

České vysoké učení technické v Praze

Ústav Energetiky
U12115

Diplomová Práce

Technologické možnosti ukládání CO₂ ve formě hydrátů
(Technological possibilities of CO₂ storage in the form of hydrates)

Studijní program: **(N2301) Strojní Inženýrství**

Studijní obor: **(3907T002) Energetika**

Jméno a Příjmení: **Bc. Sergey Chistyakov**

Osobní číslo: **383566**

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

Prohlášení:

Prohlašuji, že tuto předloženou diplomní práci “Technologické možnosti ukládání CO₂ ve formě hydrátů” jsem vypracoval samostatně pod vedením vedoucího bakalářské práce Ing. Bartoš Ondřej, Ph.D. a použil jsem pouze uvedené v seznamu podklady.

V Praze dne 5. června 2019

Anotční list

Jméno autora:	Bc. Sergey Chistyakov
Název DP:	Technologické možnosti ukládání CO ₂ ve formě hydrátů
Anglický název:	Technological possibilities of CO ₂ storage in the form of hydrates
Akademický rok:	2018/2019
Ústav/Odbor:	Energetiky/Energetika
Vedoucí BP:	Ing. Bartoš Ondřej, Ph.D.
Bibliografické údaje:	Počet stran:85 Počet obrázků:51 Počet tabulek:13 Počet příloh:13
Klíčová slova:	Hydráty, Heterogenní diagram, Dutiny, Tlak, Teplota, Skladování.

Anotace:

V současné době lidstvo se zabývá problematikou globálního oteplování a znečišťování životního prostředí. Částečně by bylo možné zkusit to vyřešit skladováním emisních plynů (CH₄, CO₂) ve tvaru hydrátů. První hydrát byl vytvořen Josephem Priestley v roce 1778, který probublával SO₂ skrz vodu a pojem Hydrát byl zaveden až v 1811 r. anglickým chemikem Davem Humphry. Na začátku širokého rozvoje plynového průmyslu, hydráty byly nežádoucím, vedlejším produktem ucpávající plynovodní potrubí. Na základě provedených výzkumů byly stanoveny způsoby určení rovnovážných podmínek vzniku hydrátů a jejich fyzikální vlastnosti. Během výzkumu bylo stanoveno, že hydráty mají velmi dobré skladovací vlastnosti. Z daného hlediska lze plynové hydrát považovat jako dopravní látku anebo jako uložistiště skleníkových plynů.

Abstract:

Currently, humanity is addressing the issue of global warming and environmental pollution. Partially, one could try to solve this problem by storing the emission gases (CH₄, CO₂) in the form of hydrates. The first hydrate was created by Joseph Priestley in 1778, which passed SO₂ through water, and the term Hydrate was introduced in 1811 by the English chemist Dave Humphrey. At the beginning of the widespread development of the gas industry, hydrates were an undesirable by-product of clogged gas pipelines. Based on the research, methods for determining the equilibrium conditions for the formation of hydrates and their physical properties were presented. In the course of research, it was found that hydrates have very good storage properties. From this point of view, gas hydrate can be considered as a transport substance or as a storage of greenhouse gases.

Poděkování:

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

OBSAH

Seznam Foto	8
Seznam Diagramů.....	8
Seznam Obrázků	8
Seznam Tabulek.....	9
Seznam QR kódů	10
Seznam příloh	10
1. Úvod	11
1.1. Základní informace o hydrátech	11
1.2. Historie Hydrátů	11
1.3. Možné negativní působení	12
2. Místo existenci hydrátů	13
2.1. Plynovody a plynové vrty	13
2.2. Mořské dno a oblasti permafrostu	14
3. Struktura a složení hydrátů	16
4. Podmínky vzniku plynových hydrátů	19
4.1. Diagramy heterogenní rovnováhy.....	19
4.2. Koexistenční body	20
5. Metody určení podmínek tvorby plynových hydrátu.....	22
5.1. Grafická metoda	22
5.2. Analytická metoda.....	22
5.3. Metoda rovnovážní konstanty.....	24
5.4. Graficko-Analytický metoda.....	25
6. Složení plynových hydrátu	27
7. Termodynamické vlastnosti hydrátů	28
7.1. Energie na formování mřížky.....	28
7.2. Energie fixace molekul vody.....	28
7.3. Energie stlačení plynu	29
7.4. Entalpie tvorby hydrátu	29
8. Hustota hydrátu	30

9.	<i>Vlhkost plynu</i>	32
10.	<i>Doba a Rychlost vzniku Hydrátů</i>	33
11.	<i>Vlastnosti rozpadu hydrátů</i>	34
12.	<i>Využití plynových hydrátů</i>	35
12.1.	<i>Ukládání plynu v hydrátovém stavu</i>	35
12.2.	<i>Metody těžby plynu z hydrátů</i>	36
12.3.	<i>Odsolování vody</i>	37
13.	<i>Experiment</i>	38
13.1.	<i>Úvod experimentu</i>	38
13.2.	<i>Součásti experimentu</i>	38
13.3.	<i>Schematicky pohled na celou soustavu</i>	43
13.4.	<i>Vypočet Tepelného výkonu</i>	44
13.4.1.	<i>Navinutá měděná trubka</i>	44
13.4.2.	<i>Chladicí okruh PVC hadice</i>	45
13.4.3.	<i>Boční chladicí prostory</i>	46
13.4.4.	<i>Borosilikátové sklo</i>	48
13.4.5.	<i>Otevřené části litinového povrchu</i>	49
13.4.6.	<i>Zaslepovací Příruby</i>	50
13.4.7.	<i>Celkový výkon</i>	50
13.5.	<i>Postup Experimentu</i>	51
13.6.	<i>Loupaní vnitřního nátěru trati</i>	53
13.7.	<i>Výsledek Experimentu</i>	54
13.7.1.	<i>Demineralizovaná voda DW1 (14.02.2019)</i>	55
13.7.2.	<i>Demineralizovaná voda DW2 (14.02.2019)</i>	57
13.7.3.	<i>Demineralizovaná voda DW (19.02.2019)</i>	59
13.7.4.	<i>Demineralizovaná voda DW (21.02.2019)</i>	61
13.7.5.	<i>Demineralizovaná voda DW (22.02.2019)</i>	63
13.7.6.	<i>Slaná voda 28 %</i>	65
13.7.7.	<i>Slaná voda 16 %</i>	67
13.7.8.	<i>Slaná voda 21 %</i>	69

13.8. Porovnaní naměřených hodnot s teoretickými	72
14. Závěr	73
Seznam použité literatury	74
Příloha 1. Seznam QR Video Hydrátů	77
Příloha 2. 3D pohledy soustavy.....	79
Příloha 3. diagram heterogenní rovnováhy CH₄, C₂H₆.....	82
Příloha 4-11. Tabulkové údaje jednotlivých experimentu, CD nosič.....	84
Příloha 12. ZINGA nátěr.....	84
Příloha 13. Demineralizace.....	84

SEZNAM FOTO

<i>Foto 1 Loupaná bílá barva</i>	<i>53</i>
<i>Foto 2 Vznikla tenka vrstvička hydrátů CO₂</i>	<i>54</i>
<i>Foto 3 Hydrát oxidu uhličitého.....</i>	<i>54</i>
<i>Foto 4 DEMINERALIZOVANÁ VODA DW1 (14.02.2019).....</i>	<i>56</i>
<i>Foto 5 DEMINERALIZOVANÁ VODA DW2 (14.02.2019).....</i>	<i>58</i>
<i>Foto 6 DEMINERALIZOVANÁ VODA DW (19.02.2019).....</i>	<i>60</i>
<i>Foto 7 DEMINERALIZOVANÁ VODA DW (21.02.2019).....</i>	<i>62</i>
<i>Foto 8 DEMINERALIZOVANÁ VODA DW (22.02.2019).....</i>	<i>64</i>
<i>Foto 9 SLANÁ VODA 28 ‰</i>	<i>66</i>
<i>Foto 10 SLANÁ VODA 16 ‰</i>	<i>68</i>
<i>Foto 11 SLANÁ VODA 21 ‰</i>	<i>70</i>

SEZNAM DIAGRAMŮ

<i>Diagram 1 Heterogenní diagram pro vodu – metan, CO₂ a jejich směs</i>	<i>23</i>
<i>Diagram 2 Fázový diagram pro vodu – metan, CO₂ a jejich směs (18).....</i>	<i>24</i>
<i>Diagram 3 Graf podchlazení (20).....</i>	<i>33</i>
<i>Diagram 4 DEMINERALIZOVANÁ VODA DW1 (14.02.2019).....</i>	<i>55</i>
<i>Diagram 5 DEMINERALIZOVANÁ VODA DW2 (14.02.2019).....</i>	<i>57</i>
<i>Diagram 6 DEMINERALIZOVANÁ VODA DW (19.02.2019).....</i>	<i>59</i>
<i>Diagram 7 DEMINERALIZOVANÁ VODA DW (21.02.2019).....</i>	<i>61</i>
<i>Diagram 8 DEMINERALIZOVANÁ VODA DW (22.02.2019).....</i>	<i>63</i>
<i>Diagram 9 SLANÁ VODA 28 ‰</i>	<i>65</i>
<i>Diagram 10 SLANÁ VODA 16 ‰</i>	<i>67</i>
<i>Diagram 11 SLANÁ VODA 21 ‰</i>	<i>69</i>
<i>Diagram 12 Porovnání naměřených hodnot s teoretickými</i>	<i>72</i>

SEZNAM OBRÁZKŮ

<i>Obrázek 1 Hydráty na měřicí cloně (1 – plynovod, 2 – hydráty, 3 – impulsní potrubí, 4 – clona) (7)..</i>	<i>13</i>
<i>Obrázek 2 Průřez potrubí (1- potrubí, 2- hydrát) (8).....</i>	<i>13</i>
<i>Obrázek 3 Hydrát metanu (11)</i>	<i>14</i>
<i>Obrázek 4 Místo vzniku plynových hydrátů (13).....</i>	<i>15</i>
<i>Obrázek 5 Hydráty na zeměkoule</i>	<i>15</i>
<i>Obrázek 6 Hydrát metanu ch₄ (12).....</i>	<i>16</i>
<i>Obrázek 7 Dodekaedr.....</i>	<i>16</i>
<i>Obrázek 8 Struktura typu I</i>	<i>17</i>
<i>Obrázek 9 Struktura typu II</i>	<i>17</i>
<i>Obrázek 10 Elementární buňka struktury Typ I, Typ II.....</i>	<i>17</i>
<i>Obrázek 11 Diagram heterogenní rovnováhy Etanu (3)</i>	<i>19</i>
<i>Obrázek 12 Diagram heterogenní rovnováhy metanu (3).....</i>	<i>19</i>

Obrázek 13 PODMÍNKY TVORBY HYDRÁTŮ PLYNU, body B,c (17)	22
Obrázek 14 Poměrový koeficient v závislosti na tlaku (3).....	30
Obrázek 15 Měrný objem vody v hydrátu (3)	31
Obrázek 16 Hustota hydrátu v závislosti na tlaku (19).....	31
Obrázek 17 Demineralizace vody.....	37
Obrázek 18 Průhledítka+chladicí prostory 3D.....	38
Obrázek 19 Průhledítka schematický pohled.....	38
Obrázek 20 Zaslepovací příruby.....	39
Obrázek 21 SUPERLOK série i-Fitting	40
Obrázek 22 Měděná navinutá trubka	40
Obrázek 23 Ocelové trubky a destička	40
Obrázek 24 Hliníkový profil 30x30	41
Obrázek 25 Hliníkový Fixační úhelník 28x28.....	41
Obrázek 26 GRAPHTEC midi LOGGER GL 240	41
Obrázek 27 WISE P116 (DIN Connector).....	42
Obrázek 28 Redukční ventil GCE DIN NIT 200/30 bar	42
Obrázek 29 K-Type Thermocouple	42
Obrázek 30 Řez celé soustavy	43
Obrázek 31 3D pohled.....	43
Obrázek 32 Navinutá MĚDĚNA TRUBKA.....	44
Obrázek 33 PVC HADICE.....	45
Obrázek 34 BOČNÍ CHLADICÍ PROSTORY	46
Obrázek 35 BOROSILIKÁTOVÉ SKLO.....	48
Obrázek 36 ZASLEPOVACÍ PŘÍRUBY	50
Obrázek 37 Spodní příruba	51
Obrázek 38 Chladicí oběh.....	51
Obrázek 39 Horní příruba.....	52
Obrázek 40 Nátěrová hmota ZINGA	53

SEZNAM TABULEK

Tabulka 1 Rovnice závislosti tlaku od teploty pro jednotlivé plyny (3)	23
Tabulka 2 Konstanty Langmuira Struktura I	26
Tabulka 3 Konstanty Langmuira struktura II	26
Tabulka 4 Měrný objem vody v hydrátu při 0°C.....	31
Tabulka 5 Hustota hydrátu CH ₄ za různých podmínek.....	31
Tabulka 6 Vlastnosti rozpadu hydrátů	34
Tabulka 7 SG253 (PN25/DN50).....	38
Tabulka 8 DIN 2527 (DN50/PN40) ;	39
Tabulka 9 Měď, Cu	40
Tabulka 10 SLANÁ VODA 21 ‰ Parametry	71
Tabulka 11 SLANÁ VODA 21 ‰ Ochlazování.....	71

<i>Tabulka 12 SLANÁ VODA 21 ‰ Tvorba hydrátů.....</i>	<i>71</i>
<i>Tabulka 13 SLANÁ VODA 21 ‰ Vypouštění.....</i>	<i>71</i>

SEZNAM QR KÓDŮ

<i>QR 1 DEMINERALIZOVANÁ VODA DW1 (14.02.2019)</i>	<i>55</i>
<i>QR 2 DEMINERALIZOVANÁ VODA DW2 (14.02.2019)</i>	<i>57</i>
<i>QR 3 DEMINERALIZOVANÁ VODA DW (19.02.2019)</i>	<i>59</i>
<i>QR 4 DEMINERALIZOVANÁ VODA DW (21.02.2019)</i>	<i>61</i>
<i>QR 5 DEMINERALIZOVANÁ VODA DW (22.02.2019)</i>	<i>63</i>
<i>QR 6 SLANÁ VODA 28 ‰.....</i>	<i>65</i>
<i>QR 7 SLANÁ VODA 16 ‰.....</i>	<i>67</i>
<i>QR 8 SLANÁ VODA 21 ‰.....</i>	<i>69</i>

SEZNAM PŘÍLOH

<i>Příloha 1 3D POHLEDY 1.....</i>	<i>79</i>
<i>Příloha 2 3D POHLEDY 2.....</i>	<i>80</i>
<i>Příloha 3 3D POHLEDY 3.....</i>	<i>81</i>
<i>Příloha 4 3D POHLEDY 4.....</i>	<i>81</i>
<i>Příloha 5 HETEROGENNÍ DIAGRAM tabulka</i>	<i>82</i>
<i>Příloha 6 HETEROGENNÍ DIAGRAM C₂H₆.....</i>	<i>83</i>
<i>Příloha 7 HETEROGENNÍ DIAGRAM CH₄.....</i>	<i>84</i>

1. ÚVOD

Úkolem dane prací je podrobnější seznámení s hydráty. Proveden detailní rozbor fyzikálních vlastností, struktur a složení plynových hydrátů. Z praktického hlediska hydráty mají velmi zajímavé parametry a mohou být použité v různých průmyslových odvětvích. V rámci Diplomky byly provedeny experimentální měření tvorby hydrátů za různých podmínek v různých prostředích. Na základě dosažených výsledků bylo potřeba potvrdit nebo vyvrátit předpoklad že hydráty jsou schopny dlouho době existovat za určitých, přírodou tvořených podmínek (oblast permafrostu, oceánské dno atd.). V budoucí perspektivě by bylo možné navrhnout zařízení pro dopravu obrovských objemů plynu anebo skladování plynu bez extrémně velkých energetických útrat.

1.1. ZÁKLADNÍ INFORMACE O HYDRÁTECH

Hydráty to jsou krystalické produkty interakce vody s neorganickými a organickými látkami, a jsou charakterizovány přísně určitou strukturou pro daný typ látky.

Schopnost tvořit hydráty mají všechny hydrofobní plyny a tekavé organické látky, jelikož velikost jejich molekul bude 3,8 - 9,2 Å {10-10m} (Ar, N₂, O₂, CH₄, C₂H₄, C₂H₆, C₃H₈, izo-C₄H₁₀, Cl₂, CS₂) a hydrofilní sloučeniny (CO₂, SO₂), etylenoxid (oxiran, C₂H₄O), tetrahydrofuran (THF, C₄H₈O), aceton. Svým tvarem hydráty připomínají sníh nebo sypký led, ale za běžných atmosférických podmínek hydráty málo kdy lze potkat.

Jakým způsobem látky, které nemají žádnou chemickou shodu, např. voda z a zemní plyn, schopny vzájemně reagovat a současně vytvářet termodynamické ustálené spoje?

V ideálním případě mezi plynem a vodní klatratnou strukturou existují pouze mírné mezimolekulární (Van der Waalsovy) vztahy, které díky vhodné geometrii umístění molekul plynu a v důsledku toho že led má malou energetickou spotřebu při přestavbě do klatratného tvaru, ukazují na značnou energetickou výhodu vzhledem k energii směsi původních komponentu.

Z toho důvodu zapojené prvky, voda a plyn, zachovávají svou chemickou individualitu. Při rozložení kostky hydrátu oxidu uhlíčitého CO₂ 6H₂O uvolňuje se CO₂ a vzniká vodní louž. Plynové hydráty jsou objektem supramolekulární (nadmolekulární) chemii, čímž se předpokládá jiný princip organizaci chemické materii, který založen na výhodné prostorové komplementárnosti reagujících komponentů.
(1) (2)

1.2. HISTORIE HYDRÁTŮ

První hydrát byl vytvořen Josephem Priestley v roce 1778 probubláváním SO₂ skrz vodu při atmosférickém tlaku a teplotě 0 °C.

V roce 1811 Davy Humphry zavedl pojem «Hydrát» a experimentálně, propouštěním chloru přes vodu, vytvořil v skleněné baňce hydrát chloru. Pak v roce 1823 Michael Faraday ohříváním hydrátu chloru provedl první analýzu struktury hydrátu chloru. V roce 1884 Hendrik Willem Bakhuis Roozeboom poprvé navrhnul vzorec a vytvořil diagram heterogenní rovnováhy hydrátu chloru.

Do 30. let XX století byly vytvořeny hydráty většiny plynů. Na základě experimentů s hydráty analytické, pro různé typy plynů, byly vytvořeny fázové diagramy. V 30 letech XX století, kvůli rychle rostoucímu plynovému průmyslu byly důkladně prozkoumat plynové hydráty. V první řadě bylo potřeba prozkoumat metody jejich vzniku v plynovodném potrubí a v doprovodných plynových zařízeních při těžbě a dopravě plynů. V 1934 Hammersmidt stanovil, že potíže vznikající v plynovodech, v zimním období, spojené se vznikem hydrátů dopravovaného plynu. V průběhu následujících 20-ti let byly vypracovány všechny známé metody zamezení vzniku hydrátů.

V 1969 Vasiljev, Makogon, Trebin, Trofimuk, Čerskij objevili hromadné přírodní rezervy plynu uložených ve formě plynových hydrátů. Na základě provedených výzkumů hydrátů byly stanoveny průměrné zásoby uhlovodíkových surovin v hydrátech kolísají od 10^{15} do 10^{19} m³ (např. množství kyslíku v atmosféře $8 \cdot 10^{17}$ m³ což je 21%). (3) (4) (5)

1.3. MOŽNÉ NEGATIVNÍ PŮSOBENÍ

- Skleníkový efekt.

Existuje dost velká nebezpečnost související s uvolněním skleníkových plynů do atmosféry, jak při rozpracování plynových ložisek tak i při změně klimatických podmínek v blízkosti polárních pólů. To hrozí globálním zhoršením ekologické a klimatické situace.

- 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 samozesilující 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.

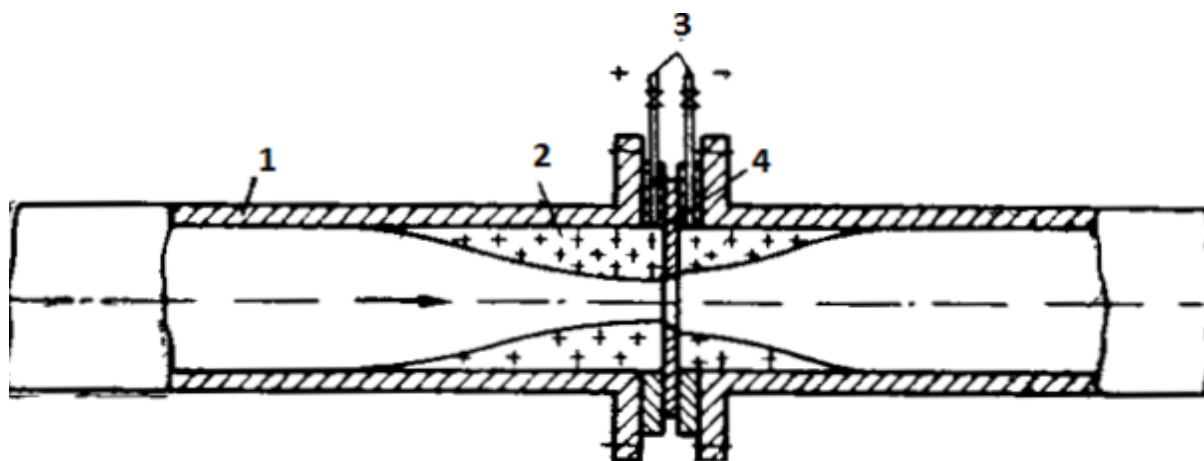
- Stabilita mořského dna.

Rozpad hydrátů v oceánu může přivést k porušení stability okolodonných vrstev což způsobí prudké snížení pevnosti sedimentárních hornin. (1) (6)

2. MÍSTO EXISTENCI HYDRÁTŮ

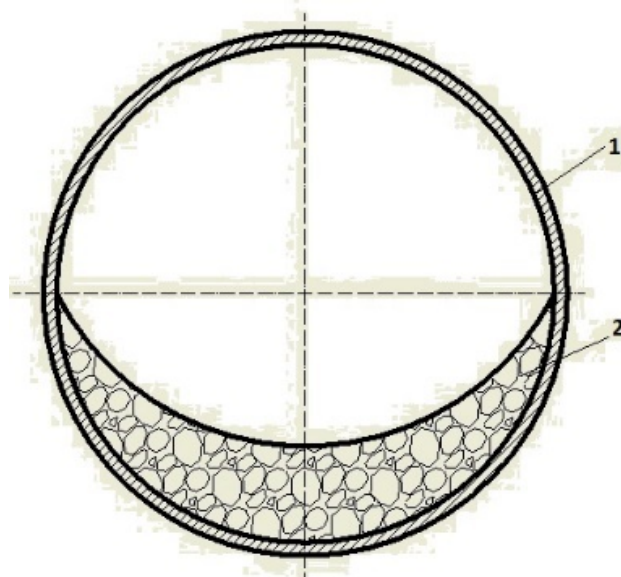
2.1. PLYNOVODY A PLYNOVÉ VRTY

V plynovodu hydráty lze potkat u nátrubků, v odlučovače, v plynosběrném kolektoru, ve vadách v potrubí, svarech, v ohybech, ventilech atd.



OBRÁZEK 1 HYDRÁTY NA MĚŘICÍ CLONĚ (1 – PLYNOVOD, 2 – HYDRÁTY, 3 – IMPULSNÍ POTRUBÍ, 4 – CLONA) (7)

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 a složení plynu, a závislost těchto parametru na tlaku a teplotě, lze zjistit kdy a kde začne vznikat hydrát, a rychlost jeho nashromáždění v potrubí.



