

المحاضرة 9

الفصل التاسع

هيدرات الغازات الطبيعية

9-1- رطوبة الغازات الطبيعية:

تعتبر رطوبة الغازات الطبيعية من أهم المؤشرات في تكنولوجيا عمليات إنتاج وتجميع ومعالجة الغاز، فالغاز يكون في الشروط الطبيعية مشبعاً ببخار الماء نتيجة تماسه مع كافة أشكال المياه المتواجدة في الصخور الخازنة، سواء المياه المترابطة أو القاعدية أو المحيطية . ولكن عند جريان الغاز من الطبقة إلى البئر ومن ثم إلى السطح وحتى محطات المعالجة فإن الشروط الترموديناميكية تتغير، مما يؤثر على محتوى بخار الماء في الغاز. إن انخفاض درجة الحرارة سيرافقه نقصان كمية بخار الماء في الطور الغازي وذلك نتيجة لتكاثف جزء من هذا البخار وتحوله للطور السائل، وعلى العكس فإن انخفاض قيمة الضغط سيقابلها تزايد محتوى الغاز من بخار الماء.

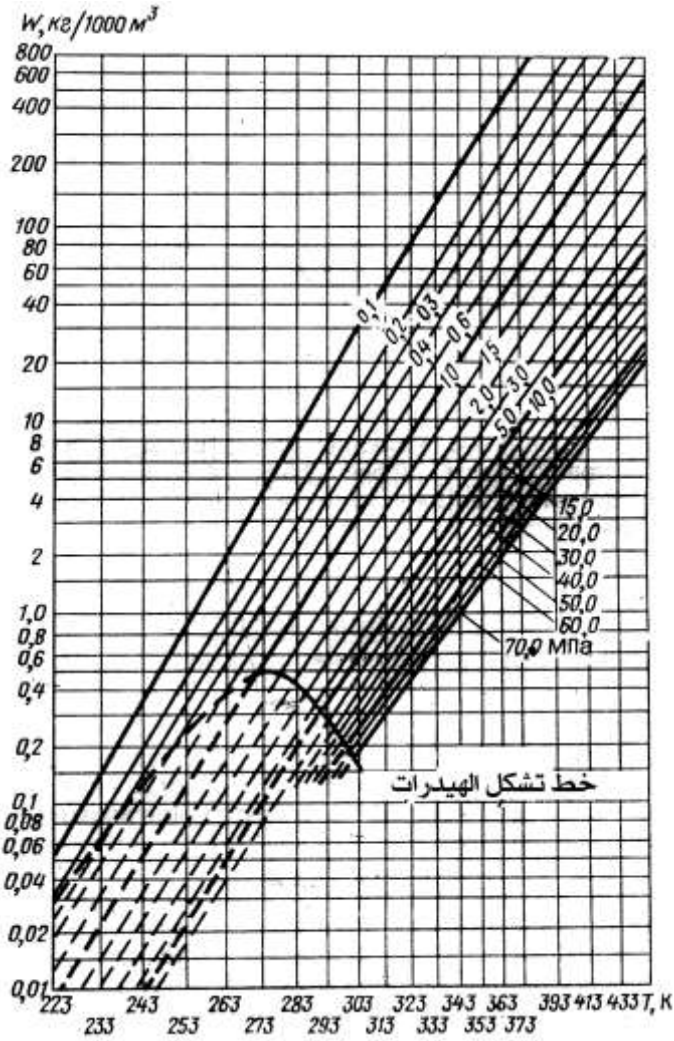
تحتوي الغازات الطبيعية عملياً في الشروط النظامية على كميات معينة من بخار الماء تتراوح بين $(4 - 20) \text{ gr} / \text{M}^3$. يمكن التعبير عن محتوى بخار الماء في الغازات الطبيعية باستخدام أحد البارامترات التالية:

الرطوبة المطلقة: وهي كتلة بخار الماء الموجودة في واحدة الحجم من الغاز في الشروط النظامية $(0.1 \text{ Mpa} - 0^\circ \text{C})$ ومقاس بوحدة $\text{Kgr} / 1000 \text{M}^3$ أو gr / M^3 .

الرطوبة النسبية: وهي نسبة كتلة بخار الماء الموجودة في واحدة الحجم من الغاز الرطب إلى كتلة بخار الماء اللازمة لجعل نفس هذا الحجم من الغاز مشبعاً عند ذات الشروط من الضغط والحرارة.

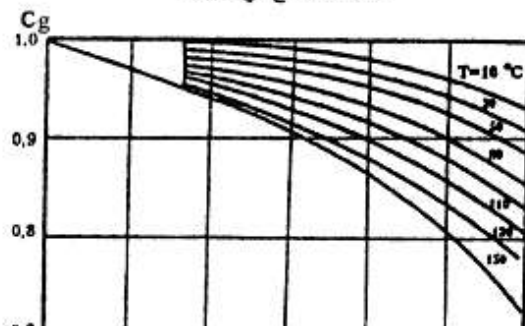
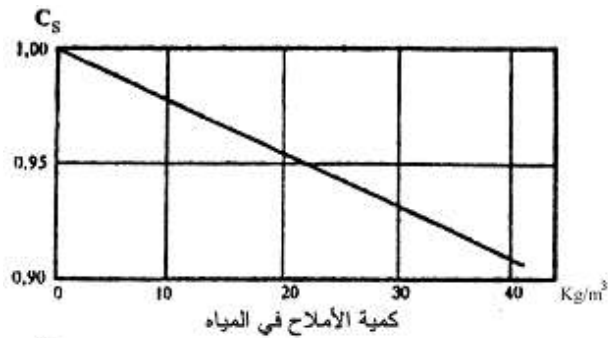
من أهم العوامل التي تحدد محتوى بخار الماء في الغازات الطبيعية هي : الضغط، الحرارة، تركيب الغاز وكمية الأملاح المنحلة في المياه الموجودة على تماس مع الغاز . وتحدد رطوبة الغازات الطبيعية إما تجريبياً أو باستخدام العلاقات التحليلية أو المخططات البيانية الخاصة المرسومة اعتماداً على المعطيات التجريبية أو الحسابية.

