفتاح الأشكال (6-7) و (7-7) و (8-7)		
1	Engine-out gases	خروج غازات المحرك
2	Acceptable levels	مستويات مقبولة
3	Other gases	غازات اخرى
4	Catalytic converter	محول مزود بمحفز
5	can	علبة
6	Ceramic substrate	مادة سيراميكية
7	Wall	جدار
8	Mat	حصيرة
9	Precious metal	معدن ثمين
10	Porous	مسامي
11	Alumina washcoat	غطاء من الالمنيوم

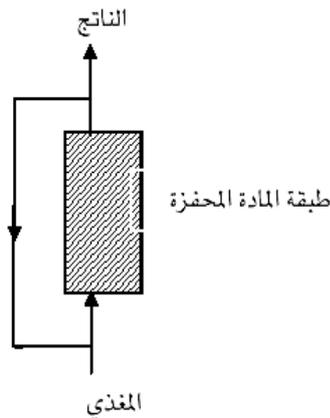
#### ب- المفاعلات ذاتية الحرارة Auto Thermal Reactors

التفاعل الباعث للحرارة يوفر درجات حرارة عالية ( مثل تفاعل الامونيا و الايثانول صناعيا، وتفاعل تهذيب البخار) ويمكن الاستفادة من حرارة التفاعل لتسخين خط التغذية للمفاعل، وذلك بطرق

مختلفة، فقد يمكن استخدام مبادل حراري خارجي لنقل حرارة التفاعل الموجودة في المجرى المنبعث من المفاعل إلى مجرى التغذية الشكل (7-9 أ) وقد يكون المبادل الحراري جزءاً متكاملاً مع المفاعل الشكل (7-9 ب)، ويمكن إعادة دوران (Recycle) جزء من الناتج الذي له درجة حرارة عالية الشكل (7-9 ج). ويطلق على الأنظمة المذكورة بالأنظمة ذاتية الحرارة (Auto Thermal)، التي تتميز باكتفائها الذاتي من الطاقة، حتى وإن تطلب حدوث التفاعل بسرعة معقولة، توفر درجات حرارة عالية. وبالتأكيد سيكون من الضروري توفير المصدر الخارجي للحرارة في المراحل الأولى من التشغيل فقط ليدفع التفاعل نحو حالة التوازن الحراري.



ج - ترتيبات إعادة المجرى

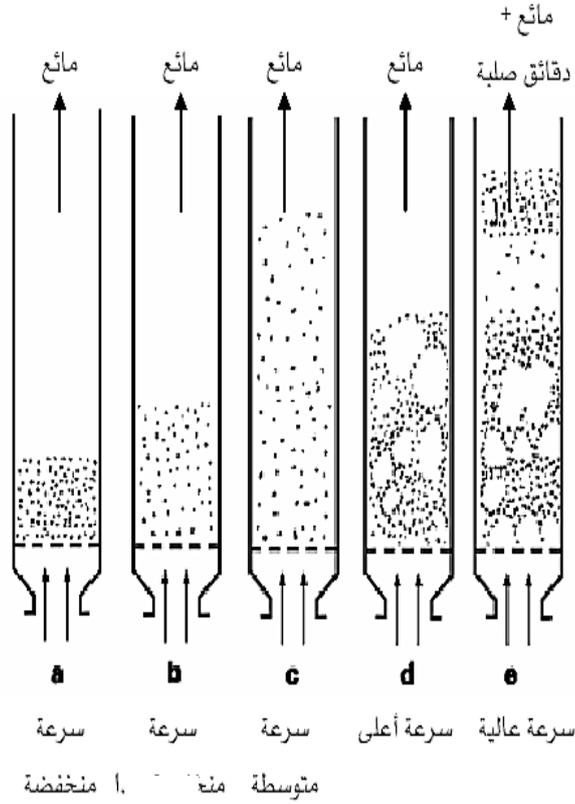


الشكل (7-9) يوضح مفاعلات ذاتية الحرارة

### ج- مفاعلات الطبقة المميعة Fluidized Bed Reactor

تتميز الدقائق الصلبة المستخدمة في مفاعلات الطبقة المميعة بصغر حجمها (اقل من 100 مايكرون) مما يساعد على اهمال تغيرات التركيز ودرجة الحرارة الحاصلة في داخلها. معظم مفاعلات الطبقة المميعة تعمل ضمن حدود ما يسمى بمنطقة الفقاعات ( Bubbling Regime )، إذ إنَّ الهواء الداخل من الأسفل يتصاعد إلى الأعلى مثل الفقاعات، وعندما تكون سرعة تدفق المائع منخفضة جدا يلاحظ عدم تأثر الدقائق بحركة المائع، إذ تبقى الدقائق ضمن طبقة ثابتة، ومن جهة أخرى عندما تكون سرعة تدفق المائع عالية يلاحظ انتقال الدقائق مع المائع عبر الجزء العلوي من المفاعل.

