



České vysoké učení technické v Praze
Fakulta strojní
Ústav Energetiky

Bakalářská Práce

Využití hydrátu plynu v energetice
(A study of the gas hydrates utilization in energy engineering)

Studijní program: **Strojírenství**
Studijní obor: **Energetika a procesní technika**
Jméno a Příjmení: **Sergey Chistyakov**
Osobní číslo: **383566**

Vedoucí práce: **Ing. Bartoš Ondřej, Ph.D.**

Prohlášení

Prohlašuji, že tuto předloženou bakalářskou práci “Využití hydrátu plynu v energetice” jsem vypracoval samostatně pod vedením vedoucího bakalářské práce Ing. Bartoš Ondřej, Ph.D. a použil jsem pouze uvedené v seznamu podklady.

V Praze dne 11. ledna 2017

Anotační list

Jméno autora:	Sergey Chistyakov
Název BP:	Využití hydrátu plynu v energetice
Anglický název:	A study of the gas hydrates utilization in energy engineering
Akademický rok:	2016/2017
Ústav/Odbor:	Energetiky/Energetika a procesní technika
Vedoucí BP:	Ing. Bartoš Ondřej, Ph.D.
Bibliografické údaje:	Počet stran: 40 Počet obrázků: 54 Počet tabulek: 10 Počet příloh: 3
Klíčová slova:	Hydráty, Klatraty, Rovnovážní diagram, Vlhkost, Dutiny,

Anotace:

V současné době lidstvo se zabývá problematikou výskytu nových zdrojů energie a souběžně se snaží odvrátit hrozbu globálního oteplování a jiných katastrof. Vyřešit ty to úkoly by mohli pomoci hydrátů. Hydrát poprvé byl vytvořen v 1811 r. anglickým chemikem Davem Humphry jako vedlejší produkt chemické reakce. Zprvce hydráty byly zkoumané jako škodlivé látky zacpávající plynovodní potrubí. Z toho důvodu byly propracované různé způsoby rozložení anebo zabránění jejich vzniku. V procesu jejich zkoumání a naleznuti řady nových přirozených nalezišť, bylo stanoveno, že hydráty jsou dobrým skladištěm velkých objemů plynu. Což je dost zajímavé z pohledu Energetického a Ekologického hlediska. Hydrát lze použít jako dopravní – skladovací látku; jako sekundární zdroj energie; jako uložistiště škodlivých neužitečných plynů.

Poděkování

Chtěl bych poděkovat Ing. Ondřeji Bartošovi, Ph.D. a Petrovi Střížovi za vedení této bakalářské práce, cenné rady, trpělivost a věnovaný čas.

OBSAH

1. Úvod	7
1.1. Základní informace	7
1.2. Historie	7
2. Podmínky existence plynových hydrátů.....	8
2.1. Vlhkost plynu	8
2.2. Struktura a složení hydrátů	8
2.3. Podmínky vzniku hydrátů	10
2.3.1. Rovnováží diagram	10
2.3.2. Výpočtové metody	12
2.3.3. Doba a Rychlost vzniku Hydrátů.....	13
3. Místo existenci hydrátů.....	14
3.1. Uměle tvořené – Plynovodní potrubí a plynové vrty	14
3.2. Přirozeně tvořené – Mořské dno a oblasti permafrostu.....	15
4. Využití hydrátů	16
4.1. Energetické.....	16
4.1.1. Objem plynu v hydrátu	16
4.1.2. Metody těžby plynu z hydrátů	17
4.1.3. Vlastnosti rozpadu hydrátů	18
4.2. Problémy, hrozby a jejich možné řešení	18
4.2.1. Inhibitory	19
4.3. Plynové hydráty v kosmickém prostoru	20
5. Experiment	21
5.1. Návrh experimentu	21
5.2. Součásti experimentu.....	21
5.2.1. Měřicí přístroje	23
5.2.2. Schematicky pohled na celou soustavu	23
5.3. Vypočet Tepelného výkonu. Stanovení chladicí plochy	25
5.4. Postup Experimentu	27
5.5. Výsledek Experimentu.....	28
5.6. Foto Výsledek Experimentu.....	29
6. Závěr	30
Seznam použitých zdrojů.....	31
Přílohy.....	33

Seznam obrázků

Obrázek 1 Síť molekul vody, které jsou spojeny vodíkovou vazbou	7
Obrázek 2 Molekula hydrátu(klatratu) metanu [7]	8
Obrázek 3 Typy dutin-mnohostěňů [2]	9
Obrázek 4 Tři základní struktury hydrátů [3] [7].....	9
Obrázek 5 Rovnovážní diagram existence hydrátů [1] [3]	10
Obrázek 6 Koexistenční bod B pro různé typy plynů	10
Obrázek 7 Rovnovážní diagram H ₂ O+CO ₂ [9]	11
Obrázek 8 Graf hutnoty plynu [7]	12
Obrázek 9 Fázový diagram pro vodu – metan, CO ₂ a jejich směs [7]	12
Obrázek 10 Fázový diagram pro vodu – metan, CO ₂ a jejich směs [7]	12
Obrázek 11 Graf podchlazení [7]	13
Obrázek 12 Plynový hydrát v potrubí [10]	14
Obrázek 13 Nahromadění hydrátů na měřicí cloně	14
Obrázek 14 Průřez potrubí v místě nashromáždění hydrátů.....	14
Obrázek 15 Místo vzniku plynových hydrátů [3]	15
Obrázek 16 Hydráty na zeměkoule	15
Obrázek 17 Jamburské naleziště [20]	15
Obrázek 18 Messojachské plynové naleziště ve Sibiři.....	15
Obrázek 19 Schematická těžba hydrátů [12] [13].....	16
Obrázek 20 Závislost teploty mraznutí vody na koncentrace inhibitoru	19
Obrázek 22 Návrh mimozemské základny	20
Obrázek 23 Průhledítka SG253	21
Obrázek 25 Záslepovací příruby Horní a Spodní	21
Obrázek 28 Měděná spirálová trubka pro chlazení	22
Obrázek 29 Trubka-Destička pro přívod plynu.....	22
Obrázek 30 Regulační odvod plynu.....	22
Obrázek 31 Trubka na teploměr	22
Obrázek 32 Pěno-plastová izolace	22
Obrázek 34 Fixační úhelník 28x28.....	22
Obrázek 33 Hliníkový profil 30x30	22
Obrázek 35 WISE P116 (DIN Connector) Barometr (Rozsah 0-50 bar).....	23
Obrázek 37 Redukční ventil GCE DIN NIT 200/30 bar	23
Obrázek 39 Multimetr UNI-T UT70B	23
Obrázek 36 Diametral L240R51D.....	23
Obrázek 38 Teploměr TESTO TERM 9010	23
Obrázek 40 Podélný řez cele soustavy	23
Obrázek 41 Cela soustava ve skutečnosti, pohled ze předu.....	24
Obrázek 42 Cela soustava ve 3D, pohled ze předu	24
Obrázek 43 Cela soustava ve 3D, pohled ze spodu	24
Obrázek 44 Cela soustava ve 3D, pohled ze shora.....	24
Obrázek 45 Schematicky pohled na stěnu trati a její izolace	25
Obrázek 46 Schematicky rozmístění borosilikátového skla.....	25
Obrázek 47 Schematicky pohled na prostor mezi sklem.....	26
Obrázek 48 Schematicky pohled na záslepovací příruby	26
Obrázek 49 Schematicky pohled na chladicí trubku.....	27
Obrázek 50 Graf na základě (Tabulka 4).....	28
Obrázek 51 Foto 1,2.....	29
Obrázek 52 Foto 1,1	29
Obrázek 53 Foto 2,1	29
Obrázek 54 Foto 2,2.....	29

Seznam použitých tabulek

<i>Tabulka 1 Typy mřížek a jejich parametry [2]</i>	<i>9</i>
<i>Tabulka 2 příklady hydrátů [5].....</i>	<i>10</i>
<i>Tabulka 3 Vlastnosti rozpadu hydrátů [10] [10]</i>	<i>18</i>
<i>Tabulka 4 Naměřených hodnot.....</i>	<i>28</i>
<i>Tabulka 5 Naleziště hydrátu a jejich obsah [10]</i>	<i>33</i>
<i>Tabulka 6 Výsledky hydr. a tepl. výpočtů v potrubí ($Q = 5,71 \cdot 10^6 \text{ m}^3/\text{den}$, $P_y = 4,9 \text{ MPa}$, $L = 2 \text{ km}$) v Rozsahu okolních teplot $T_{ok} = -35; 0; +20 \text{ }^\circ\text{C}$ [5].....</i>	<i>35</i>
<i>Tabulka 7 Výsledky hydr. a tepl. výpočtů v potrubí ($Q = 2,85 \cdot 10^6 \text{ m}^3/\text{den}$, $P_y = 4,9 \text{ MPa}$, $L = 2 \text{ km}$) v Rozsahu okolních teplot $T_{ok} = -35; 0; +20 \text{ }^\circ\text{C}$ [5].....</i>	<i>36</i>
<i>Tabulka 8 Výsledky hydr. a tepl. výpočtů v potrubí ($Q = 5,71 \cdot 10^6 \text{ m}^3/\text{den}$, $P_y = 4,9 \text{ MPa}$, $L = 10 \text{ km}$) v Rozsahu okolních teplot $T_{ok} = -35; 0; +20 \text{ }^\circ\text{C}$ [5]</i>	<i>37</i>
<i>Tabulka 9 Výsledky hydr. a tepl. výpočtů v potrubí ($Q = 2,85 \cdot 10^6 \text{ m}^3/\text{den}$, $P_y = 4,9 \text{ MPa}$, $L = 10 \text{ km}$) v Rozsahu okolních teplot $T_{ok} = -35; 0; +20 \text{ }^\circ\text{C}$ [5].....</i>	<i>38</i>
<i>Tabulka 10 Spotřeba Metanolu [5]</i>	<i>39</i>

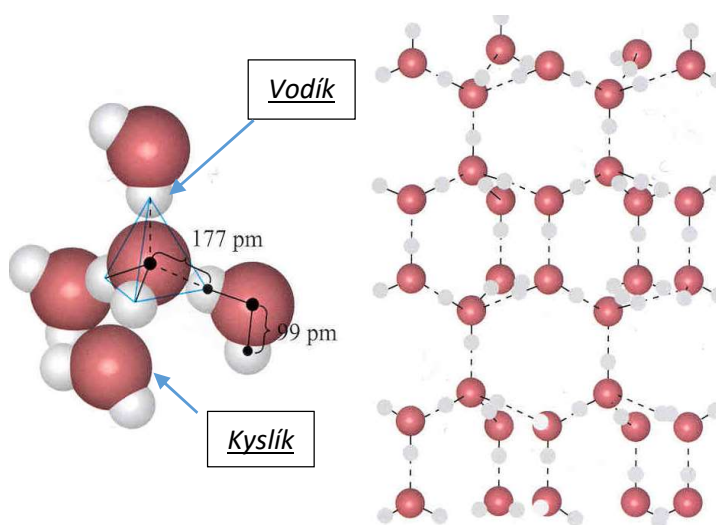
1. Úvod

1.1. Základní informace

Hydráty – jsou to produkty připojení vody s neorganickými a organickými látkami. V případě, že oni, za podmínek vysokého tlaku a nízkých teplot, začnou spolu reagovat, vznikne tvrdá hmota – hydrát. Struktura hydrátů podobná struktuře, kterou má led, ale liší se tím, že molekuly plynů umístěny uvnitř krystalické buňky. Vnější vzhled hydrátů připomíná led, ale liší se tím, že hydráty málo kdy lze potkat za normálních atmosférických podmínek. [1]

Na obrázku 1 znázorněny dvě vazby – kovalentní vazba (99pm) a vodíková vazba (177pm). Led má hexagonální strukturu což se projevuje u sněhových vloček, každá má 6 paprsku.

Tvořit hydráty mohou všechny hydrofobní plyny a lehkochlavinové organické kapaliny, jelikož jejich molekuly budou mít velikost 3,8 až 9,2 Å (Ar, N₂, O₂, CH₄, C₂H₄, C₂H₆, C₃H₈, CS₂). [2] [1]



Obrázek 1 Síť molekul vody, které jsou spojeny vodíkovou vazbou

1.2. Historie

V 1811 r. Humphry Davy probublával chlor přes vodu, při atmosférickém tlaku i teplotách blízkých k 0 °C, a získal hydrát chloru ve tvaru žlutého sedimentu.

V 1823 r. Michael Faraday provedl první analýzy struktury hydrátu chloru.

V 1884 r. Hendrik Willem Bakhuis Roozeboom nabídnul chemický vzorec hydrátu chloru.

Do 30. let XX století byly vytvořeny hydráty většiny plynů a některých směsí. Byly sestrojeny fázové diagramy. Avšak, v tu dobu plynové hydráty neměli své průmyslové využití.

V 30 letech XX století rychle rostoucí plynový průmysl postavil za cíl důkladně prozkoumat plynové hydráty. V první řadě bylo potřeba prostudovat metody jejich vzniku a nahromadění v potrubí a zařízeních při těžbě a dopravě plynů.

V 1934 Hammersmidt stanovil, že potíže vznikající v plynovodech, v chladném období, spojené se vznikem hydrátů přepravovaného plynu.

V průběhu následujících 20 let byly vypracovány skoro všechny známé metody předcházení vzniku hydrátů. Spolu s tím byly vyvinuty metody jejich praktického využití.

V 1969 V.G. Vasiljev, U.F. Makogon, F.A. Trebin, A.A. Trofimuk, N.V. Čerskij objevili obrovské rezervy paliva ve tvaru plynových hydrátů v zemské kůře. [1] [3] [4]

2. Podmínky existence plynových hydrátů

2.1. Vlhkost plynu

Jeden z faktorů, ovlivňující vznik plynových hydrátů je jejich nasycenost vodní parou neboli vlhkost. Při čemž rychlost akumulace hydrátů závisí od rychlosti změny vlhkosti plynu. Pro stanovení vlhkosti plynu používá se řada experimentálních a analytických metod. [5]

K těm metodám patří:

- 1) Visuální zjištění rosného bodu (tzv. teploty, při kterých para kondenzuje za určitého tlaku);
- 2) Použití tvrdých sorbentů;
- 3) Použití fluidních sorbentů s následnou titrace;
- 4) Vymrazování;
- 5) Spektroskopické metody;
- 6) Elektrotitrometrická metoda.