يوضح الشكل (9-1) أحد المخططات البيانية المرسومة اعتماداً على النتائج التجريبية المصممة لتحديد رطوبة الغازات الطبيعية وذلك ضمن مجال واسع من تغيرات الضغط والحرارة، حيث أجريت الدراسات على غاز كثافته النسبية $\bar{\rho} = 0.6$ وموجود على تماس مع المياه العذبة ولا يحتوي على غاز الأزوت.



الشكل (9-1) رطوبة الغاز والكثافة $\bar{\rho} = 0.6$ بالعلاقة مع الضغط ودرجة الحرارة

تمثل المنطقة الواقعة أسفل خط تشكل الهيدرات، قيم الرطوبة لشروط توازن بخار الماء الواقع فوق الماء السائل ذو درجة حرارة منخفضة. أما في حالة الغازات الطبيعية ذات الكثافات النسبية المختلفة من 0.6 والموجودة على تماس مع المياه المالحة، فإنه يجب إدخال عوامل تصحيح تأخذ بالاعتبار ملوحة المياه C_s وكثافة الغاز C_g ، وهذه العوامل موضحة في الشكل (9-2).



الشكل (9-2) عوامل التصحيح C_s بالعلاقة مع محتوى الأملاح في المياه
و C_g بالعلاقة مع كثافة الغاز

إن وجود الأملاح المنحلة في المياه التطبيقية سيققل من محتوى بخار الماء في الغازات الطبيعية، وذلك لأن انحلال الملح في الماء يؤدي إلى انخفاض الضغط الجزئي لبخار الماء . وعندما لا تتجاوز ملوحة المياه التطبيقية (25gr/L)، فإن قيمة الرطوبة ستتخفض بحدود 5%، وهذا يوفر إمكانية عدم استخدام عامل التصحيح الخاص بذلك خلال تحديد قيمة الرطوبة اعتماداً على الشكل (9-1)، لأن الارتياح المرتكب يقع ضمن حدود الخطأ المرافق لتحديد الرطوبة بهذه الطريقة.

من حيث تأثير الكثافة، فإن ازدياد كثافة الغاز (أو الكتلة المولية للغاز) سيؤدي إلى انخفاض رطوبته، ويُفسر ذلك، بأن ازدياد الكثافة ينتج عن وجود مركبات ثقيلة، حيث يحدث تأثير متبادل بين جزيئات هذه المركبات وجزيئات الماء، ويكون هذا التأثير كبيراً عند قيم الضغوط المرتفعة.

لابد من الإشارة إلى أن معامل التصحيح C_g يأخذ بالاعتبار ازدياد قيمة الكثافة النسبية بغض النظر عن وجود مركبات لا عضوية (N_2, CO_2, H_2S) في المزيج الغازي والتي تبدي تأثيراً واضحاً على قيمة الرطوبة. أظهرت الدراسات أن وجود الغازات الحامضية H_2S, CO_2 في المزيج الغازي يؤدي إلى زيادة محتواه من بخار الماء في حالة الإشباع، بينما يخفض وجود غاز الأوزون كمية بخار الماء الموجودة.

بعد تحديد قيم عوامل التصحيح، يمكن حساب رطوبة الغاز الطبيعي الموجود في حالة توازن مع المياه المالحة بالعلاقة التالية:

$$w = w_{0.6} \cdot C_s \cdot C_g \quad (9-1)$$

حيث أن $w_{0.6}$ تمثل قيمة الرطوبة المحددة من الشكل (9-1).

كما يمكن تعيين رطوبة الغازات الطبيعية ذات الكثافة النسبية 0.6 وبشروط الضغط ودرجات الحرارة الواقعة في المجالات (1-690 bar) و (40-110C) باستخدام العلاقة التالية :

$$w_{0.6} = \frac{A}{P} + B \quad (9-2)$$

حيث أن: -A رطوبة الغاز المثالي.

-B معامل يتعلق بتركيب الغاز.

قيم المعاملات A و B من أجل درجات حرارة مختلفة موضحة بالجدول (9-1).

جدول (9-1) قيم المعاملات A و B الموجودة في المعادلة (9-2)