تحت هذه الظروف تسبب حركة فقاعات الغاز إلى الأعلى مزيجا" في الطور الكثيف ( Dense phase ) يكفي لجعل درجة الحرارة متجانسة في جميع أجزاء المفاعل . وإن التأثير المذكور لفقاعات الغاز أمر مرغوب فيه، إلا إن التفاعل في هذه الفقاعات سيكون محدودا (بسبب التركيز المنخفض لدقائق المادة المحفزة). لذا يصبح وجود الفقاعات غير مستحسن، فهي تعمل على توفير مجرى آخر للغاز يمنع تماس الغاز مع دقائق العامل المحفز، وكما هو مبين في الشكل (7-10) الذي يوضح تأثير سرع الغازات الداخلة على شكل توزيع الدقائق الصلبة داخل العمود :



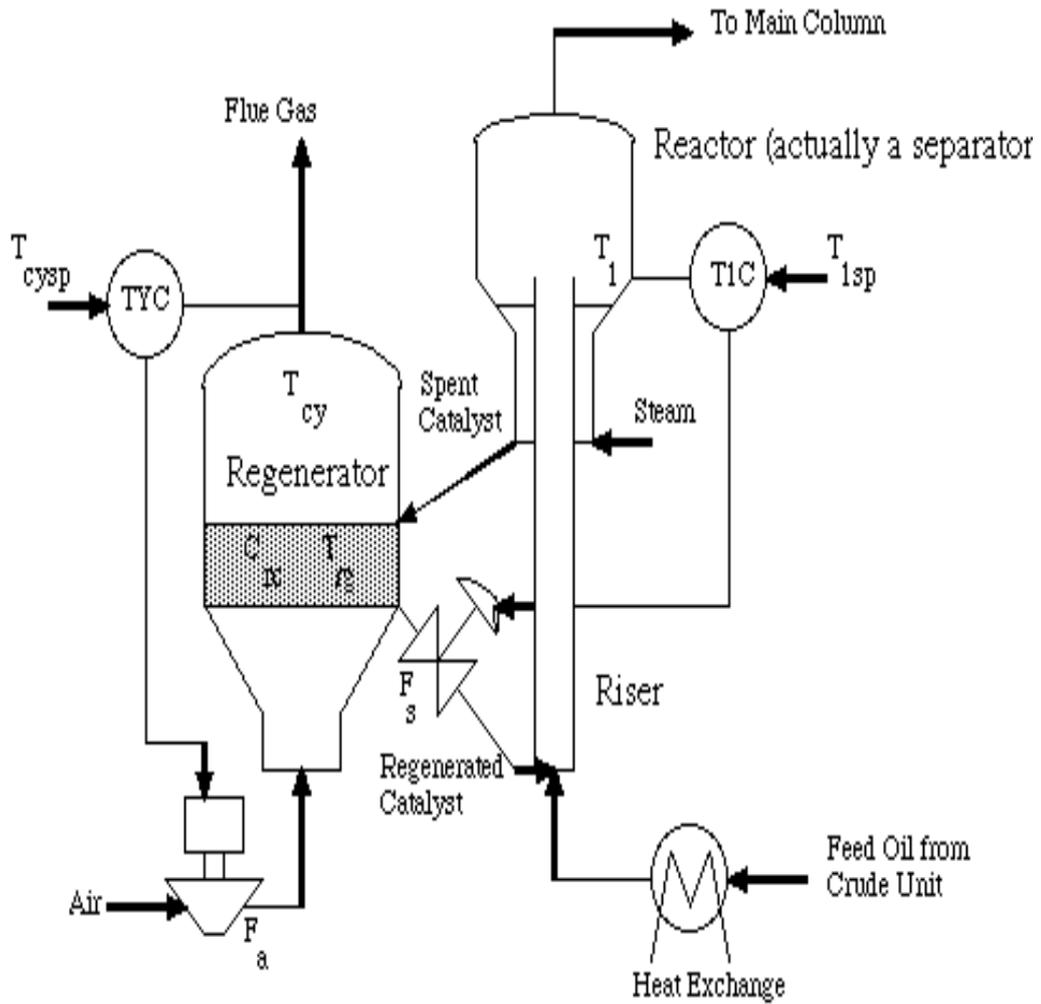
الشكل ( 7-10 ) يوضح مخطط لأعمدة الطبقة المميعة

من المميزات المهمة لمفاعلات الطبقة المميعة أنها تشتغل بظروف قريبة من ظروف درجة الحرارة الثابتة بين جميع الاجزاء الداخلية ، مما يسهل عملية السيطرة والتحكم . فضلا عن ذلك فليس هناك احتمال لظهور بقع ساخنة (Hot spot) قد تؤدي إلى أضعاف معدن جدار المفاعل، كما يحدث في مفاعلات الطبقة الثابتة. و في ما يتعلق بطرق إضافة ، أو سحب الحرارة فإن مفاعل الطبقة المميعة لا يمتلك المرونة الموجودة في مفاعل الطبقة الثابتة نفسها.