Nejrozšířenější je visuální metoda, která dává vhodné výsledky. Ona umožňuje stanovit rosný bod z přesnosti $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$.

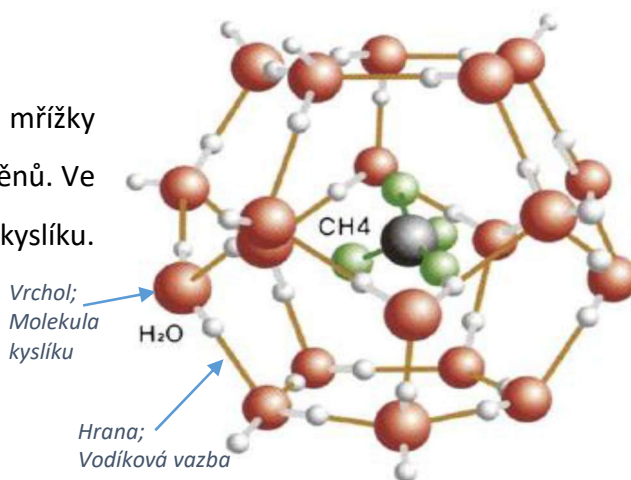
Další populární metodou je absorpční. Při použití dietylglykolu $(\text{HOCH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}$ s následnou titrace směsi až do úplného oddělení vody.

Titrometrickou metodou můžeme dosáhnout přesnosti do $0,01\text{g}/\text{m}^3$, a to jak za nízkých, tak i za vysokých tlaků.

Lze také určit vlhkost plynů za normálních podmínek pomocí nomogramu. Na němž máme rovnovážnou křivku vzniku hydrátů, omezující určitou oblast, ve které vlhkost plynů musí se stanovit z podmínek rovnováhy vodní páry a hydrátu. Chyba při použití nomogramu je 4 %, což je přípustné. [4] [5]

2.2. Struktura a složení hydrátů

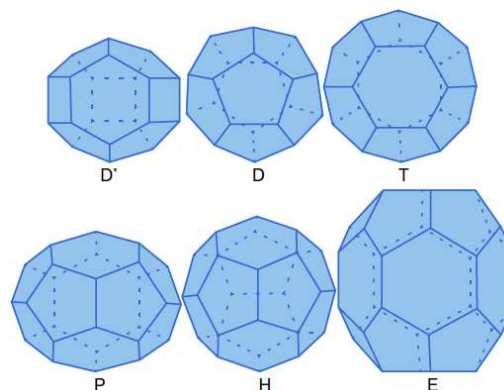
Molekula plynu umístěna uvnitř molekulové mřížky vody (Obrázek 2) která má tvar dutiny-mnohostěnu. Ve vrcholech mnohostěnu umístěny molekuly kyslíku. Jehož hrany jsou vodíkovými vazbami. [1] [2]



Obrázek 2 Molekula hydrátu(klatratu) metanu [7]

Tabulka 1 Typy mřížek a jejich parametry [2]

Typy Dutin, Mřížek	Počet vrcholů (V)	Počet hran (F)	Počet stran (E)	Volné průměry dutin, Å	Objem mnohostěnu, Å ³
D (12-str)	20	30	12(5 ¹²)	5,2	168
T (14-str)	24	36	14(5 ¹² 6 ²)	5,32 / 6,4	230
P (15-str)	26	39	15(5 ¹² 6 ³)	6,1 / 7,0	260
H (16-str)	28	42	16(5 ¹² 6 ⁴)	6,6	290
E (20-str)	36	54	20(5 ¹² 6 ⁸)	9,6 / 7,3	



Obrázek 3 Typy dutin-mnohostěnu [2]

5¹²6³– 15- str. má 12 pentagonálních stran a 3 hexagonální strany;

14-, 15- a 20- str. mají tvar zploštělého a vytaženého sféroidu, který má 2 průměry. [2]

Závislost mezi počtem vrcholů V, hran F a stran E lze vyjádřit pomocí Eulera (Rovnice 1):

Rovnice 1 Vzorek Eulera

$$V + F = E + 2 \quad [2]$$

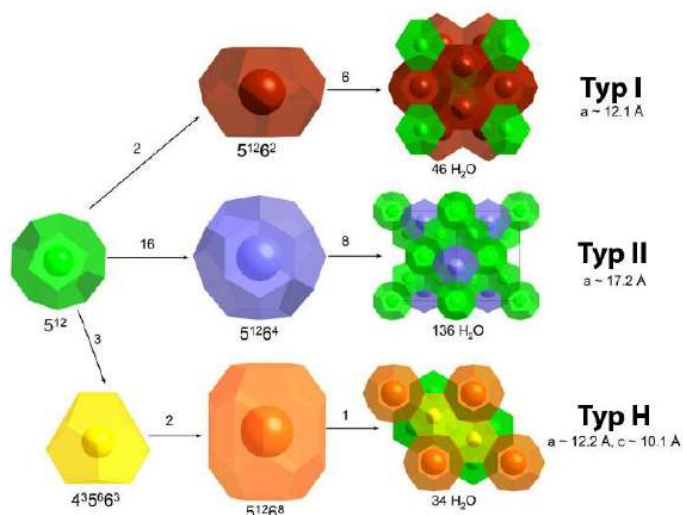
Rozlišujeme 3 základní struktury hydrátů (Obrázek 4):

Typ I– 46 molekul vody vytvářejí 2 dutiny s vnitřním průměrem 5,2*10⁻¹⁰ m a 6 dutin s vnitřním průměrem 5,9*10⁻¹⁰ m;

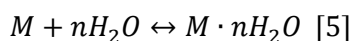
Typ II– 136 molekul vody vytvářejí 8 velkých dutin s vnitřním průměrem 6,9*10⁻¹⁰ m a 16 menších dutin s vnitřním průměrem 4,8*10⁻¹⁰ m;

Typ H– 34 molekuly vody. [2] [6] [7]

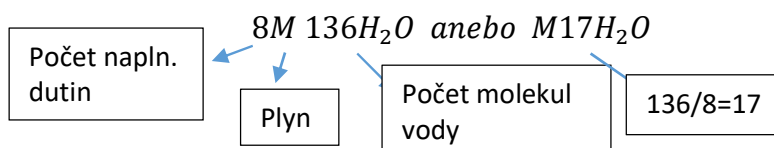
Na základě těchto údajů lze vytvořit vzorec určitého hydrátu.



Obrázek 4 Tři základní struktury hydrátů [3] [7]



Struktura 136 molekul vody při naplnění 8 dutin [1] [5]:



Tabulka 2 příklady hydrátů [5]

Oxid uhličitý	$CO_2 \cdot 6H_2O$
Etan	$C_2H_6 \cdot 7H_2O$
Metan	$CH_4 \cdot 6H_2O$
Propan	$C_3H_8 \cdot 17H_2O$

Struktura 46 molekul vody na případ naplnění 8 a 6 dutin:

$8M \cdot 46H_2O$ anebo $M5,75H_2O$

$6M \cdot 46H_2O$ aneb $M7,67H_2O$

2.3. Podmínky vzniku hydrátů

Existuje 3 základní podmínky pro tvorbu hydrátů:

1. Správná kombinace $T[K]$ a $p[MPa]$
2. Typy plynů
3. Přítomnost tekuté vody

2.3.1. Rovnovážní diagram

Podmínky vzniku hydrátů vyplivají z fázového diagramu heterogenní rovnováhy

-Křivka *I* – Teplotní závislost tlaku nasycené páry plynu;

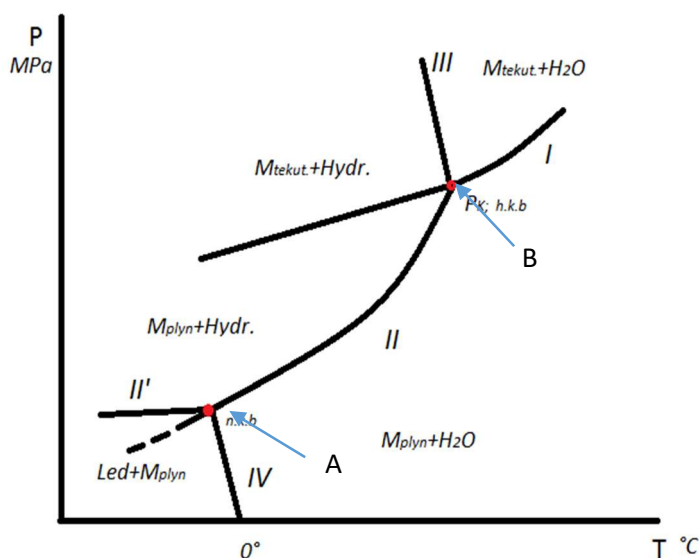
-Křivka *II* a *II'* – Závislost tlaku páry plynu nad hydrátem za přítomnosti vody (*II*) a ledu (*II'*);

-Křivka *III* a *III'* – Závislost teploty tavení hydrátu na tlaku;

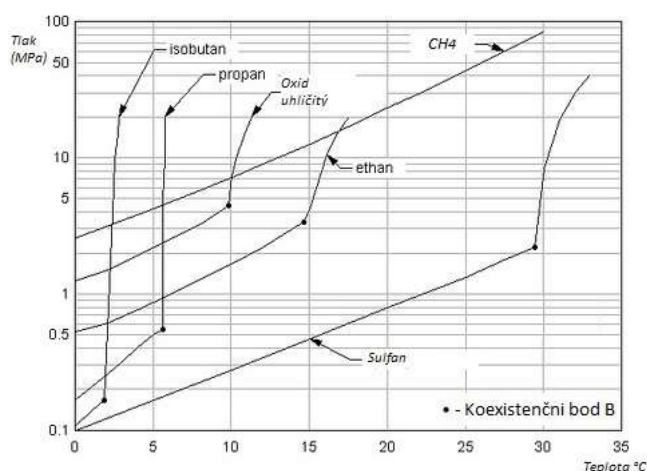
-Křivka *IV* – Změna teploty mrznutí vody při rozpouštění v ní stabilizátoru. [1]

Z grafu lze vidět, že čím vyšší tlak plynu, tím vyšší teplota vzniku hydrátů. [1]

Pokud tlak bude nižší než tlak v bodě B, to při ohřátí hydrát se rozpadá na vodu a M_{plyn} . V opačném případě – na vodu a M_{tekut} . Křivka *III* popisuje závislost $P - T_{taveni}$. Sklon křivky, doleva či doprava, závisí od toho, o kolik objem tvrdého hydrátu větší nebo menší objemu vzniklého při tavení hydrátu tekuté fáze. Se zvětšením v plynu tak zvaných destabilizujících komponentů (N_2 , H_2 , He_2), tlak vzniku hydrátů vzroste. Jestli směs bude obsahovat více než 50 % podobných látek, vytvoření hydrátu dané směsi bude nerealizovatelné. [1] [8]

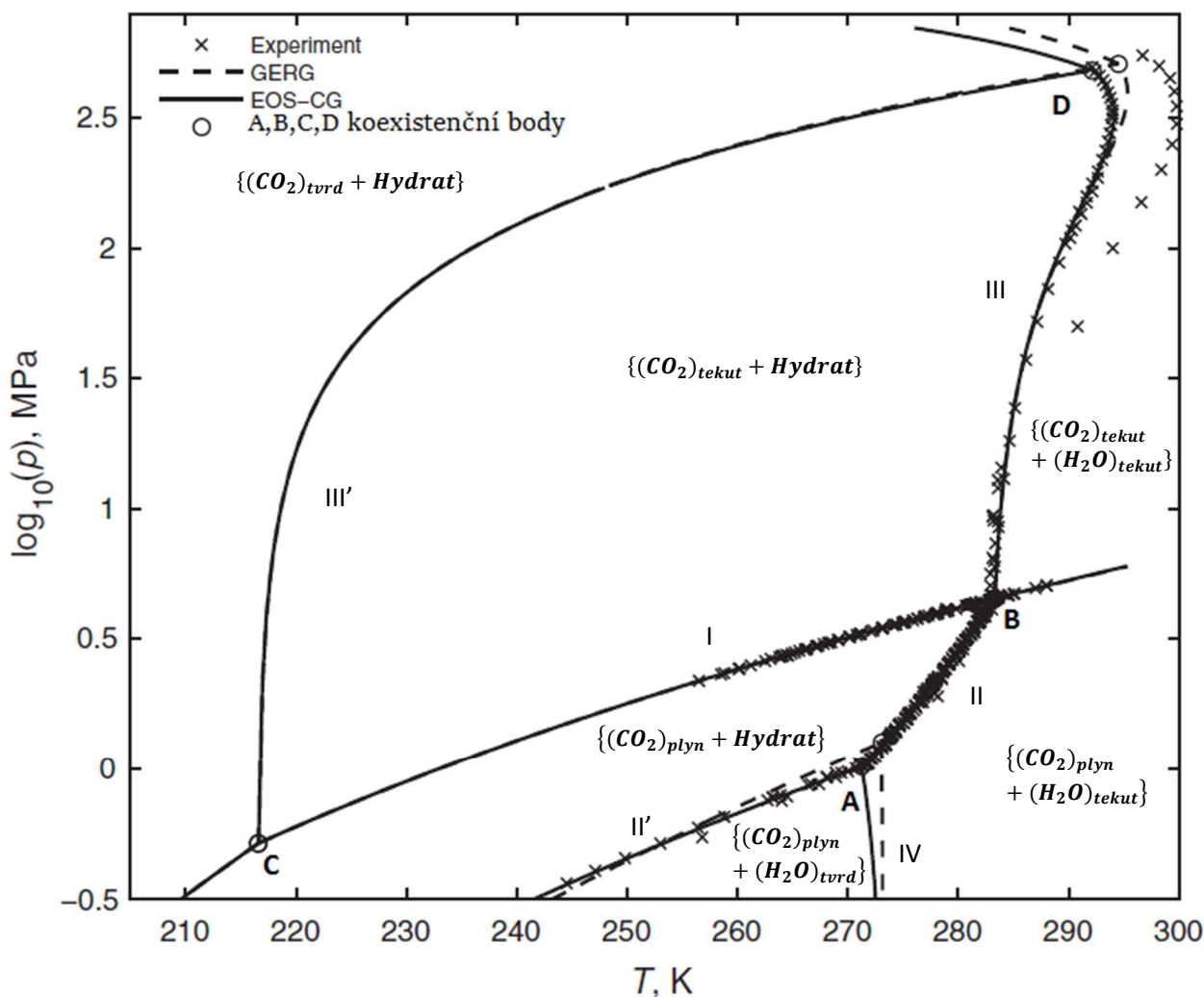


Obrázek 5 Rovnovážní diagram existence hydrátů [1] [3]



Obrázek 6 Koexistenční bod B pro různé typy plynů

(Isobutan, Propan, Oxid Uhličitý, Etan, Metan, Sulfan) [8]

Obrázek 7 Rovnovážní diagram H₂O+CO₂ [9]

Body koexistence [1] [9]:

- v bodě A koexistují $\rightarrow (CO_2)_{\text{plyn}}, (H_2O)_{\text{tvrđ}}, (H_2O)_{\text{tekut}}, \text{Hydrát}$;
- v bodě B koexistují $\rightarrow (CO_2)_{\text{plyn}}, (CO_2)_{\text{tekut}}, (H_2O)_{\text{tekut}}, \text{Hydrát}$;
- v bodě C koexistují $\rightarrow (CO_2)_{\text{tvrđ}}, (CO_2)_{\text{plyn}}, (CO_2)_{\text{tekut}}, \text{Hydrát}$;
- v bodě D koexistují $\rightarrow (CO_2)_{\text{tvrđ}}, (CO_2)_{\text{tekut}}, (H_2O)_{\text{tekut}}, \text{Hydrát}$.