T, K	A	B	T, K	A	B	T, K	A	B
233	0.1451	0.00347	281	8.20	0.0630	329	120.0	0.487
235	0.1780	0.00402	283	9.35	0.0696	331	138.0	0.521
237	0.2189	0.00465	285	10.72	0.0767	333	152.0	0.562
239	0.2670	0.538	287	12.39	0.0855	335	166.5	0.599
241	0.3235	0.00623	289	13.94	0.0930	337	183.3	0.645
243	0.3930	0.00710	291	15.75	0.1020	339	200.5	0.691
245	0.4715	0.00806	293	17.87	0.1120	341	219.0	0.741
247	0.5660	0.00921	295	20.15	0.1227	343	238.5	0.793
249	0.6775	0.01043	297	22.80	0.1343	345	260.0	0.841
251	0.8090	0.01168	299	25.50	0.1453	347	283.0	0.902
253	0.9600	0.01340	301	28.70	0.1595	349	30.60	0.965
255	1.1440	0.01510	303	32.30	0.1740	351	335.0	1.023
257	1.3500	0.01705	305	36.10	0.1895	353	363.0	1.083
259	1.5900	0.01927	307	40.50	0.2070	355	394.0	0.148
261	1.8680	0.02115	309	45.20	0.2240	357	427.0	1.205
263	2.1880	0.02290	311	50.80	0.2420	359	462.0	1.250
265	2.5500	0.02710	313	56.25	0.2630	361	501.0	1.290
267	2.9900	0.03035	315	62.70	0.2850	363	537.5	1.327
269	3.4800	0.03380	317	69.25	0.3100	365	582.5	1.367
271	4.0300	0.03770	319	76.70	0.3350	367	624.0	1.405
273	4.6700	0.04180	321	85.29	0.3630	369	672.0	1.445
275	5.4000	0.04640	323	94.99	0.3910	371	725.0	1.487
277	6.2250	0.05150	325	103.00	0.4220	373	776.0	1.530
279	7.1500	0.5710	327	114.00	0.4540	383	1093.0	2.620

في حين يمكن تحديد كمية الماء المحتواة في الغازات الطبيعية التي كثافتها النسبية أكبر أو أصغر من 0.6 باستخدام العلاقة التالية:

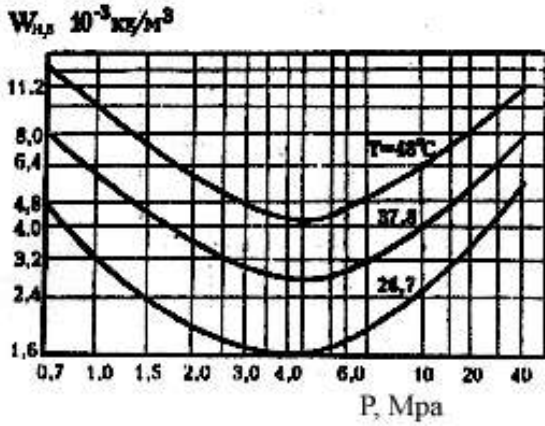
$$w = \left(\frac{A}{P} + B \right) \cdot C_s \cdot C_g \quad (9-3)$$

عندما تصل النسبة الحجمية لغاز كبريت الهيدروجين وثاني أكسيد الكربون حتى 20%، فإن قيمة الرطوبة تحدد من العلاقة:

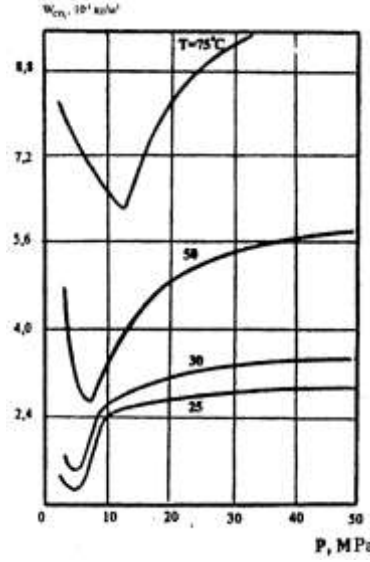
$$w'_{0.6} = XW + X_{CO_2} \cdot w_{CO_2} + X_{H_2S} \cdot w_{H_2S} \quad (9-4)$$

حيث أن:

X, X_{CO_2}, X_{H_2S} النسبة المولية للمركبات الهيدروكربونية وغاز CO_2 و H_2S على الترتيب.
 w, w_{CO_2}, w_{H_2S} محتوى الرطوبة في الجزء الهيدروكربوني وغاز CO_2 وغاز H_2S على الترتيب والتي تُحدد قيمها من الأشكال (9-1) و(9-3) و(9-4).



الضغط والحرارة. بالعلاقة مع قيم



الشكل (9-3) رطوبة غاز CO_2
الشكل (9-4) رطوبة غاز H_2S
بالعلاقة مع قيم الضغط والحرارة.

9-2- الطرق المخبرية لتحديد رطوبة الغازات:

يتم تحديد رطوبة الغازات مخبرياً بواسطة الطرق التالية:

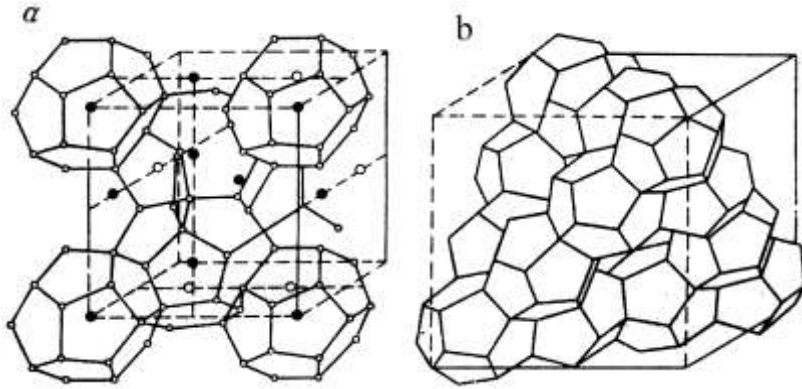
- 1- **تحديد نقطة الندى:** وتعتمد تقنية القياس بهذه الطريقة على استخدام مرآة مبردة بهدف تعيين درجة الحرارة التي يبدأ عندها بخار الماء بالتكاثف، ولكن صعوبة التمييز أحياناً، بين نقطة الندى لبخار الماء ونقطة الندى للمركبات الهيدروكربونية، تعتبر من عيوب هذه الطريقة.
- 2- **طريقة الامتزاز باستخدام وسيط:** بحسب هذه الطريقة، تقاس كمية المياه الممتزة من قبل مركب فوق كلورات المغنيزيوم باستخدام الطريقة الوزنية.
- 3- **طريقة كارل - فيشر (Karl-Fisher):** وتعد هذه الطريقة من أوسع الطرق انتشاراً، وتعتمد على مبدأ امتصاص بخار الماء المتواجد في الغاز بواسطة محلول، ومن ثم يتم قياس محتوى الرطوبة من خلال كمية الغاز اللازمة لجعل كاشف كارل فيشر حياً.