OBRÁZEK 2 PRŮŘEZ POTRUBÍ (1- POTRUBÍ, 2- HYDRÁT) (8)

Pokud rosný bod leží nad rovnovážnou hydratotvornou křivkou, hydrát vzniká v místě průseku čáry změny teploty v plynovodu a rovnovážné hydratotvorné 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 hydratotvornou 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. Pro odstranění vznikajících hydrátů, které mohou částečně nebo úplně překrývat průřez vrtu, používají inhibitory. (9) (10)

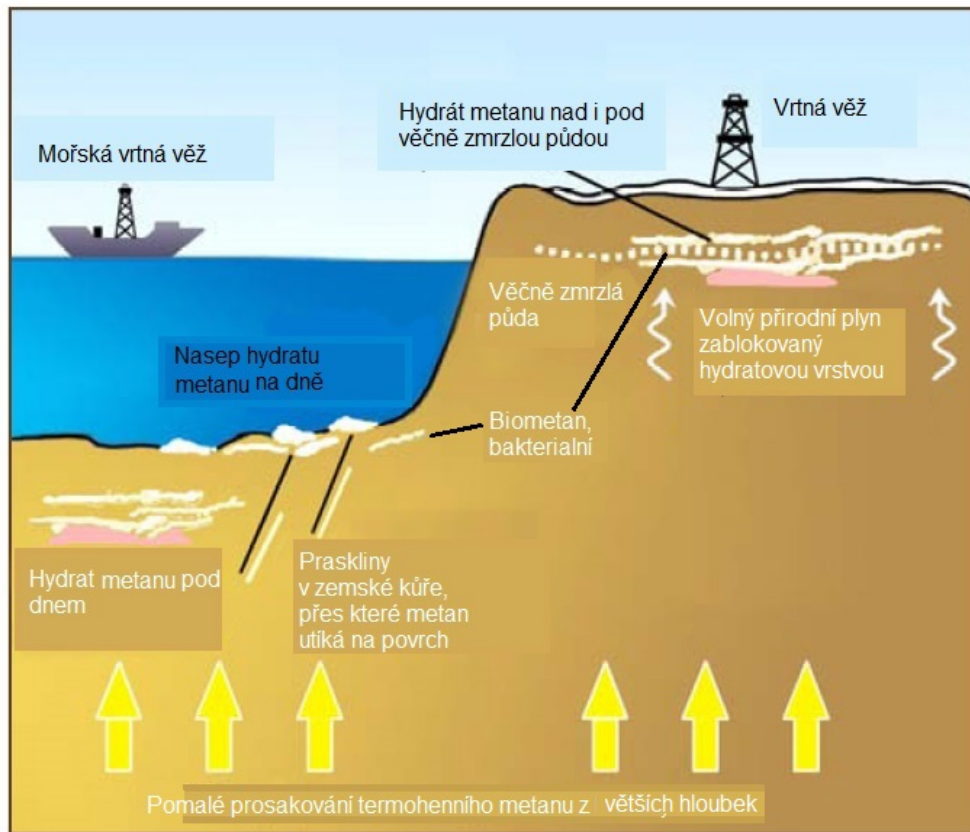


OBRÁZEK 3 HYDRÁT METANU (11)

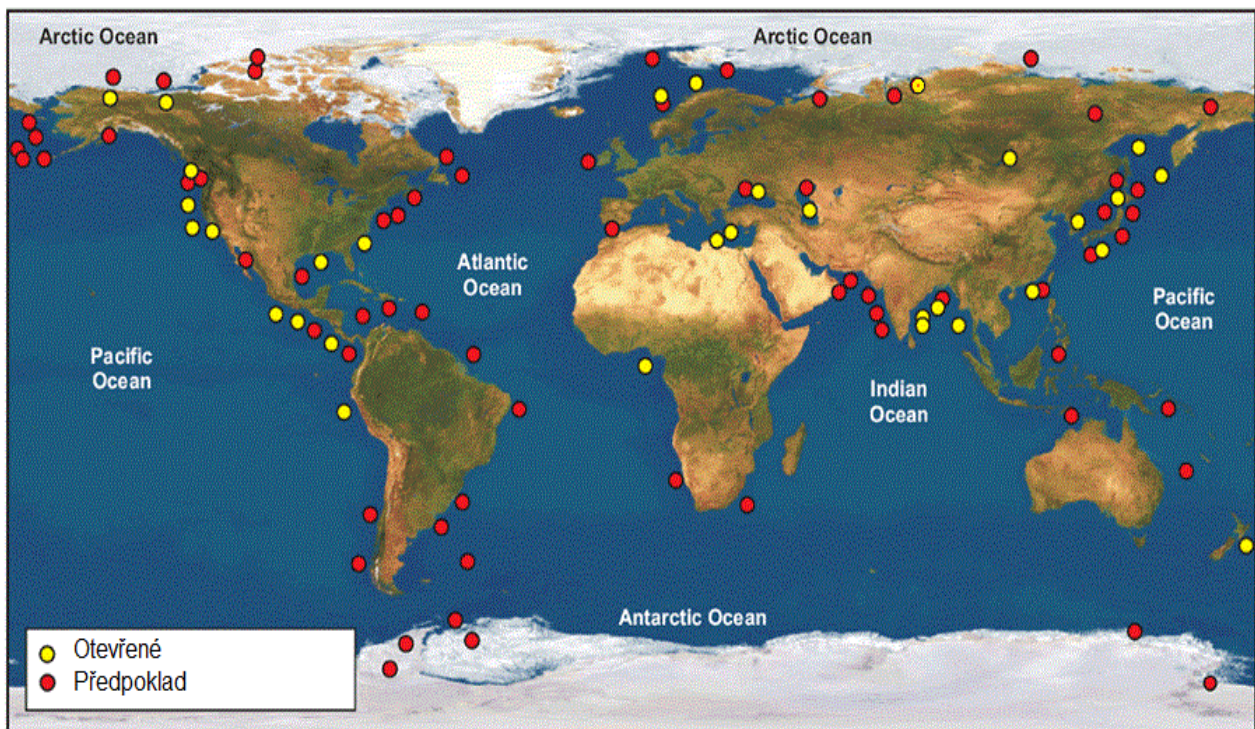
2.2. MOŘSKÉ DNO A OBLASTI PERMAFROSTU

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. (12)

Podmínky, potřebné pro vznik hydrátů existují jak po cele ploše světového oceánu, tak i na povrchu země (hlavně v oblastech permafrostu (věčně zmrzlé pudy), což je podmínkou vhodné kombinace teploty a tlaku. Hydráty mají dobrou akustickou vodivost, což zvyšuje efektivitu jejich vyhledávání. Jsou vodo – a plyno – nepropustné, což chrání a zachová uhlovodíky ve velkých hloubkách pod zemí. Plynové hydráty na pevnině obecně pvlékají oblast volného plynu.



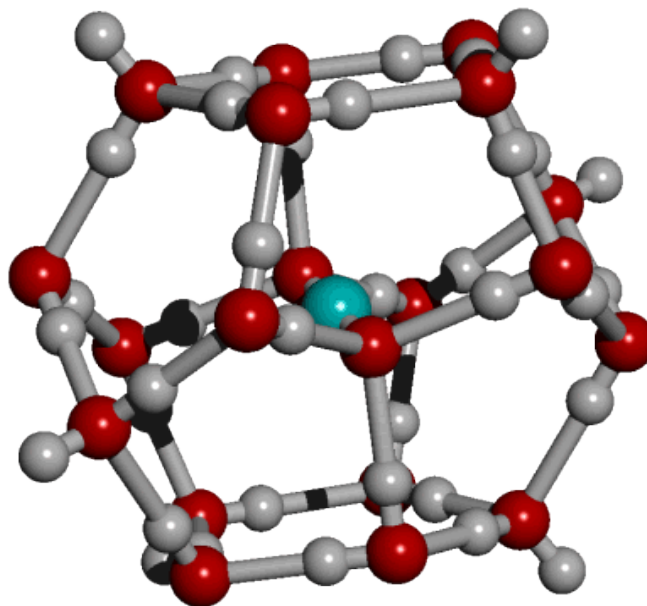
OBRÁZEK 4 MÍSTO VZNIKU PLYNOVÝCH HYDRÁTŮ (13)



OBRÁZEK 5 HYDRÁTY NA ZEMĚKOULE

3. STRUKTURA A SLOŽENÍ HYDRÁTŮ

Plynovými hydráty jsou krystalické mřížky (klatraty), které jsou charakterizovány přísně určitou strukturou pro různé typy plynu (náplň).



OBRÁZEK 6 HYDRÁT METANU CH₄ (12)

Plynovým hydrátem je pevný roztok, kde je rozpouštědlem voda, jejíž molekuly za cenu vodíkové vazby vytvářejí objemovou konstrukci, do které se zavádějí pohyblivé molekuly plynu. V závislosti od tvaru a rozměru molekul plynu, reagujícího s vodou, molekuly vody vytvářejí konstrukce určité struktury, stupeň naplnění definován vnějším tlakem a teplotou.

Molekuly vody, při vytvoření hydrátu a vybudování mřížkových dutin, v své podstatě roztahují se molekulami plynu, zavedenými do vytvořených dutin. Měrný objem vody v hydrátu stoupne do 1,26-1,32 [ml/g].

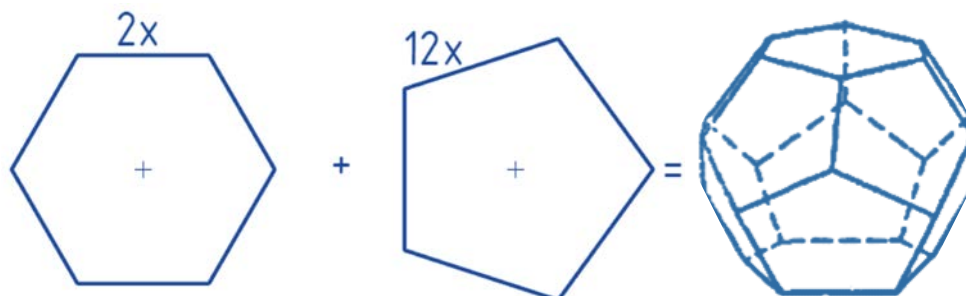
Hydráty individuálních plynů charakterizovány strukturami typu I, II a H. Základem každého typu je pentagonální dodekaedr, který se skládá z 20 molekul vody spojených vodíkovou vazbou s průměrnou délkou 2,8 Å. (3)



OBRÁZEK 7 DODEKAEDR

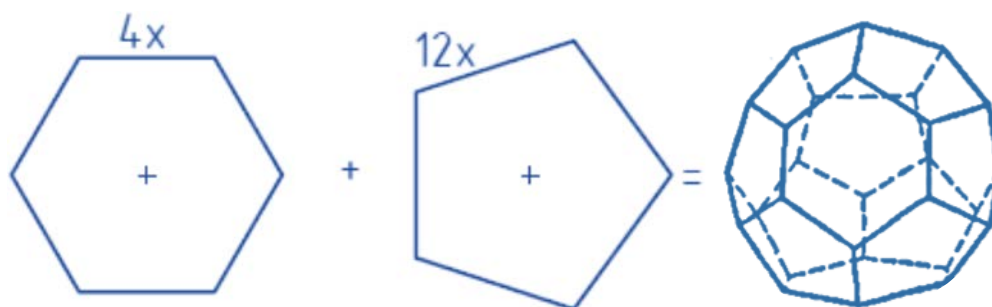
Dodekaedry mají osy souměrnosti pátého stupně, což nedovoluje dokonale vyplnit dostupný prostor. Řešením je kombinování různých typu buněk.

Při kombinaci pentagonálních dodekaedru s tetraedry, vzniká elementární buňka hydrátu struktury typu I, obsahující 12 pentagonálních a 2 hexagonální hrany (14-hranný polyedr; $5^{12}6^2$).



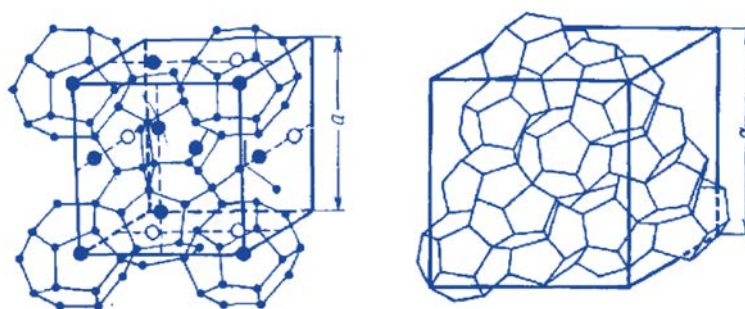
OBRÁZEK 8 STRUKTURA TYPU I

Při kombinaci pentagonálních dodekaedru s hexaedry, vzniká elementární buňka hydrátu struktury typu II, obsahující 12 pentagonálních a 4 hexagonální hrany (16-hranný polyedr; $5^{12}6^4$).



OBRÁZEK 9 STRUKTURA TYPU II

Struktury I a II jsou krychlové, s délkou hrany 12(I) a 17,4(II) Å.



OBRÁZEK 10 ELEMENTÁRNÍ BUŇKA STRUKTURY TYP I, TYP II

Hydráty I typu tvořené pomocí plyny, jejichž molekulární velikost do 5,9 Å. Elementární buňka, struktury I, vybudovaná ze 46 molekul vody, které vytvářejí 2 malé dutinky ($d_{max} = 5,2$ Å) a 6 velkých ($d_{max} = 5,9$ Å).

Malé dutinky I struktury schopny přijímat molekuly plynu, pokud jejich rozměr nepřesahuje 5,2 Å; pro velké dutiny – 5,9 Å. Při vzniku hydrátu CH_4 (4,44 Å), CO_2 (4,54 Å) a jiných látek, při rozměru

molekul do 5,2 Å, budou dokonale naplněny jak velké tak i malé dutinky ($8CH_4 46H_2O$; $8CO_2 46H_2O$). Složení hydrátů typu I lze určit z výrazu:

$$8G 46H_2O \text{ nebo } G 5,75H_2O$$

(8 – počet naplněných buněk; G – typ náplně hydrátu; 46 – počet molekul vody (uvádí typ hydrátů)).

Pokud velikost molekul plynu přesahuje 5,2 Å, budou naplněny pouze velké dutiny ($6C_2H_6 46H_2O$).

$$6G 46H_2O \text{ nebo } G 7,67H_2O$$

Hydráty II typu tvořené pomocí plyny, jejichž molekulární velikost od 5,9 do 6,9 Å. Elementární buňka II struktury se skládá ze 136 molekul vody, které vytvářejí 16 malých dutinek ($d_{max} = 4,8 \text{ Å}$) a 8 velkých ($d_{max} = 6,9 \text{ Å}$), naplňují se přitom pouze velké dutiny ($C_3H_8 17H_2O$). Složení hydrátů typu II lze určit z výrazu:

$$8G 136H_2O \text{ nebo } G 7,67H_2O$$

Takže existují hydráty hexagonální (H) a tetragonální (T) struktury.

Nicméně, za přítomnosti směsi několika plynů mohou vznikat zdvojené hydráty. V daném případě malé a velké dutinky budou se rovnoměrně naplňovat plyny s odpovídajícím rozměrem molekul. Složení takových zdvojených hydrátů lze určit z výrazu:

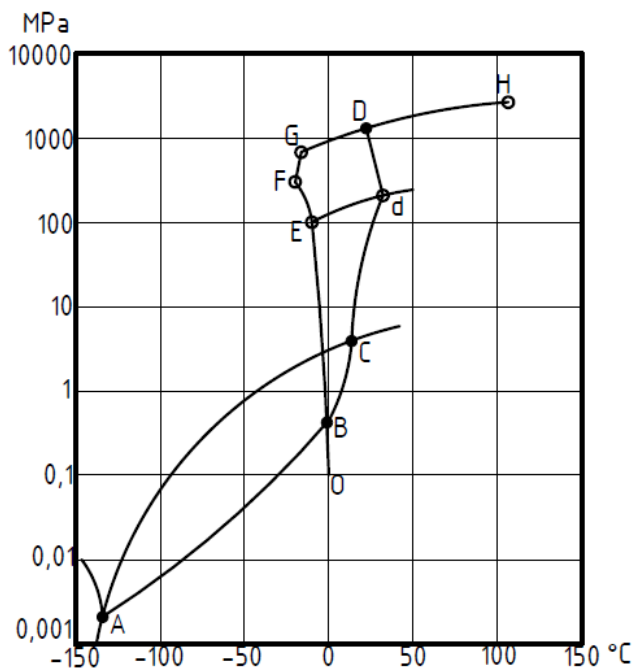
$$8G_i 16G_g 136H_2O \text{ nebo } G_i 2G_g 17H_2O$$

Maximální poměr počtu molekul vody a plynu při dokonalém naplnění všech dutin I struktury $n_{I_{max}} = 5,75$ a při naplnění všech dutin II struktury $n_{II_{max}} = 17$. Nicméně, za skutečných podmínek naplnění není dokonalé, a proto poměrová hodnota n se může značně lišit. Hodnota n je závislá od teploty a tlaku vzniku hydrátu. (14) (2)

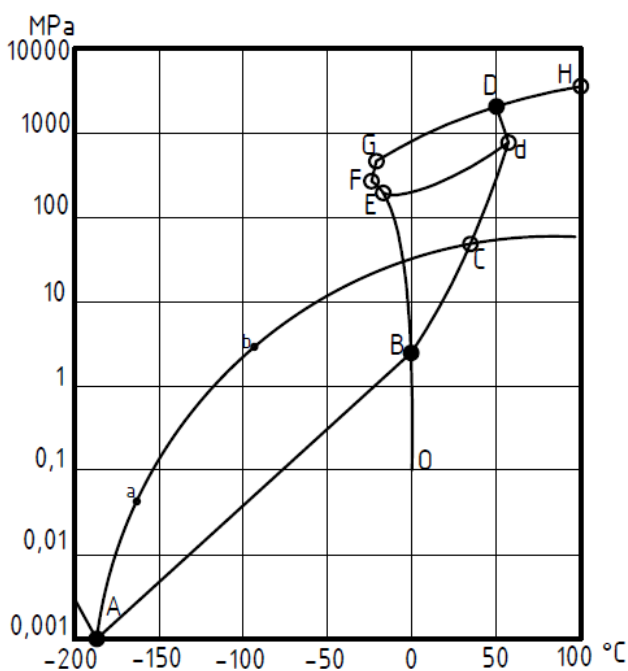
4. PODMÍNKY VZNIKU PLYNOVÝCH HYDRÁTŮ

4.1. DIAGRAMY HETEROGENNÍ ROVNOVÁHY

Začátek procesu tvorby plynového hydrátu určen složením plynu, stavem vody, vnějším tlakem a teplotou. Závislost mezi tlakem a teplotou znázorněna na fázovém diagramu heterogenní rovnováhy.



OBRÁZEK 11 DIAGRAM HETEROGENNÍ ROVNOVÁHY ETANU (3)



OBRÁZEK 12 DIAGRAM HETEROGENNÍ ROVNOVÁHY METANU (3)

- **OFGH** – závislost teploty krystalizace vody na tlaku;
- **AC** – závislost tlaku zkapalnění plynu na teplotě;

Křivka **ABCdD**, je rovnovážnou křivkou závislosti teploty tvorby hydrátu na tlaku, která se skládá z několika odlišných úseků. Jejich sklon určen termodynamickými podmínkami a fázovými stavy komponentů:

- **AB** – určuje podmínky existence hydrátu v oblasti záporných teplot, kdy tvorba hydrátů způsobena plynem v plynné fázi a ledem ($dt/dp > 0$);
- **BC** – charakterizuje podmínky tvorby hydrátu pomocí vody a plynu v plynné fázi ($dt/dp > 0$);
- **CdD** – určuje podmínky tvorby hydrátu pomocí vody a zkapalněného plynu;

Sklon **Cd** křivky, v závislosti od charakteru změny měrného objemu plynu, při jeho přestupu do hydrátového stavu, lze stanovit pomocí:

$$\frac{dt}{dp} = T \cdot \frac{\Delta V}{\lambda_T};$$

(T – aktuální teplota; ΔV – změna molárního objemu plynu; λ_T – teplo potřebné pro hydratování za zadané teploty T).

$$\Delta V = V - V_H;$$

(V – molární objem plynu za rovnovážných hodnot tlaku a teploty; V_H – molární objem plynu v hydrátu).

Pokud $\Delta V < 0$ – má sklon vpravo, $\Delta V > 0$ – má sklon vlevo.

Pro plyny, jejichž kritická teplota vyšší teploty tvorby hydrátu, existuje závislost stlačení na tlaku v zkapalněném stavu. Při známém složení hydrátu a jeho hustoty a při zadaném tlaku a teplotě lze stanovit měrný objem hydratovaného plynu a určit ΔV .

- **Ed** – určuje hodnoty tlaku a teploty, při kterých $dt/dp=0$, čili při tvorbě hydrátu za tlaku, který byl určen bodem **d**, molární objemy plynu jak ve volném tak i v hydrátovém stavu budou mít stejnou hodnotu. Při $p < p_d \rightarrow dt/dp > 0$, a patřičně při $p > p_d \rightarrow dt/dp < 0$. Z toho vyplývá, že teplota v bodě **d** je kritickou teplotou pro hydrát daného typu.

S navýšením tlaku v bodě **d**, teplota tvorby hydrátu bude se zmenšovat. Je to vidět na úseku **dD**.
(15) (14) (3)

4.2. KOEXISTENČNÍ BODY

Heterogenní diagram plyn-voda v oblasti existence hydrátu charakterizován koexistenčními body. Plyny, jejichž kritická teplota větší než kritická teplota tvorby hydrátu (CO_2 , C_2H_6 , C_4H_{10} , H_2S), mají

čtyři koexistenční body (**A**, **B**, **C**, **D**). Plyny, jejichž kritická teplota je pod kritickou teplotou hydrátu (CH_4), mají jen tři koexistenční body (**A**, **B**, **D**).

- Bod **A** – určen křížením křivky zkapalnění plynu (**AC**) a části křivky rovnovážného stavu (**AB**).

V bodě **A** v rovnováze budou současně existovat plyn v plynné a v kapalné fáze, hydrát a led.

- Bod **B** – určen křížením křivky krystalizace vody (**OF**) a křivky rovnovážného stavu (**ABC**).

V bodě **B** v rovnováze budou současně existovat plyn v plynné fáze, voda, hydrát a led.

- Bod **C** – určen křížením křivky zkapalnění plynu (**AC**) a části křivky rovnovážného stavu (**BC**).

V bodě **C** v rovnováze budou současně existovat plyn v plynné a v kapalné fáze, hydrát a voda.

V případě plynů, jejichž kritická teplota je pod kritickou teplotou tvorby hydrátu, v bodě **C** nezaznamenáváme žádnou viditelnou změnu křivky **BCd**. U některých plynů (např. CHCl_3) je bod **C** indikátorem kritické teploty tvorby hydrátu. Ale u převážné většiny plynů indikátorem kritické teploty hydrátu je bod **d**.

- Bod **D** - určen křížením křivky krystalizace vody za vyšších tlaků (**GH**) a křivky rovnovážného stavu (**CdD**).

V bodě **D** v rovnováze budou současně existovat plyn v kapalné fáze, hydrát, led a voda.

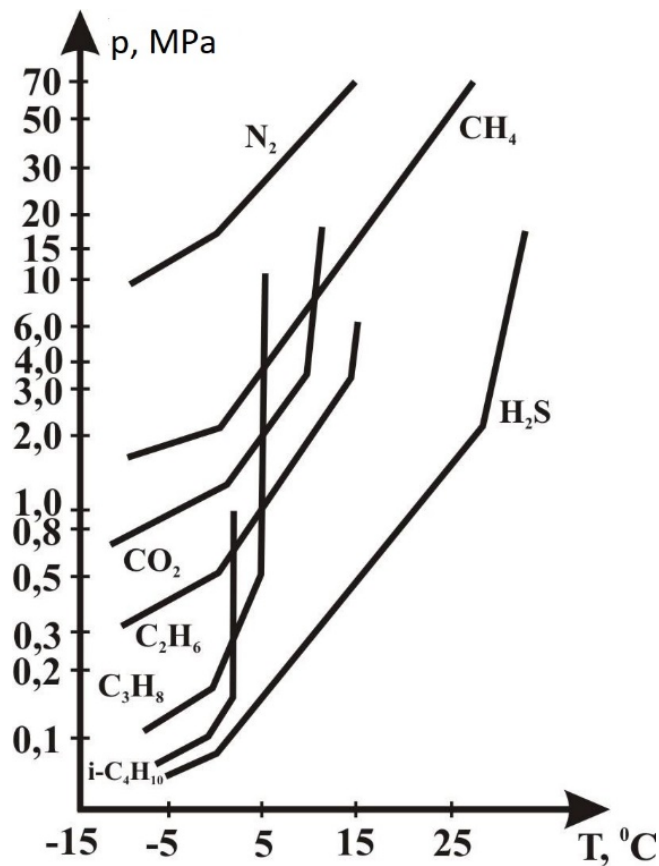
Teplota tvorby hydrátů je závislá na typu plynu, kvalitě vody, charakteru proudění vody či plynu a rychlosti ochlazování.

Na základě heterogenních diagramů jsme schopny stanovit kritickou hodnotu teploty tvorby hydrátu. Při vyšších hodnotách, za jakéhokoliv tlaku, hydráty vznikají nebudou. (16) (3)

5. METODY URČENÍ PODMÍNEK TVORBY PLYNOVÝCH HYDRÁTŮ

5.1. GRAFICKÁ METODA

Pro určení orientačních hodnot tvorby plynových hydrátů lze použít grafickou metodu.



OBRÁZEK 13 PODMÍNKY TVORBY HYDRÁTŮ PLYNU, BODY B,C (17)

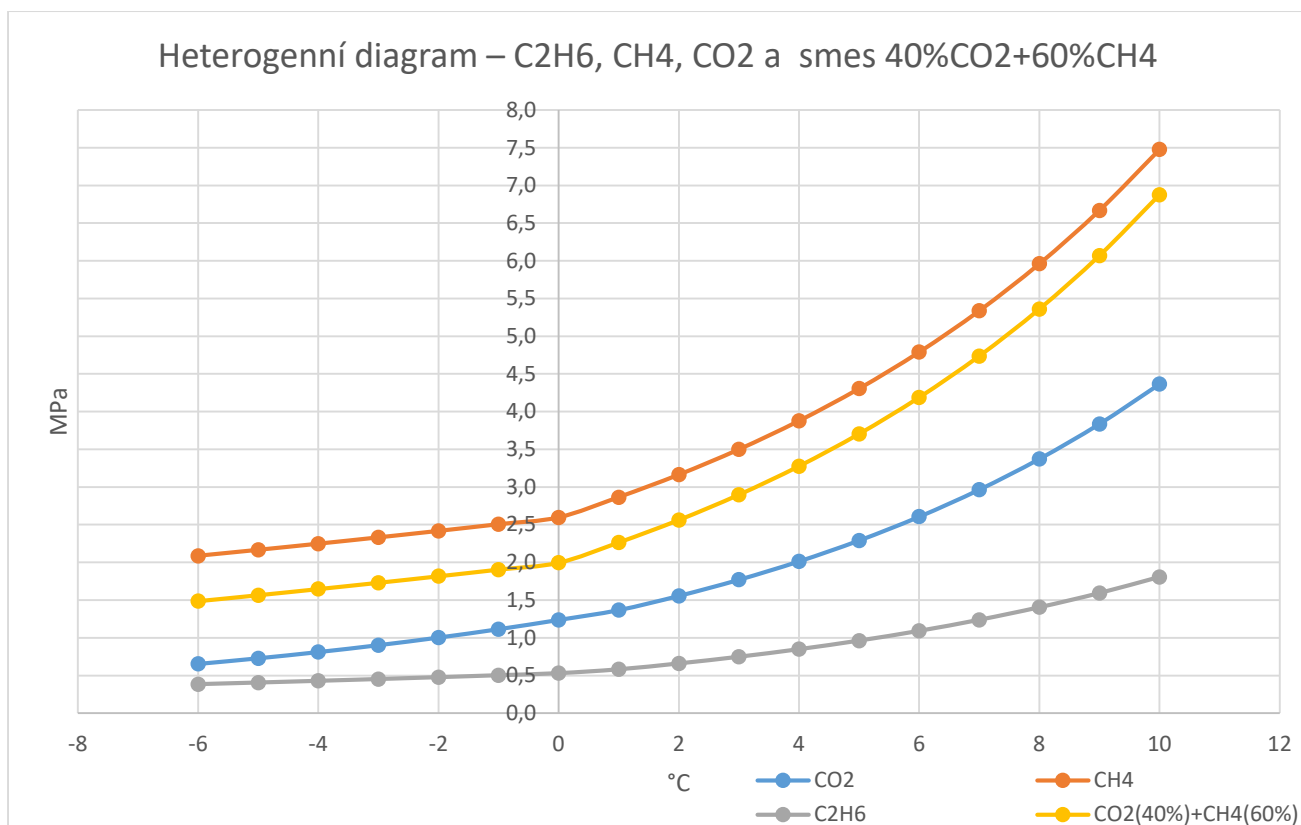
5.2. ANALYTICKÁ METODA

Základem analytické metody je použití analytických vzorků závislosti tlaku a teploty tvorby hydrátu. Rovnice popisující tuto závislost obvykle mají lineární charakter v logaritmických souřadnicích:

$$\lg p = a \cdot t + b$$

ale na základě provedených experimentů rovnice byla upravena a byl vytvořen následující tvar:

$$\lg p = a \cdot (t + k \cdot t^2) + \beta \cdot b$$

DIAGRAM 1 HETEROGENNÍ DIAGRAM PRO VODU – METAN, CO₂ A JEJICH SMĚS

TABULKA 1 ROVNICE ZAVISLOSTI TLAKU OD TEPLoty PRO JEDNOTLIVÉ PLYNY (3)

Plyn	Rozsah teplot, °C	Rovnice, p [bar] T [°C]
CO ₂	[-6 ÷ 0]	$\lg p = 13,4268 - \frac{3369,1245}{T}$
	[0 ÷ 9,8]	$\lg p = 1,08 + 0,056 \cdot T$
CH ₄	[-11 ÷ 0]	$\lg p = 5,6414 - \frac{1154,61}{T}$
	[0 ÷ 23]	$\lg p = 1,415 + 0,0417 \cdot (T + 0,01 \cdot T^2)$
	[24 ÷ 47]	$\lg p = 1,602 + 0,0428 \cdot T$
C ₂ H ₆	[-10 ÷ 0]	$\lg p = 6,9296 - \frac{1694,86}{T}$
	[0 ÷ 14,5]	$\lg p = 0,71 + 0,0547 \cdot T$

5.3. METODA ROVNOVÁŽNÍ KONSTANTY

Způsob výpočtu počátečních podmínek tvorby plynových hydrátů pomocí konstant rovnováhy:

$$k_i = \frac{y_i}{x_i};$$

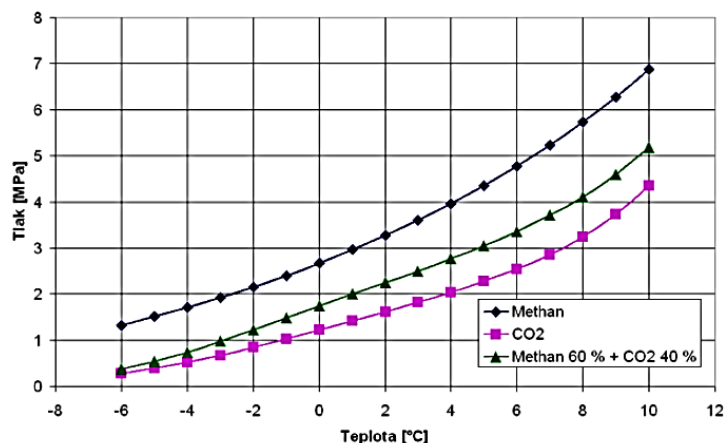


DIAGRAM 2 FÁZOVÝ DIAGRAM PRO VODU – METAN, CO2 A JEJICH SMĚS (18)

(y_i – molární množství plynu v plynné fázi; x_i – molární množství stejného plynu v hydrátové fázi).