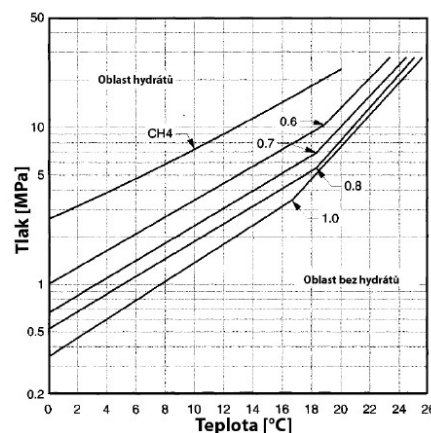
Tato existence zajištěna určitými parametry – teplotou, tlakem a chemickým složením vody a plynu. Při větší teplotě hydrát existovat nemůže. Přírodní plyn s malou hustotou schopen tvořit hydráty i za vyšších teplot, na rozdíl od plynu s vyšší hustotou. Na změnu teploty vzniku hydrátů má vliv složení plynu, čistota vody, turbulence atd. Zároveň je velmi důležitá rychlost ochlazování. [10]

2.3.2. Výpočtové metody

1. Na základě hutnoty plynu – jednoduchá (Obrázek 8).

V plynárenské praxi se používá veličina zvaná hutnota. Je definovaná jako poměr hustoty daného plynu a hustoty vzduchu za uvažované teploty a tlaku.

Tato metoda založena na použití p-T grafu. Metoda je nepřesná. [4] [7]



Obrázek 8 Graf hutnoty plynu [7]

2. Sestavení rovnováhy na základě fázových diagramů pro vodu – uhlovdík a CO2. (Obrázek 9)

Metoda je založena na rovnici absolutního tlaku (Rovnice 2):

Rovnice 2 Rovnice absolutního tlaku

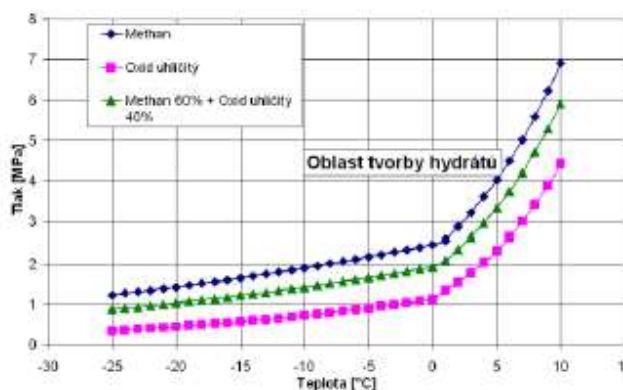
$$P = \exp\left(a + \frac{b}{T}\right) [kPa]$$

Kde a a b jsou konst., T je teplota [K]. [7]

Tato metoda poskytuje přijatelné výsledky jenom pro čisté plyny. Pro směsi se však již od reálných hodnot značně liší.

Z uvedených rovňah je patrné, že

přítomnost CO₂ v metanu posouvá rovnováhu tvorby hydrátů k vyšším teplotám a nižším tlakům. Rovnováhy tvorby hydrátů pro CH₄, CO₂ a jejich směs. [7]



Obrázek 9 Fázový diagram pro vodu – metan, CO₂ a jejich směs [7]

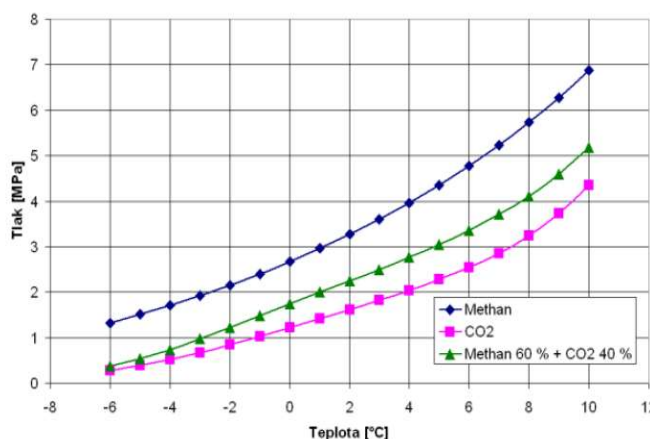
3. Metoda distribučního koeficientu (metoda K-faktoru)

Navržena Carsonem a Katzem. Je založena na distribuci jednotlivých složek plynu mezi hydrát a plynou fází. Ten to poměr definován jako:

$$K_i = \frac{y_i}{s_i}$$

Kde y_i a s_i jsou molární zlomky v plyné a pevné fázi. Bod formování hydrátů musí splňovat podmínku

$$\sum \left(\frac{y_i}{K_i}\right) = 1$$



Obrázek 10 Fázový diagram pro vodu – metan, CO₂ a jejich směs [7]

Hodnota distribučního koeficientu se získá pomocí 18 parametrové rovnice (Obrázek 10). Rovnice zahrnuje danou teplotu a tlak. Tato metoda vykazuje odchylky teploty od experimentálních měření max. do 5%. Pro potřeby chemicko-inženýrské praxe je dostačující. [7]

2.3.3. Doba a Rychlost vzniku Hydrátů

Průměrnou objemovou rychlost nashromáždění hydrátů v potrubí lze zjistit z rovnice (Rovnice 3):

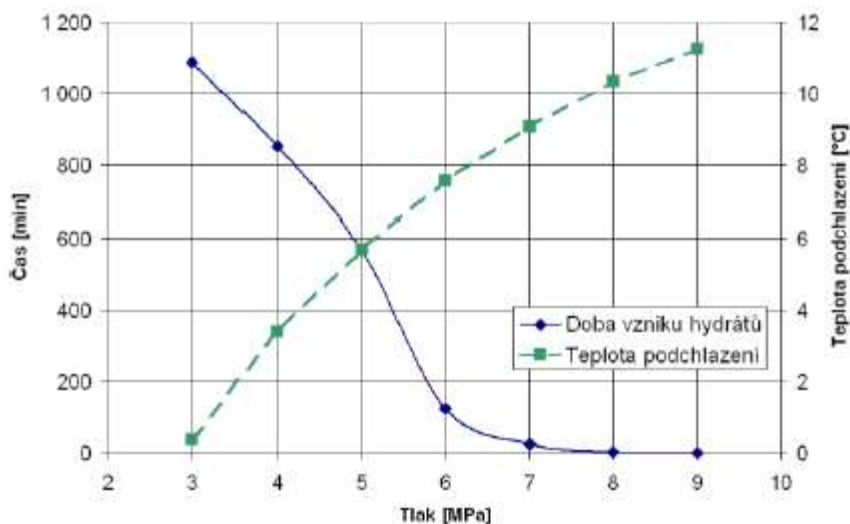
Rovnice 3 Rychlost nashromáždění hydrátu v potrubí

$$G = \frac{Q \cdot (W_H - W_K) \cdot v}{t} \left[\frac{m^3}{h} \right] \quad [5]$$

(Q - spotřeba plynu [$1000 \cdot m^3$], W_H - vlhkost plynu v rovnovážném bodě [g/m^3], W_K - vlhkost plynu po vzniku hydrátu [g/m^3], v - měrný objem hydrátu [m^3/kg], t - čas potřebný pro vznik hydrátu [h])

Rychlost tvorby hydrátů je výrazně ovlivněna teplotou a tlakem. Při snižování teploty nebo zvyšování tlaku dochází k významnému zrychlení jejich tvorby.

Důležitým kritériem pro stanovení rychlosti tvorby je pak tzv. teplota podchlazení (T_{subc}), která je definovaná jako rozdíl aktuální teploty a rovnovážné teploty tvorby hydrátů za daného tlaku. Při znalosti rovnovážné teploty je pak podle teploty podchlazení možno za použití empirických rovnic vypočítat rychlost tvorby hydrátu (Obrázek 11). [7]



Obrázek 11 Graf podchlazení [7]

Rovnice 4 Doba vzniku hydrátu metanu

$$t(\text{min}) = -157,226 \cdot \Delta T_{subc} + 1241,51 \quad [7]$$

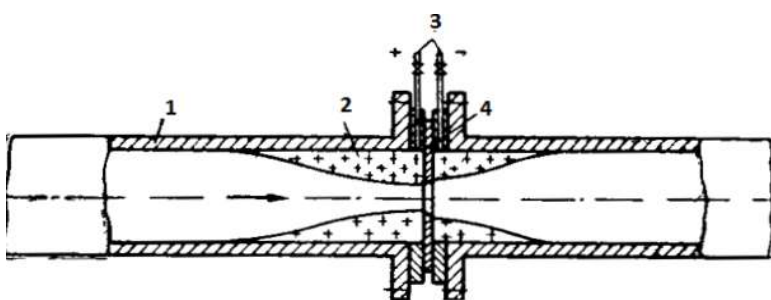
3. Místo existenci hydrátů

3.1. Uměle tvořené – Plynovodní potrubí a plynové vrty

Obvykle lze jich potkat tam, kde se nachází úsady, nečistoty, např. písek. Pro správné stanovení místa tvorby hydrátu musíme vědět složení plynu, jeho hustotu a vlhkost, a změny tlaku a teploty. Pokud známe vlhkost, složení plynu a závislost těchto parametrů na tlaku a teplotě můžeme zjistit, kdy a kde začne vznikat hydrát, a rychlost jeho nashromáždění v potrubí. [6]

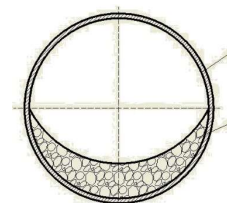


Obrázek 12 Plynový hydrát v potrubí [10]



Obrázek 13 Nahromáždění hydrátů na měřicí cloně

(1 – plynovod, 2 – hydráty, 3 – impulsní potrubí, 4 – clona) [5]



Obrázek 14 Průřez potrubí v místě nashromáždění hydrátů (1- potrubí, 2- hydrát) [5]

Pokud rosný bod leží nad rovnovážnou hydrátotvornou křivkou, hydrát vzniká v místě průseku čáry změny teploty v plynovodu a rovnovážné hydrátotvorné křivky. V případě že rosný bod leží pod rovnovážnou křivkou, ale nad minimální hodnotou teplotní křivky plynovodu, hydráty vznikají v rosném bodě. Když rosný bod budeme mít jak pod rovnovážnou křivkou, tak i pod minimální teplotní hodnotou, hydráty nevzniknou. Hydráty vznikají ve vrtech a závisí na plastových teplotách, klimatických podmínkách a režimech exploatace vrtů. Stvol vrtu, v němž nejčastěji existují podmínky pro vznik hydrátů, pokud teplota plynu při jeho pohybu na horu, od porubu do ústí, se klesat pod hydrátotvornou teplotu. V průběhu čehož vrt se ucpává hydrátem. V důsledku poklesu teploty plynu při jeho pohybu podél steny vrtu, v proudu vždy kondenzovaná voda. Z toho vyplývá, že vytváření hydrátů podmíněno pouze poměrem tlaku a teploty. [5]

Hydráty plynu se mohou tvořit v důsledku míchaní plynu v potrubí anebo při skladování. Turbulence a vysoké rychlosti podporují vzniku hydrátů (např. v místech vysokého průtoku a v místech škrcení plynu). [11]

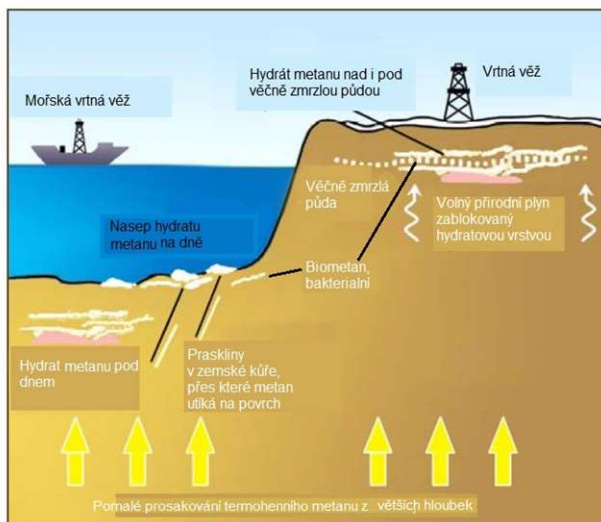
3.2. Přírodně tvořené – Mořské dno a oblasti permafrostu