9-3- بنية وتركيب هيدرات الغازات الطبيعية:

الهيدرات هي مركبات بلورية بيضاء تشبه الثلج، وتنتج عن الاتحاد الفيزيائي للغازات الطبيعية المشبعة ببخار الماء مع الماء الحر المتواجد على تماس معها وذلك عند ضغوط مرتفعة ودرجات حرارة أعلى من درجة تجمد الماء. يمكن تفسير وتوضيح آلية تشكل الهيدرات على الشكل التالي:

عندما تتواجد الغازات الطبيعية على تماس مع الماء الحر، فإنه وبنتيجة قوى التوتر السطحي على الحد الفصل سوف يحدث تشوه (خلل) للروابط الهيدروجينية في جزيئات الماء. ويرافق هذا التشوه ازدياداً في الحجم المولي للماء إضافة إلى تشكل بنية متكيفة لجزيئات الماعتر البنية الناتجة مناسبة لامتصاص جزيئات الغاز، وعندما يبلغ عدد هذه الجزيئات قيمة معينة، تسمى القيمة الحرجة، فسوف يحدث تحول طوري للماء وذلك بسبب التغيرات الطاقية الناجمة عن عملية الامتصاص كلما انخفضت درجة الحرارة وازداد الضغط يزداد عدد جزيئات الغاز المحتواة في واحدة الحجم من الطبقة السطحية للماء.

تعتبر هيدرات الغازات الطبيعية مركبات قابلة للنفك (غير مستقرة)، حيث أنها تتحلل إلى الماء والغاز بارتفاع درجة الحرارة أو بانخفاض قيمة الضغط. وتبلغ كثافتها بحدود $(880-900 \text{ kg/M}^3)$ ، لذا فإنها تطفو على سطح الماء وتعطي عند اختراقها الماء وثنائي أكسيد الكربون . وهناك نوعين أساسيين للتركيب البلوري للهيدرات. الشكل (9-5).



الشكل (9-5) نماذج بنية هيدرات الغازات الطبيعية

II - النوع b

I - النوع a

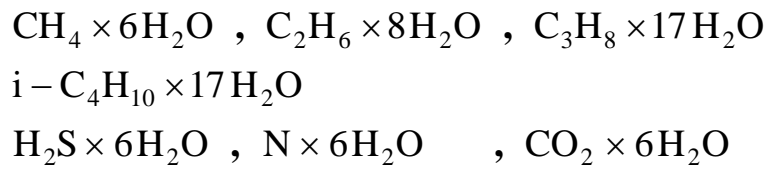
تشكل جزيئات الماء في كلا النوعين الشبكة البلورية الهيدراتية، في حين تحتل جزيئات المركبات الهيدروكربونية وجزيئات الغازات اللاعضوية H_2S , CO_2 , N_2 تجاوب هذه الشبكة.

النوع (I): في هذا النوع من الهيدرات، تشكل جزيئات الماء البالغ عددها (46) جزيئة ثمانية مستويات للشبكة البلورية. اثنين من هذه المستويات بقطر $5.2 \times 10^{-10} \text{ M}$ وستة مستويات بقطر $5.9 \times 10^{-10} \text{ M}$ ، وعندما تشغل جزيئات الغاز مستويات الشبكة الثمانية، فإنه يمكن التعبير عن

الهيدرات الناتجة بالصيغة $8M - 46H_2O$ أو $M - 5.75H_2O$ ، حيث أن M تشير إلى جزيئات الغاز المشكل للهيدرات. وعندما تشغل جزيئات الغاز المستويات الكبيرة فقط فتصبح الصيغة $6M - 46H_2O$ أو $M - 7.67H_2O$.

النوع (II): حيث تشكل (136) جزيئة من الماء ثمانية مستويات كبيرة بقطر $6.9 \times 10^{-10} M$ وستة عشر مستويًا صغيراً بقطر $4.8 \times 10^{-10} M$. عندما تمتلئ المستويات الثمانية، يعبر عن الهيدرات الناتجة بالصيغة $8M - 136H_2O$ أو $M - 17H_2O$.

عندما تشغل مركبات الغاز الطبيعي الهيدرات بشكل منفرد، فإن الصيغة الكيميائية لكل منها تأخذ الشكل التالي:



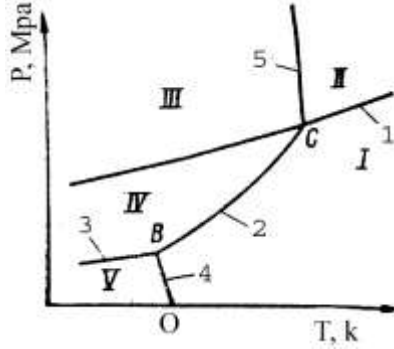
بالطبع، إن الصيغ المذكورة أعلاه، تمثل الحالة المثالية، أي جميع مستويات الشبكة البلورية الكبيرة والصغيرة تكون مشغولة 100% بجزيئات الغاز. عملياً، تصادف الهيدرات في الطبيعة على شكل مزيج من التركيب (I) والتركيب (II).