Na základě experimentálních měření byly sestaveny grafy závislosti konstanty rovnováhy k_i na tlaku a teplotě pro různé typy plynu. Při známém složení plynu y_i a známé konstantě rovnováhy k_i , lze stanovit molární množství plynu v hydrátu x_i :

$$x_i = \frac{y_i}{k_i};$$

Pokud poměr $y_i/k_i < 1$ – koncentrace plynu není dostatečná pro vznik hydrátů. Podmínka pro vznik hydrátu určena z rovnice:

$$\sum_{i=1}^{i=n} x_i = \sum_{i=1}^{i=n} \frac{y_i}{k_i} = 1;$$

Rovnovážné konstanty zatím byly naměřené pouze pro alky (metan, etan, butan, propan atd.) Chyba při použití konstant rovnováhy dosahuje 30 %. (2) (3)

5.4. GRAFICKO-ANALYTICKY METODA

Základní stanovení statické teorie nestechiometrických klatratu:

- Hydrát tvořeny ze směsi plynu je tvrdým roztokem, který podřizeny Raoultůvým zákonem.

«Raoultův zákon je závislost tlaku syté páry nad kapalným roztokem na množství rozpuštěné látky. Lze jej formulovat obecně, zpravidla se ale týká relativního snížení tlaku syté páry nad dvousložkovým roztokem, v němž je v kapalném rozpouštědle rozpuštěna tuhá nesnadno sublimující složka».

Pohlčení molekul plynu malými a velkými dutinami hydrátové mřížky se popisuje pomocí třírozměrného modelu Langmuira pro případ ideálně lokalizované adsorpce sférických molekul. Pro určení konstant Langmuira byly použité metody statické mechaniky.

Na základě statické mechaniky byl vytvořen metod výpočtu podmínek začátku tvorby hydrátu více komponentních plynových směsi. Nabídnuty výpočtový metod byl založen na využití rovnic, charakterizujících termodynamické podmínky existence hydrátu za přítomnosti tekuté nebo krystalické vody (led):

$$\ln\left(\frac{p_{H_2O}}{p_{H_2O}^0}\right) = \frac{m}{(1+m)^n} \ln\left(1 - \sum_{i=A,B,C..} i \cdot \theta_{iMD}\right) + \frac{m}{(1+m)^n} \ln\left(1 - \sum_{i=A,B,C..} i \cdot \theta_{iVD}\right);$$

$$\ln\left(\frac{p_{led}}{p_{H_2O}^0}\right) = \frac{m}{(1+m)^n} \ln\left(1 - \sum_{i=A,B,C..} i \cdot \theta_{iMD}\right) + \frac{m}{(1+m)^n} \ln\left(1 - \sum_{i=A,B,C..} i \cdot \theta_{iVD}\right);$$

(Kde p_{H_2O} a p_{led} – tlak nasycené vodní páry nad vodou a nad ledem; $p_{H_2O}^0$ – tlak nasycené vodní páry nad hypotetickou prázdnou hydrátovou mřížkou; m – poměr velkých a malých dutin ($m_I = 3$; $m_{II} = 2$); n – je poměrem mezi počtem molekul vody v elementární buňce a počtem molekul plynu ($n_{I\max} = 5,75$; $n_{II\max} = 5,666$); i – molekuly plynu)

Hodnotu $p_{H_2O}^0$ lze přesně stanovit pro struktury I a II z následujících rovnic:

$$p_{H_2O_I}^0 = 20,224 \cdot \lg T - \frac{299,84}{T} - 47,35;$$

$$p_{H_2O_{II}}^0 = 22,094 \cdot \lg T - \frac{34,098}{T} - 52,715;$$

Určení poměru n pro struktury I a II:

$$n_I = \frac{46}{2\theta_{iMD} + 6\theta_{iVD}}; \quad n_{II} = \frac{136}{8\theta_{iMD} + 16\theta_{iVD}};$$

(Kde $i \cdot \theta_{iMD}$ a $i \cdot \theta_{iVD}$ – je mírou naplnění velkých a malých dutin hydrátu molekulami i-teho plynu).

$$A. \theta_{MD} = \frac{C_{A1} p_A}{1 + C_{A1} p_A + C_{B1} p_B + \dots}; \quad A. \theta_{VD} = \frac{C_{A2} p_A}{1 + C_{A2} p_A + C_{B2} p_B + \dots};$$

(Kde C_{A1} , C_{B1} – konstanty Langmuira plynů A, B pro male dutiny; C_{A2} , C_{B2} – konstanty Langmuira plynů A, B pro velké dutiny; p_A , p_B – parciální tlaky plynů A, B).

Konstanty Langmuira lze určit z výrazu:

$$\lg C_i = 0,43429(A - B \cdot T)$$

(A i B tabulkové konstanty; T – aktuální teplota, °K).

TABULKA 2 KONSTANTY LANGMUIRA STRUKTURA I

Plyn	Konstanty A i B (struktura I)			
	Male dutiny		Velké dutiny	
	A	B	A	B
CO_2	14,9976	0,05884	15,2076	0,05886
CH_4	6,9153	0,03155	6,0966	0,02792
H_2S	6,0658	0,01174	4,4568	0,01174
C_2H_6	9,4892	0,04058	11,941	0,0418
C_2H_4	18,1735	0,07287	20,2959	0,07287
N_2	3,2485	0,02622	3,0116	0,02475

TABULKA 3 KONSTANTY LANGMUIRA STRUKTURA II

Plyn	Konstanty A i B (struktura II)			
	Male dutiny		Velké dutiny	
	A	B	A	B
CO_2	23,035	0,09037	25,271	0,09781
CH_4	6,0499	0,02844	6,2957	0,02845
H_2S	4,8258	0,00934	2,403	0,00633
C_2H_6	9,4892	0,04058	11,941	0,0418
C_2H_4	18,1735	0,07287	20,2959	0,07287
N_2	3,2485	0,02622	3,0116	0,02475

Uvedeny způsob bere v úvahu změnu složení jak volné plynné fáze, tak i hydrátové v závislosti od tlaku a teploty. (3)

6. SLOŽENÍ PLYNOVÝCH HYDRÁTU

Složení plynového hydrátu zůstává skoro neměnitelné v širokém rozsahu tlaků a teplot. Mění se jenom molární poměr n voda-plyn v důsledku neúplného naplnění dutin. Při dokonalém naplnění všech dutin – $n = \text{konst.}$

Složení hydrátu definované složením reagujícího plynu, tlakem a teplotou.

Určování složení hydrátu založeno na parciálních tlacích jednotlivých komponentu v plynové fáze, a míře naplnění velkých a malých dutin hydrátové mřížky.

Při známém parciálním tlaku komponentů v plynové fáze a známých konstantách Langmuira, lze určit míru naplnění malých θ_{iMD} a velkých θ_{iVD} dutin hydrátu jednotlivými plyny:

$$\theta_{iMD} = \frac{C_{iMD} \cdot p_i}{1 + \sum C_{iMD} \cdot p_i};$$

$$\theta_{iVD} = \frac{C_{iVD} \cdot p_i}{1 + \sum C_{iVD} \cdot p_i}.$$

Molární poměr plynu v hydrátu lze stanovit z následujících rovnic pro I a II strukturu:

$$N_{iI} = \frac{\theta_{iMD} + 3 \cdot \theta_{iVD}}{\sum \theta_{iMD} + 3 \cdot \sum \theta_{iVD}};$$

$$N_{iII} = \frac{2 \cdot \theta_{iMD} + \theta_{iVD}}{2 \cdot \sum \theta_{iMD} + \sum \theta_{iVD}}.$$

(3)

7. TERMODYNAMICKÉ VLASTNOSTI HYDRÁTŮ

Proces tvorby hydrátu – je procesem současné fixace pohyblivých molekul vody a molekul plynu. Přitom měrný objem vody vzroste o 26÷32% a zároveň bude spotřebována energie na formování mřížky vody. Měrný objem plynu prudce klesne, a zároveň proběhne stlačení plynu, které bude doprovázené značnou změnou energií plynu. (7)

7.1. ENERGIE NA FORMOVÁNÍ MŘÍŽKY

Energie na formování mřížky vody lze stanovit z výrazu:

$$E = \int_{V_0}^V p dV \approx \frac{(V - V_0)^2}{2xV_0} [J];$$

Koeficient stlačitelnosti vodní struktury hydrátu x , obvykle je v rozsahu $(1,2 \div 4) \cdot 10^{-4} \text{ MPa}^{-1}$;

$$x = -\frac{1}{V_0} \frac{\partial V}{\partial p} [\text{MPa}^{-1}];$$

Konstanta formování mřížky a vytváří elementární objem hydrátové mřížky:

$$a = a_0 + \Delta a [\text{cm}]; V_0 = \frac{1}{8} N_a a_0^3 [\text{cm}^3];$$

(Kde a_0 – mřížková předhydrátová konstanta ($a_{0I} = 12 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$; $a_{0II} = 17,3 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$); $N_a = 6,022 \cdot 10^{23}$ – Avogadrová konstanta);

$$V = \frac{1}{8} N_a (a_0 + \Delta a)^3 \approx \frac{1}{8} N_a (a_0^3 + 3a_0 \Delta a) [\text{cm}^3];$$

$$E = \frac{1,981 \cdot 10^{21} \cdot a_0^3}{x} \left(\frac{\Delta a}{a}\right)^2 [J];$$

$$E_I = 8,598 \left(100 \frac{\Delta a}{a}\right)^2 [J]; E_{II} = 25,557 \left(100 \frac{\Delta a}{a}\right)^2 [J].$$

7.2. ENERGIE FIXACE MOLEKUL VODY

Energie fixace molekul vody – energie přechodu molekul vody z pohyblivého do zafixovaného stavu (\approx energie krystalizace vody):

$$E_S = n \cdot Q_S [J];$$

(Kde n – molární poměr vody a plynu v hydrátu; Q_S – energie krystalizace vody [J/mol]). (2)

7.3. ENERGIE STLAČENÍ PLYNU

Energie stlačení plynu při jeho zkapalňování:

$$E_p = RT \ln \frac{p_{vn}}{p} [J];$$

(Kde p_{vn} – tlak plynu uvnitř elementární buňky; p – tlak tvorby hydrátu).

Výsledná energie tvorby hydrátu definovaná sumou dílčích členů. Energie tvorby hydrátu za různých fázových stavů komponentu není konstantní.

7.4. ENTALPIE TVORBY HYDRÁTU

Entalpii tvorby hydrátu lze určit uhlím náklonu rovnovážné křivky «**ABCdD**». Na základě Clausius-Clapeyronové rovnice dostáváme:

$$Q = \frac{kT^2}{p} \frac{dp}{dT} = -1,0927 \frac{d \log p}{d \left(\frac{1}{T} \right)} = 1,0927 \cdot B \left[\frac{kJ}{mol} \right]$$

(B – tangens uhlu náklonu rovnovážné křivky).

Za velkých tlaku potřeba uvažovat změnu tepelné kapacity hydrátu, kterou lze určit z:

$$\frac{dQ}{dT} = (c_p + n18c_{pw})_t - (c_p + n18c_{pl})_k$$

(Kde c_p – molární tepelná kapacita plynu za podmínek tvorby hydrátu; $c_{pw/l}$ – tepelná kapacita vody nebo ledu za podmínek tvorby hydrátu; n – molární poměr vody a plynu v hydrátu; t – index hledané teploty tvorby hydrátu; k – index, určující parametry vzniku hydrátu v bodě **B**). (3)

8. HUSTOTA HYDRÁTU

Analytickou hustotu hydrátu lze určit z rovnice:

$$\rho = \frac{\sum N_i (M_i + n_i \cdot 18,02)}{\sum N_i \cdot V_i \cdot n_i \cdot 18,02}$$

(Kde N_i – molární poměr i-teho plynu v hydrátu; M_i – molární hmotnost hydrátu i-teho plynu; V_i – měrný objem vody v hydrátu).

- Poměr počtů molekul vody a plynu –

$$n_I = \frac{46}{2\theta_{iMD} + 6\theta_{iVD}}; n_{II} = \frac{136}{8\theta_{iMD} + 16\theta_{iVD}};$$

- Míra naplnění dutin –

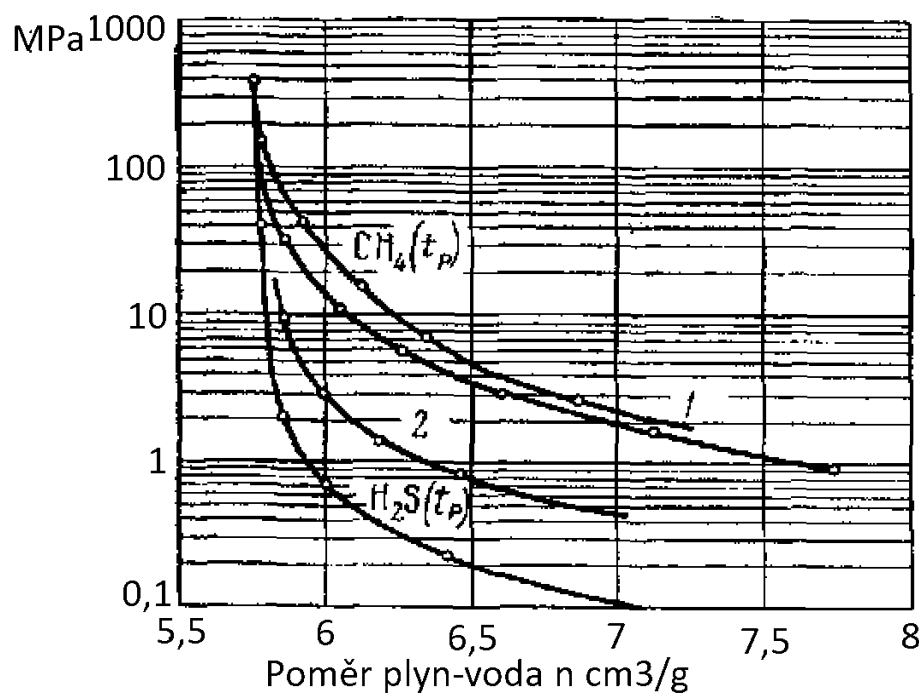
$$\theta_{iMD} = \frac{C_{iMD} \cdot p_i}{1 + \sum C_{iMD} \cdot p_i}; \theta_{iVD} = \frac{C_{iVD} \cdot p_i}{1 + \sum C_{iVD} \cdot p_i};$$

- Molární poměr i-teho plynu –

$$N_{II} = \frac{\theta_{iMD} + 3 \cdot \theta_{iVD}}{\sum \theta_{iMD} + 3 \cdot \sum \theta_{iVD}}; N_{III} = \frac{2 \cdot \theta_{iMD} + \theta_{iVD}}{2 \cdot \sum \theta_{iMD} + \sum \theta_{iVD}};$$

- Měrný objem vody v hydrátu –

$$V_i = V_0 \cdot (1 + 1,25 \cdot 0,0001 \cdot \Delta t).$$

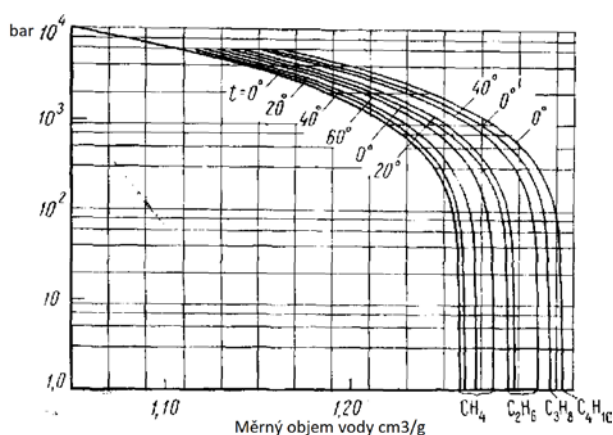


OBRÁZEK 14 POMĚROVÝ KOEFICIENT V ZAVISLOSTI NA TLAKU (3)

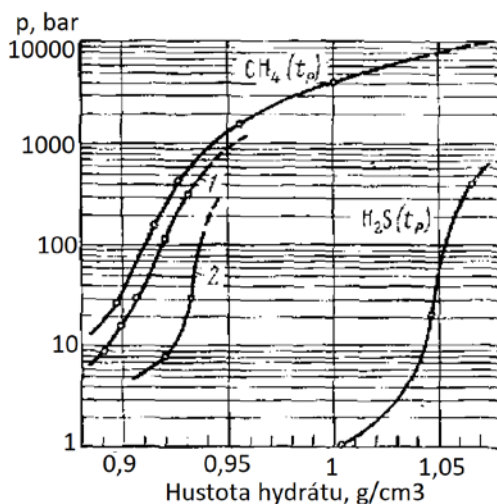
TABULKA 4 MĚRNÝ OBJEM VODY V HYDRÁTU PŘI 0°C

Plyn	Tlak rozkladu při $t=0^\circ\text{C}$, MPa	Konstanta mřížky a , Å	Měrný objem vody v hydrátu při $t=0^\circ\text{C}$
CO_2	0,52	12,07	1,28
CH_4	2,6	12,02	1,26
H_2S	0,096	12,02	1,26
C_2H_6	0,52	12,03	1,285
Ar	10,5	12,02	1,26
Kr	1,45	12,02	1,26

Hodnotu V_0 , pro jednotlivé plyny, lze určit z odpovídajících křivek závislosti měrného objemu vody v hydrátu na tlaku.



OBRÁZEK 15 MĚRNÝ OBJEM VODY V HYDRÁTU (3)



OBRÁZEK 16 HUSTOTA HYDRÁTU V ZAVISLOSTI NA TLAKU (19)

TABULKA 5 HUSTOTA HYDRÁTU CH₄ ZA RŮZNYCH PODMINEK

Tlak, bar	26	157	432	1500
Teplota, °C	0	17	25	37
$\rho_{\text{CH}_4} [\text{g}/\text{cm}^3]$	0,897	0,915	0,925	0,956

9. 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 určení vlhkosti plynu používá se řada experimentálních a analytických metod:

- Visuální zjištění rosného bodu (tzv. teploty, při kterých para kondenzuje za určitého tlaku);
- Použití tvrdých sorbentů;
- Použití fluidních sorbentů s následnou titrace;
- Vymrazování;
- Spektroskopické metody;
- Elektrotitrimetrická metoda.

Nejrozšířenější je Visuální metoda, která dává vhodné výsledky. Ona umožňují 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.

Titrimetrickou metodou můžeme dosáhnout přesnosti do $0,01 \text{ g/m}^3$, 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.

Vlhkost přírodního plynu vzrůstá při zvýšení teploty a klesá při zvýšení tlaku. Kromě toho, vlhkost může se zmenšovat při zvětšení Molární hmotnosti, a stejně tak při zvýšení slanosti vody. Za přítomnosti CO_2 a H_2S vlhkost plynu se zvětšuje ale díky N_2 se zmenšuje. (20)

10. DOBA A RYCHLOST VZNIKU HYDRÁTŮ

Průměrnou objemovou rychlost nashromáždění hydrátů v potrubí lze zjistit z rovnice:

$$G = \frac{Q * (W_H - W_K) * v}{t} \quad [m^3/h]$$

(Kde Q - spotřeba plynu [$1000 * m^3$], 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]).

Doba potřebná pro vznik vlastního hydrátu. 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. Pro metan je možno využít následující vztah:

$$t(min) = -157,226 * \Delta T_{subc} + 1241,511$$

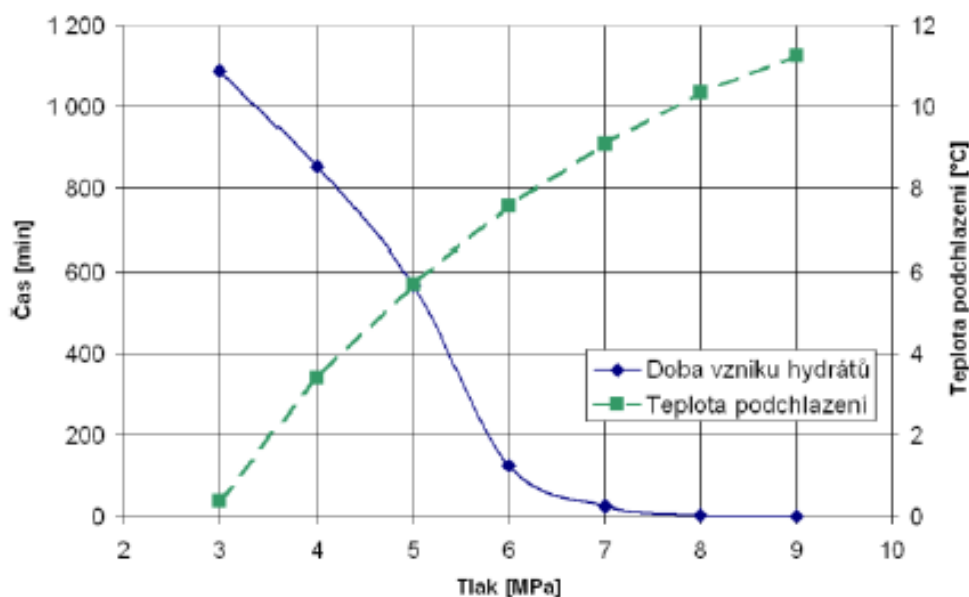


DIAGRAM 3 GRAF PODCHLAZENÍ (20)

11. VLASTNOSTI ROZPADU HYDRÁTŮ

TABULKA 6 VLASTNOSTI ROZPADU HYDRÁTŮ

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			398 MJ/m ³	
CO ₂	CO ₂ 6H ₂ O	1,117	136,078	57,5 kJ/mol	24,3 kJ/mol
	M=152			422 MJ/m ³	
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			440 MJ/m ³	
C ₃ H ₈	C ₃ H ₈ 17H ₂ O	0,866	404,157	129,2 kJ/mol	27,7 kJ/mol
	M=308			320 MJ/m ³	

Rozpadové teplo hydrátu metaná (0°C a 1atm) je 54,2kJ/mol což je jenom 6% od tepla které se uvolní při spálení samotného metanu, které se rovna 890 kJ/mol.

Rozpad hydrátu v uzavřeném prostoru je doprovázen výrazným zvýšením tlaku. Hydráty mají dobrou akustickou vodivost, což zvyšuje efektivitu jejich vyhledávání. Jsou vodo- a plyno-nepropustné, což chrání a zachová uhlovodíky ve velkých hloubkách pod zemi.

Vznik Plynových Hydrátů probíhá s vyloučením tepla, ale rozpadají se s pohlcením tepla. (12) (11)

12. VYUŽITÍ PLYNOVÝCH HYDRÁTŮ

Nejzajímavější oblasti průmyslového využití plynových hydrátů: ukládání plynů, odsolování vody, bezkompresní způsob navýšení tlaku, odstranění vlhkosti plynu, separace jednotlivých plynů a jiné.

12.1. UKLÁDÁNÍ PLYNU V HYDRÁTOVÉM STAVU

Účelnost ukládání plynu v hydrátovém stavu vyplívá z molárního poměru plyn-voda a z vysoké hustoty plynu v hydrátu. Hustota plynu v elementární mřížce hydrátu převyšuje hustotu zkapalněného plynu. Ukládání plynu v hydrátovém stavu je nejvíce efektivní při relativně nízkých tlacích, kdy při stejném tlaku objemová jednotka v hydrátovém stavu bude obsahovat větší množství plynu, čím ve volném.