Přírodní plynové hydráty – akumulace hydrátů, vzniklých bez účasti lidí. Velké objemy plynových hydrátů byly nalezeny na Japonském šelfu, v okolí Blejk Ridž, u kontinentálního okraji v oblasti Kaskádového pohoří, vedle Vancouveru, a u Novo Zélandského šelfu. Velká část informace o rozmístění hydrátů byla získána nepřímou metodou: díky seizmickým výzkumům, geoinformačním systémům, podle výsledků měření během vrtání a podle změny mineralizace vody. Hloubky ve vodě, kde můžou existovat hydráty, leží v intervalu od 0,7 do 2,5 km. [3] [4] [12]

Podmínky, potřebné pro vznik hydrátů existují jak po celé ploše světového oceánu, tak i na povrchu země (hlavně v oblastech permafrostu (věčně zmrzlé pudy), což je podmínkou vhodné kombinace teploty a tlaku. [10]. Messojachske naleziště bylo objeveno v severní části Západosibiřské roviny v roce 1968. Za následujících 20 let v této lokalitě bylo objeveno více než 60 jiných nalezišť. Jejich celkové zásoby 22 bilionu m³ což je na tu dobu 1/3 světových zásob plynu. Zásoby Messojachskeho nalz. rovnali se 79 milionu m³ ze kterých 1/3 obsahovali hydráty. [10] [12]



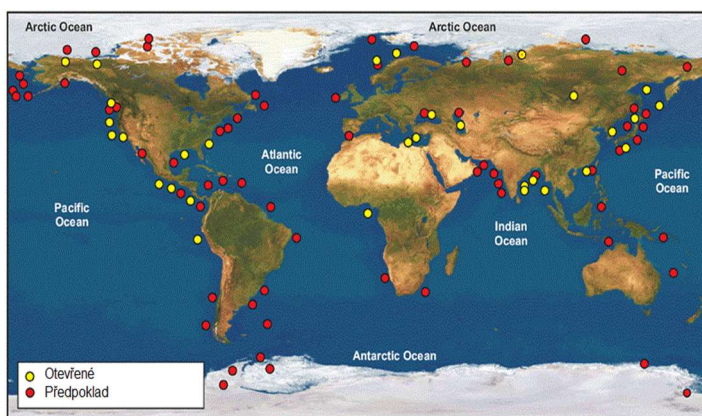
Obrázek 18 Messojachske plynové naleziště ve Sibiře



Obrázek 15 Místo vzniku plynových hydrátů [3]



Obrázek 17 Jamburgské naleziště [20]

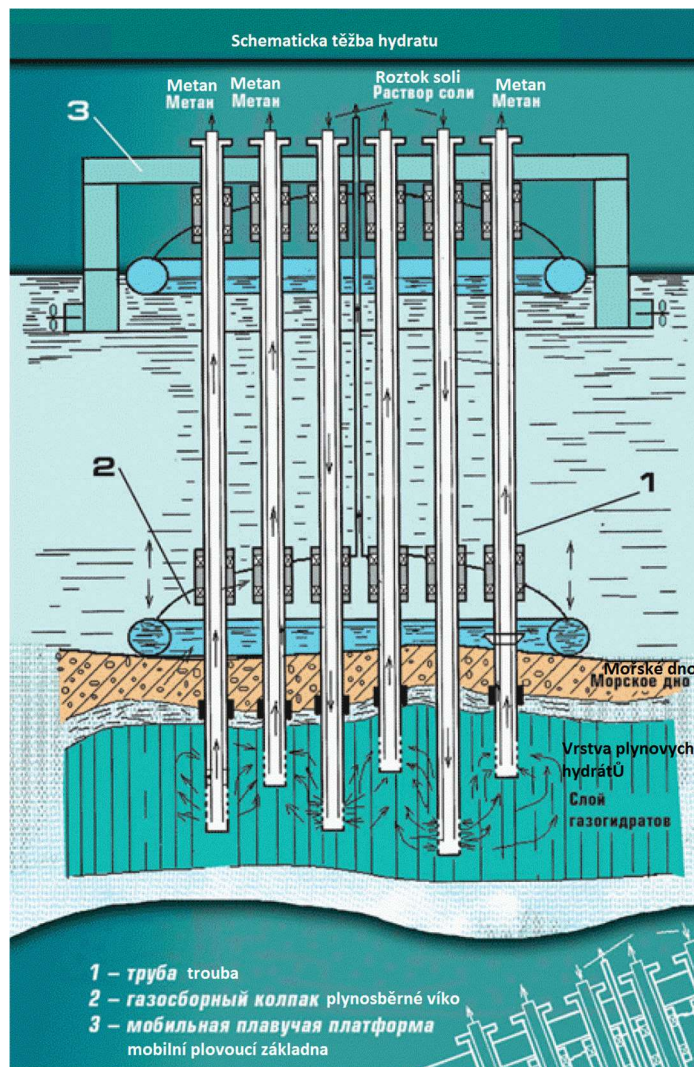


Obrázek 16 Hydráty na zeměkoule

4. Využití hydrátů

4.1. Energetické

Z energetického hlediska hydráty bereme, jako nadře s obrovskými zásobami hořlavých plynů, které běžně používáme ve všech oblastech lidské činnosti.



Obrázek 19 Schematická těžba hydrátů [12] [13]

4.1.1. Objem plynu v hydrátu

- Objem plynu v hydrátu lze stanovit pomocí vzorku:

Rovnice 5 Objem plynu v hydrátu

$$V_G = \frac{224000 \cdot V_H \cdot \rho_H}{M_H} m^3; [10]$$

(V_H – Objem hydrátu [m^3]; ρ_H – hustota hydrátu [g/cm^3]; M_H – Molekulová hmotnost hydrátu [g]. Plyn v naleziště obvykle se vyskytuje ve třech stavech: ve volném stavu, ve tvaru hydrátu, v rozpouštěném tvaru);

- Celkové zásoby plynu, Q:

Rovnice 6 Celkové zásoby plynu

$$Q = Q_G + Q_H + Q_j \quad m^3; [10]$$

(Q_G – objem plynu ve volném tvaru, m^3 ; Q_H – objem plynu v hydrátu, m^3 ; Q_j – objem plynu v rozpouštěném tvaru [m^3]);

- Objem plynu ve volném tvaru:

Rovnice 7 Objem plynu ve volném tvaru

$$Q_G = V * m * \frac{PT_0}{TP_{0z}} [1 - S_W(1 + S_h V_h - S_h)] \quad m^3; [10]$$

(V – Objem naleziště, m^3 ; m – poréznost hornin; P – plastový tlak, MPa; T – plastová teplota, K; P_0, T_0 – normální teplota a atmosférický tlak; z – koeficient stlačení volného plynu v nalezišti; S_W – celkový obsah podzemní vody v nalezišti; V_h – měrný objem vody v hydrátu, m^3/m^3 (pro metan $V_h = 1,26$); S_h – část podzemní vody, která se přeměnila v hydrát; S_h vždy bude menší než 1 a lze stanovit ze vztahu: $S_h < (S_W - 1) / (\frac{1}{V_h} - 1)$);

- Objem plynu v hydrátu:

Rovnice 8 Objem plynu v hydrátu

$$Q_H = V * m * S_W * S_h * V_h * \Psi \quad m^3; [10]$$

(Ψ – koeficient reagování; rovna se množství objemů plynu (za normálních podmínek) v jednom objemu vody, při jejich přechodu do hydrátového stavu: $\Psi = 22400/M_h$, [m^3/m^3]); [10]

- Objem plynu v rozpouštěném tvaru:

Rovnice 9 Objem plynu v rozpouštěném tvaru

$$Q_j = V * m * S_W * (1 - S_h) * \lambda \quad m^3; [10]$$

(λ - rozpustnost plynu ve vodě [m^3/m^3]). [10]

4.1.2. Metody těžby plynu z hydrátů

Nejdůležitějšími faktory pro vytažení hydrátů jsou [14]:

- hloubka a velikost oblasti vzniku hydrátů;
- průměrné množství hydrátů v průřezu horniny;
- tloušťka produktivních plastů;
- velikost a stupeň přechlazení naleziště;
- celkové zásoby plynu;
- efektivita použité technologie tažení.

Plynové hydráty patří ke skupině potenciálních zdrojů uhlovodíků. Jako např. těžba plynu z břidlic a uhlovodíků z bituminózních pískovců. Některé z nich, kromě hydrátu, se už široce používají v průmyslu. Ve většině případů tohle závisí na investici a technologické úrovni. [13]

Nyní existují 3 možné způsoby, jak lze vyloučit plyn z hydrátů:

- Snížení tlaku – předpokládá pokles tlaku do úrovně, potřebného pro rozpad hydrátů;
- Ohřev – ohřev do teploty rozpadu hydrátů. Jako jedna z možností ohřátí hydrátů na šelfech relativně teplou mořskou vodou;
- Napumpování inhibitorů, například metanolu, který vyvolá změnu hodnot rovnovážných parametrů hydrátů. Ve výsledku hydráty se rozpadají, čím uvolňují metan.

Nejjednodušší metodou z praktického hlediska je ohřev teplou vodou. [11]

4.1.3. Vlastnosti rozpadu hydrátů

Rozpad hydrátu v uzavřeném prostoru je doprovázen výrazným zvýšením tlaku.

Vznik Plynových Hydrátů probíhá s vyloučením tepla, ale rozpadají se s pohlcením tepla.

Tabulka 3 Vlastnosti rozpadu hydrátů [10] [10]

Plyn	Vzorek	Hustota [g/cm ³]	Molární objem [cm ³ /mol]	Rozpadové teplo	
				T>0°C	T<0°C
CH ₄	CH ₄ 6H ₂ O	0.910	136.264	54.2 kJ/mol	18.1 kJ/mol
	M=124				
CO ₂	CO ₂ 6H ₂ O	1.117	136.078	57.5 kJ/mol	24.3 kJ/mol
	M=152				
C ₂ H ₆	C ₂ H ₆ 7H ₂ O	0.959	162.669	71.5 kJ/mol	25.7 kJ/mol
	M=308				
C ₃ H ₈	C ₃ H ₈ 17H ₂ O	0.866	404.157	129.2kJ/mol	27.7 kJ/mol
	M=308				

Hydrát CH₄ (metanu) může existovat v rozsahu:

- Tlaků: od 2*10⁻⁸ Pa do 2*10³ MPa;
- Teplot: od 70 K do 350 K. [15]

4.2. Problémy, hrozby a jejich možné řešení

- Skleníkový efekt.

Skleníkový plyn **CO₂**, **CH₄**, **N₂O**. V dnešní době se snažíme zastavit nadměrný útek podobných plynů do atmosféry. Jedna z možností, jak se to lze řešit, skladovat tyto plyny v klatratech (hydrátech). Druhá možnost zabránit jejich samostatnému uvolňování do atmosféry. Tím bychom mohli částečně řešit problematiku globálního oteplování či ochlazování. Jedna z možností kde by bylo možné skladovat **CO₂** je mořské dno. V určité hloubce, kde budou odpovídající podmínky pro vytvoření a udržení ve stavu klatratu. [16]

- Hypotéza o metan-hydrátové pušce.

Je souhrnem hypotéz o tom, že rostoucí teplota oceánu může spustit náhlé uvolňování metanu z usazenin metanových hydrátů pod povrchem mořského dna. Metan je silným skleníkovým plynem čímž způsobuje další zvyšování teplot a další destabilizace metanových hydrátů – tím se spouští samo-zesilující nezastavitelný proces, na podobě výstřelu z pušky.

Permské vymírání je nejrozsáhlejší hromadné vymírání organismu v historii Země, které nastalo před 252 miliony let a trvalo v průběhu 80 000 let, bylo pravděpodobně z části ovlivněno hromadným uvolňováním metanu, což mělo za hlavní následek výrazné zvýšení teplot. [16]

- Stabilita mořského dna.

Rozpad hydrátů v oceánu může přivést k porušení stability okolodonných vrstev což způsobí prudké snížení pevnosti sedimentárních hornin. [17]

- Průmyslové obtíží.

Průmyslové obtíží při těžbě a dopravě plynu plynovodním potrubím. Hydráty vznikající v průběhu transportu mohou částečně nebo úplně zacpat pracovní prostor potrubí. Vznik plynových hydrátů v porubové oblasti potrubí způsobuje pokles výkonu vrtné sondy o 18-19 %.

Pro přibližné určení teoretického místa vzniku hydrátu v plynovodu potřebujeme vědět složení dopravujícího plynu, vlhkost, tlak, teplota a geometrie potrubí.

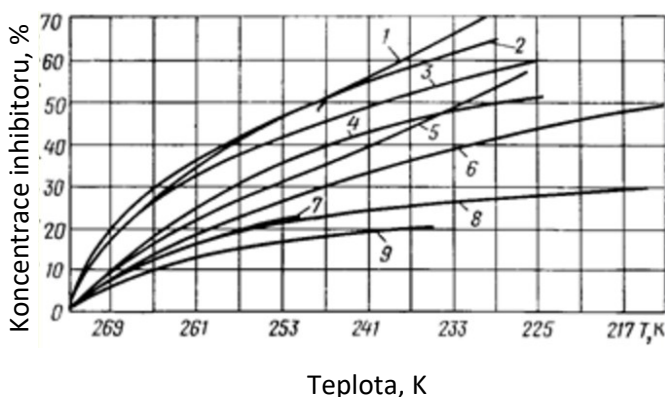
Metody zabránění vzniku hydrátů a jejich rozložení:

- Doohřev plynu;
- Snížení tlaku plynu;
- Osušení plynu tvrdým nebo tekutým absorbentem;
- Inhibitory. [4] [18] [19]

4.2.1. Inhibitory

Pro odstranění hydrátů používají se inhibitory. V případě zácpy plynovodního potrubí hydrátem, inhibitory napouštějí přímo do proudu plynu.

Pokud zácpa bude částečnou, inhibitory budou přiváděny přes speciální hrdla, nátrubky pro manometry anebo přes profukovací svíčku. V případě že zácpa bude mít délku několik set metru, bude potřeba vyříznout několik otvorů v potrubí nad místem vzniku hydrátu a napumpovat do nich metanol. Pak otvory znovu se zaváří. [4]



Obrázek 20 Závislost teploty mrznutí vody na koncentraci inhibitoru

(1 – Glycerin; 2 – Třietylenglykol; 3 – Dietylenglykol; 4 – Etylenglykol; 5 – C_2H_5OH ; 6 – Metanol; 7 – NaCl; 8 – $CaCl_2$; 9 – $MgCl_2$.)