من الجدير بالذكر، أن نوع الهيدرات المتشكلة يتحدد تبعاً للتركيب الكيميائي للغاز، حيث أن المركبات ذات الحجم الجزيئي الصغير أمثال CH_4, C_2H_6, CO_2, H_2S تشكل البنية (I)، أما المركبات ذات الحجم الجزيئي الأكبر فتشكل البنية (II). من وجهة النظر العملية، فإن نوع التركيب لا يؤثر على مظهر أو خصائص الهيدرات أو على المشاكل التي يمكن أن تسببها، ولكنه ذو تأثير هام على شروط تشكلها (الضغط والحرارة). أثبتت الدراسات، أن التركيب (II) أكثر استقراراً من التركيب (I). وهذا ما يفسر تشكل هيدرات المزارع الغازية الحاوية على C_3H_8 و C_4H_{10} عند درجات حرارة أعلى (أكثر استقراراً) من هيدرات الغازات التي لا تحوي مثل هذه المركبات. كما أن وجود غاز كبريت الهيدروجين يساهم في تشكيل الهيدرات عند درجات حرارة أعلى وذلك عند قيمة معينة للضغط، في حين يكون لحضور غاز CO_2 تأثير أقل.

9-4- شروط تشكل الهيدرات:

تتشكل الهيدرات في منظومة إنتاج الغاز الطبيعي عندما تتوافر مجموعة من العوامل التي تتضمن تواجد الغاز المشبع ببخار الماء على تماس مع الماء الحر، وقيم معينة للضغط والحرارة. وهناك بعض العوامل الثانوية التي تؤثر عملية تشكل الهيدرات، كدرجة مزج الغازات وحركيتها واضطراب تدفقها إضافة إلى تركيب المزيج.

من أجل فهم ظروف تشكل الهيدرات لابد من دراسة المنحني الطوري المرسوم للنظام $M-H_2O$ والموضح في الشكل (9-6).



نلاحظ من الشكل أنه يمكن تمييز خمسة مناطق تفصل بينها مجموعة من المنحنيات تمثل حدود التوازن بين كل مكونات كل منطقتين متجاورتين

I - هيدروكربون غاز + ماء.

II - هيدروكربون سائل + ماء.

III - هيدروكربون سائل + هيدرات.

المنحني الطوري للهيدرات

IV - هيدروكربون غاز + هيدرات.

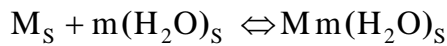
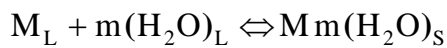
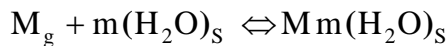
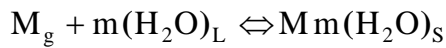
V - هيدروكربون غاز + جليد.

الشكل (9-6)

يمثل الخط (1) منحني الضغط البخاري للمركب الهيدروكربوني . بينما الخطوط 3,2,5 تمثل حدود منطقة تشكل الهيدرات . الخط (2) يفصل المنطقة التي يتواجد فيها الماء السائل والهيدروكربون الغازي عن المنطقة التي يوجد فيها الهيدروكربون الغازي والهيدرات وتمثل نقاط هذا الخط شروط الضغط والحرارة التي يتحد عندها الماء السائل والمركب الهيدروكربوني الغازي لتشكيل الهيدرات . الخط (4) يفصل بين المنطقة (هيدروكربون غاز + جليد) والمنطقة (هيدروكربون غاز + ماء).

تمثل النقطة c الشروط التي تتواجد فيها أربعة أطوار (I, II, III, IV). هيدروكربون غاز، هيدروكربون منحل في المياه، مياه موزعة في الهيدروكربون والهيدرات . هذه النقطة توافق شروط محددة من الضغط والحرارة وتركيب الغاز، وحين إجراء أي تغيير في هذه الشروط سوف يرافقه اختفاء أحد الأطوار. لا يمكن أن تتشكل الهيدرات في درجات الحرارة الأعلى من درجة حرارة النقطة c لذلك تسمى النقطة الحرجة لتشكيل الهيدرات.

إن تقاطع المنحنيات (3), (2) في النقطة (B) يمثل شروط توازن الأطوار غاز هيدروكربوني - ماء - هيدرات - جليد . من الشكل (9-6) نلاحظ تواجد الهيدرات في النظام $M-H_2O$ بواسطة العمليات المتوازنة التالية:



حيث أن:

M_g, M_L, M_S - ترمز إلى الهيدروكربون في طوره الغازي والسائل والصلب على الترتيب.