- Počet molů hydrátu lze stanovit následujícím způsobem:

$$N = \frac{V \cdot \rho \cdot 10^3}{M_h} [\text{molů}];$$

(Kde objem hydrátu $V [cm^3]$; hustota hydrátu $\rho \left[\frac{g}{cm^3}\right]$; molární složení hydrátu $M_h [kg/mol]$).

- Objem plynu v hydrátu:

$$Q_{GH} = N \cdot V_G = \frac{V_G \cdot V \cdot \rho \cdot 10^3}{M_h};$$

(Kde V_G – molární objem plynu, ve většině případů se rovna 22,4 [dm³/mol]).

Uvedeny objem plynu obsažen v hydrátu za rovnovážných podmínek tlaku a teploty. Čím menší hodnota rovnovážného tlaku, tím efektivnější lze ukládat hydráty. Zachováním relativně nízkých teplot lze vyloučit potřebu zkapalnění plynu při jeho hydratování. Zatím, nejefektivnějším skladištěm plynu mohou stát oblasti permafrostu, kde v relativně malé hloubce pod zemi budou odpovídající podmínky dlouhodobé existence hydrátů. Při určení potřebného tlaku pro ukládání stanoveného objemu plynu v volném stavu je třeba porovnat předchozí rovnice z následujícím výrazem:

$$Q_{Gp} = \frac{V \cdot p \cdot T_o}{p_o \cdot T \cdot z};$$

(Kde V – objem nádoby; p – potřebný tlak; T – teplota skladování; p_o, T_o – tlak a teplota za normálních podmínek; z – koeficient super stlačitelnosti za podmínek T, p). Za předpokladu že $Q_{Gp} = Q_{GH}$ dostáváme:

$$\frac{22,4 \cdot V \cdot \rho \cdot 10^3}{M_h} = \frac{V \cdot p \cdot T_o}{p_o \cdot T \cdot z} \rightarrow \frac{p}{z} = \frac{22,4 \cdot 10^3 \cdot \rho \cdot p_o \cdot T}{M_h \cdot T_o} \approx \frac{22,4 \cdot 10^3 \cdot \rho}{M_h} [bar];$$

Příklad:

Skladování plynu s poměrnou hustotou 0,6 v nádobě 100 m^3 v hydrátovém a volném stavu při okolní teplotě $0 \text{ }^\circ\text{C}$. Potřeba určit objem skladovaného plynu v hydrátovém stavu a tlak, potřebný pro skladování určitého objemu v volném stavu.

Řešení:

Ze známého složení plynu určuje se tlak tvorby hydrátu $p_h = 10 \text{ [bar]}$ a jeho molární složení $M_h = 17,4 + 6 * 18 = 125,4 \text{ [g/mol]}$. Hustota hydrátu za daných podmínek $\rho_h = 0,915 \text{ [kg/m}^3\text{]}$.

Dosazení a vypočet:

$$Q_{GH} = \frac{V_G \cdot V \cdot \rho \cdot 10^3}{M_h} = \frac{22,4 \cdot 100 \cdot 0,915 \cdot 10^3}{125,4} = 16,4 \cdot 10^3 \text{ [m}^3\text{]};$$

$$\frac{p}{z} = \frac{22,4 \cdot 10^3 \cdot \rho \cdot p_o \cdot T}{M_h \cdot T_o} \approx \frac{22,4 \cdot 10^3 \cdot \rho}{M_h} = \frac{22,4 \cdot 10^3 \cdot 0,915}{125,4} = 163 \text{ [bar]}.$$

Z toho je zřejmé, že při skladování plynu v hydrátovém stavu není potřeba mít vysokotlaké nádoby a kompresorové stanice. (3)

12.2. METODY TĚŽBY PLYNU Z HYDRÁTŮ

Nejdůležitějšími faktory pro vytažení hydrátů jsou:

- 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 je 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.

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

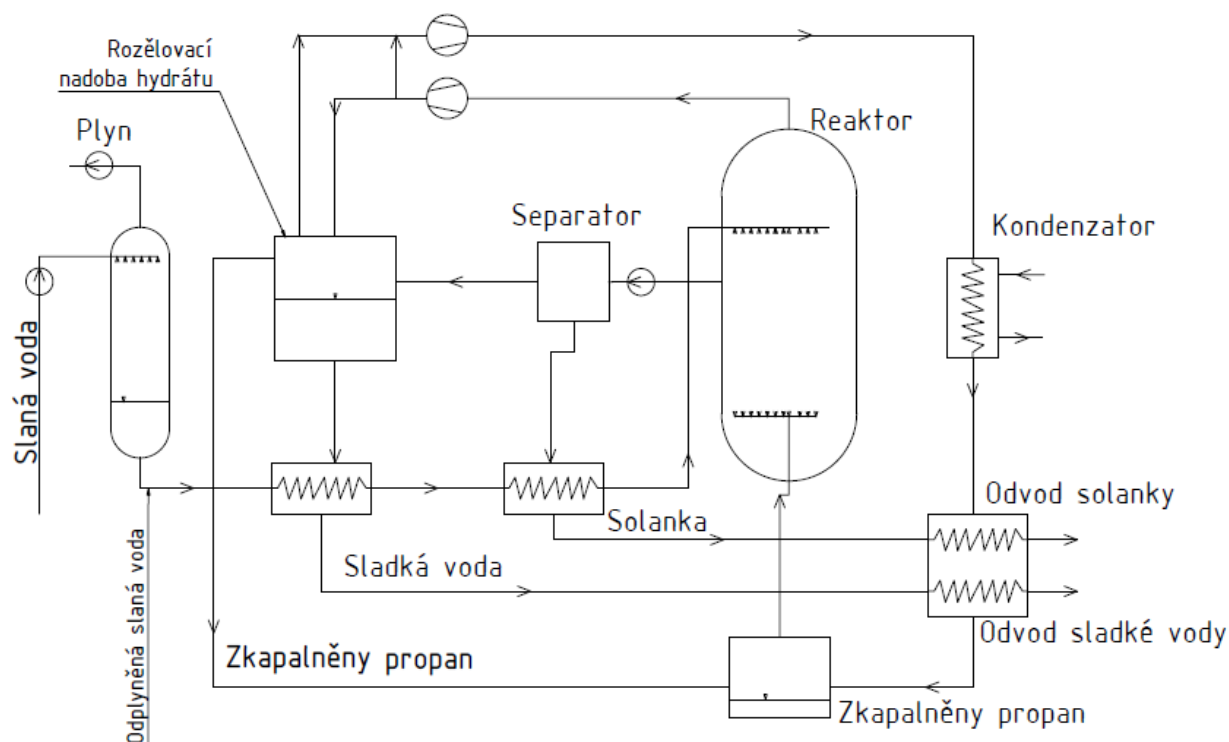
- Snížení tlaku – předpokládá pokles tlaku do úrovně, potřebného pro rozpad hydrátů;
- Ohřev – ohřev do teploty rozpadu hydrátů. Jako jedna z možností ohřátí hydrátů na šelfech relativně teplou mořskou vodou;
- Napumpování inhibitorů, například metanolu, který vyvolá změnu hodnot rovnovážných parametrů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

Nejjednodušší metodou z praktického hlediska je ohřev teplou vodou. (2) (3)

12.3. ODSOLOVÁNÍ VODY

Níže popsaný postup při odsolování mořské vody používá se v lodních nemineralizujících zařízeních.

1. Mineralizovaná (Slaná) voda vstupuje do odplynovací naděři;
2. Pak, odplyněná voda postupně se ochlazuje ve výměnících a jde do reakční nádoby;
3. Do reakční nádoby současně se zavádí zkapalněny propan;
4. Propan a voda se směšují při tlaku 5 bar a teplotě 1,7 °C (za podmínek intenzivní tvorby hydrátů). Stupeň přechlazení během toho děju je 1,5-2°C;
5. Vznikající hydráty a solanka transportované čerpadlem do separátoru, kde se odděluje solanka;
6. V mezi kroku hydráty se omývají sladkou vodou, čímž se odstraňují zbytky soli (do 10% spotřeby vyrobené sladké vody);
7. Pak hydráty jdou do rozdělovací nádoby, kde bude udržován tlak 6 bar a teplota 7,5°C;
8. Hydráty se začnou rozkládat na zkapalněný plyn (propan) a vodu;
9. Voda se pohybuje k spotřebitelům;
10. Plyn pomocí kompresoru dopravován do plynové nádrže.



OBRÁZEK 17 DEMINERALIZACE VODY

Při tvorbě plynových hydrátů ze solanky se odebírají pouze molekuly vody. Energetická spotřeba se skládá z ochlazení směsi, štěpení hydrátu, přívod slané vody, provoz jednotlivých stlačovacích a pohaněcích zařízení.

13. EXPERIMENT

13.1. ÚVOD EXPERIMENTU

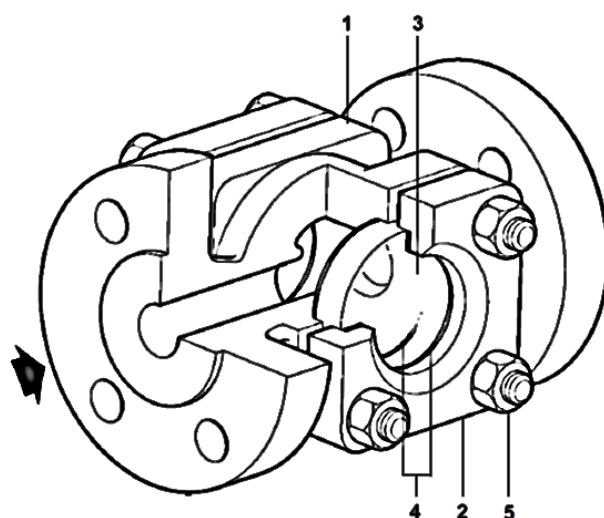
Cílem experimentu bylo vytvořit v laboratorních podmínkách hydrát oxidu uhličitého ($\text{CO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) a potvrdit že skleníkový plyn CO_2 lze skladovat v hydrátovém tvaru. Během experimentu oxid uhličitý probubláván skrz studenou destilovanou a slanou vodu za různých tlaků. Bylo provedeno několik opakovaných měření za různých tlaku a různých okolních teplot.

13.2. SOUČÁSTI EXPERIMENTU

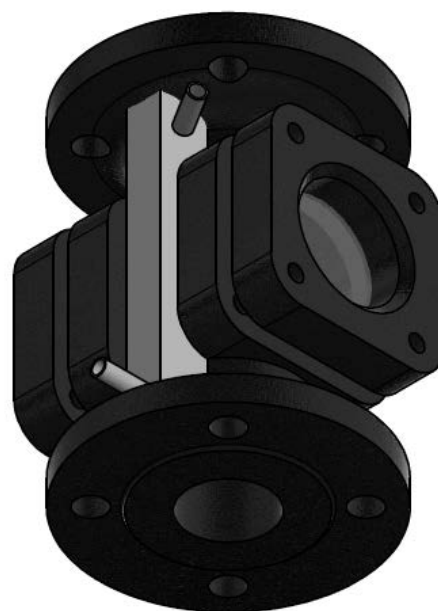
- SG253 (PN25/DN50) - základní součást je dvojitě Průhledítko s přírubovým připojením, které je vyrobeno z tvárné litiny GGG-40.3;

TABULKA 7 SG253 (PN25/DN50)

1.	Tělo	Tvárná litina
2.	Víko	Tvárná litina
3.	Sklo	Borosilikátové sklo
4.	Těsnění	Zesílený grafit
5.	Chladicí prostory	Pozinkovaný železný plech
6.	Svorníky víka	Ocel
	Matice víka	Ocel



OBRÁZEK 19 PRŮHLEDÍTKO SCHEMATICKÝ POHLED



OBRÁZEK 18 PRŮHLEDÍTKO+CHLADICÍ PROSTORY 3D

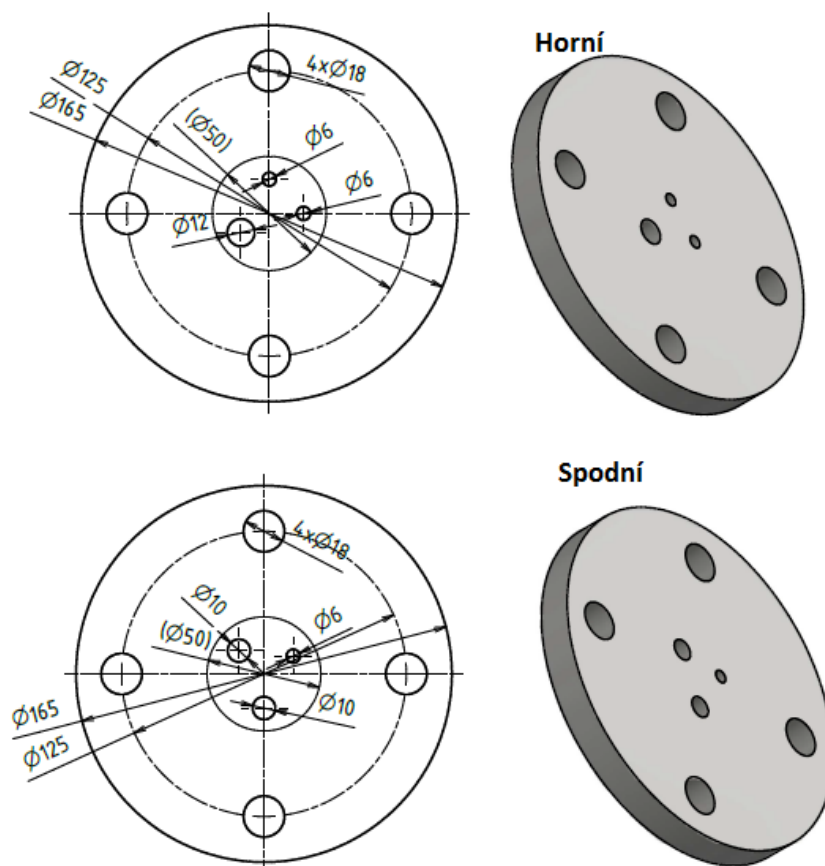
Litiny jsou materiálem, který se tradičně využívá pro výrobu armaturních odlitků pro rozvod vody, odpady i pro kanalizační sítě. Důvodem je vysoká odolnost litiny proti korozi (podstatně větší než u ocelí), dobré mechanické vlastnosti a příznivá cena. Původně používanou litinu s lupínkovým grafitem (šedá litina) v posledních létech nahradila litina s kuličkovým grafitem (tvárná litina), která má výrazně lepší mechanické a zejména plastické vlastnosti. Borosilikátové sklo - DIN 7080. Má nízkou tepelnou roztažnost a odolává lépe teplotám včetně teplotních šoků, proto se používá jako chemické a varné sklo, na světla motorových vozidel atd. Obsahuje 81% oxidu křemičitého, 12% oxidu boritého, 4,5% oxidu sodného a 2% oxidu hlinitého. Max. 280°C.

- Termostat Lauda E200/RE206;
- Tlaková Lahev CO2 (UN1013 OXID Uhličitý CO₂ TECHNICKÝ 2.5);
- Hadice (pro přívod plynu – 7P SWAGVELOK POLE PURE ¼; pro chladicí okruh – PVC trubky);
- DIN 2527 (DN50/PN40);

Zaslepovací příruby, které jsou vyrobené z nerezové oceli 1.4301 – CHROM NIKLOVÁ austenitická nestabilizovaná (Cr 17 - 19,5 %, Ni 8 - 10,5, C < 0,07%).

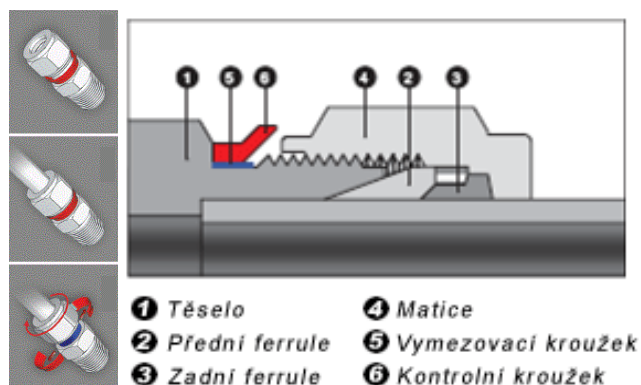
TABULKA 8 DIN 2527 (DN50/PN40) ;

Označení materiálu	1.4301
Staré označení	ČSN 17240
Pevnosti v tahu	520 - 720 N/mm ²
Mez kluzu	210 N/mm ²
Tepelná vodivost	17,5 W/(m*K)
Žihací teplota	1000 - 1100°C



OBRAZEK 20 ZASLEPOVACÍ PŘÍRUBY

- SUPERLOK série i-Fitting;

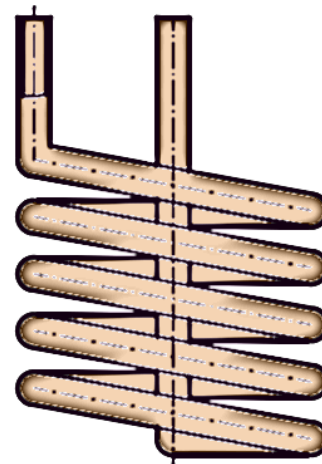


OBRÁZEK 21 SUPERLOK SÉRIE I-FITTING

- Měděna navinuta trubka pro chlazení vnitřního pracovního prostoru;

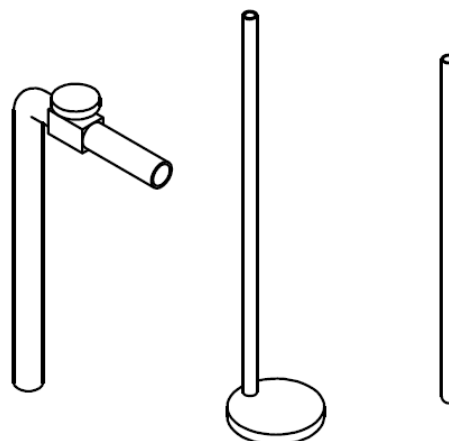
TABULKA 9 MĚĎ, CU

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 /mol



OBRÁZEK 22 MĚĎENA NAVINUTÁ TRUBKA

- Demineralizovaná Voda;
- Bad Reichenhaller Alpská sůl s jodem 500g;
- Ocelové trubky, destička;



OBRÁZEK 23 OCELOVÉ TRUBKY A DESTIČKA

- Hliníkové profily:

Profil 30x30

Název: 103030

Materiál: AlMgSi 0.5F25

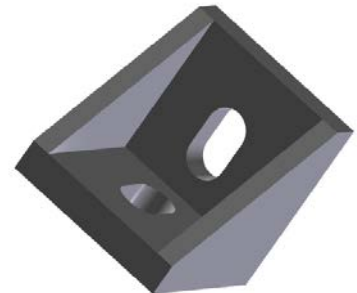


OBRÁZEK 24 HLINÍKOVÝ PROFIL 30X30

Fixační úhelník 28x28

Název: 302828

Materiál: PA6 + sklo



OBRÁZEK 25 HLINIKOVÝ FIXAČNÍ ÚHELNÍK 28X28

- GRAPHTEC midi LOGGER GL 240



OBRÁZEK 26 GRAPTEC MIDI LOGGER GL 240

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



OBRÁZEK 27 WISE P116 (DIN CONNECTOR)

- Redukční ventil GCE DIN NIT 200/30 bar;

Vstupní tlak: 200 bar,
Výstupní tlak: 30 bar,
Jmenovitý průtok: 100 m³/h
Připojení vstup: W24,32x1,14"
Připojení výstup: G1/4"



OBRÁZEK 28 REDUKČNÍ VENTIL GCE DIN NIT 200/30 BAR

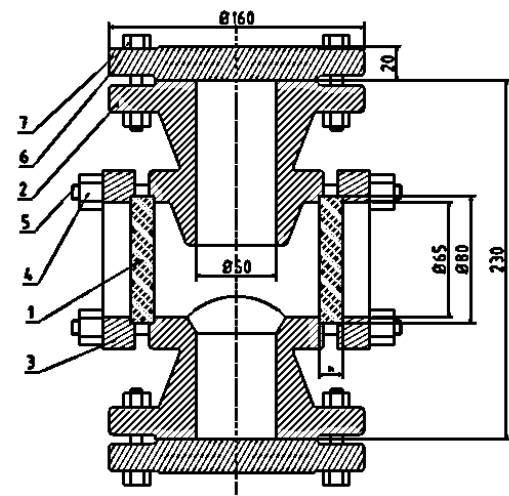
- Termočláňkové sondy s konektorem (K-Type Thermocouple)



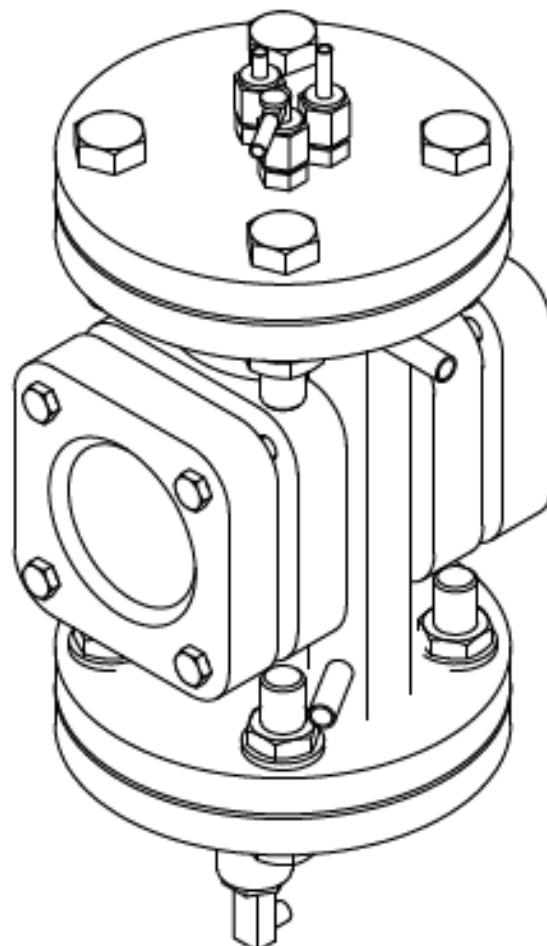
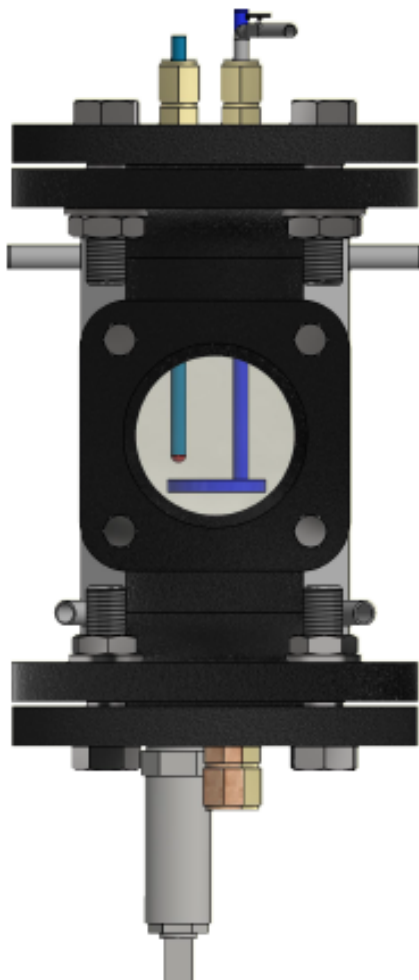
OBRÁZEK 29 K-TYPE THERMOCOUPLE

13.3. SCHEMATICKY POHLED NA CELOU SOUSTAVU

- 1) 2x Borosilikátové sklo ($\lambda_{skla} = 1,2 \frac{W}{m.K}$);
- 2) Tělo (Tvárná litina GGG 40.3 – $\lambda_{40,3} = 36,2 \frac{W}{m.K}$; $R_m = 400MPa$);
- 3) 2x Viko (Tvárná litina GGG 40.3);
- 4) 8x Matice víka;
- 5) 4x Svorníky víka;
- 6) 2x Zaslepovací Příruba;
- 7) 8x Šrouby; 8x Matice.



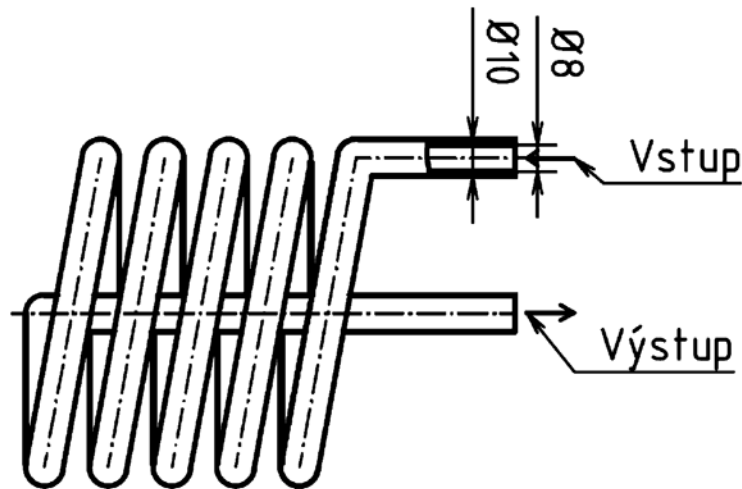
OBRÁZEK 30 ŘEZ CELÉ SOUSTAVY



OBRÁZEK 31 3D POHLED

13.4. VYPOČET TEPELNÉHO VÝKONU.

13.4.1. NAVINUTÁ MĚDĚNA TRUBKA



OBRÁZEK 32 NAVINUTÁ MĚDĚNA TRUBKA

- Součinitel prostupu tepla na 1m délky

$$k_{CU,1m} = \frac{\pi}{\frac{1}{\alpha_{i,ch} D_i} + \frac{1}{2 \cdot \lambda_{Cu}} \ln \frac{D_e}{D_i} + \frac{1}{\alpha_{e,vn} D_e}}$$

$$= \frac{\pi}{\frac{1}{1000 \cdot 0,008} + \frac{1}{2 \cdot 386} \ln \frac{0,01}{0,008} + \frac{1}{450 \cdot 0,01}} = 9,0403 \left[\frac{W}{m \cdot K} \right];$$

- Tepelný tok na 1m délky

$$\dot{q}_{CU,1m} = k_{CU,1m} (T_i - T_e) \left[\frac{W}{m} \right];$$

- Tepelný tok na délce L

$$\dot{Q}_{Cu} = \dot{q}_{CU,1m} \cdot L [W];$$

Délka – $L_{Cu} = 390 [mm]$;

Průměry – $D_i = 8 [mm]$; $D_e = 10 [mm]$;

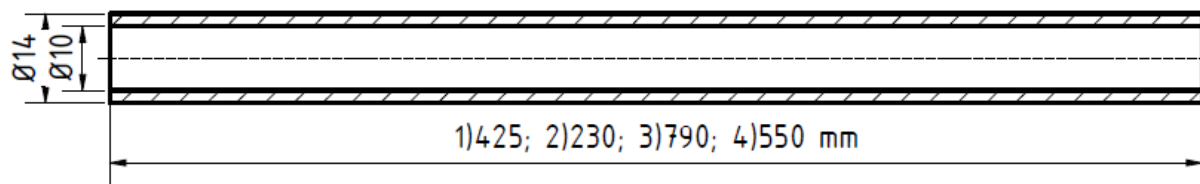
Chladicí voda – $\alpha_{i,ch} = 1000 \left[\frac{W}{m^2 K} \right]$;

Vnitřní voda – $\alpha_{e,vn} = 450 \left[\frac{W}{m^2 K} \right]$;

Tepelná vodivost Cu – $\lambda_{PVC} = 386 \left[\frac{W}{mK} \right]$.