V průmyslu pro rozložení hydrátů používají většinou metanol a glykoly. Občas takže používají tekuté uhlovodíky, spodní vodu, směsi různých inhibitorů atd.

- Metanol (CH_3OH) snižuje teplotu vzniku hydrátů, rychle rozkládá hydráty a schopen rozpouštět ve vodě.
- Elektrolyty a konkrétně vodní roztoky chloridu vápenatého ($CaCl_2$). Jsou levným, bezpečným a velmi efektivním inhibitorem. Stanoveno že max. efektivitu má 30% roztok chloridu vápenatého. Takže mohou být použity roztoky chloridu lithného ($LiCl$) a jejich směs $CaCl_2 + LiCl$. Spodní mineralizovaná voda je taky efektivním elektrolytem, díky přítomnosti soli v její struktuře.
- Etylenglykol se používá jako anti-hydrátový inhibitor. Je produktivnější ale zároveň i dražší.

Výhodou etylenglykolů a elektrolytů je to že tyto látky lze později separovat a znovu využít.

[20] [21]

4.3. Plynové hydráty v kosmickém prostoru

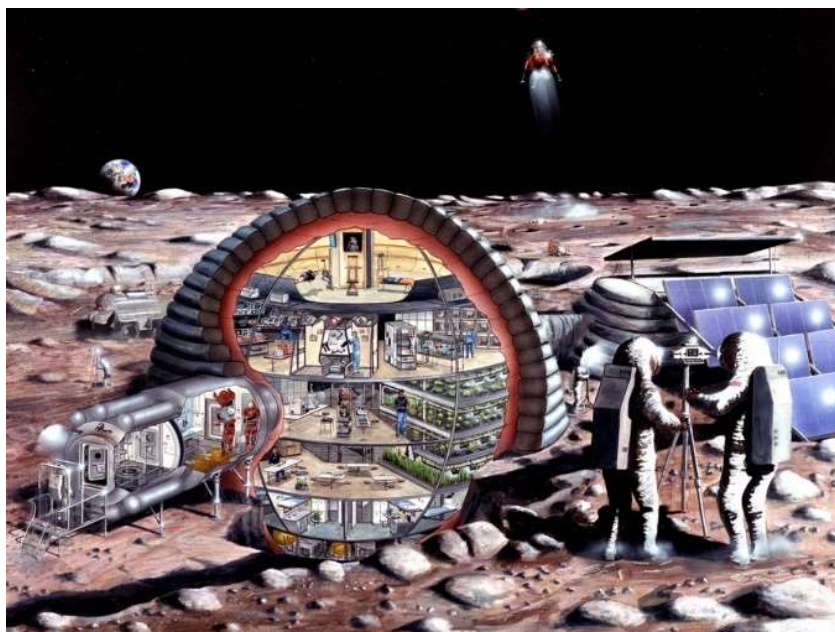
Už dlouho dobu lidstvo se zabývá otázkou osvojení a kolonizace Kosmasů. Ale tohle je velmi komplikovaná záležitost, která by mohla zahrnout téměř všechny existující lidské vědy, a v případě potřeby vytvořit nějaký nové výzkumné instituty.

Co se týká plynových hydrátů, kosmos, je místem s ideálními podmínkami pro existence plynů v tuhém stavu.

Jak by nám to mohlo pomoci?

1) Při založení báze na nějakém objektu ve vesmíru, například s účelem kolonizace nebo s účelem těžby nerostných surovin, potřebujeme zajistit komfortní podmínky pro jejich obyvatele. Účelným technologickým zplyňováním užitečných plynů můžeme zajistit dodávky elektrické a tepelné energie, vytvoření příjemné atmosféry v izolované oblasti.

2) Přeprava plynu v tuhém stavu



Obrázek 21 Návrh mimozemské základny

5. Experiment

Na základě teoretických znalostí o hydrátech jsme rozhodli provést experiment.

Jehož cílem je vytvořit v laboratorních podmínkách hydrát oxidu uhličitého ($\text{CO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) a dokázat že skleníkový plyn CO_2 lze skladovat.

Potřebné podmínky vzniku hydrátů $p \cong (3-3,2) \text{ MPa}$; $t \cong (4 - 4,6) \text{ }^\circ\text{C}$.

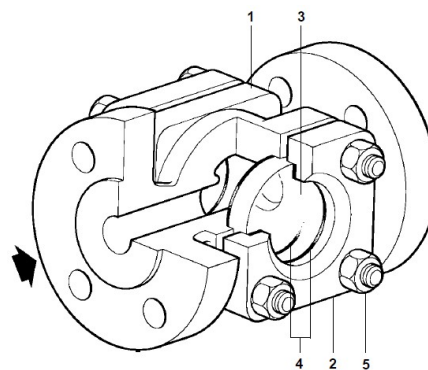
5.1. Návrh experimentu

Z bezpečnostních důvodů zvolili jsme nejméně nebezpečný plyn – oxid uhličitý CO_2 . Princip experimentu spočívá v propouštění plynu skrz studenou destilovanou vodu při určitém tlaku, abychom dostali hydrát oxidu uhličitého.

5.2. Součásti experimentu

- **SG253 (PN25/DN50)** - základní součást je dvojité Průhledítko s přírubovým připojením, které je vyrobeno z tvárné litiny GGG-40.3

1.	Tělo	Tvárná litina
2.	Víko	Tvárná litina
3.	Sklo	Borosilikátové sklo
4.	Těsnění	Zesílený grafit
5.	Svorníky víka	Ocel
	Matice víka	Ocel

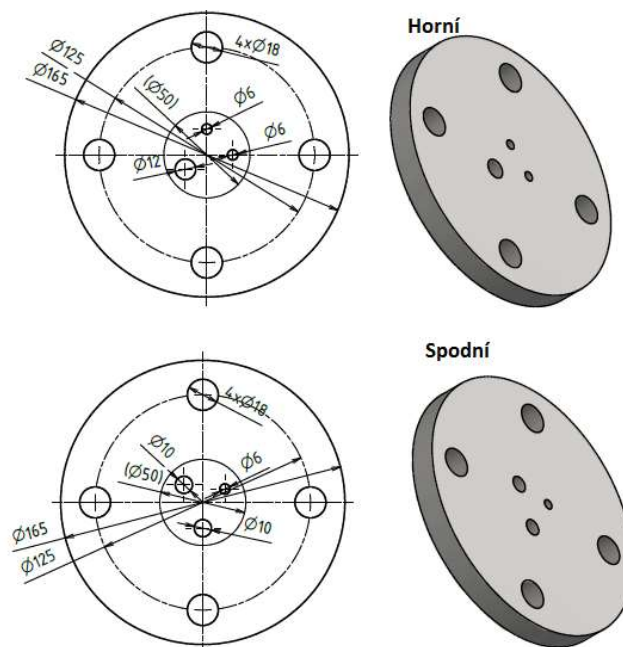


Obrázek 22 Průhledítko SG253

- **Borosilikátové sklo - DIN 7080**
- **DIN 2527 (DN50/PN40)**

Označení materiálu	1.4301
Staré označení	ČSN 17240
Pevnosti v tahu	520 - 720 N/mm^2
Mez kluzu	210 N/mm^2
Tažnost	45 %
Žíhací teplota	1000 - 1100 $^\circ\text{C}$

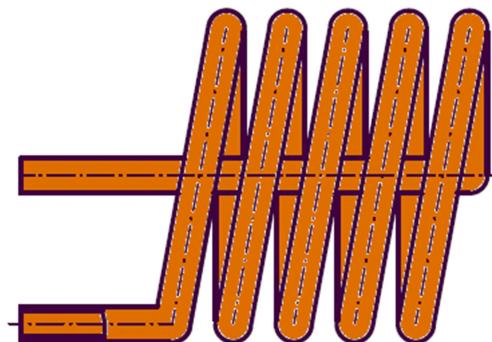
- **SUPERLOK série i-Fitting**



Obrázek 23 Zasepovací příruby Horní a Spodní

- Měděná spirálová trubka pro chlazení pracovního prostoru.

Hustota	8,94 g/cm ³
Tepelná vodivost	386 W/(m*K)
Teplota tání	1084,62 °C
Teplota varu	2562 °C
Skupenské teplo tání	13 kJ/mol
Skupenské teplo varu	307 kJ/mol



Obrázek 24 Měděná spirálová trubka pro chlazení

- Ocelové trubky, destička



Obrázek 25 Trubka-Destička pro přívod plynu



Obrázek 26 Regulační odvod plynu



Obrázek 27 Trubka na teploměr

- Tlaková Lahev CO₂.

UN1013 OXID Uhlíčitý CO₂ TECHNICKÝ 2.5

- Hadice

- pro přívod plynu 7P SWAGVELOK POLE PURE ¼

- pro přívod a odvod chladiva

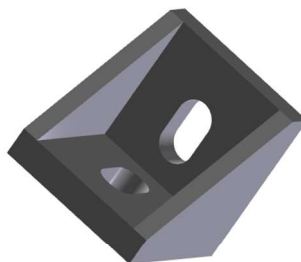
- Pěno-plastová Izolace

- Destilovaná Voda

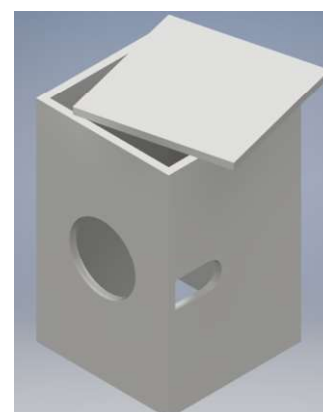
- Hliníkové profily



Obrázek 30 Hliníkový profil 30x30



Obrázek 29 Fixační úhelník 28x28



Obrázek 28 Pěno-plastová izolace

5.2.1. Měřicí přístroje

- WISE P116 (DIN Connector) Barometr (Rozsah 0-50 bar)
- Diametral L240R51D
- Redukční ventil GCE DIN NIT 200/30 bar
- Teploměr TESTO TERM 9010
- Multimetr UNI-T UT70B



Obrázek 31 WISE P116 (DIN Connector) Barometr (Rozsah 0-50 bar)



Obrázek 32 Redukční ventil GCE DIN NIT 200/30 bar



Obrázek 33 Multimetr UNI-T UT70B



Obrázek 35 Teploměr TESTO TERM 9010

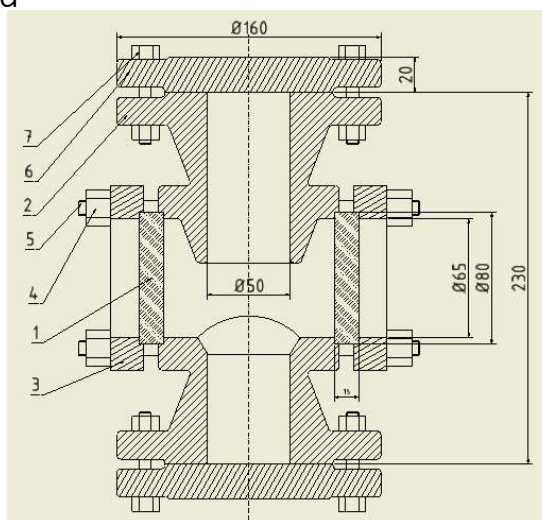


Obrázek 34 Diametral L240R51D

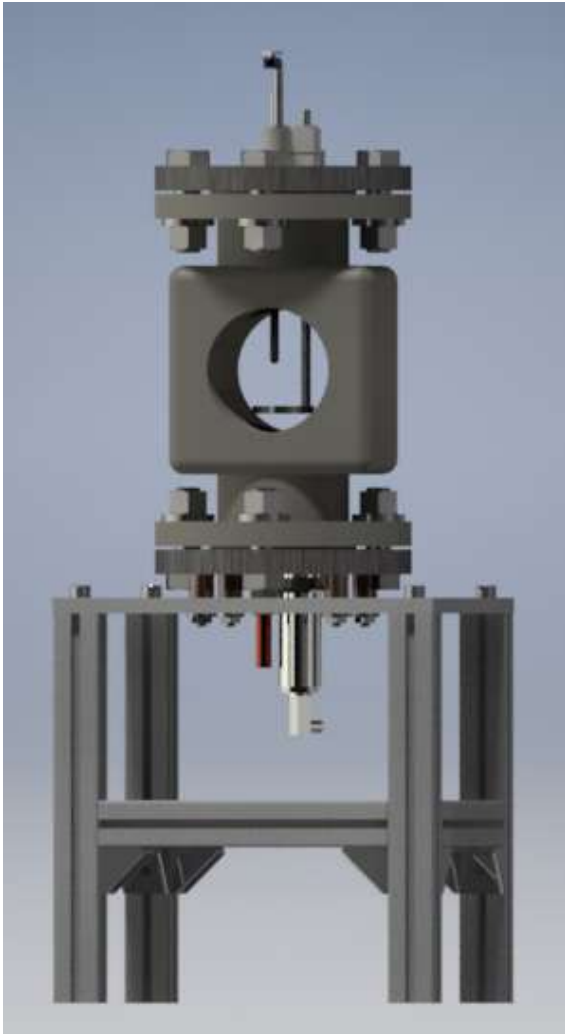
5.2.2. Schematicky pohled na celou soustavu

- 1) 2x Borosilikátové sklo ($\lambda_{skla} = 1,2 \frac{W}{m.K}$)
- 2) Tělo (Tvárná litina GGG 40.3 – ($\lambda_{40,3} = 36,2 \frac{W}{m.K}$)
- 3) 2x Viko (Tvárná litina GGG 40.3)
- 4) 8x Matice víka
- 5) 4x Svorníky víka
- 6) 2x Zaslepovací Příklad
- 7) 8x Šrouby; 8x Matice

Vnější izolace je z pěnoplastu ($\lambda_{penoPl} = 0,04 \frac{W}{m.K}$)



Obrázek 36 Podélný řez cele soustavy



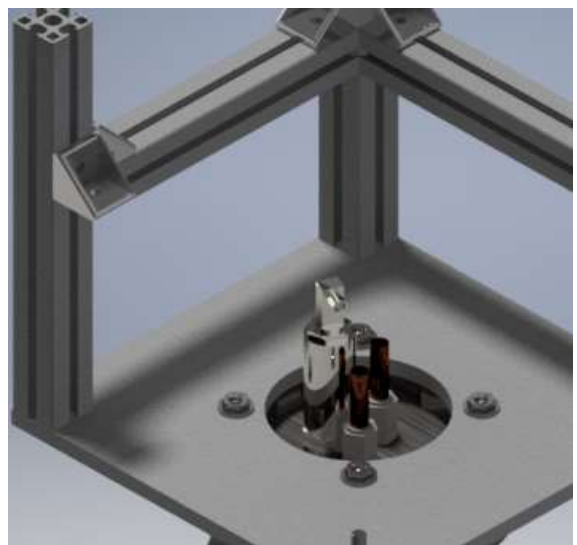
Obrázek 38 Cela soustava ve 3D, pohled ze předu



Obrázek 37 Cela soustava ve skutečnosti, pohled ze předu



Obrázek 40 Cela soustava ve 3D, pohled ze shora



Obrázek 39 Cela soustava ve 3D, pohled ze spodu

5.3. Vypočet Tepelného výkonu. Stanovení chladicí plochy

Výška hladiny – $l=210$ mm ($l_{skla} = 65$ mm; $l_{sten+izolace} = 145$ mm);

Průměr otvoru – $D=50$ mm;

Klidná voda – $t_{H_2O} = 10^\circ\text{C}$; $\alpha_{H_2O} = 70 \frac{W}{m^2K}$;

Teplota chladicí vody – $t_{H_2O chl} = 2^\circ\text{C}$; $\alpha_{H_2O} = 70 \frac{W}{m^2K}$;

Teplota okolí – $t_{vzduch} = 20^\circ\text{C}$; $\alpha_{vzduch} = 7 \frac{W}{m^2K}$.