$(H_2O)_L, (H_2O)_S$ جزيئات الماء في الحالة السائلة والصلب (جليد) على الترتيب

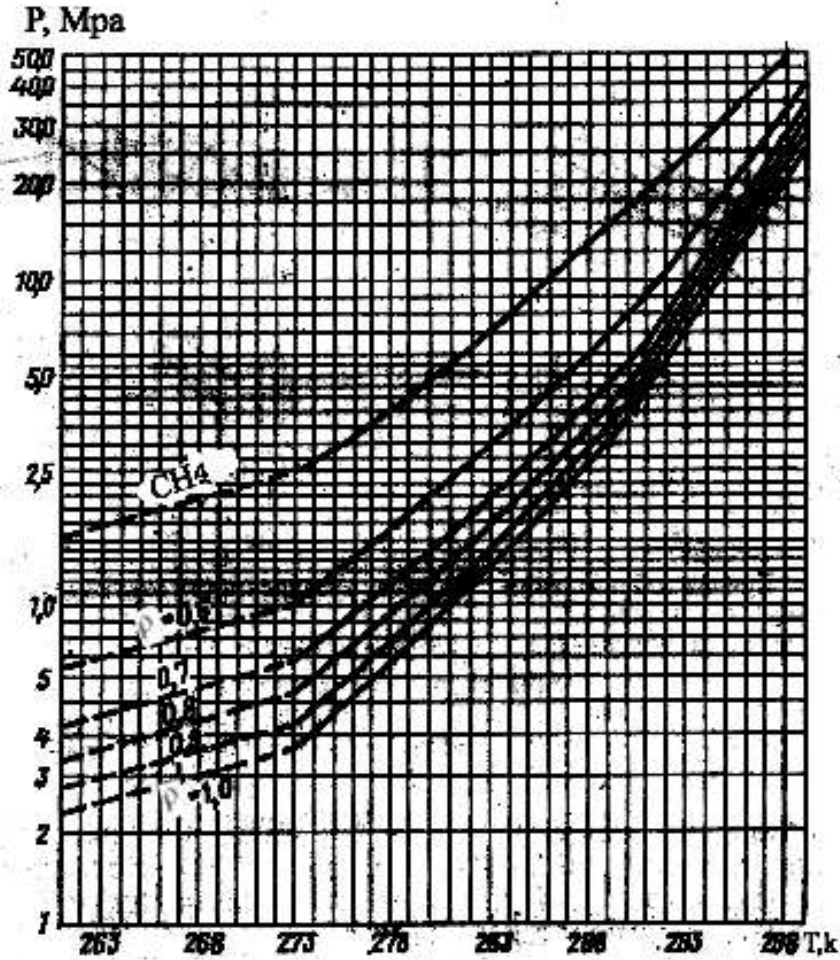
m- عدد جزيئات الماء الداخلة في تشكيل الهيدرات.

9-4-1- التنبؤ عن شروط تشكل الهيدرات:

تحدد شروط تشكل الهيدرات عملياً باستخدام منحنيات التوازن الشكل (9-7) أو بالطريقة الحسابية اعتماداً على ثابت التوازن بخار - صلب K_{v-s} .

من الشكل (9-7)، يتبين أنه بازياد كثافة الغاز تزداد درجة حرارة تشكل الهيدرات، ولكن من الملاحظ أن هذا التناسب غير موجود دائماً. فقد نواجه بعض الحالات التي تتشكل فيها هيدرات الغاز الطبيعي ذو الكثافة المنخفضة نسبياً عند درجات حرارة مرتفعة مقارنة بدرجة حرارة تشكل هيدرات الغاز ذو الكثافة الأكبر. يمكن تفسير ذلك حسب الآتي:

إذا كان ازدياد الكثافة ناتجاً عن تأثير مركبات غير قابلة لتشكيل الهيدرات فإن درجة حرارة تشكلها سوف تنخفض وعلى العكس عندما تساهم في زيادة الكثافة مركبات قابلة لتشكيل الهيدرات فينتج هيدرات مستقرة أي تتكون عند درجة حرارة أعلى.



الشكل (9-7) منحنيات التوازن لتشكيل هيدرات الغازات مختلفة الكثافة

تعتبر الطرق التي تعتمد على تحليل الغاز من أكثر الطرق دقة وموثوقية لتحديد شروط تشكيل الهيدرات. وأهم هذه الطرق طريقة كاتز (Katz Method) التي تستعمل ثوابت (بخار – صلب) المعرفة كما يلي:

$$K_{v-s} = \frac{y}{z} \quad (9-4)$$

حيث أن:

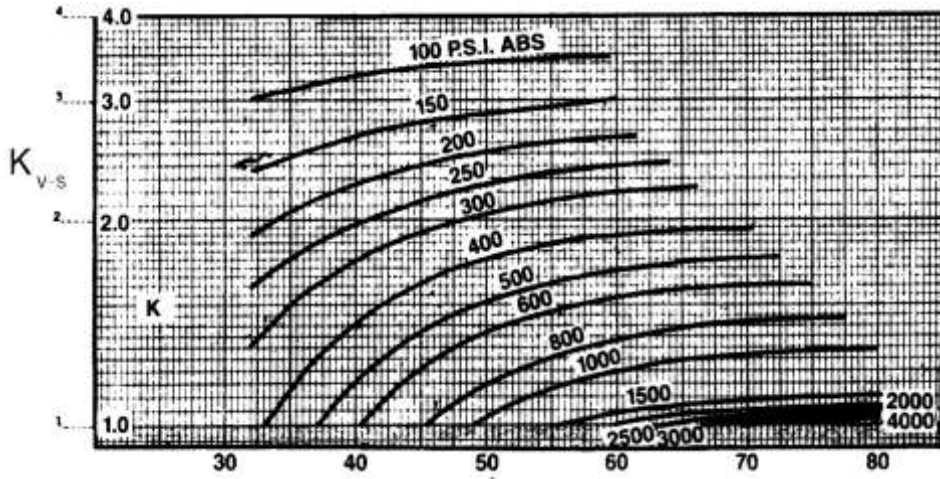
y - الكسر المولي للعنصر في الطور الغازي.

z - الكسر المولي للعنصر في الطور الصلب (الهيدرات).