L [mm]	390
$\dot{Q}_{Cu,průměr} [W]$	5,6389

13.4.2. CHLADICÍ OKRUH PVC HADICE



OBRÁZEK 33 PVC HADICE

- Součinitel prostupu tepla na 1m délky

$$k_{PVC,1m} = \frac{\pi}{\frac{1}{\alpha_i D_i} + \frac{1}{2 \cdot \lambda_{PVC}} \ln \frac{D_e}{D_i} + \frac{1}{\alpha_e D_e}} = 0,3886 \left[\frac{W}{m \cdot K} \right];$$

- Tepelný tok na 1m délky

$$\dot{q}_{PVC,1m} = k_{PVC,1m} (T_i - T_e) \left[\frac{W}{m} \right];$$

- Tepelný tok na délce L

$$\dot{Q}_{PVC,průměr} = \dot{q}_{PVC,1m} \cdot L [W];$$

Délka – $l_1) = 425 [mm]$; $l_2) = 230 [mm]$; $l_3) = 790 [mm]$; $l_4) = 550 [mm]$;

Průměry – $D_i = 10 [mm]$; $D_e = 14 [mm]$;

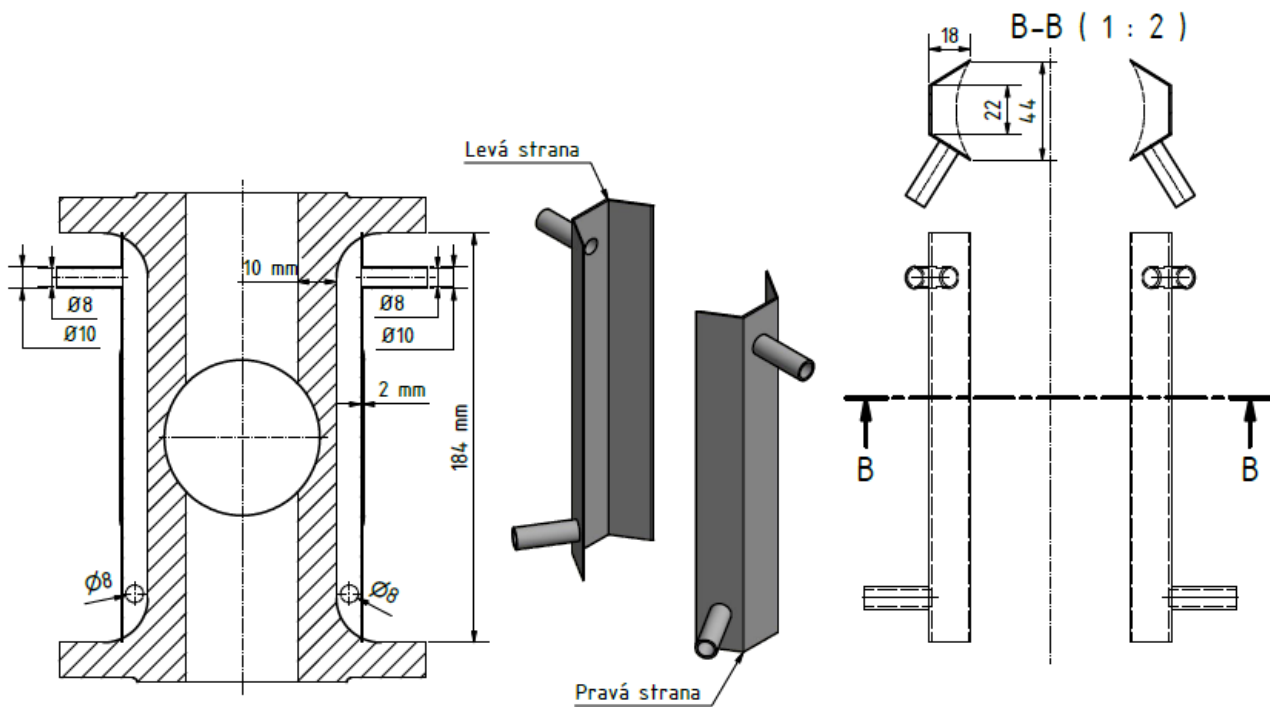
Chladicí voda – $\alpha_{i,ch} = 1000 \left[\frac{W}{m^2 K} \right]$;

Okolní vzduch – $\alpha_{e,ok} = 10 \left[\frac{W}{m^2 K} \right]$;

Tepelná vodivost PVC – $\lambda_{PVC} = 0,2 \left[\frac{W}{mK} \right]$.

L [mm]	425	220	790	550
$\dot{Q}_{PVC,průměr} [W]$	2,3383	1,1973	4,325	2,9249

13.4.3. BOČNÍ CHLADICÍ PROSTORY



OBRÁZEK 34 BOČNÍ CHLADICÍ PROSTORY

- Součinitel prostupu tepla:
Okolní vzduch (e) vs Chladicí voda (i) -

$$k_{ok/ch} = \frac{1}{\frac{1}{\alpha_{e,ok}} + \frac{h_{pžp}}{\lambda_{pžp}} + \frac{1}{\alpha_{i,ch}}} = \frac{1}{\frac{1}{10} + \frac{0,002}{237} + \frac{1}{1000}} = 9,9 \left[\frac{W}{m^2K} \right];$$

- Chladicí voda (e) vs Vnitřní voda (i) -

$$k_{ch/vn} = \frac{1}{\frac{1}{\alpha_{e,ch}} + \frac{h_{40.3}}{\lambda_{40.3}} + \frac{1}{\alpha_{i,vn}}} = \frac{1}{\frac{1}{1000} + \frac{0,01}{35} + \frac{1}{450}} = 285,1 \left[\frac{W}{m^2K} \right];$$

- Hustota tepelného toku:

$$q_{(\dots)} = k_{(\dots)}(T_i - T_e) \left[\frac{W}{m^2} \right];$$

- Tepelný tok:

$$Q_{(\dots)} = q_{(\dots)} \cdot S [W];$$

Povrch pozinkovaného železného plechu – $S_{pžp} = 9,5 \cdot 10^{-3} [m^2];$

Obtákaný litinový povrch – $S_{pžp} = 6,84 \cdot 10^{-3} [m^2];$

Pozinkovaný železný plech – $\lambda_{pžp} = 237 \left[\frac{W}{mK} \right]; h_{pžp} = 2 [mm];$

Tvarná litina – $\lambda_{40.3} = 35 \left[\frac{W}{mK} \right]; h_{40.3} = 10 [mm];$

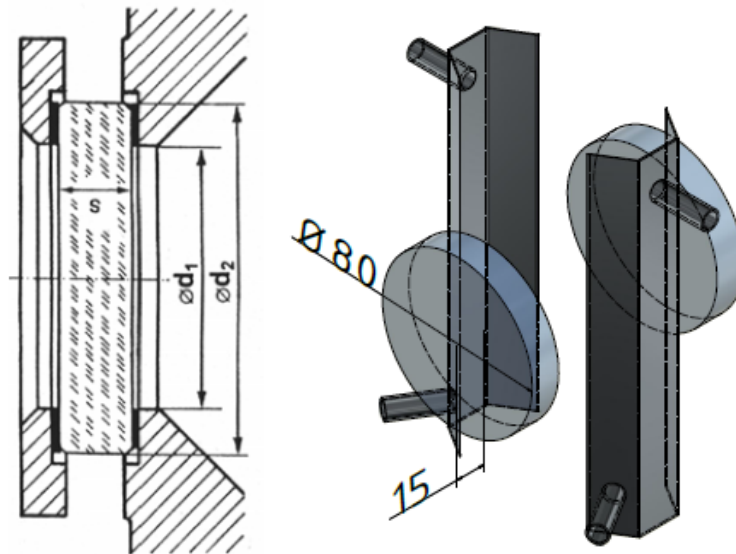
Chladicí voda – $\alpha_{i,ch(e,ch)} = 1000 \left[\frac{W}{m^2K} \right];$

Okolní vzduch – $\alpha_{e,ok} = 10 \left[\frac{W}{m^2K} \right];$

Vnitřní voda – $\alpha_{i,vn} = 450 \left[\frac{W}{m^2K} \right].$

<i>Strana</i> _{povrch}	<i>levá</i> _{ok/ch}	<i>levá</i> _{ch/vn}	<i>pravá</i> _{ok/ch}	<i>pravá</i> _{ch/vn}
$Q_{průměr} [W]$	1,2716	2,2065	1,1973	1,3250

13.4.4. BOROSILIKÁTOVÉ SKLO



OBRÁZEK 35 BOROSILIKÁTOVÉ SKLO

- Součinitel prostupu tepla:

$$k_{sklo} = \frac{1}{\frac{1}{\alpha_{e,ok}} + \frac{h_{skla}}{\lambda_{skla}} + \frac{1}{\alpha_{i,vn}}} = \frac{1}{\frac{1}{10} + \frac{0,015}{1,2} + \frac{1}{450}} = 8,7167 \left[\frac{W}{m^2K} \right]$$

- Hustota tepelného toku:

$$q_{sklo} = k_{sklo} (T_{i,vn} - T_{e,ok}) \left[\frac{W}{m^2} \right]$$

- Tepelný tok:

$$Q_{sklo} = q_{sklo} \cdot S [W]$$

Průměry – $d_2 = 80 [mm]$; $d_1 = 65 [mm]$;

Borosilikátové sklo – $\lambda_{sklo} = 1,2 \left[\frac{W}{mK} \right]$; $h_{sklo} = 15 [mm]$;

Okolní vzduch – $\alpha_{e,ok} = 10 \left[\frac{W}{m^2K} \right]$;

Vnitřní voda – $\alpha_{i,vn} = 450 \left[\frac{W}{m^2K} \right]$.

Materiál	Borosilikátové sklo 1	Borosilikátové sklo 2
$Q_{sklo,průměr} [W]$	0,7167	0,7167

13.4.5. OTEVŘENÉ ČASTI LITINOVÉHO POVRCHU

- Součinitel prostupu tepla:

$$k_{40.3} = \frac{1}{\frac{1}{\alpha_{e,ok}} + \frac{h_{40.3}}{\lambda_{40.3}} + \frac{1}{\alpha_{i,vn}}} = \frac{1}{\frac{1}{10} + \frac{0,01}{35} + \frac{1}{450}} = 9,7553 \left[\frac{W}{m^2K} \right]$$

- Hustota tepelného toku:

$$q_{40.3} = k_{40.3} (T_{i,vn} - T_{e,ok}) \left[\frac{W}{m^2} \right]$$

- Tepelný tok:

$$Q_{40.3} = q_{40.3} \cdot S_{Otv,40.3} [W]$$

Otevřená plocha povrchu – $S_{Otv,40.3} = 0,02468 [m^2]$;

Borosilikátové sklo – $\lambda_{40.3} = 35 \left[\frac{W}{mK} \right]$; $h_{40.3} = 10 [mm]$;

Okolní vzduch – $\alpha_{e,ok} = 10 \left[\frac{W}{m^2K} \right]$;

Vnitřní voda – $\alpha_{i,vn} = 450 \left[\frac{W}{m^2K} \right]$.

Materiál	Tvarná litina 40.3 $S_{Otv,40.3} = 0,02468 [m^2]$;
$Q_{40.3,průměr} [W]$	2,9826

13.4.6. ZASLEPOVACÍ PŘÍRUBY



OBRÁZEK 36 ZASLEPOVACÍ PŘÍRUBY

- Součinitel prostupu tepla:

$$k_{přirb} = \frac{1}{\frac{1}{\alpha_{e,ok}} + \frac{h_{přirb}}{\lambda_{přirb}} + \frac{1}{\alpha_{i,vn}}} = \frac{1}{\frac{1}{10} + \frac{0,02}{17,5} + \frac{1}{450}} = 9,6744 \left[\frac{W}{m^2K} \right];$$

- Hustota tepelného toku:

$$q_{přirb} = k_{přirb} (T_{i,vn} - T_{e,ok}) \left[\frac{W}{m^2} \right]$$

- Tepelný tok:

$$Q_{přirb} = q_{přirb} \cdot S_{\emptyset 50, přirb} [W]$$

Plocha – $S_{\emptyset 50, přirb} = 0,02468 [m^2]$;

Nerezová zaslepovací příruba – $\lambda_{přirb} = 17,5 \left[\frac{W}{mK} \right]$; $h_{přirb} = 20 [mm]$;

Okolní vzduch – $\alpha_{e,ok} = 10 \left[\frac{W}{m^2K} \right]$;

Vnitřní voda – $\alpha_{i,vn} = 450 \left[\frac{W}{m^2K} \right]$.

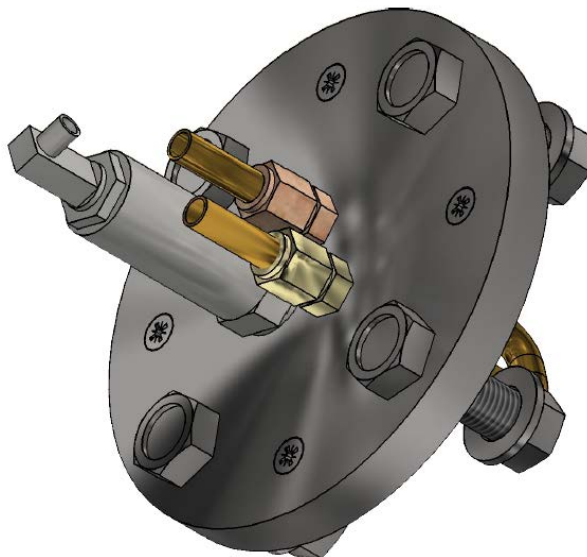
Materiál	Příruba spodní	Příruba horní
$Q_{přirb, průměr} [W]$	0,1498	0,1498

13.4.7. CELKOVÝ VÝKON

$$Q_{Celkov, průměr} [W] = \sum q^i = 28,39 W$$

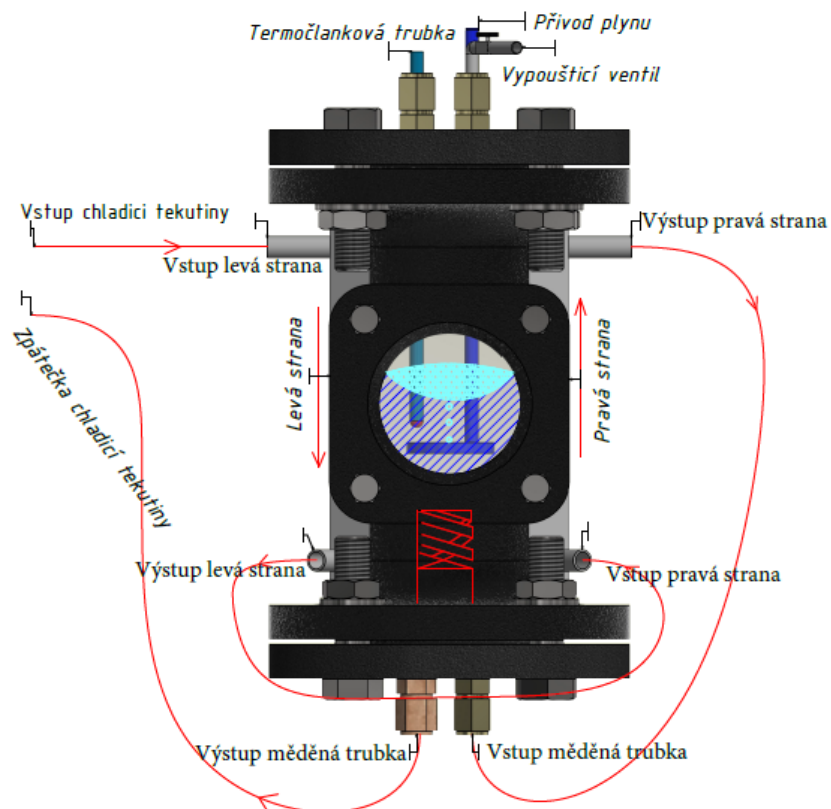
13.5. POSTUP EXPERIMENTU

- 1) Připojit spodní přírubu a dokonale ji utáhnout spojovacími šrouby. Do ní nainstalovat tlakoměr a měděnou chladicí trubku.



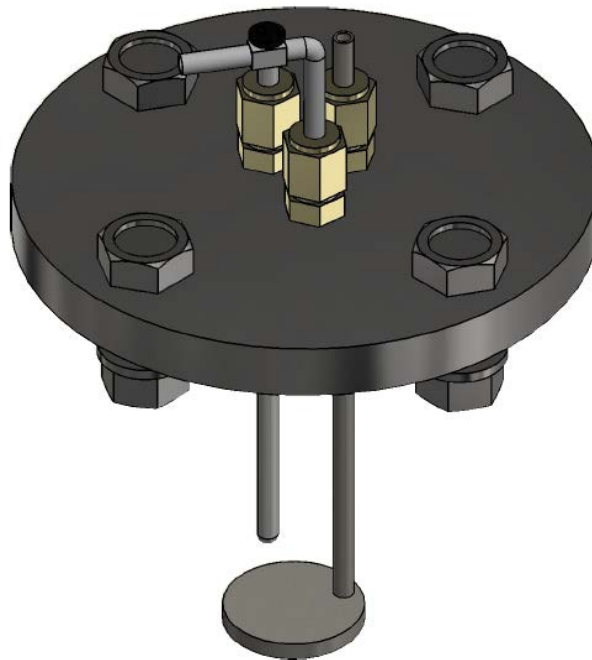
OBRÁZEK 37 SPODNÍ PŘÍRUBA

- 2) Zapojit chlazení [-]. Chlazení musí být spouštěno co nejdříve, aby cela trať co nejrychleji začala ochlazovat.



OBRÁZEK 38 CHLADICÍ OBĚH

- 3) Příprava a instalace měřicího zařízení (termočlánky, barometr).
- 4) Připravit $\approx 350\text{ml}$ kapaliny (Demineralizovaná voda či Slaná voda) a naplnit vnitřní pracovní prostředí.
- 5) Připojit a dokonale utáhnout horní přírubu. Do vody z horní příruby budou ponořeny dvě ocelové trubky: trubka-destička (pro přívod plynu) a termočlávková trubka (pro měření teploty). Z horní příruby vyvedena trubka s regulačním ventilem pro vypouštění plynu.



OBRÁZEK 39 HORNÍ PŘÍRUBA

- 6) Nainstalovat přívod plynu.
- 7) Zapnout zaznamenávání dat (DATALOGGERem) – tlak, teplota.
- 8) Natlakovat trať.
- 9) Pozorovat experiment.

13.6. LOUPANÍ VNITŘNÍHO NÁTĚRU TRATI

Pro zamezení koroze vnitřního povrchu bylo potřeba ho natřít koroze odolnou barvou. Původně byla použita obyčejná, běžně používaná pro kovy bílá barva. Měření proběhlo v pořádku (Tlak=3MPa; Teplota=7°C), ale po otevření trati bylo zjištěno, že vnitřní nátěr je oloupaný. Proto byl použit koroze odolný nátěr ZINGA, který úspěšně vyřešil ten to problém.

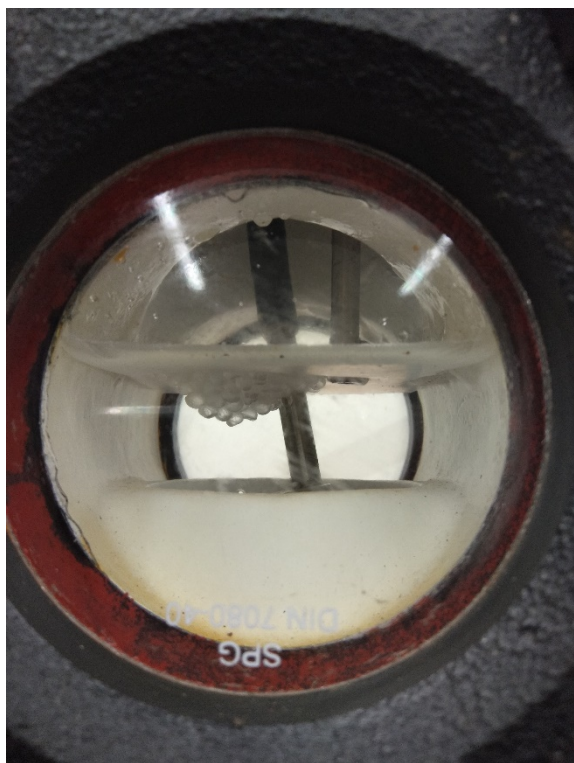


FOTO 1 LOUPANÁ BILÁ BARVA



OBRÁZEK 40 NÁTĚROVÁ HMOTA ZINGA

Nátěrová hmota ZINGA je jednosložkový kompozit obsahující elektrolytický zinkový prach o čistotě 99,995%. Další složky produktu tvoří syntetické pryskyřice, pigmenty a aromatické rozpouštědla.

ZINGA je svým složením nesrovnatelná s většinou jiných dvousložkových sprejových nátěrů (většinou obsahují izokyanáty) a nátěry obohacené zinkem.

Čistota zinkového obsahu zaručuje nepřítomnost olova a kadmia. Produkt neobsahuje toluén, xylén a nebo methyl-ethyl-ketóny (MEK).

13.7. VÝSLEDEK EXPERIMENTU

V závislosti od rychlosti ochlazování, délka tvární experimentu bude v rozsahu 1 až 2,5 hodiny. Obrovskou roli při ochlazování hraje okolního teplota!

- Na hladině, vznikla tenká vrstvička hydrátů CO_2 ;

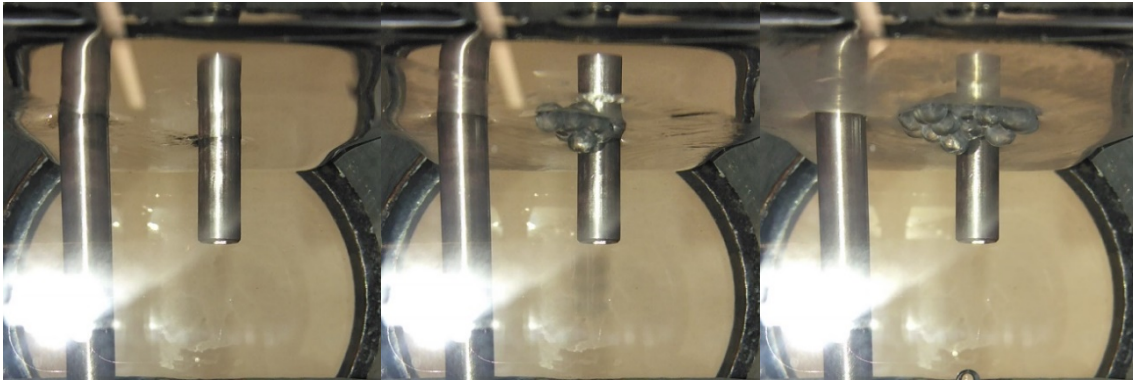


FOTO 2 VZNIKLA TENKA VRSTVIČKA HYDRÁTŮ CO_2

- Pak každá bublinky CO_2 dotýkající se této hladiny hned tuhne, a vytvářejí hydrátové kuličky;



FOTO 3 HYDRÁT OXIDU UHLIČITEHO

- Postupně se naplňuje vnitřní prostor trati, až se zacpe.

Při otevření výstupního ventilu dochází k momentálnímu poklesu tlaku a hydráty se za krátkou dobu rozpadnou.