- Stěna a izolace

Součinitel prostupu tepla (stěna+izolace):

$$K^I = \frac{1}{\frac{1}{\alpha_{H_2O}} + \frac{1}{\alpha_{vzdu}} + \frac{l_1}{\lambda_{40.3}} + \frac{l_2}{\lambda_{Penoplast}}}$$

$$= \frac{1}{\frac{1}{70} + \frac{1}{7} + \frac{0,01}{36,2} + \frac{0,03}{0,04}}$$

$$= 1,102 \frac{W}{m^2K}$$

Hustota tepelného toku (stěna+izolace):

$$q^I = K^I \cdot \Delta T = 1,102 \cdot (20 - 10)$$

$$= 11,0203 \frac{W}{m^2}$$

Výkon (stěna+izolace):

$$Q^I = S^I \cdot q^I = \pi \cdot D \cdot l_{sten+izolace} \cdot q^I = \pi \cdot 0,05 \cdot 0,145 \cdot 11,0203 = 0,251 W$$

- Borosilikátové sklo

Součinitel prostupu tepla (sklo):

$$K^{II} = \frac{1}{\frac{1}{\alpha_{H_2O}} + \frac{1}{\alpha_{vzdu}} + \frac{l_{skla}}{\lambda_{skla}}}$$

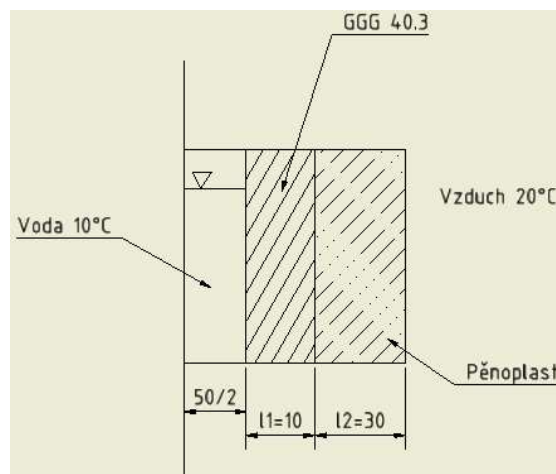
$$= \frac{1}{\frac{1}{70} + \frac{1}{7} + \frac{0,015}{1,2}}$$

$$= 5,8947 \frac{W}{m^2K}$$

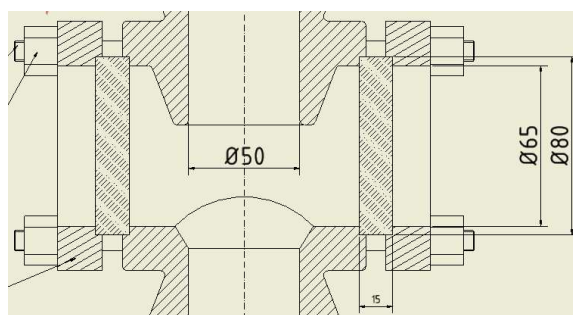
Hustota tepelného toku (sklo):

$$q^{II} = K^{II} \cdot \Delta T = 5,8947 \cdot (20 - 10) = 58,9474 \frac{W}{m^2}$$

$$\text{Výkon (sklo): } Q^{II} = S^{II} \cdot q^{II} = 2 \cdot \frac{\pi D^2}{4} \cdot q^{II} = 2 \cdot \frac{\pi \cdot 0,065^2}{4} \cdot 58,9474 = 0,3912 W$$



Obrázek 41 Schematický pohled na stěnu trati a její izolace

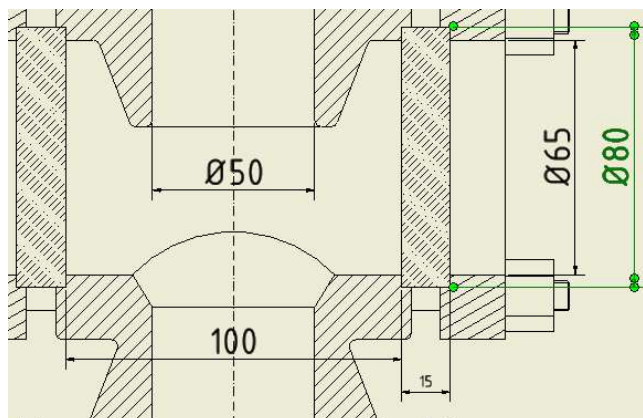


Obrázek 42 Schematický rozmístění borosilikátového skla

- Prostor mezi sklem

Součinitel prostupu tepla (stěna+izolace):

$$\begin{aligned}
 K^I &= \frac{1}{\frac{1}{\alpha_{H2O}} + \frac{1}{\alpha_{vzduch}} + \frac{l_1}{\lambda_{40.3}} + \frac{l_2}{\lambda_{PenoPI}}} \\
 &= \frac{1}{\frac{1}{70} + \frac{1}{7} + \frac{0,01}{36,2} + \frac{0,03}{0,04}} \\
 &= 1,102 \frac{W}{m^2K}
 \end{aligned}$$



Obrázek 43 Schematický pohled na prostor mezi sklem

Hustota tepelného toku (stěna+izolace):

$$q^I = K^I \cdot \Delta T = 1,102 \cdot (20 - 10) = 11,0203 \frac{W}{m^2}$$

Výkon (stěna+izolace):

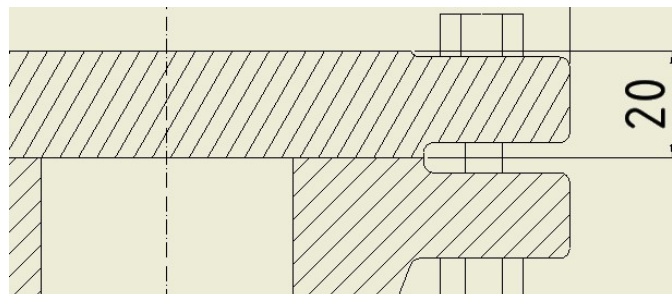
$$\begin{aligned}
 S^{III} &\approx \pi \cdot D_{skl} \cdot L - 2 \cdot \frac{\pi D_{skl}^2}{4} - 2 \cdot \frac{\pi D_{otv}^2}{4} = \pi \cdot 0,065 \cdot 0,1 - 2 \cdot \frac{\pi 0,065^2}{4} - 2 \cdot \frac{\pi 0,05^2}{4} \\
 &= 0,009885 m^2
 \end{aligned}$$

$$Q^{III} = S^{III} \cdot q^I = 0,009885 \cdot 11,0203 = 0,1086 W$$

- Zaslepovací Příruba $l_{přir} = 20mm$

Součinitel prostupu tepla (Zaslepovací Příruba):

$$\begin{aligned}
 K^{IV} &= \frac{1}{\frac{1}{\alpha_{H2O}} + \frac{1}{\alpha_{vzdu}} + \frac{l_{přir}}{\lambda_{40.3}} + \frac{l_2}{\lambda_{PenoPI}}} \\
 &= \frac{1}{\frac{1}{70} + \frac{1}{7} + \frac{0,02}{36,2} + \frac{0,03}{0,04}} \\
 &\cong K^I = 1,102 \frac{W}{m^2K}
 \end{aligned}$$



Obrázek 44 Schematický pohled na zaslepovací příruba

Hustota tepelného toku (Zaslepovací Příruba):

$$q^I = K^I \cdot \Delta T = 1,102 \cdot (20 - 10) = 11,0203 \frac{W}{m^2}$$

Výkon (Zaslepovací Příruba):

$$S^{IV} = 2 \cdot \frac{\pi D_{otv}^2}{4} = 2 \cdot \frac{\pi 0,05^2}{4} = 0,003927 m^2$$

$$Q^{IV} = S^{IV} \cdot q^I = 0,003927 \cdot 11,0203 = 0,04328 W$$

- Celkový výkon Q

$$Q^{celk} = \sum Q^i = Q^I + Q^{II} + Q^{III} + Q^{IV} = 0,04328 + 0,1086 + 0,3912 + 0,251 = 0,8714 \text{ W}$$

- Min potřebná délka chladicí trubky $l_{trub\ min}$

Tloušťka steny chlad. trubky

$$t_{Cu} \text{ 1,5mm};$$

$$\lambda_{Cu} = 394 \frac{W}{m.K};$$

Průměr chlad. Trubky $d = 10 \text{ mm}$

Součinitel prostupu tepla:

$$K^V = \frac{1}{2 * \frac{1}{\alpha_{H2O}} + \frac{t_{Cu}}{\lambda_{Cu}}} = \frac{1}{2 * \frac{1}{70} + \frac{0,0015}{394}}$$

$$= 34,9953 \frac{W}{m^2.K}$$

Hustota tepelného toku:

$$q^V = K^V \cdot \Delta T = 34,9953 \cdot (10 - 2)$$

$$= 279,9627 \frac{W}{m^2}$$

Výkon (Zaslepovací Příruba):

$$Q^V = Q^{celk}; \quad S^{IV} = \frac{Q^V}{q^V} = d * \pi * l_{trub\ min}$$

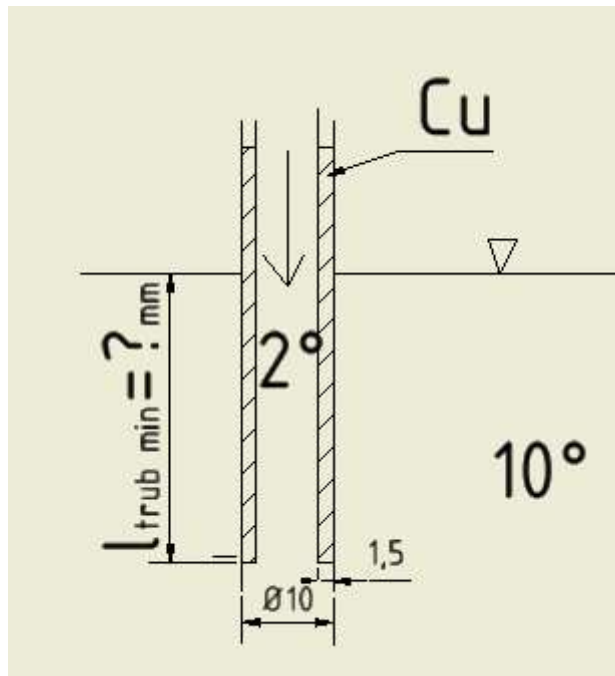
$$l_{trub\ min} = \frac{Q^V}{q^V * d * \pi} = \frac{Q^V}{q^V * d * \pi} = \frac{0,8714}{\pi * 0,01 * 279,9627} = 0,099 \text{ m} = 99 \text{ mm}$$

Minimální potřebná délka chladicí trubky ponořené do vody je 99 mm.

Byla použita měděna trubka, několikrát ohnuta, tak aby celková délka byla větší než $l_{trub\ min}$.

5.4. Postup Experimentu

Na první etapě experimentu bylo třeba celou trať ochladit. Trať musí být naplněna destilovanou vodou přibližně do půlky, tak aby pozorující mohl vidět hladinu vody skrz sklo. Do vody z horní příruby budou přivedeny dvě ocelové trubky: trubka-destička pro přívod plynu a trubka na měření teploty vody. V horní zaslepovací přírubě je trubka s regulačním ventilem pro vypouštění plynu. V spodní, neprůhledné části průhledítka, bude potopena měděna chladicí spirálová trubka, jejíž minimální deklu mám spočítanou viz. výše v 5.3..



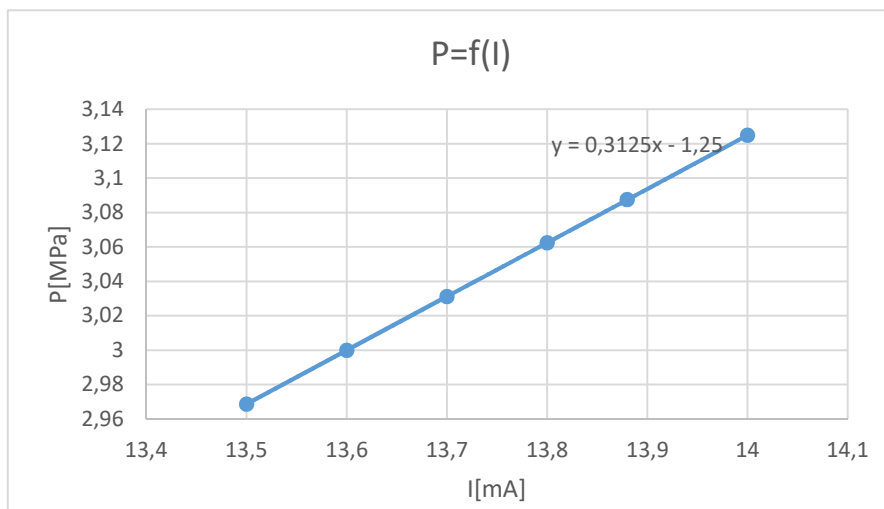
Obrázek 45 Schematický pohled na chladicí trubku

- Tlak

Okamžitou hodnotu tlaku odečítáme z Barometru, který umístěn v spodní zaslepovací přírubě, nepřímou metodou pomocí Diametralu a Multimetru. Ve výsledku dostáváme hodnotu proudu v rozsahu $I=(4-20)$ mA což odpovídá skutečným hodnotám tlaku $P=(0,1-5)$ MPa.