ومن أهم التطبيقات الحديثة لمفاعل الطبقة المميعة في الصناعة النفطية، هي في وحدة التكسير المحفز للسوائل (Fluid Catalytic Cracking). إذ تقوم هذه الوحدة بتحسين مواصفات الهيدروكربونات الثقيلة إلى منتجات أخف وزنا وأكثر قيمة من خلال تكسير الجزيئات الكبيرة وتُعد هذه الوحدة المنتج الرئيسي للبنزين الممتاز في المصافي. الشكل (7-11) يظهر الرسم التخطيطي للعملية المبسطة .

كما هو مبين في الشكل التالي رقم (7-11)، النفط الثقيل الداخل إلى المفاعل يتلامس مع العامل المساعد القادم من عمود إعادة تنشيط العامل المساعد ( Regenerator )، إذ يتبخر النفط الثقيل في أنبوب الرفع ( Riser )، ويتكسر أثناء تدفقه إلى المفاعل ، مما يؤدي إلى تكوين هيدروكربونات أخف (جزء الكازولين).

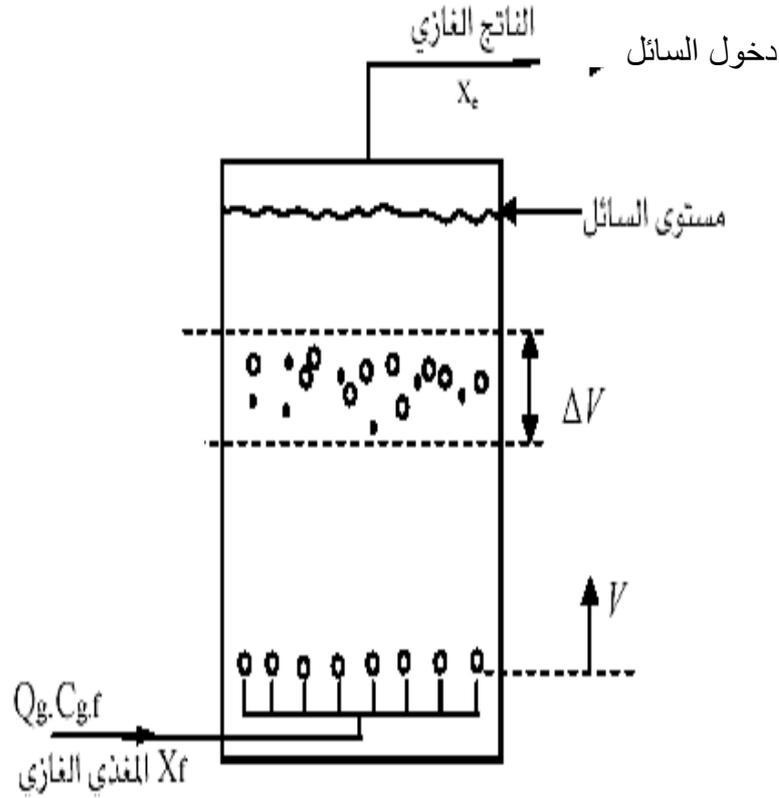
نتيجة للحرارة العالية تتفحم بعض المواد الهيدروكربونية، وتكون كميات كبيرة من فحم الكوك كمنتج ثانوي. يترسب فحم الكوك على العامل المساعد في المفاعل ويقلل من نشاطه. ويتم فصل منتجات الهيدروكربون الأخف من العامل المساعد المستهلك ( Spent catalyst ) في "المفاعل" ، أي إن "المفاعل" هو في الوقت نفسه يعمل كفاصل، ويتم إدخال البخار إلى المفاعل لإزالة الهيدروكربونات المتطايرة من العامل المساعد. ويُعاد العامل المساعد بعد ذلك إلى المنشط الذي يقوم بإحراق فحم الكوك عند ملامسة الهواء الحار، وعادة ما يتم ذلك عن طريق الاحتراق الجزئي .