13.7.1. DEMINERALIZOVANÁ VODA DW1 (14.02.2019).

Teplota okolního vzduchu	17-19	°C
Tlaky:		
a) $p_{nastaveny}$	2,752	MPa
b) $p_{minimalni}$	2,734	MPa
$\Delta p_{a)-b) = 18 \text{ kPa}$		
c) $p_{startHydrát}$	2,769	MPa
$\Delta p_{c)-b) = 35 \text{ kPa}; \Delta p_{c)-a) = 17 \text{ kPa}$		
Teploty:		
a) $T_{DWzačatek}$	20	°C
b) $T_{DWstartHydrat}$	8,8	°C
Celkový pracovní objem	570	ml
Použité množství vody	349	ml
Čas do Hydrátů	1:44:05	h:m:s



QR 1 DEMINERALIZOVANÁ VODA DW1 (14.02.2019)

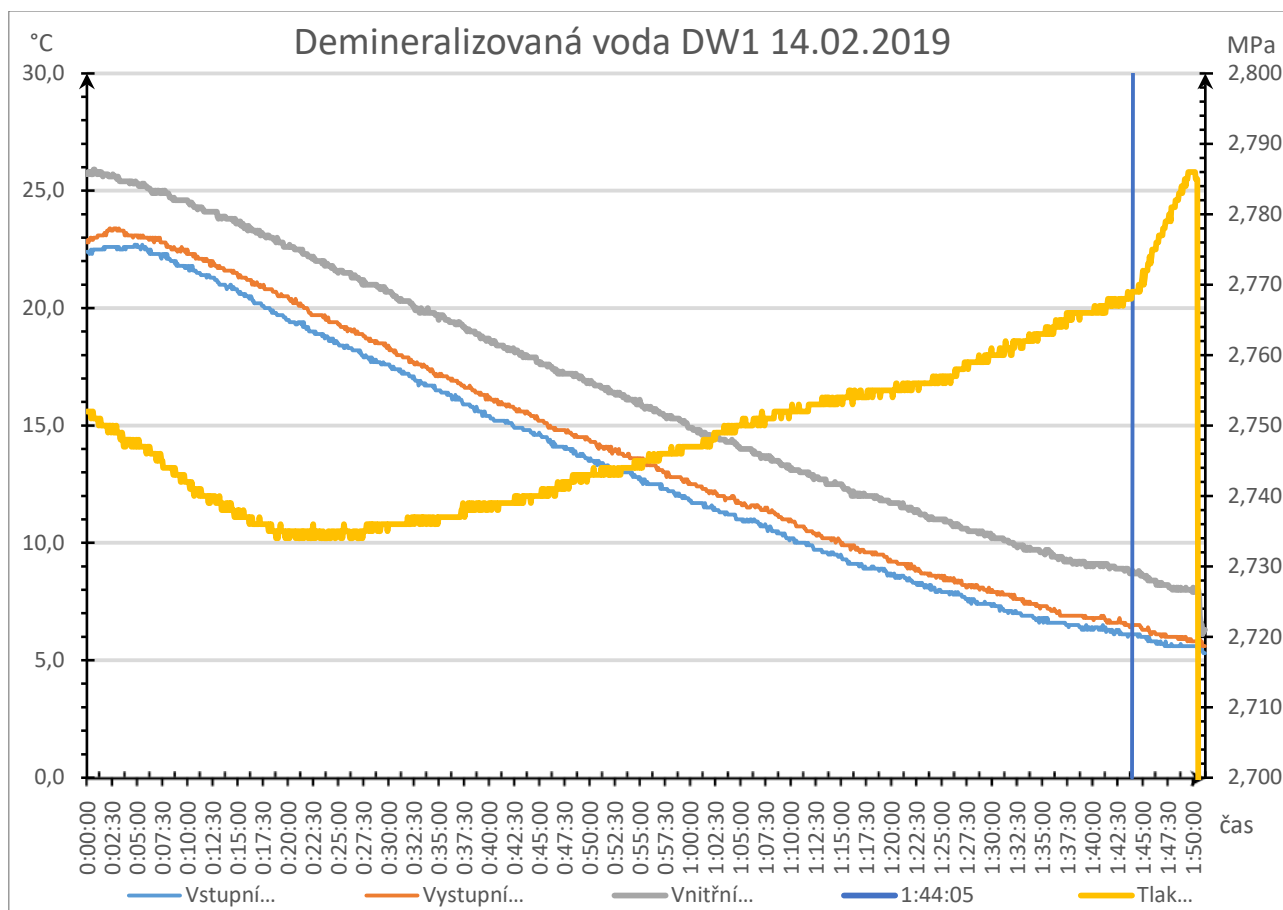
<https://yadi.sk/d/wKSH5PPXJ8yQKw>


DIAGRAM 4 DEMINERALIZOVANÁ VODA DW1 (14.02.2019)



FOTO 4 DEMINERALIZOVANÁ VODA DW1 (14.02.2019)

13.7.2. DEMINERALIZOVANÁ VODA DW2 (14.02.2019)

	17-19	°C
Tlaky:		
a) $p_{nastaveny}$	2,391	MPa
b) $p_{minimalni}$	-	MPa
c) $p_{startHydrát}$		
	2,445	MPa
$\Delta p_{c)-a)} = 54 \text{ kPa}$		
Teploty:		
a) $T_{DWzačatek}$	8,8	°C
b) $T_{DWstartHydrat}$	9,9	°C
Celkový pracovní objem	570	ml
Použité množství vody	349	ml
Čas do Hydrátů	0:05:20	h:m:s



QR 2 DEMINERALIZOVANÁ VODA DW2 (14.02.2019)

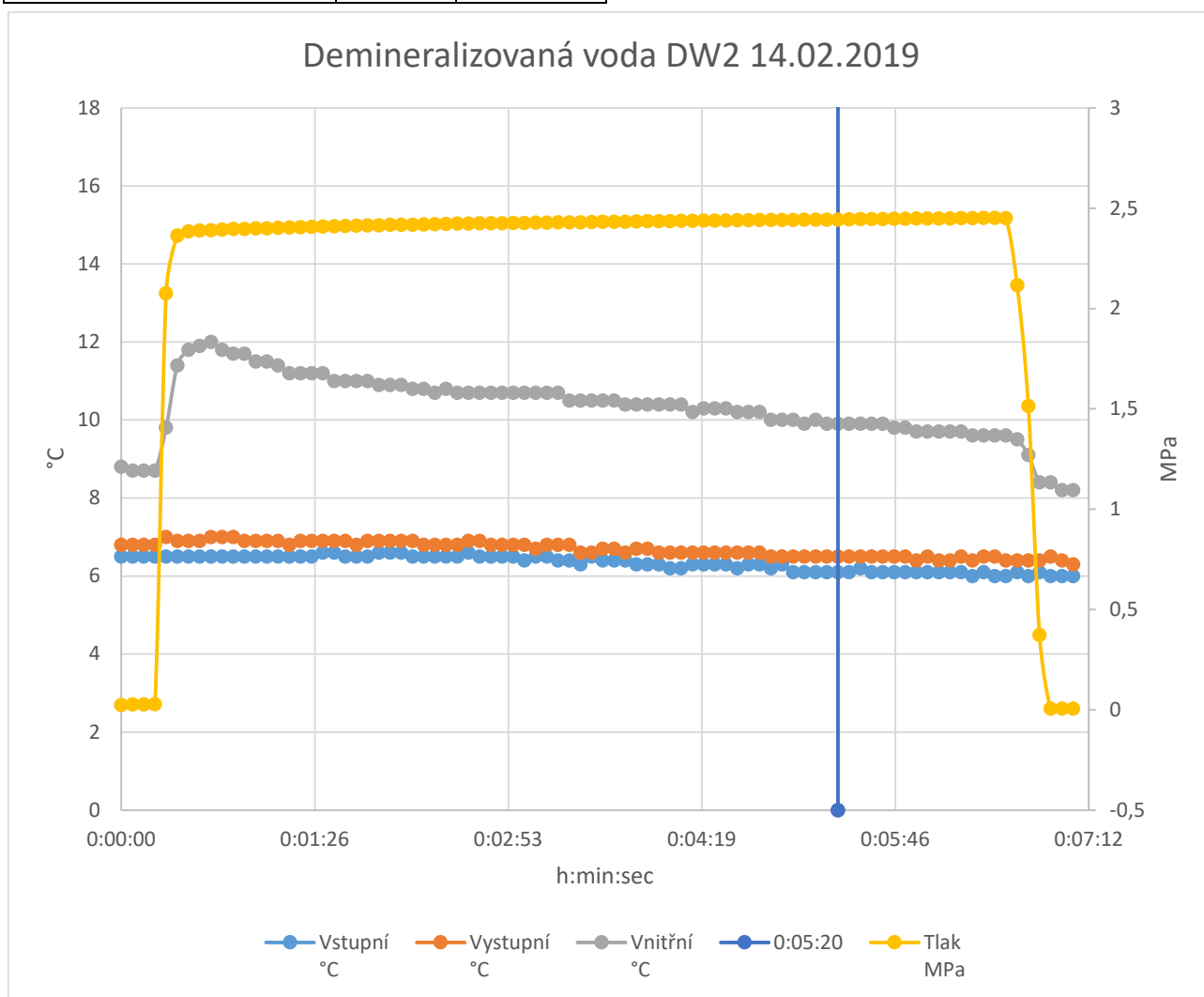


DIAGRAM 5 DEMINERALIZOVANÁ VODA DW2 (14.02.2019)

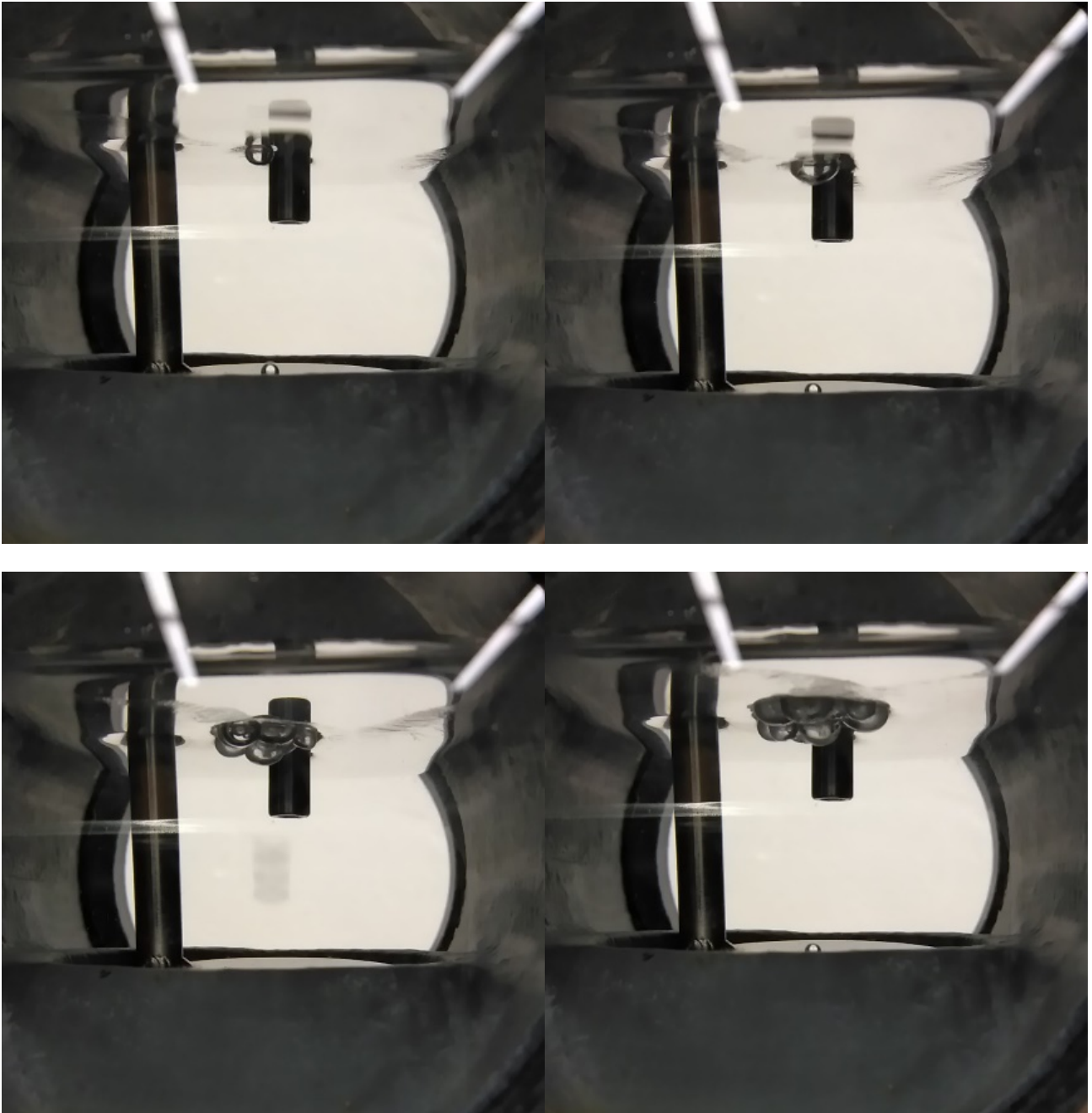


FOTO 5 DEMINERALIZOVANÁ VODA DW2 (14.02.2019)

13.7.3. DEMINERALIZOVANÁ VODA DW (19.02.2019)

Teplota vzduchu	okolního	21-23	°C
Tlaky:			
a) $p_{nastaveny}$		3,033	MPa
b) $p_{minimalni}$		2,971	MPa
$\Delta p_{a)-b) = 62 \text{ kPa}$			
c) $p_{startHydrat}$		2,985	MPa
$\Delta p_{c)-b) = 14 \text{ kPa}; \Delta p_{c)-a) = 48 \text{ kPa}$			
Teploty:			
a) $T_{DWzačatek}$		26,8	°C
b) $T_{DWstartHydrat}$		9	°C
Celkový pracovní objem		570	ml
Použité množství vody		345	ml
Čas do Hydrátů		2:23:45	h:m:s



QR 3 DEMINERALIZOVANÁ VODA DW (19.02.2019)

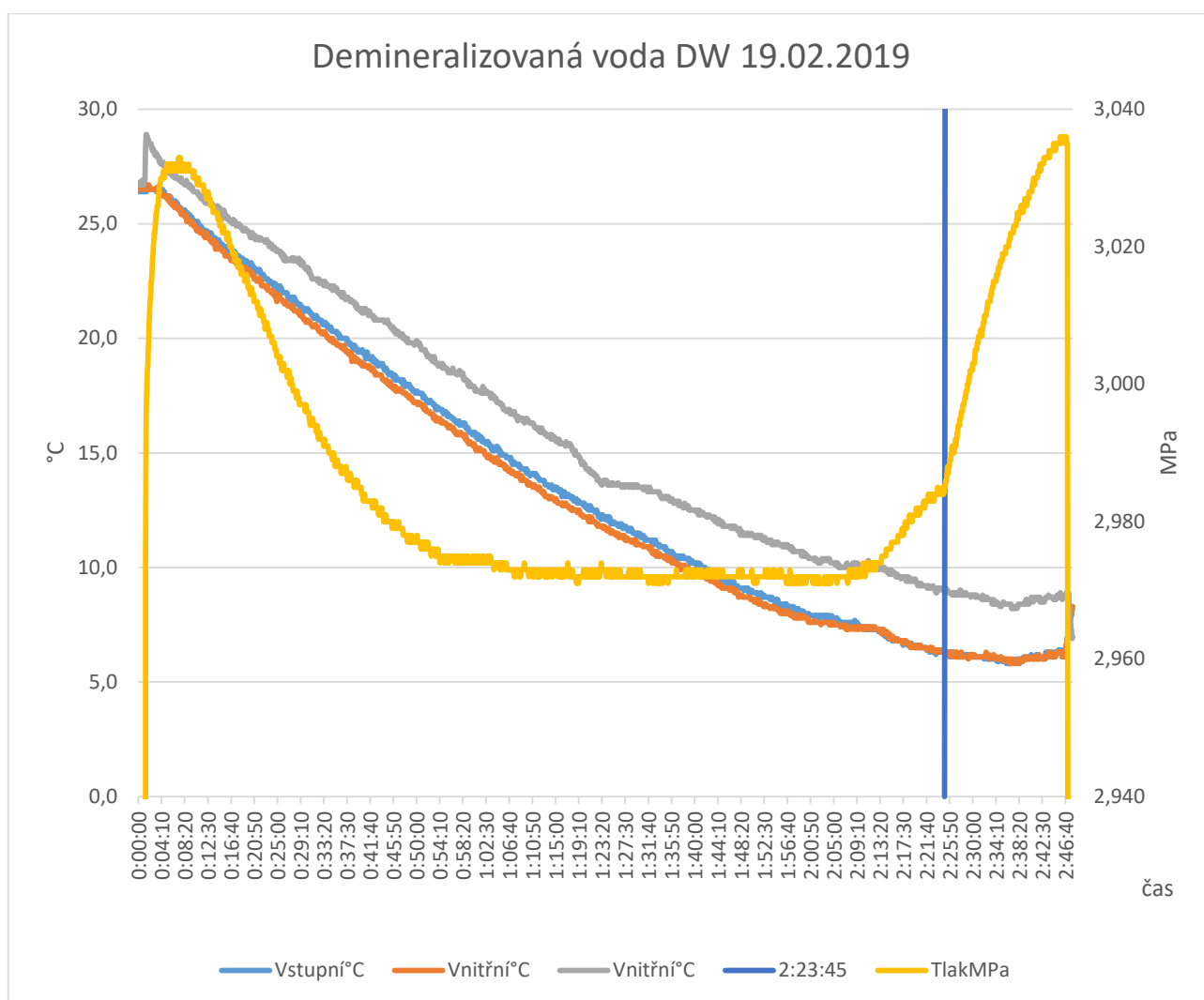
https://yadi.sk/d/fHAV2n_FcRAWbA


DIAGRAM 6 DEMINERALIZOVANÁ VODA DW (19.02.2019)

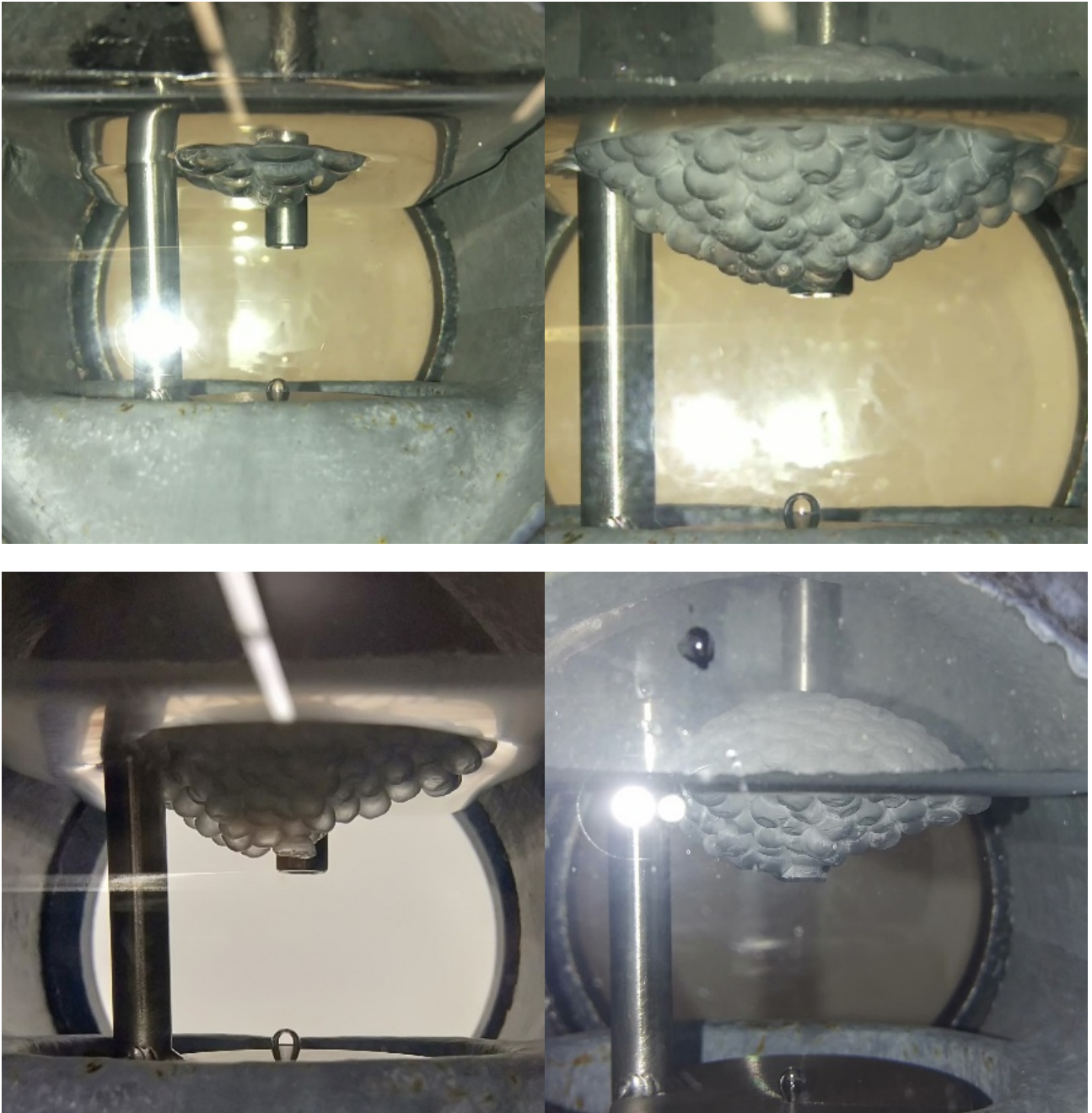
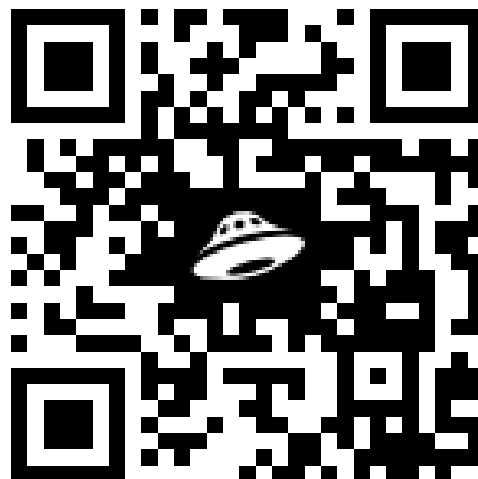


FOTO 6 DEMINERALIZOVANÁ VODA DW (19.02.2019)

13.7.4. DEMINERALIZOVANÁ VODA DW (21.02.2019)

	20-23	°C
Tlaky:		
a) $p_{nastaveny}$	2,91	MPa
b) $p_{minimalni}$	2,802	MPa
$\Delta p_{a)-b)} = 108 \text{ kPa}$		
c) $p_{startHydrát}$	2,834	MPa
$\Delta p_{c)-b)} = 32 \text{ kPa}; \Delta p_{a)-c)} = 76 \text{ kPa}$		
Teploty:		
a) $T_{DWzačatek}$	25	°C
b) $T_{DWstartHydrat}$	9,7	°C
Celkový pracovní objem	570	ml
Použité množství vody	345	ml
Čas do Hydrátů	2:27:30	h:m:s



QR 4 DEMINERALIZOVANÁ VODA DW (21.02.2019)

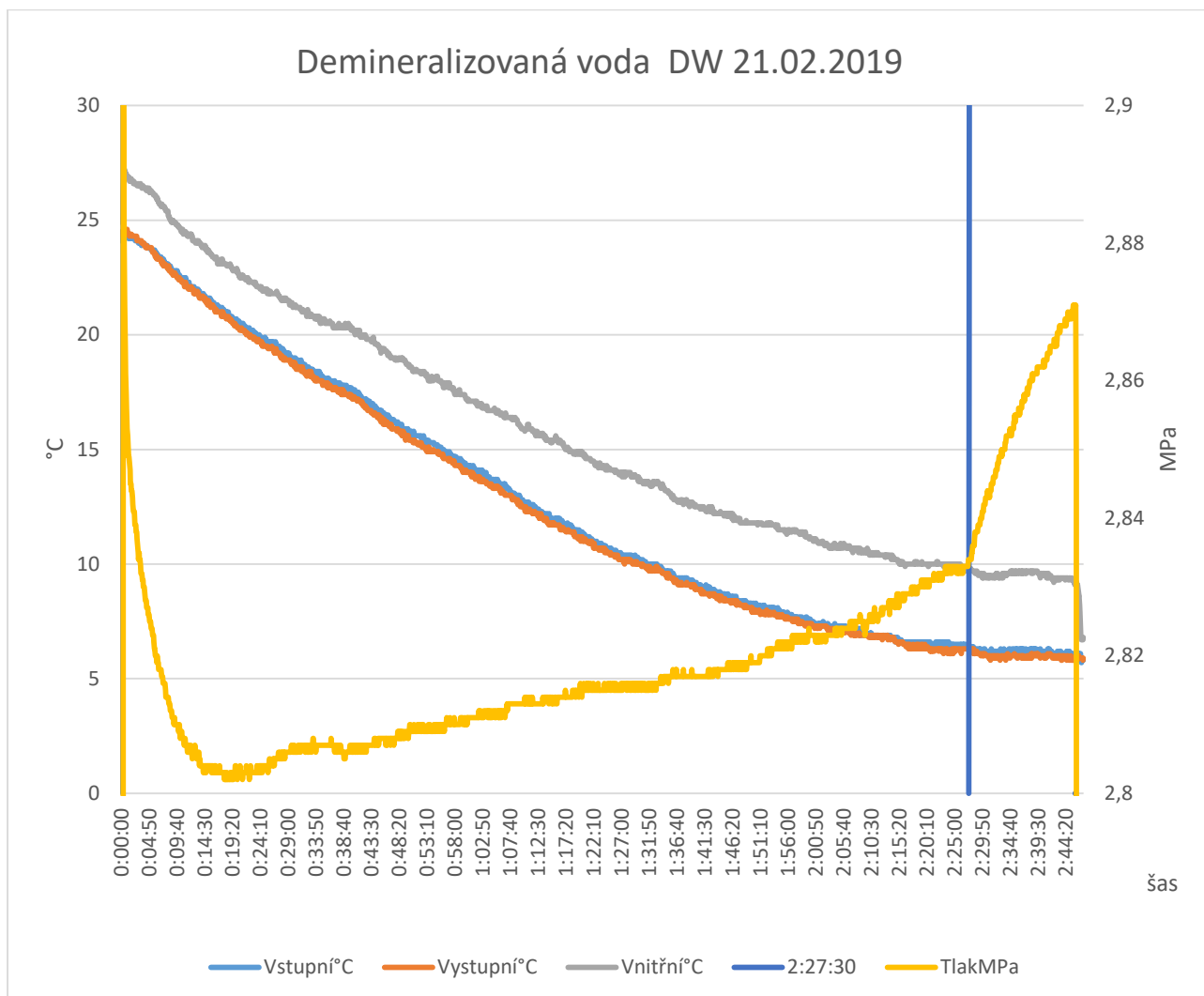
<https://yadi.sk/d/j6HQsvL9V6iDkg>

DIAGRAM 7 DEMINERALIZOVANÁ VODA DW (21.02.2019)