Tabulka 4 Naměřených hodnot

I[mA]	P[MPa]
13,5	2,96875
13,6	3
13,7	3,03125
13,8	3,0625
13,88	3,0875
14	3,125



Obrázek 46 Graf na základě (Tabulka 4)

Tlak zvyšujeme pomalým a postupným probubláváním plynu do trati. Pomocí redukčního ventilu, umístěného na horní přírubě, zajišťujeme základní regulaci tlaku. V průběhu experimentu ventil musí být zavřený, současně plyn musí probublávat 1 bublinka/sek.

Izolace trati nemůže být 100 % dokonalá. Drobné uniky plynu mohou vyskytnout při nedostatečném dotažení přírub a při špatné instalaci fittingů a tlakoměru.

- Chlazení

Chlazení zajišťujeme pomocí měděné spirálové trubky, kterou proudí chladivo. Jako chladivo byla použita voda, kterou snadno ochlazujeme termostatem na 0,6 °C. Výhodou použití vody je to, že její teplota v termostatu nemůže klesnout pod nulu, čímž zabraňujeme zamrznutí chlazené vody.

Soustava je velice citlivá na vnější zdroje tepla. Z toho důvodu musíme celou trať zaizolovat a ochladit prostor kde se trať nachází (ochladit laboratoř). V průběhu chlazení, aby nám nevzniknul led, musíme pořád kontrolovat teplotu termostatu. V případě vzniku ledu v termostatu potřeba pozastavit chlazení na 20-30 minut, a pak spustit znovu. Chladíme malým výkonem, proto ochlazování trvá 5-6 hodin.

5.5. Výsledek Experimentu

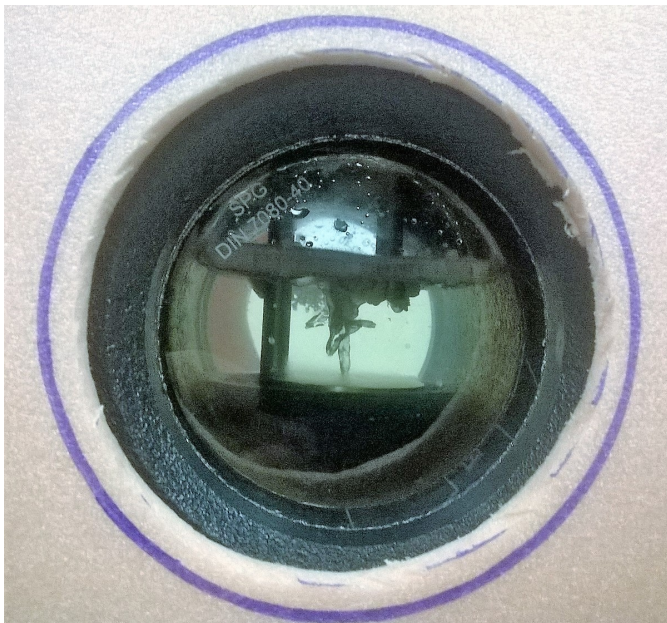
Přibližně po 5 hodinách experimentu, byly dosaženy hodnoty $T \approx 4^{\circ}\text{C}$ a $P \approx 3,125 \text{ MPa}$:

- Zaprvé, na hladině, vznikla tenká vrstvička hydrátů CO_2 ;
- Pak každá vystupující bublinka CO_2 hned tuhne, a vytváří strukturu připomínající led;
- Postupně plní celý prostor trati až se ji zacpe.

Při otevření výstupního ventilu a momentálního poklesu tlaku, hydráty se za krátkou dobu rozpadají. Video Experimentu: <https://youtu.be/qcK-LeejbcS>

5.6. Foto Výsledek Experimentu

První pokus:

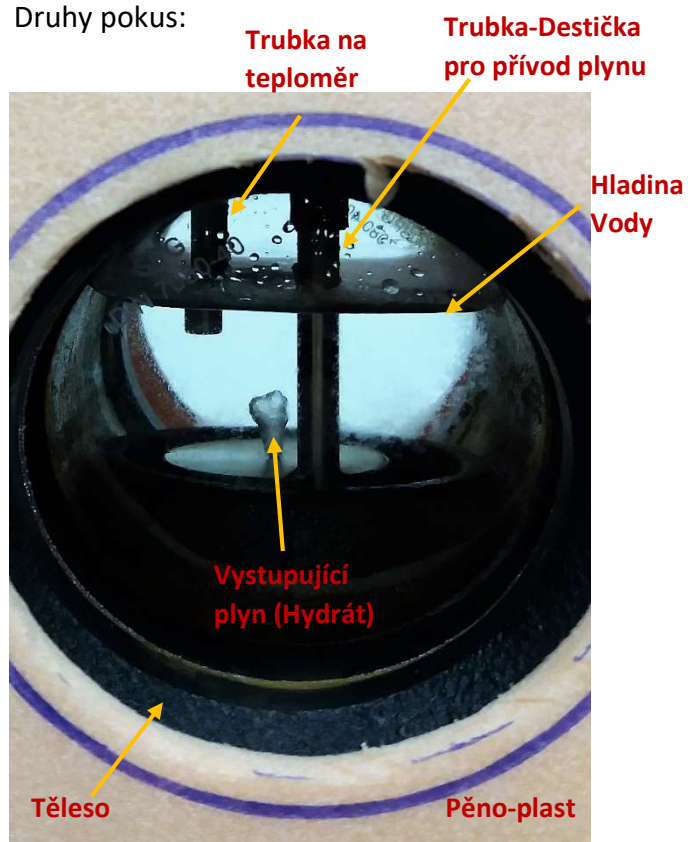


Obrázek 48 Foto 1,1

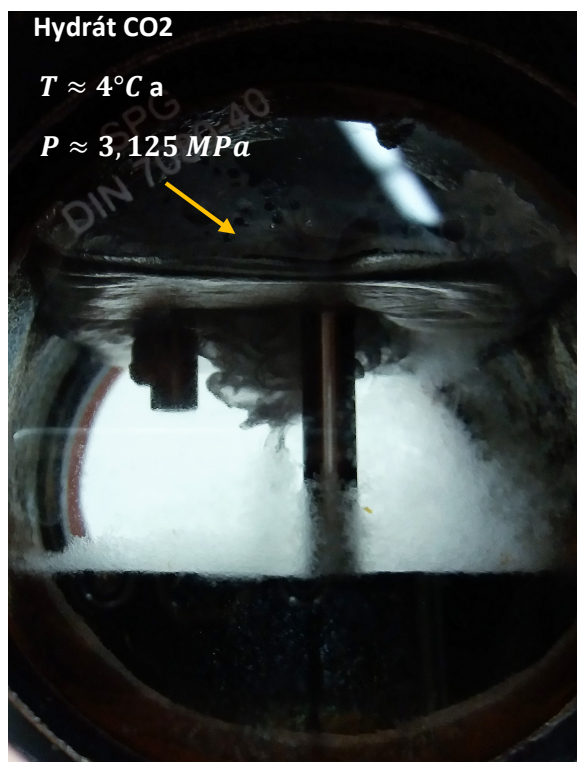


Obrázek 47 Foto 1,2

Druhý pokus:



Obrázek 49 Foto 2,1



Obrázek 50 Foto 2,2

6. Závěr

Hydráty jsou velmi zajímavým a perspektivním předmětem výzkumu. Je spousta oborů kde by mohli být velice užiteční z hlediska Energie, Ekologie a Ekonomie.

Hlavní výhodou hydrátů je jejich schopnost akumulovat nepoměrně velké objemy plynu. Tak, při tlaku 2,6 MPa a teplotě 273,15 K 1 objem vody může spojit 207 objemů metanu, přičemž měrný objem vody vzroste na 26% (např. při zamrznutí vody, objem se zvětší jenom na 9%). 1 m³ hydrátu, bude se skládat z 0,2 m³ plynu a 0,8 m³ vody. [10]

Další výhodou hydrátů je jejich rozpadové teplo. Rozpadové teplo hydrátu metánu (0°C a 1atm) je 54,2 kJ/mol což je jenom 6% od tepla které se uvolní při spálení samotného metanu, které se rovná 890 kJ/mol. [2]

Celkové zásoby zemního plynu ve tvaru hydrátu přibližně se kolísají v rozsahu od 10¹⁵ do 8.10¹⁸ m³. Pro názornost zásoby kyslíku v atmosféře 8.10¹⁷ m³ což je 21%. [2]

Plynové hydráty těsně spojeny s těžbou plynu. Na pevnině hydráty obecně přehrazují oblast volného plynu, z něhož jsou složeny. Hydráty jsou vodo – a plyno – nepropustné, což chrání a zachovává uhlovodíky ve velkých hloubkách pod zemí. Hydráty mají dobrou akustickou vodivost, což zvyšuje efektivitu jejich vyhledávání.

Hydráty také lze potkat při samotné těžbě a dopravě plynu. V plynovodu hydráty mohou vzniknout u nátrubků, v plynosběrných kolektorech, ve vadách v potrubí, ve svarech, ohybech, ventilech atd.

Skleníkový plyn CO₂, CH₄, N₂O. V dnešní době se snažíme zastavit nadměrný unik podobných plynů do atmosféry. Jedna z možností, jak se to lze řešit, skladovat tyto plyny v klatratech (hydrátech) v určitých hloubkách pod povrchem, kde budou odpovídající podmínky pro vytvoření a udržení ve stavu hydrátu. Jedna z možností kde by bylo možné skladovat tyto plyny je mořské dno. Druhá možnost je zabránit jejich samostatnému uvolňování do atmosféry. Tím bychom mohli částečně nebo úplně řešit problematiku globálního oteplování či ochlazování. [16]

V rámci bakalářské práce byl proveden experiment. Z bezpečnostních důvodů experimentální látkou byl zvolen CO₂. Experiment byl proveden úspěšně a potvrdil to, že hydráty mohou být tvořeny v laboratorních podmínkách.

Na základě stanovených dat lze pokračovat v následujícím zkoumání hydrátů. Je možné zkusit vytvořit hydráty i jiných složek (Ar, N₂, O₂, CH₄, C₂H₄, C₂H₆, C₃H₈, CS₂).

Všechny známé poučení o hydrátu CO₂ byly dokázány.

Seznam použitých zdrojů

- [1] С. Ш. Бык а В. И. Фомина, „ГАЗОВЫЕ ГИДРАТЫ,“ в *УСПЕХИ ХИМИИ*, Москва, Институт синтетических спиртов и органических продуктов, 1968, pp. 1098-1135.
- [2] Ю. А. Дядин и А. Л. Гущин, «ГАЗОВЫЕ ГИДРАТЫ,» № №3, pp. 55-64, 1998.
- [3] И. В. Гасилова, «МОДЕЛИРОВАНИЕ ДИССИПАТИВНЫХ ПРОЦЕССОВ В ПОРИСТЫХ СРЕДАХ С ГАЗОГИДРАТНЫМИ ОТЛОЖЕНИЯМИ,» 2016.
- [4] С. Д. Петров, И. С. Онацкий а В. Л. Леонов, „Борьба с гидратообразованием при магистральном транспорте при-родного газа. Лабораторные и практические работы,“ 2014.
- [5] В. А. Истомин, „Предупреждение и ликвидация газовых гидратов в системах добычи газа,“ 2004.
- [6] А. М. Беляев, «ГИДРАТЫ МЕТАНА – НОВЫЙ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЙ РЕСУРС И ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ,» 2012.
- [7] T. Hlinčík а D. Tenkrát, „HYDRÁTY PLYNNÝCH PALIV S OBSAHEM CO₂,“ č. 3 Ročník, pp. 77-80, 2011.
- [8] О. К. Баженова, Ю. К. Бурлин а В. Е. Соколов, Геология и геохимия нефти и газа, Москва: МГУ, 2000.
- [9] A. Jägera, V. Vinš а J. Gernert , „Phase equilibria with hydrate formation in H₂O + CO₂ mixtures modeled with,“ *Fluid Phase Equilibria*, 2013.
- [10] Ю. Ф. Макогон, „ГАЗОГИДРАТЫ. ИСТОРИЯ ИЗУЧЕНИЯ И ПЕРСПЕКТИВЫ ОСВОЕНИЯ,“ *ГЕОЛОГИЯ И ПОЛЕЗНЫЕ ИСКОПАЕМЫЕ МИРОВОГО ОКЕАНА*, č. 2, 2010.
- [11] Е. Ф. Шнюков, Гидраты Метана в Черном море,, (персональная копия), 2009.
- [12] Т. Коллет, Р. Льюис а Т. Учида, „Растущий интерес к газовым гидратам,“ *Нефтегазовое Обозрение*, pp. 38-53, 2001.
- [13] В. А. Соловьев, Газогидратоносность недр Мирового Океана, Газовая промышленность, 2001.
- [14] Ю. Ф. Макогон, А. А. Трофимук, Н. В. Черский, Ф. А. Требин а В. Г. Васильев, „Свойство природных газов находиться в твердом состоянии в земной коре,“ 1969.
- [15] Л. Ф. Смирнов, „Технологическое использование газовых гидратов. Природные и техногенные газовые гидраты“,“ 1990.
- [16] „https://ru.wikipedia.org/wiki/Заглавная_страница,“ [Online].
- [17] В. П. Номоконов, „Геология и Разведка,“ 1988.
- [18] E. G. Hammerschmidt, „Formation of gas hydrates in natural gs transmission lines,“ 1934.
- [19] М. М. Волков, А. Л. Михеев а К. А. Конев, „Справочник работника газовой промышленности,“ 1989.