شكل (11-7) وحدة التكسير المحفز للموائع (FCCU)

د- مفاعل المحلول العالق Slurry Reactor :

هناك تماثل واضح بين مفاعل المحلول العالق المبين في الشكل ( 7-12)، ومفاعل الطبقة المتميعة، يتمثل في تدفق الغاز عبر الدقائق المعلقة في المائع الذي يكون سائلا في مفاعل المحلول العالق، في حين يمثل الغاز المتفاعل نفسه في مفاعل الطبقة المتميعة.



الشكل (7-12) مفاعل المحلول العالق المتضمن إضافة السائل بدفعات، وتدفق الغاز بشكل مستمر

وبالمقارنة مع مفاعل الطبقة الثابتة يلاحظ إنَّ بالتشغيل في مفاعل المحلول العالق مميزات التشغيل في مفاعلات الطبقة المميعة نفسها وهي:

- انتظام درجة الحرارة.
- إمكانية التحكم بشكل أفضل في درجة حرارة التفاعلات التي لها حرارة تفاعل عالية.
- انخفاض مقاومة الانتشار داخل الدقائق .

وإذا كان للمادة المحفزة فعالية عالية جداً، فيمثل العامل الأخير ارتفاع السرعة الشاملة للتفاعلات إلى معدلات تزيد بكثير عما هي عليه في مفاعلات الطبقة الثابتة. وغالبا ما تستخدم دقائق صغيرة جداً من المادة المثارة لمنع ما قد يسببه الانتشار داخل الدقائق من انخفاض في السرعة الشاملة. من مساوئ التشغيل بمفاعلات المحلول العالق صعوبة إبقاء دقائق العامل المساعد في المفاعل. فغالبا ما يوافق استخدام المشبكات، أو بعض الأجهزة الأخرى المستخدمة لفصل الدقائق المحمولة مع الناتج حدوث انسداد في خطوط النقل. كما قد لا تكون عملية الفصل مضمونة دائماً. وفي بعض الحالات تكون المادة المحفزة فعالة جداً بحيث لا يشترط إبقائها في المفاعل. كما انه إذا كانت سرعة المعالج لوحدة كتلة المادة المحفزة عالية جداً، فقد لا يكون ضروريا فصل الكميات القليلة من الدقائق الصغيرة المحمولة مع المجرى التارك للمفاعل، إذ سيكون - في مثل هذه الحالة- تركيز دقائق المادة المحفزة منخفض في الناتج بما لا يسبب مشاكل تذكر.

## الأسئلة

- س 1 : عرف التفاعل الكيميائي.
- س 2 : عدد أنواع التفاعلات الكيميائية.
- س 3 : ماهي العوامل المؤثرة على التفاعل الكيميائي.
- س 4 : ما هو العامل المساعد ؟ وما هو دوره في التفاعل الكيميائي؟
- س 5 : ما المقصود بتسمم العامل المساعد ؟ واذكر امثلة عن المواد المسممة.
- س 6 : اكتب قانون معدل التفاعل، وعرّف الرموز المستخدمة.
- س 7 : ما هو المفاعل الكيميائي وماهي أنواع المفاعلات.
- س 8 : هناك أنواع عديدة من المفاعلات التي تستخدم في الصناعة النفطية ، مالشروط التي يجب مراعاتها لأختيار نوع المفاعل المناسب ؟
- س 9 : ماهي مميزات مفاعل الطبقة المميعة.
- س 10 : ماهي مميزات مفاعل المحلول العالق.
- س 11 : وضح بالرسم مفاعلات ذاتية الحرارة ، مع ذكر نوعها .
- س 12 : اذكر المعادلة التصميمية لمفاعل الوجبة مع توضيح الرموز المستخدمة .
- س 13 : علل ما يأتي :-
- 1- لايفضل استخدام الحوامض القلوية مثل 96% حامض الكبريتيك في عمليات الازمرة ؟
  - 2- تحفظ الادوية في مكان مظلم وفي الثلجة ويعبأبقناني زجاجية بنية اللون ؟
- س 14 : املأ الفراغات الآتية بما يناسبها :-
- 1- يمكن تقسيم التفاعلات الكيمياوية حسب المواد الداخلة الى ..... و .....
  - 2- من طرق تشغيل مفاعلات خزان التحريك المستمر (CSTR) ..... و.....
  - 3- من اهم التطبيقات الحديثة لمفاعل الطبقة المميعة في الصناعة النفطية هي وحدة ..... التي تعد المنتج الرئيسي لـ ..... في المصافي .
  - 4- العوامل المساعدة المستخدمة لعملية التكسير هي ..... والمستخدمه لعملية التهذيب .....