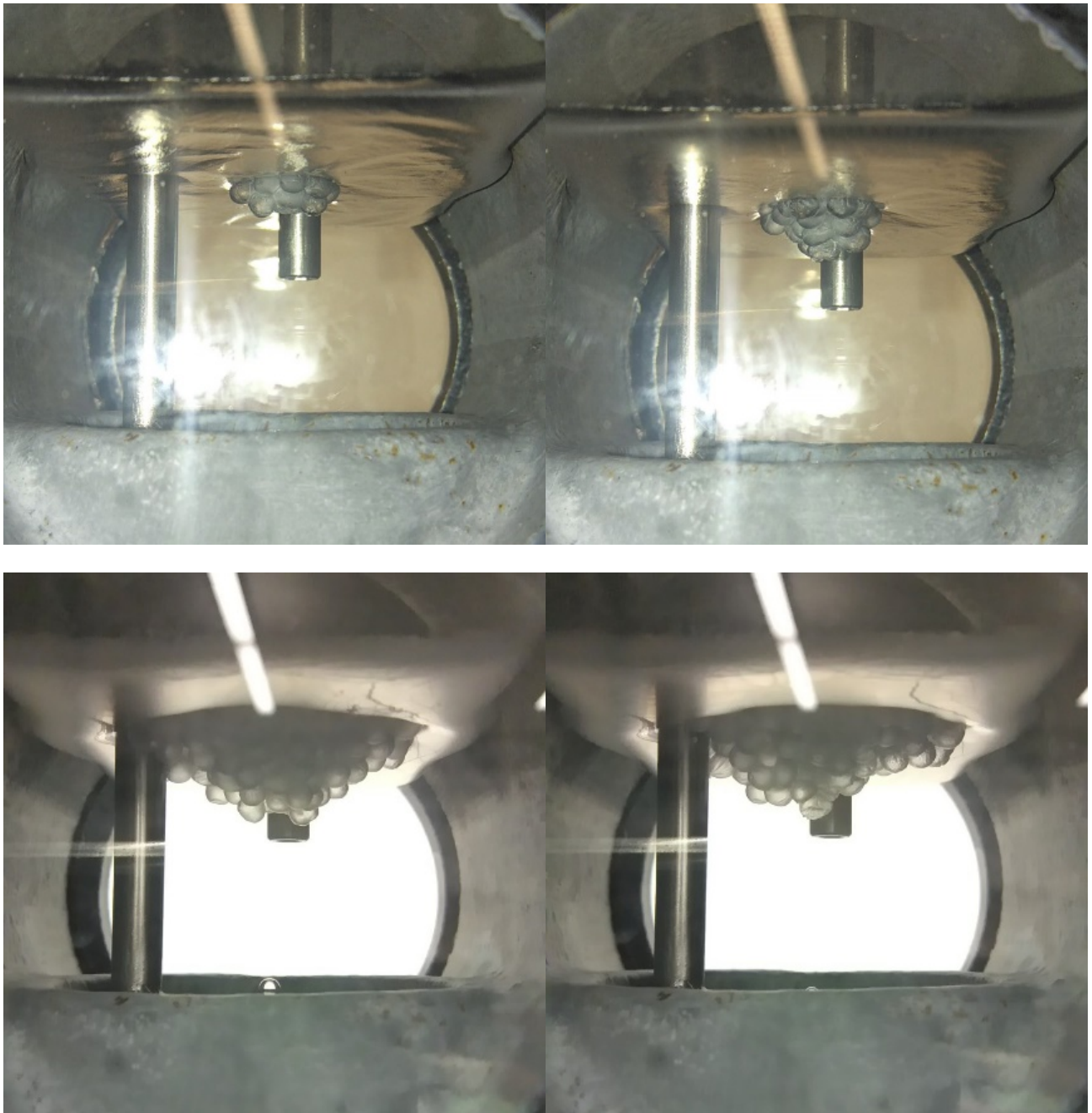
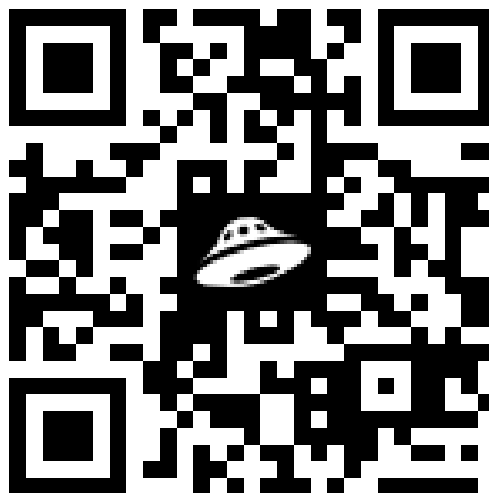


FOTO 7 DEMINERALIZOVANÁ VODA DW (21.02.2019)

13.7.5. DEMINERALIZOVANÁ VODA DW (22.02.2019)

	18-20	°C
Tlaky:		
a) $p_{nastaveny}$	2,77	MPa
b) $p_{minimalni}$	2,689	MPa
$\Delta p_{a)-b)} = 81 \text{ kPa}$		
c) $p_{startHydrát}$	2,743	MPa
$\Delta p_{c)-b)} = 54 \text{ kPa}; \Delta p_{a)-c)} = 27 \text{ kPa}$		
Teploty:		
a) $T_{DWzčatek}$	23	°C
b) $T_{DWstartHydrat}$	8,1	°C
Celkový pracovní objem	570	ml
Použité množství vody	347	ml
Čas do Hydrátů	2:03:30	h:m:s



QR 5 DEMINERALIZOVANÁ VODA DW (22.02.2019)

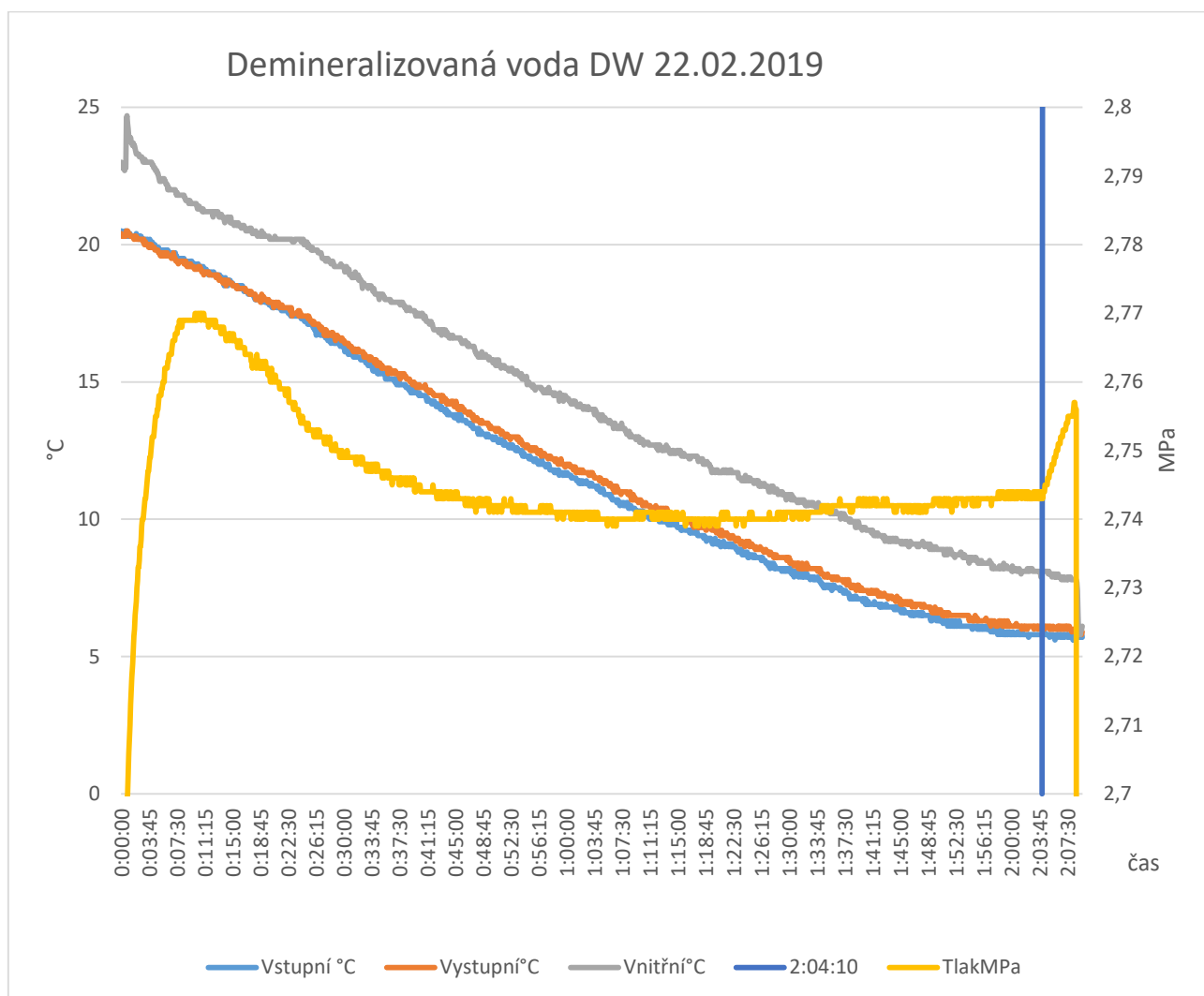
<https://yadi.sk/d/KChonpy-WlZrUg>

DIAGRAM 8 DEMINERALIZOVANÁ VODA DW (22.02.2019)

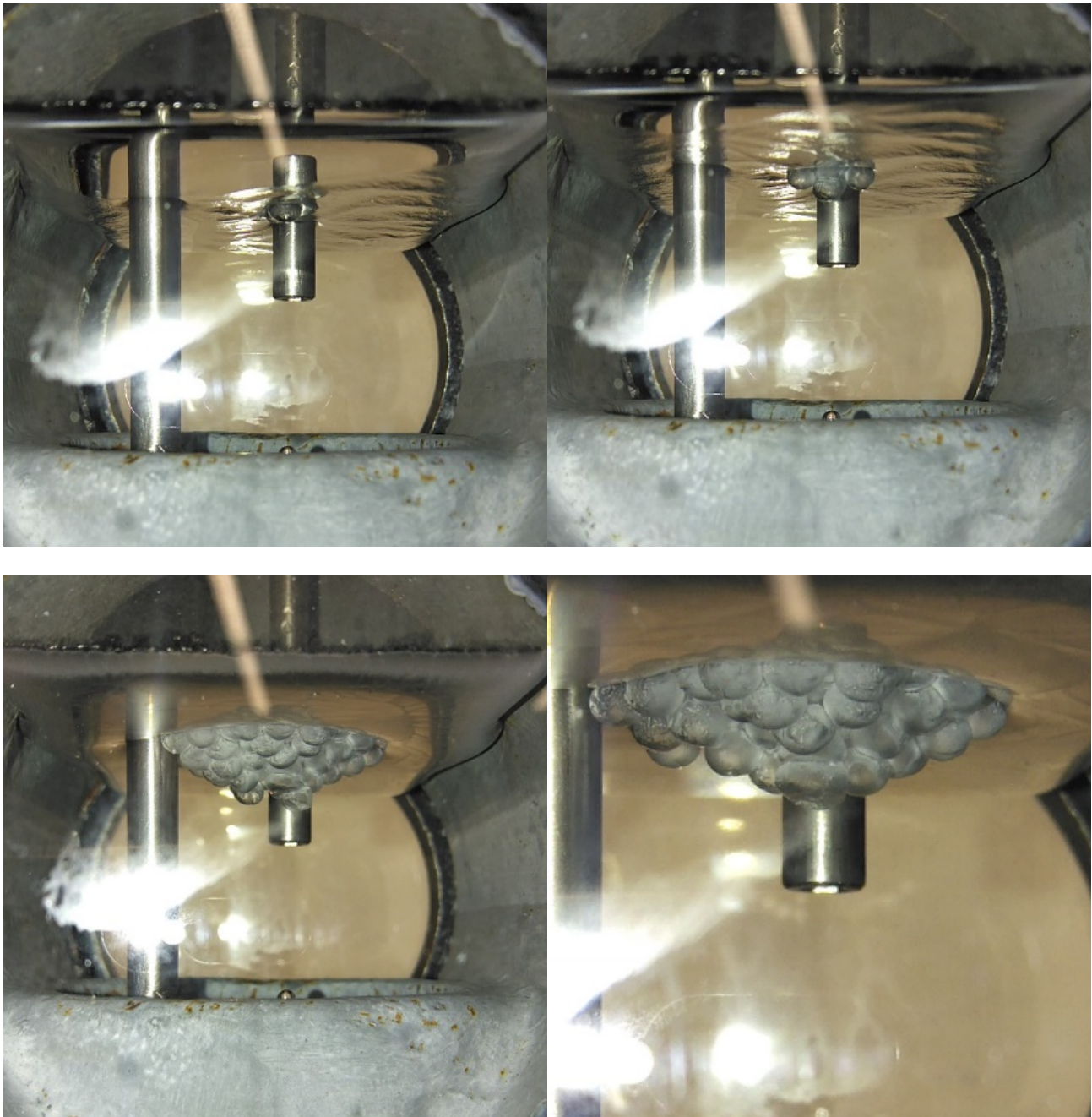
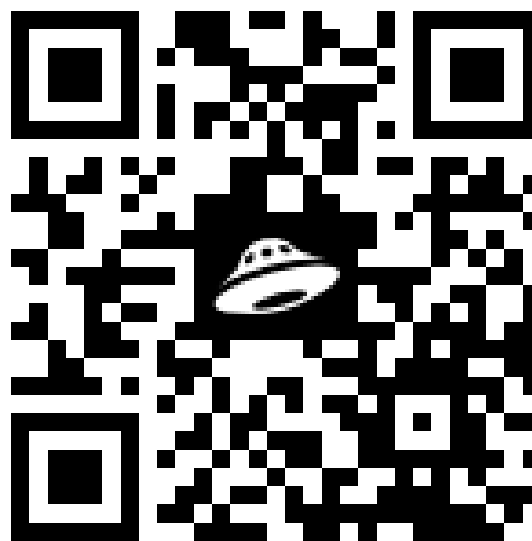


FOTO 8 DEMINERALIZOVANÁ VODA DW (22.02.2019)

13.7.6. SLANÁ VODA 28 ‰

Teplota okolního vzduchu	20-22	°C
Slanost vody	28	‰
Tlaky:		
a) $p_{nastavený}$	2,707	MPa
b) $p_{minimální}$	2,670	MPa
$\Delta p_{a)-b) = 37 \text{ kPa}$		
c) $p_{startHydrát}$	2,707	MPa
$\Delta p_{c)-b) = 37 \text{ kPa}; \Delta p_{a)-c) = 0 \text{ kPa}$		
d) $p_{maximálníHydrát}$	2,712	MPa
e) $p_{ustalenýHydrát}$	2,698	MPa
$\Delta p_{d)-a) = 5 \text{ kPa}; \Delta p_{a)-e) = 9 \text{ kPa}$		
Teploty:		
a) $T_{DWzačatek}$	18,4	°C
b) $T_{DWstartHydrat}$	7,6	°C
Celkový pracovní objem	570	ml
Použité množství vody	349	ml
Hustota roztoku	1019	kg/m ³
Čas do Hydrátů	1:41:40	h:m:s



QR 6 SLANÁ VODA 28 ‰

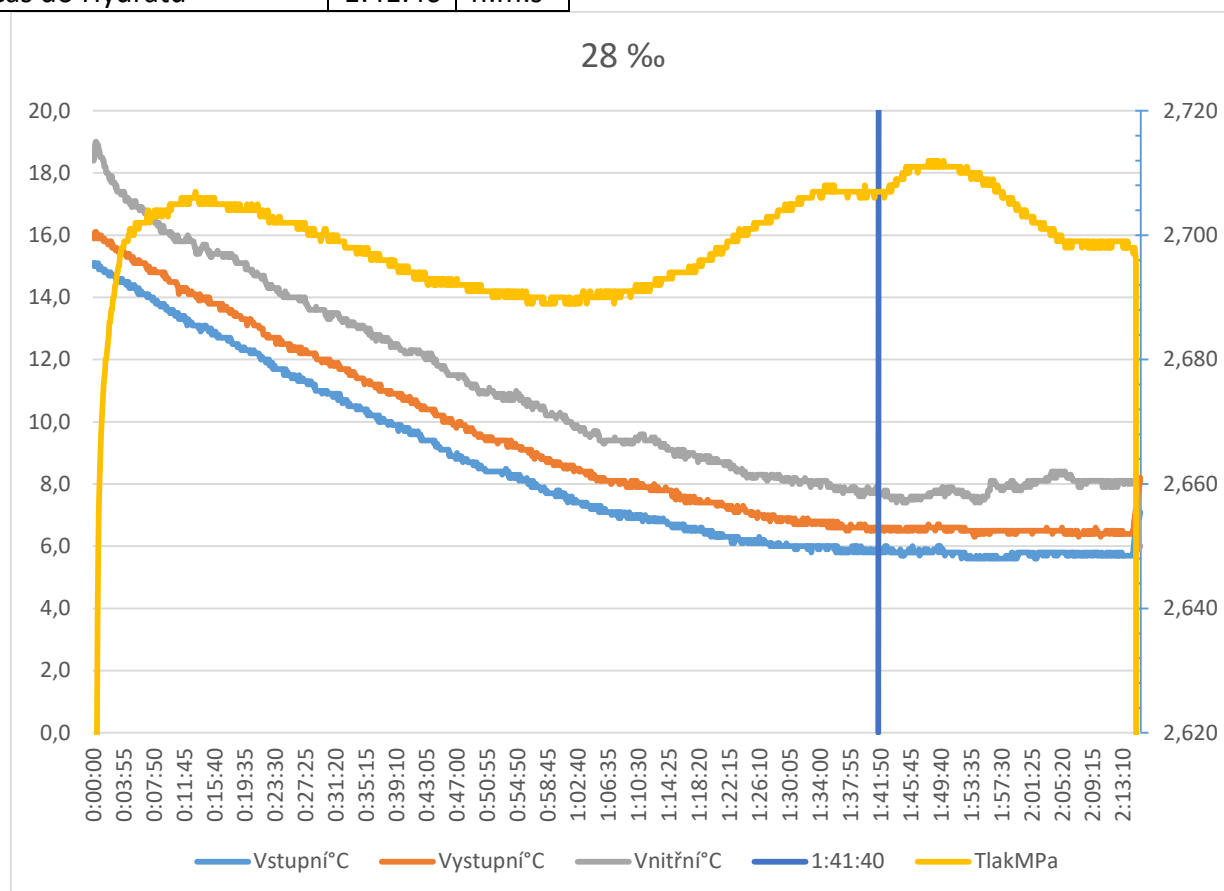
https://yadi.sk/d/985N_ApeSgP7sA

DIAGRAM 9 SLANÁ VODA 28 ‰

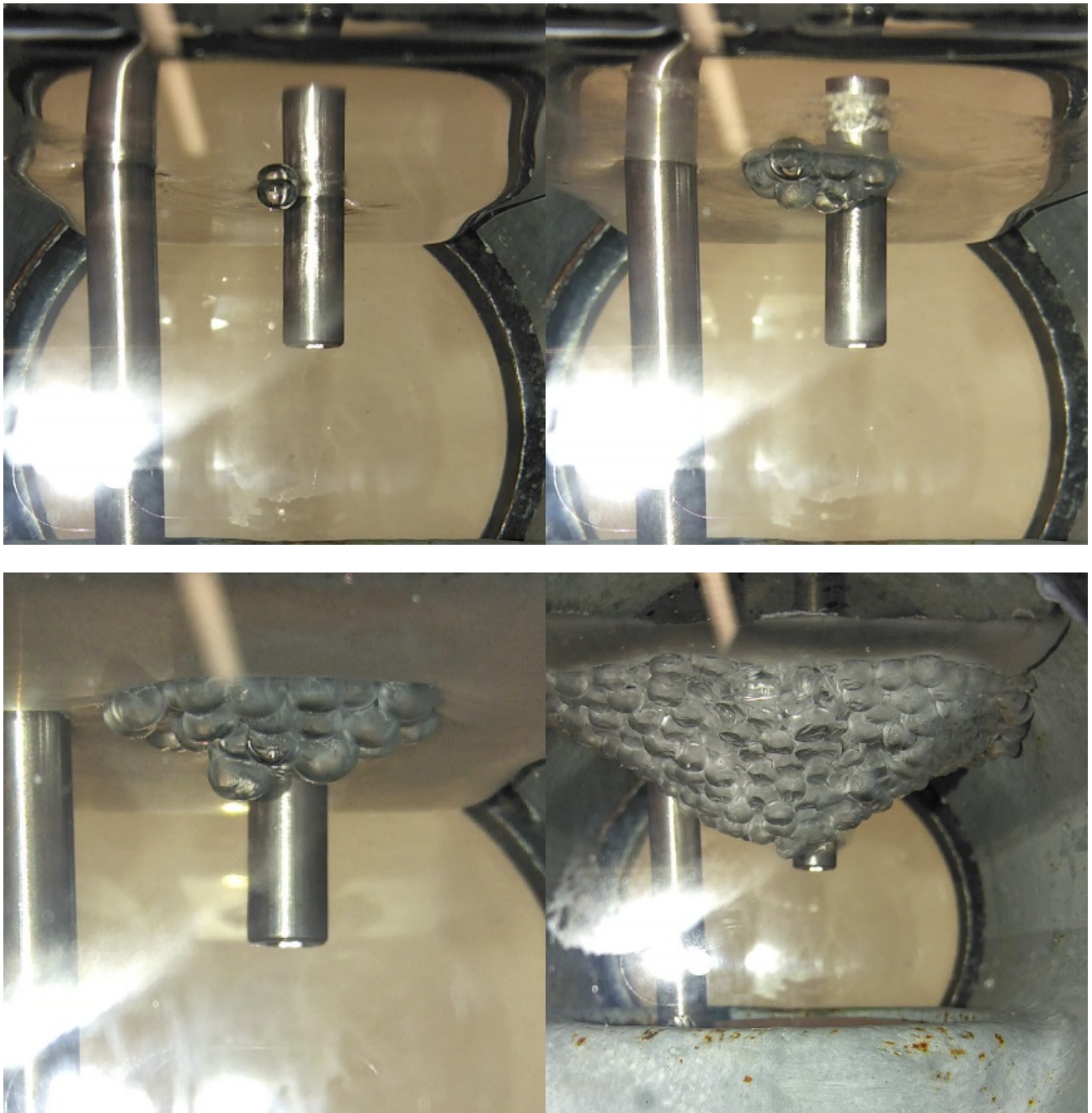


FOTO 9 SLANÁ VODA 28 %

13.7.7. SLANÁ VODA 16 ‰

Teplota okolního vzduchu	19-21	°C
Slanost vody	16	‰
Tlaky:		
a) $p_{nastavený}$	2,936	MPa
b) $p_{minimální}$	2,913	MPa
$\Delta p_{a)-b)} = 23 \text{ kPa}$		
c) $p_{startHydrát}$	2,935	MPa
$\Delta p_{c)-b)} = 22 \text{ kPa}; \Delta p_{a)-c)} = 1 \text{ kPa}$		
d) $p_{maximálníHydrát}$	2,950	MPa
e) $p_{ustalenýHydrát}$	2,945	MPa
$\Delta p_{d)-a)} = 14 \text{ kPa}; \Delta p_{e)-a)} = 9 \text{ kPa}$		
Teploty:		
a) $T_{DWzачatek}$	16	°C
b) $T_{DWstartHydrat}$	7,1	°C
Celkový pracovní objem	570	ml
Použité množství vody	342	ml
Hustota roztoku	1010	kg/m ³
Čas do Hydrátů	1:35:45	h:m:s