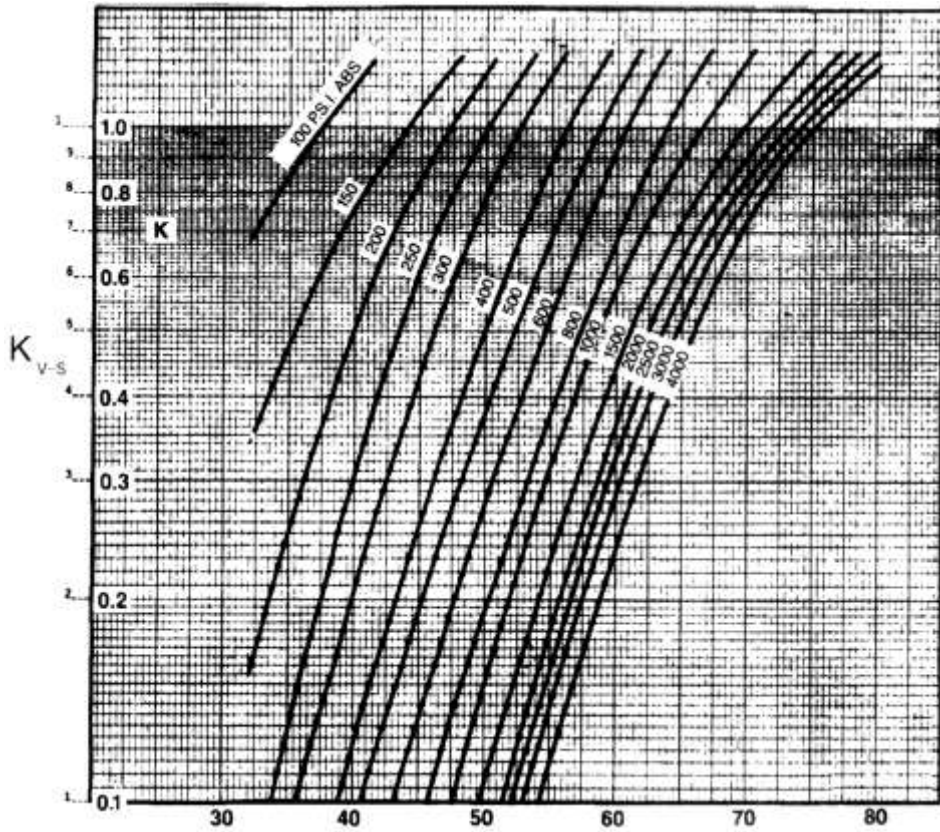
K_{v-s} - ثابت التوازن (بخار – صلب). ويمكن تحديد قيمته من خلال مجموعة من المنحنيات التي تربط بين كل من الضغط ودرجة الحرارة وثابت التوازن للمركبات الهيدروكربونية الملائمة لتشكيل الهيدرات (ميثان – إيثان – البروبان – ايزو البوتان – نظامي البوتان). الأشكال (9-12) (9-8) (9-9) (9-10) (9-11) وللغازات (H₂S, CO₂) الأشكال (9-13) (9-14).

ويتم العمل بهذه الطريقة كما يلي:

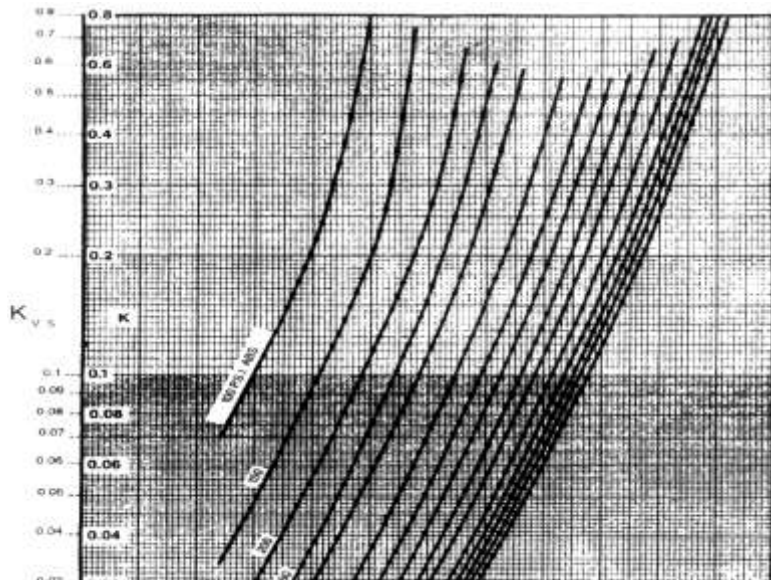
- 1 - إيجاد قيمة ثوابت التوازن عند درجة حرارة وضغط محددين وذلك لكل مركب يدخل في تركيب المزيج الغازي.
- 2 - يقسم الكسر المولي للمركب على ثابت توازنه.
- 3 - تحسب قيمة المجموع $\sum_{i=1}^n \frac{y}{K_{v-s}}$ ، فإذا كان الناتج يساوي الواحد فإن الجملة تكون متوازنة ترموديناميكياً، أما إذا كان الناتج أكبر من الواحد فإن الظروف تكون مناسبة لتشكيل الهيدرات وعندما يكون المجموع أقل من الواحد فإن الهيدرات لا يمكن أن تتشكل.