- [20] В. М. Теодорович, „Газовая промышленность,“ 1957.
- [21] А. Нечваль., „Проектирование и эксплуатация газонефтепроводов,“ 2001.
- [22] Sparreboom a Elwin, „CO2 hydrate slurry production,“ 2012.
- [23] W. Schroeder, „Die Geschichte der Gashydrate, Monograph.,“ 1925.
- [24] Y. Tsuji a H. Takahashi, „Japan explores for hydrates in the Nankai Trough,“ *Oil&Gas Journal*, 2005.
- [25] J. Siažik, M. Malcho a R. Lenhard, „Proposal of experimental device for the continuous accumulation of primary energy in natural gas hydrates,“ 2016.
- [26] V. Vinš, A. Jäger a S. Hielsche, „Temperature and pressure correlation for volume of gas hydrates with crystal structures sl and sII,“ 2016.
- [27] Б. В. Никитин, „Газ-Гидраты,“ 1936.
- [28] Б. Буханов а Е. Чувилин, „Изменение теплопроводности газонасыщенных пород при гидратообразовании и замораживании-оттаивании. Часть 1. Методика исследований. Криосфера Земли,“ 2014.
- [29] А. С. Схаляхо, „Исследование условий образования гидратов природных газов в пористой среде и их влияние на продуктивную характеристику скважин,“ 1974.
- [30] Д. А. Дубровский, „Создание методик анализа и прогнозирования показателей разработки газогидратных залежей,“ 1989.
- [31] А. Г. Гройсман, „Теплофизические свойства газовых гидратов,“ 1985..
- [32] J. Priestley, „Versuche und Beobachtungen Uber Verrshiedene Gattungen der Luft“.

Přílohy

- Naleziště hydrátů a jejich obsah

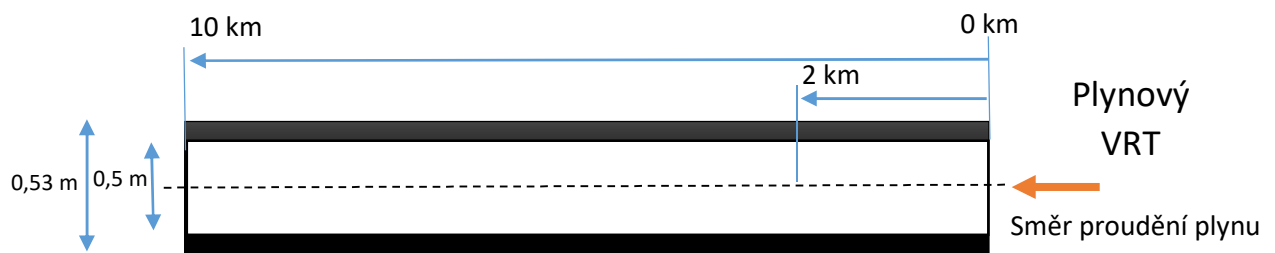
Tabulka 5 Naleziště hydrátů a jejich obsah [10]

	mol %							
	CH ₄	C ₂	C ₃	i-C ₄	n-C ₄	C ₅ +	CO ₂	N ₂
Hakon Mosby Mud volcan	99.5	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1		
Nankai Trough, Japan	99.3						0.63	0.07
Bush Hill White, USA	72.1	11.5	13.1	2.4	1	0		
Bush Hill Yellow, USA	73.5	11.5	11.6	2	1	0.3	0.1	
Green Canyon White, USA	66.5	8.9	15.8	7.2	1.4	0.2		
Green Canyon Yellow, USA	69.5	8.6	15.2	5.4	1.2	0		
Bush Hill, USA	29.7	15.3	36.6	9.7	4	4.8		
Messoyakha, Russia	98.7	0.03					0.5	0.77
Mallik, Canada	99.7	0.03	0.27					
Nankai Trough -1, Japan	94.3	2.6	0.57	0.09	0.8		0.24	1.4
Blake Ridge, USA	99.9	0.02						0.08

- Tabulky – Výsledky hydraulických a teplotních výpočtů [5]

V nichž experimentálně stanoveny teploty vzniku hydrátů zemního plynu v plynovodu za různých podmínek.

- Objemový průtok plynu $Q - (2,85 \text{ a } 5,71) \cdot 10^6 \text{ m}^3/\text{den}$;
- Tlak plynu u vrtu $P_y - 4,9 \text{ MPa}$;
- Teplota plynu u vrtu $T_y - 285 \text{ K}$;
- Okolní teplota $T_{ok} - 238; 273; 293 \text{ K}$;
- Relativní vlhkost vzduchu $\varphi - 0,561$;
- Vnitřní průměr plynovodu $\varnothing d - 0,5 \text{ m}$;
- Vnější průměr plynovodu $\varnothing D - 0,53 \text{ m}$;
- Délka plynovodu $L - 2 \text{ a } 10 \text{ km}$;
- Koefficient stlačitelnosti plynu $\kappa_T - 0,9$;
- Měrné skupenské teplo plynu $l_p - 2,21 \text{ kJ/kg}$;
- Součinitel přestupu tepla od plynu do okolí $K - 1,75 \text{ W/m}^2 \cdot \text{°C}$;
- Efekt Joule-Thomsonova $D_i - 2,5 \text{ °C/MPa}$.



$T_{ok} = -35; 0; +20 \text{ °C}$

Parametry u vrtu:

$Q = (2,85 \text{ a } 5,71) \cdot 10^6 \text{ m}^3/\text{den}$

$P_y = 4,9 \text{ MPa}$

$T_y = 285 \text{ K}$

Tabulka 6 Výsledky hydr. a tepl. výpočtů v potrubí ($Q = 5,71 \cdot 10^6 \text{ m}^3/\text{den}$, $P_y = 4,9 \text{ MPa}$, $L = 2 \text{ km}$) v Rozsahu okolních teplot $T_{ok} = -35; 0; +20 \text{ }^\circ\text{C}$ [5]

Rozsah okolních teplot	Vzdálenost od vrtu, km	Tlak plynu, MPa	Teplota plynu, K	Teplota vzniku hydrátů, T_g , K
$T_{ok} = -35 \text{ }^\circ\text{C}$	0	4,9	285	282,22
	0,2	4,9	284,72	282,22
	0,4	4,9	284,44	282,21
	0,6	4,89	284,17	282,21
	0,8	4,89	283,9	282,2
	1	4,88	283,63	282,19
	1,2	4,88	283,36	282,17
	1,4	4,87	283,09	282,16
	1,6	4,86	282,82	282,14
	1,8	4,85	282,55	282,12
2	4,83	282,29	282,09	
$T_{ok} = 0 \text{ }^\circ\text{C}$	0	4,9	285	282,22
	0,2	4,9	284,92	282,22
	0,4	4,9	284,83	282,21
	0,6	4,89	284,75	282,21
	0,8	4,89	284,67	282,2
	1	4,88	284,59	282,19
	1,2	4,88	284,51	282,17
	1,4	4,87	284,43	282,16
	1,6	4,86	284,34	282,14
	1,8	4,85	284,26	282,12
2	4,83	284,19	282,09	
$T_{ok} = +20 \text{ }^\circ\text{C}$	0	4,9	285	282,22
	0,2	4,9	285,03	282,22
	0,4	4,9	285,06	282,21
	0,6	4,89	285,08	282,21
	0,8	4,89	285,11	282,2
	1	4,88	285,14	282,19
	1,2	4,88	285,16	282,17
	1,4	4,87	285,19	282,16
	1,6	4,86	285,22	282,14
	1,8	4,85	285,24	282,12
2	4,83	285,27	282,09	

Tabulka 7 Výsledky hydr. a tepl. výpočtů v potrubí ($Q = 2,85 \cdot 10^6 \text{ m}^3/\text{den}$, $P_y = 4,9 \text{ MPa}$, $L = 2 \text{ km}$) v Rozsahu okolních teplot $T_{ok} = -35; 0; +20 \text{ }^\circ\text{C}$ [5]

Rozsah okolních teplot	Vzdálenost od vrtu, km	Tlak plynu, MPa	Teplota plynu, K	Teplota vzniku hydrátů, T_g , K
$T_{ok} = -35 \text{ }^\circ\text{C}$	0	4,9	285	282,22
	0,2	4,9	284,47	282,22
	0,4	4,9	283,95	282,22
	0,6	4,9	283,44	282,21
	0,8	4,9	282,93	282,21
	1	4,9	282,43	282,21
	1,2	4,89	281,93	282,21
	1,4	4,89	281,44	282,20
	1,6	4,89	280,95	282,20
	1,8	4,89	280,47	282,19
	2	4,88	280	282,19
$T_{ok} = 0 \text{ }^\circ\text{C}$	0	4,9	285	282,22
	0,2	4,9	284,86	282,22
	0,4	4,9	284,73	282,22
	0,6	4,9	284,59	282,21
	0,8	4,9	284,46	282,21
	1	4,9	284,33	282,21
	1,2	4,89	284,2	282,21
	1,4	4,89	284,07	282,20
	1,6	4,89	283,94	282,20
	1,8	4,89	283,82	282,19
	2	4,88	283,69	282,19
$T_{ok} = +20 \text{ }^\circ\text{C}$	0	4,9	285	282,22
	0,2	4,9	285,08	282,22
	0,4	4,9	285,17	282,22
	0,6	4,9	285,25	282,21
	0,8	4,9	285,33	282,21
	1	4,9	285,41	282,21
	1,2	4,89	285,49	282,21
	1,4	4,89	285,57	282,20
	1,6	4,89	285,65	282,20
	1,8	4,89	285,73	282,19
	2	4,83	285,27	282,09

Tabulka 8 Výsledky hydr. a tepl. výpočtů v potrubí ($Q = 5,71 \cdot 10^6 \text{ m}^3/\text{den}$, $P_y = 4,9 \text{ MPa}$, $L = 10 \text{ km}$) v Rozsahu okolních teplot $T_{ok} = -35; 0; +20 \text{ }^\circ\text{C}$ [5]

Rozsah okolních teplot	Vzdálenost od vrtu, km	Tlak plynu, MPa	Teplota plynu, K	Teplota vzniku hydrátů, T_g , K
$T_{ok} = -35 \text{ }^\circ\text{C}$	0	4,9	285	282,22
	1	4,9	283,63	282,21
	2	4,89	282,29	282,19
	3	4,87	280,99	282,16
	4	4,85	279,73	282,12
	5	4,82	278,5	282,06
	6	4,78	277,3	281,99
	7	4,73	276,14	281,91
	8	4,68	275,01	281,82
	9	4,62	273,91	281,7
	10	4,56	272,84	281,58
$T_{ok} = 0 \text{ }^\circ\text{C}$	0	4,9	285	282,22
	1	4,9	284,59	282,21
	2	4,89	284,19	282,19
	3	4,87	283,79	282,16
	4	4,85	283,41	282,12
	5	4,82	283,04	282,06
	6	4,78	282,68	281,99
	7	4,73	282,33	281,91
	8	4,68	281,99	281,81
	9	4,62	281,65	281,7
	10	4,55	281,33	281,56
$T_{ok} = +20 \text{ }^\circ\text{C}$	0	4,9	285	282,22
	1	4,9	285,14	282,21
	2	4,89	285,27	282,19
	3	4,87	285,4	282,16
	4	4,85	285,52	282,12
	5	4,81	285,64	282,06
	6	4,78	285,75	281,99
	7	4,73	285,87	281,91
	8	4,68	285,97	281,81
	9	4,62	286,08	281,69
	10	4,55	286,18	281,56

Tabulka 9 Výsledky hydr. a tepl. výpočtů v potrubí ($Q = 2,85 \cdot 10^6 \text{ m}^3/\text{den}$, $P_y = 4,9 \text{ MPa}$, $L = 10 \text{ km}$) v Rozsahu okolních teplot $T_{ok} = -35; 0; +20 \text{ }^\circ\text{C}$ [5]

Rozsah okolních teplot	Vzdálenost od vrtu, km	Tlak plynu, MPa	Teplota plynu, K	Teplota vzniku hydrátů, T_g , K
$T_{ok} = -35 \text{ }^\circ\text{C}$	0	4,9	285	282,22
	1	4,9	282,43	282,21
	2	4,9	280	282,21
	3	4,89	277,7	282,2
	4	4,89	275,53	282,19
	5	4,88	273,47	282,18
	6	4,87	271,53	282,16
	7	4,86	269,69	282,14
	8	4,85	267,95	282,12
	9	4,83	266,31	282,1
	10	4,82	264,75	282,07
$T_{ok} = 0 \text{ }^\circ\text{C}$	0	4,9	285	282,22
	1	4,9	284,33	282,21
	2	4,9	283,69	282,21
	3	4,89	283,09	282,2
	4	4,89	282,53	282,19
	5	4,88	281,99	282,18
	6	4,87	281,48	282,16
	7	4,86	281	282,14
	8	4,85	280,55	282,12
	9	4,83	280,12	282,09
	10	4,82	279,71	282,06
$T_{ok} = +20 \text{ }^\circ\text{C}$	0	4,9	285	282,22
	1	4,9	285,41	282,21
	2	4,9	285,8	282,21
	3	4,89	286,17	282,2
	4	4,89	286,52	282,19
	5	4,88	286,85	282,18
	6	4,87	287,17	282,16
	7	4,86	287,46	282,14
	8	4,85	287,74	282,12
	9	4,83	288,01	282,09
	10	4,81	288,26	282,06

- Spotřeba inhibitoru (metanolu)

Tabulka 10 Spotřeba Metanolu [5]

Objemový průtok plynu, Q, 10⁶.m³/den	Délka plynovodu, L, km	Okolní teplota, t_{oc.}, °C	Spotřeba inhibitoru, kg/(10⁶.m³)
5,71	10	- 35	0,308
		0	0,221
2,85	2	- 35	0,041
	10	- 35	0,402
		0	0,341

Z tabulky spotřeby inhibitoru vidíme, že v zimní období spotřeba inhibitoru silně závislá na délce plynovodu. Příčinou je to že teplota plynu se zmenšuje v důsledku výměny tepla s okolím. Řešit to lze zvýšením rychlost pohybu plynu v potrubí čímž zkracujeme dobu kontaktu plynu s okolím. [5]