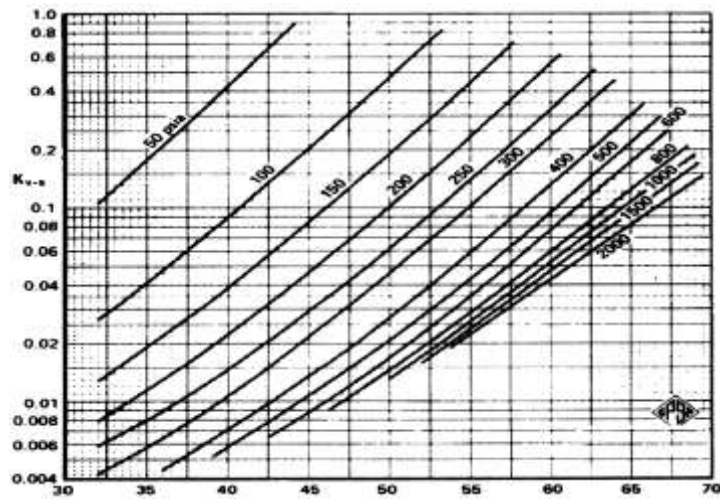
الشكل (9-8) ثابت التوازن (K_{V-S}) لغاز الميتان



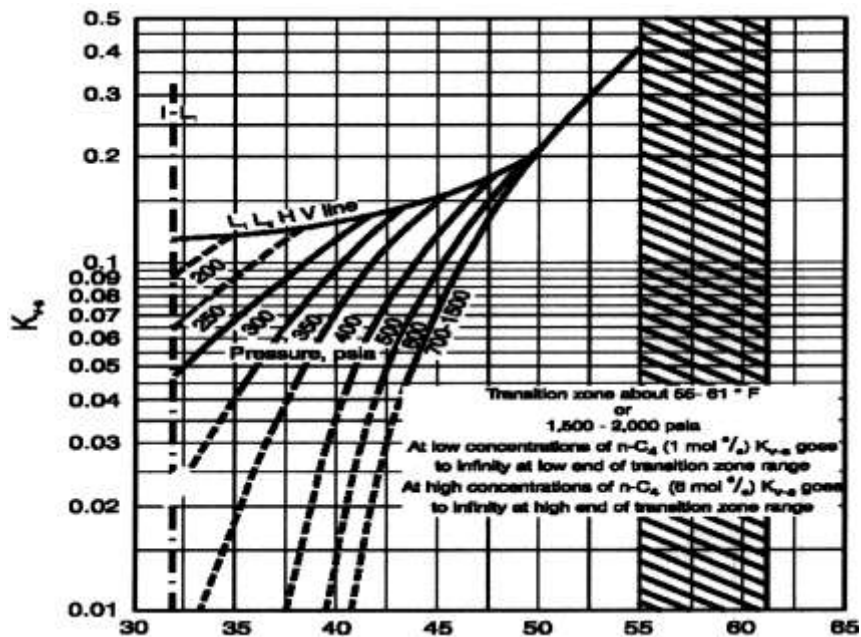
الشكل (9-9) ثابت التوازن (K_{V-S}) لغاز الإيثان



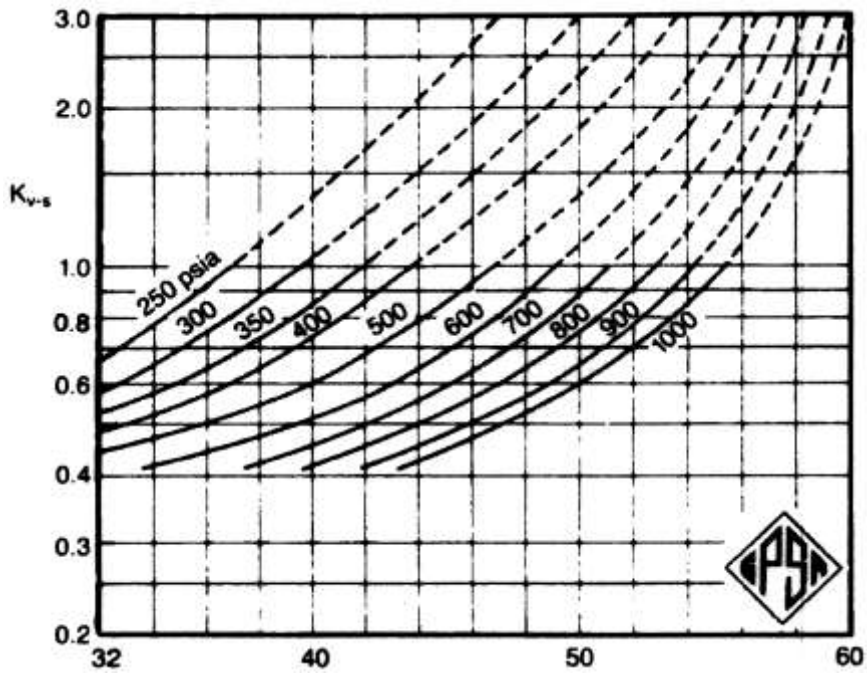
الشكل (9-10) ثابت التوازن (K_{vs}) لغاز البروبان



الشكل (9-11) ثابت التوازن (K_{vs}) لغاز إيزو البوتان



الشكل (9-12) ثابت التوازن (K_{vs}) لغاز نظامي البوتان



الشكل (9-13) ثابت التوازن (K_{vs}) لغاز ثنائي أوكسيد الكربون