QR 7 SLANÁ VODA 16 ‰

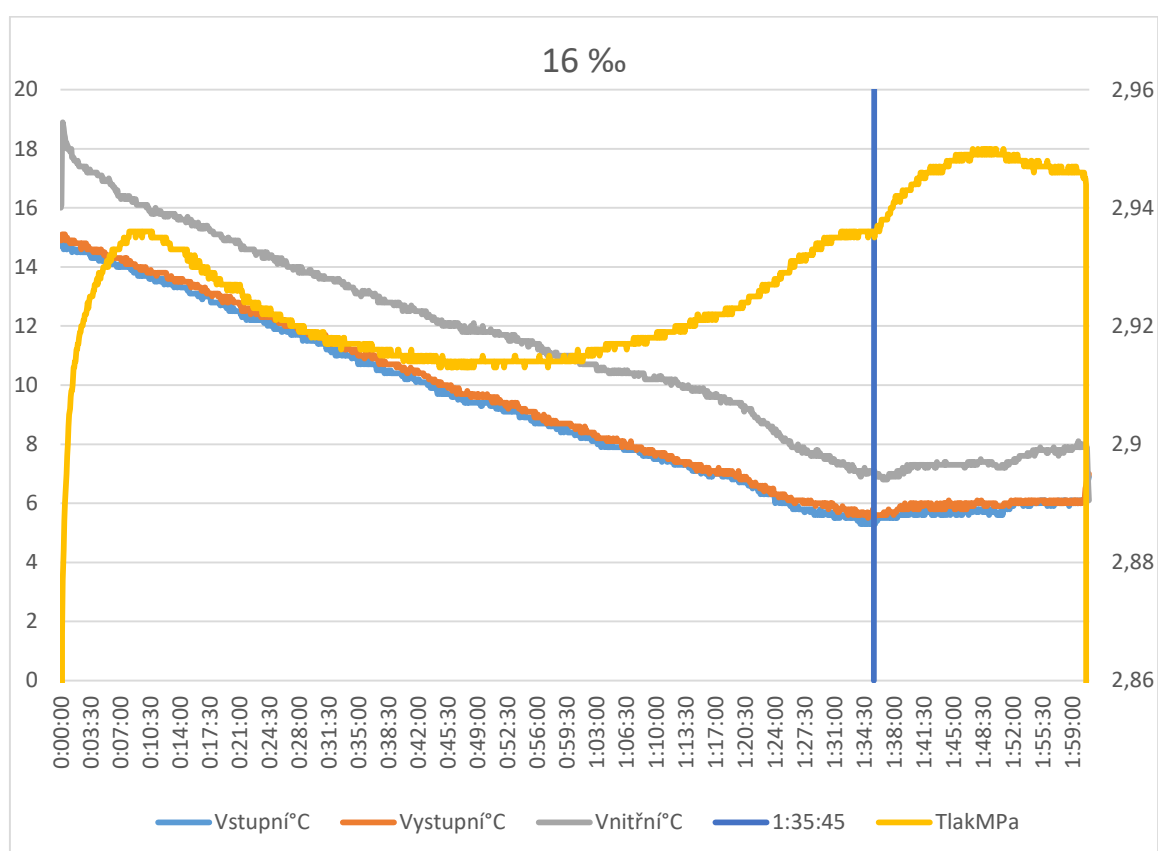
<https://yadi.sk/d/hR7EkaPTjI47ng>

DIAGRAM 10 SLANÁ VODA 16 ‰

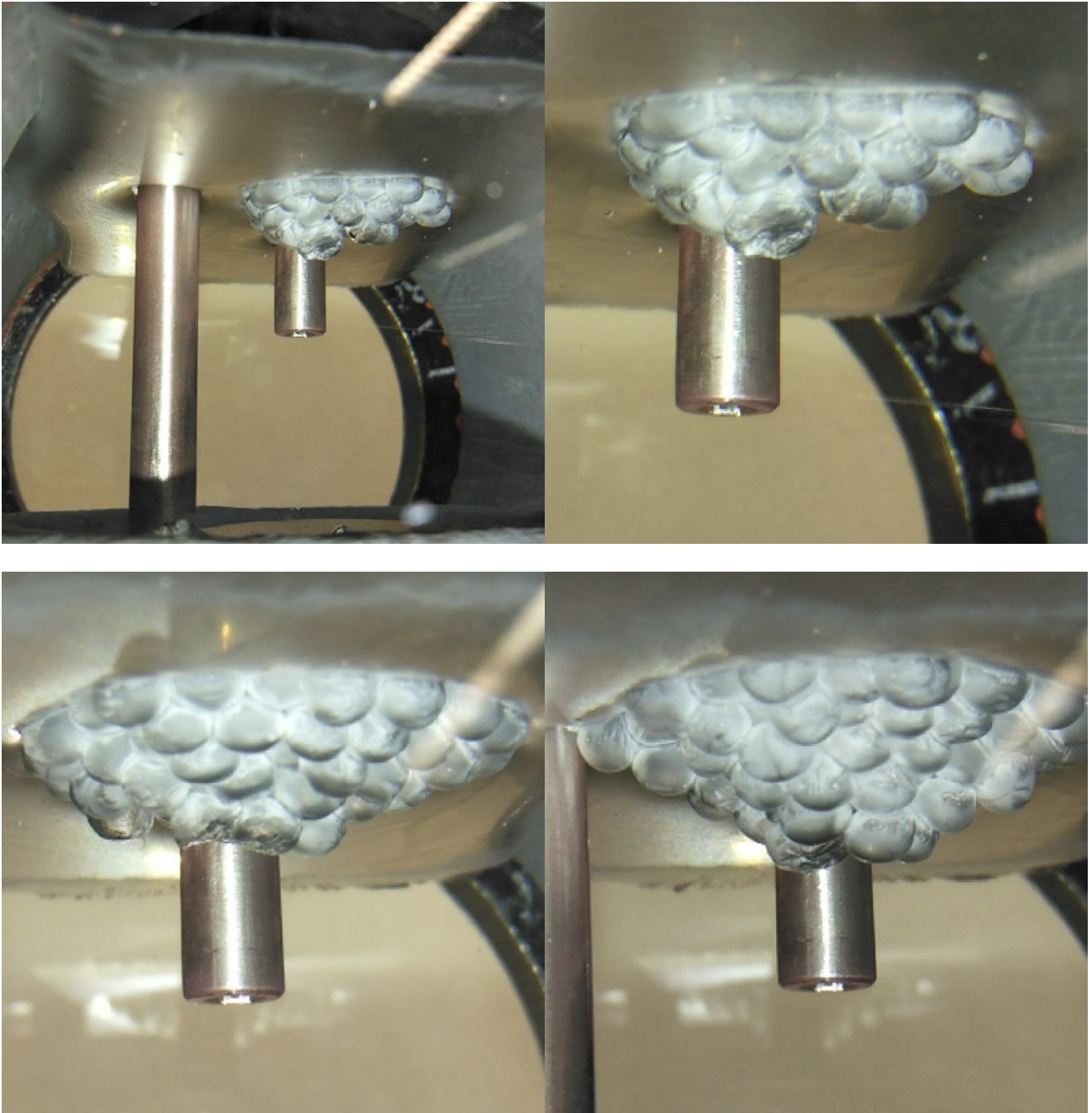
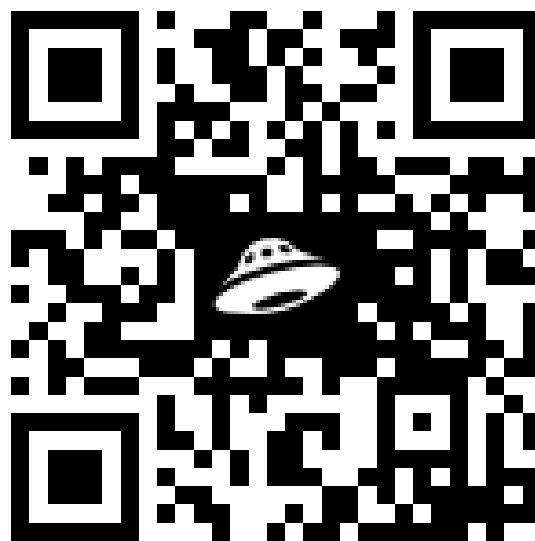


FOTO 10 SLANÁ VODA 16 %

13.7.8. SLANÁ VODA 21 ‰

Teplota okolního vzduchu	17-21	°C
Slanost vody	21	‰
Tlaky:		
a) $p_{nastavený}$	2,731	MPa
b) $p_{minimální}$	2,707	MPa
$\Delta p_{a)-b)} = 24 \text{ kPa}$		
c) $p_{startHydrát}$	2,722	MPa
$\Delta p_{c)-b)} = 15 \text{ kPa}; \Delta p_{a)-c)} = 9 \text{ kPa}$		
d) $p_{maximálníHydrát}$	2,751	MPa
e) $p_{ustalenýHydrát}$	2,743	MPa
$\Delta p_{d)-a)} = 20 \text{ kPa}; \Delta p_{e)-a)} = 12 \text{ kPa}$		
Teploty:		
a) $T_{DWzачatek}$	9,1	°C
b) $T_{DWstartHydrat}$	6	°C
Celkový pracovní objem	570	ml
Použité množství vody	344	ml
Hustota roztoku	1014	kg/m ³
Čas do Hydrátů	1:24:15	h:m:s



QR 8 SLANÁ VODA 21 ‰

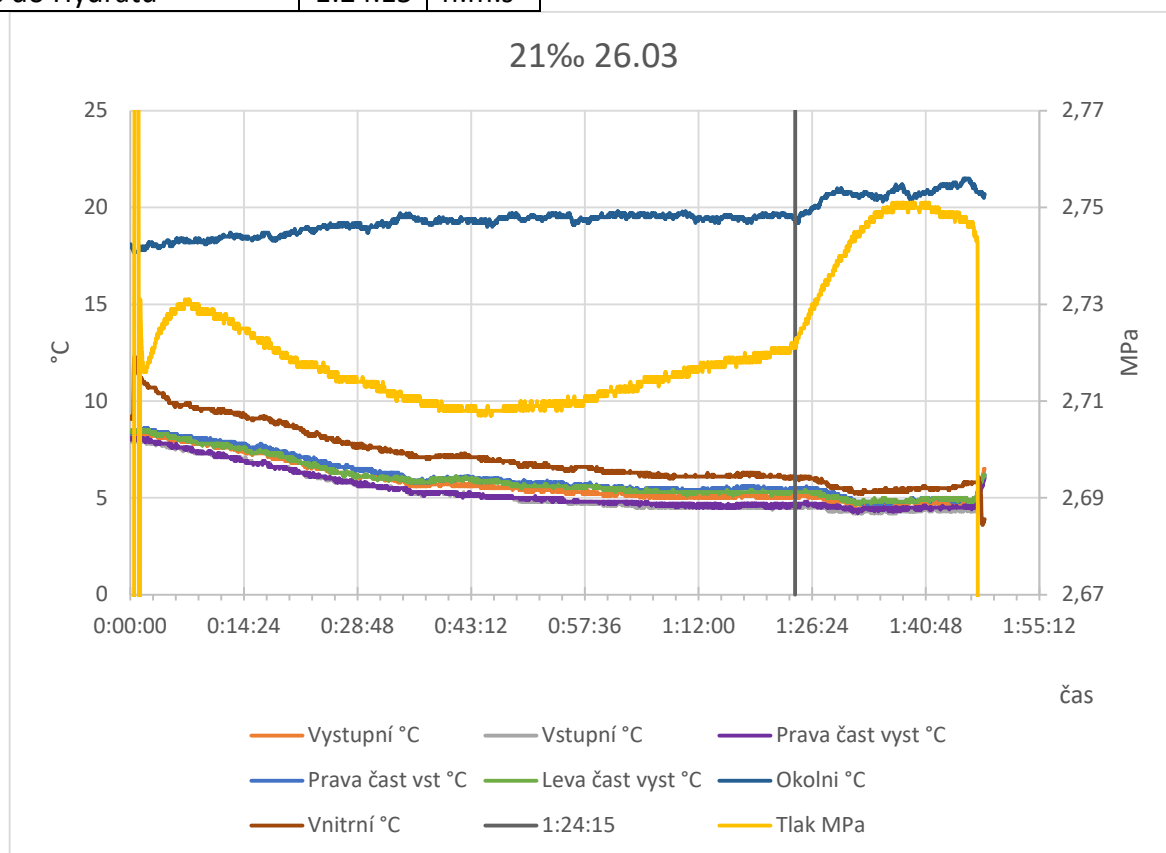
https://yadi.sk/d/jR8o-f8nvsYP_g

DIAGRAM 11 SLANÁ VODA 21 ‰



FOTO 11 SLANÁ VODA 21 ‰

TABULKA 10 SLANÁ VODA 21 ‰ PARAMETRY

Parametry:	Původní	Hydráty
Tlak MPa	2,731	2,722
Vnitřní °C	9,1	6
Vstupní °C	7,6	4,5
Výstupní °C	7,9	5,1

TABULKA 11 SLANÁ VODA 21 ‰ OCHLAZOVÁNÍ

Ochlazení trati	h:m:s	sekundy	hodiny	°C okolní
	1:17:21	4641	1,289167	
	W	kJ	Wh	
prum	28,91	134,1889	37,27	19,21
max	31,62	146,749	40,76361	19,80
min	26,37	122,36	33,9889	18,10

TABULKA 12 SLANÁ VODA 21 ‰ TVORBA HYDRÁTŮ

Tvoření Hydrátů	h:m:s	sekundy	hodiny	°C okolní
	0:23:05	1385	0,384722	
	W	kJ	Wh	
prum	26,75	37,05271	10,29	20,70
max	29,89	41,39767	11,49935	21,50
min	24,54	33,98635	9,440652	19,20

TABULKA 13 SLANÁ VODA 21 ‰ VYPOUSTĚNÍ

Expanze	h:m:s	sekundy	hodiny	°C okolní
	0:00:54	54	0,015	
	W	kJ	Wh	
prum	13,84	0,747198	0,21	21,12
max	26,46	1,428903	0,396918	20,80
min	2,06	0,11142	0,03095	20,50

13.8. POROVNANÍ NAMĚŘENÝCH HODNOT S TEORETICKÝMI

Byly porovnané hodnoty rovnovážného stavu jednotlivých experimentu s analytický určitou křivkou rovnovážného stavu CO₂ (viz 5.2.).

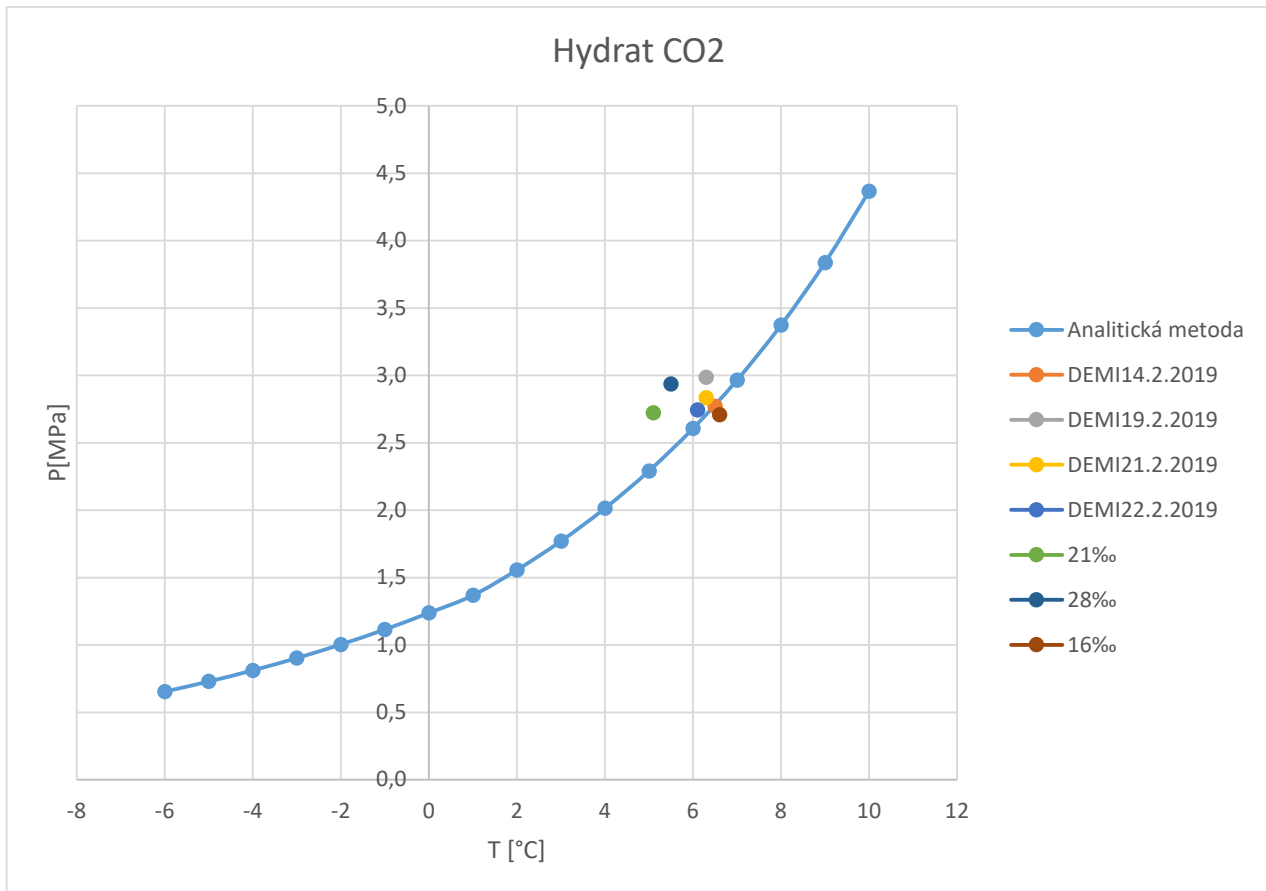


DIAGRAM 12 POROVNANI NAMĚŘENÝCH HODNOT S TEORITICKÝMI

14. ZÁVĚR

V rámci Diplomní práce bylo provedeno několik experimentů, v důsledku kterých byly sestrojeny diagramy časové závislosti tlaku a teplot v průběhu celého měření. Experimenty byly provedeny jak v čisté demineralizované vodě, tak i ve vodě s různými koncentracemi soli (16, 21, 28 ‰). Odlišnost těchto měření lze pozorovat při změně průběhu tlaku od momentu vzniku hydrátu. Při porovnání diagramu pro demineralizovanou (*Diagram 4,6,7,8*) a slanou (*Diagram 9,10,11*) vodu, v hydrátovém úseku, chování tlaku bude se lišit. Z čehož vyplývá, že tvorba hydrátu podmíněna nejen rovnovážnými parametry pro určitý typ plynu ale i látkovým složením pracovní kapaliny.

Tak že bylo stanoveno, že pokud do prázdné, předem ochlazené trati nalit nové množství čerstvé vody, hydráty CO₂ začnou vznikat během 5 minut od začátku probublávání. Lze to vysvětlit tím, že čerstvá voda rychle se ochladí na potřebnou teplotu díky naakumulovanému, tělem soustavy, chladu. Podrobnou tabulku, diagram a foto-video záznam lze najít v kapitole 13.6.2. *DEMINERALIZOVANÁ VODA DW2 (14.02.2019)*. Na základě toho, je možné tvrdit, že před skladováním plynových hydrátů je nezbytně nutno předem skladovací prostor ochladit a dodržovat potřebnou teplotu, popřípadě tlak.

V této Diplomní práci jsem chtěl odpovědět na otázku, co to jsou Hydráty a k čemu jsou dobré? Dost podrobně byla vysvětlena elementární struktura, složení, termodynamické vlastnosti, hustota hydrátů. Byly detailně popsány diagramy heterogenní rovnováhy a podmínky, za kterých vznikají plynové hydráty. Uvedeny metody určení podmínek tvorby hydrátu plynu. Byly stručně popsány vlastnosti rozpadu hydrátu a několik způsobů praktického využití plynových hydrátů.

Hydráty jsou velmi zajímavým a perspektivním předmětem výzkumu z energetického, ekologického a ekonomického hlediska. Při aktuálně existující nebezpečnosti globálního oteplování, řešení skladovat skleníkový plyn ve tvaru hydrátu je dost ambiciózní a perspektivní.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

1. **Chistyakov, Sergey.** *Bakalářská Práce, Využití hydrátu plynu v energetice.* Praha : CVUT, 2017.
2. **Макогон, Ю. Ф.** ГАЗОГИДРАТЫ. ИСТОРИЯ ИЗУЧЕНИЯ И ПЕРСПЕКТИВЫ ОСВОЕНИЯ. *ГЕОЛОГИЯ И ПОЛЕЗНЫЕ ИСКОПАЕМЫЕ МИРОВОГО ОКЕАНА.* Государственное научное учреждение Отделение морской геологии и осадочного рудообразования Национальной академии наук Украины, 2010, 2.
3. **Макогон, Ю. Ф., a další.** Свойство природных газов находиться в твердом состоянии в земной коре. 1969.
4. **Теодорович, В. М.** Газовая промышленность. 1957.
5. **Истомин, В. А.** Предупреждение и ликвидация газовых гидратов в системах добычи газа. 2004.
6. **Priestley, J.** Versuche und Beobachtungen Uber Verrshiedene Gattungen der Luft.
7. **Нечваль, А.М.** Проектирование и эксплуатация газонефтепроводов. 2001.
8. **Волков, М. М., Михеев, А. Л. а Конев, К. А.** Справочник работника газовой промышленности. 1989.
9. **Истомин В.А.** *Предупреждение и ликвидация газовых гидратов в системах добычи газа.* Москва : Газпром, 2004.
10. **Sparreboom a Elwin.** CO2 hydrate slurry production. 2012.
11. **Беляев, А. М.** ГИДРАТЫ МЕТАНА – НОВЫЙ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЙ РЕСУРС И ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ. 2012 г.
12. **Тимоти Коллет, Рик Льюис, Такаши Учида.** Растущий интерес к газовым гидратам. *Нефтегазовое Обозрение.* 2001, stránky 38-53.
13. **Гасилова, И. В.** МОДЕЛИРОВАНИЕ ДИССИПАТИВНЫХ ПРОЦЕССОВ В ПОРИСТЫХ СРЕДАХ С ГАЗОГИДРАТНЫМИ ОТЛОЖЕНИЯМИ. 2016 г.
14. **Дядин, Ю. А. и Гущин, А. Л.** ГАЗОВЫЕ ГИДРАТЫ. 1998 г., №3, стр. 55-64.
15. **Дубровский, Д. А.** Создание методик анализа и прогнозирования показателей разработки газогидратных залежей. 1989.
16. **Коллет, Тимоти, Льюис, Рик а Учида, Такаши.** Растущий интерес к газовым гидратам. *Нефтегазовое Обозрение.* 2001, stránky 38-53.
17. **Никитин, Б. В.** Газ-Гидраты. 1936.











18. **Vinš, Václav, Jäger, Andreas a Hielsche, Sebastian.** Temperature and pressure correlation for volume of gas hydrates with crystal structures sl and sII. 2016.
19. **Бык, С. Ш. а Фомина, В. И.** ГАЗОВЫЕ ГИДРАТЫ. *УСПЕХИ ХИМИИ*. Москва : Институт синтетических спиртов и органических продуктов, 1968, stránky 1098-1135.
20. **Hlinčík, Tomáš a Tenkrát, Daniel.** HYDRÁTY PLYNNÝCH PALIV S OBSAHEM CO₂. 2011, 3 Ročník, stránky 77-80.
21. **Петров, С. Д., Онацкий, И. С. а Леонов, В. Л.** Борьба с гидратообразованием при магистральном транспорте при-родного газа. Лабораторные и практические работы. 2014.
22. **Баженова, О. К., Бурлин, Ю К а Соколов, В. Е.** *Геология и геохимия нефти и газа*. Москва : МГУ, 2000.
23. **Jäger, Andreas, Vinš, Václav a Gernert , Johannes.** Phase equilibria with hydrate formation in H₂O + CO₂ mixtures modeled with. *Fluid Phase Equilibria*. 2013.
24. **Шнюков, Е. Ф.** *Гидраты Метана в Черном море*,. místo neznámé : (персональная копия), 2009.
25. **Соловьев, В. А.** *Газогидратоносность недр Мирового Океана*. místo neznámé : Газовая промышленность, 2001. №12..
26. **Смирнов, Л. Ф.** Технологическое использование газовых гидратов. "Природные и техногенные газовые гидраты". 1990.
27. https://ru.wikipedia.org/wiki/Заглавная_страница. [Online]
28. **Номоконов, В. П.** *Геология и Разведка*. 1988.
29. **Hammerschmidt, E G.** Formation of gas hydrates in natural gs transmission lines. 1934.
30. **Schroeder, W.** Die Geschichte der Gashydrate, Monograph. 1925.
31. **Tsuji, Y a Takahashi, H.** Japan explores for hydrates in the Nankai Trough. *Oil&Gas Journal*. vol. 103.33, 2005.
32. **Siažik, Ján, Malcho, Milan a Lenhard, Richard.** Proposal of experimental device for the continuous accumulation of primary energy in natural gas hydrates. 2016.
33. **Буханов, Б. а Чувилін, Е.** Изменение теплопроводности газонасыщенных пород при гидратообразовании и замораживании-оттаивании. Часть 1. Методика исследований. Криосфера Земли,. 2014.
34. **Схаляхо, А. С.** Исследование условий образования гидратов природных газов в пористой среде и их влияние на продуктивную характеристику скважин. 1974.

35. Гройсман, А. Г. Теплофизические свойства газовых гидратов. 1985.

36. Gas hydrates form in the low-temperature, high-pressure environment of deep water. http://www.slb.com/news/inside_news/2010/2010_0719_gas_hydrates.aspx. [Online]

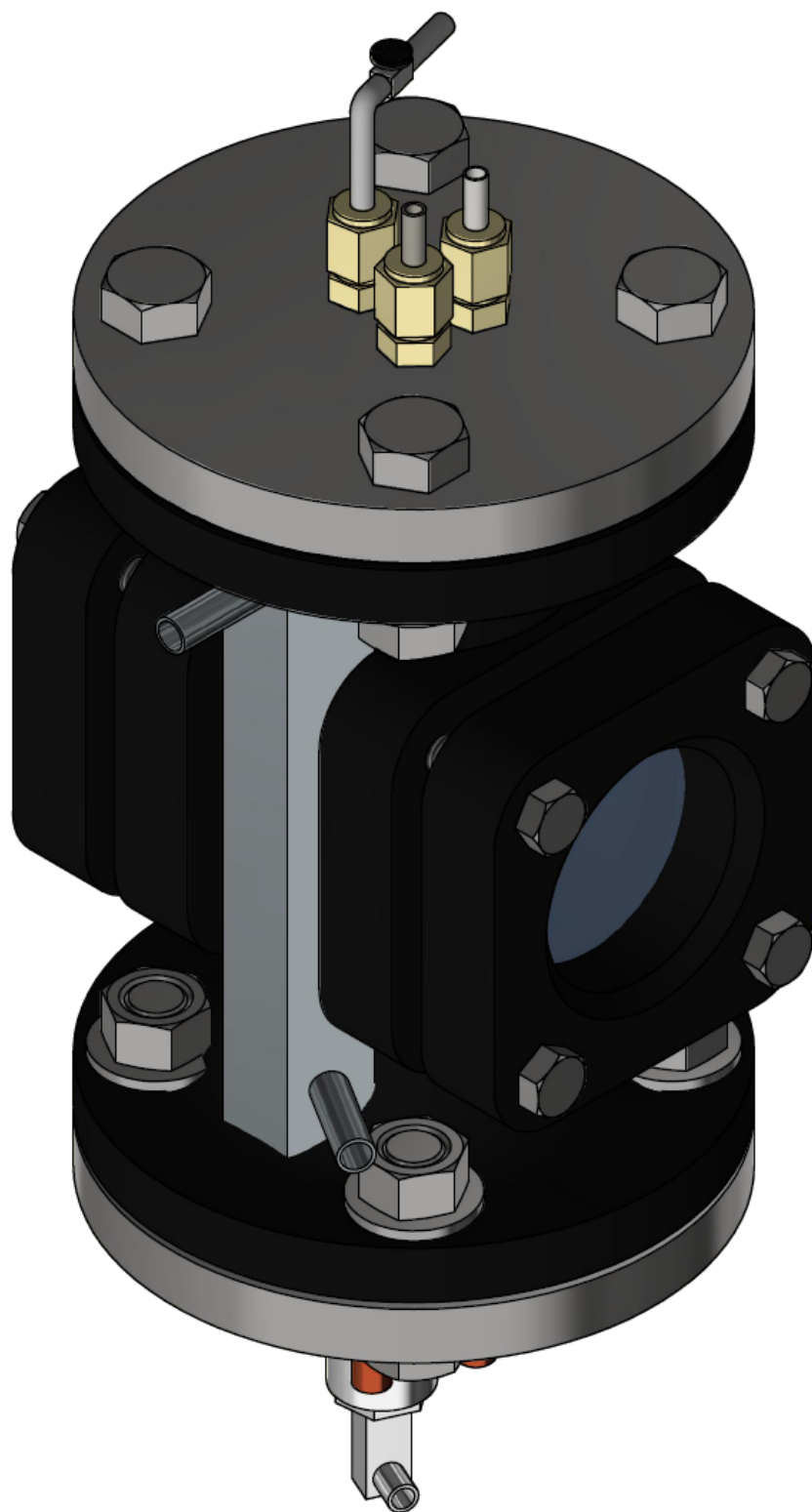
37. Баженова О.К., Бурлин Ю.К., Соколов Б.А., Хаин В.Е. *Геология и геохимия нефти и газа*. Москва : МГУ, 2000.

PŘÍLOHA 1. SEZNAM QR VIDEO HYDRÁTŮ

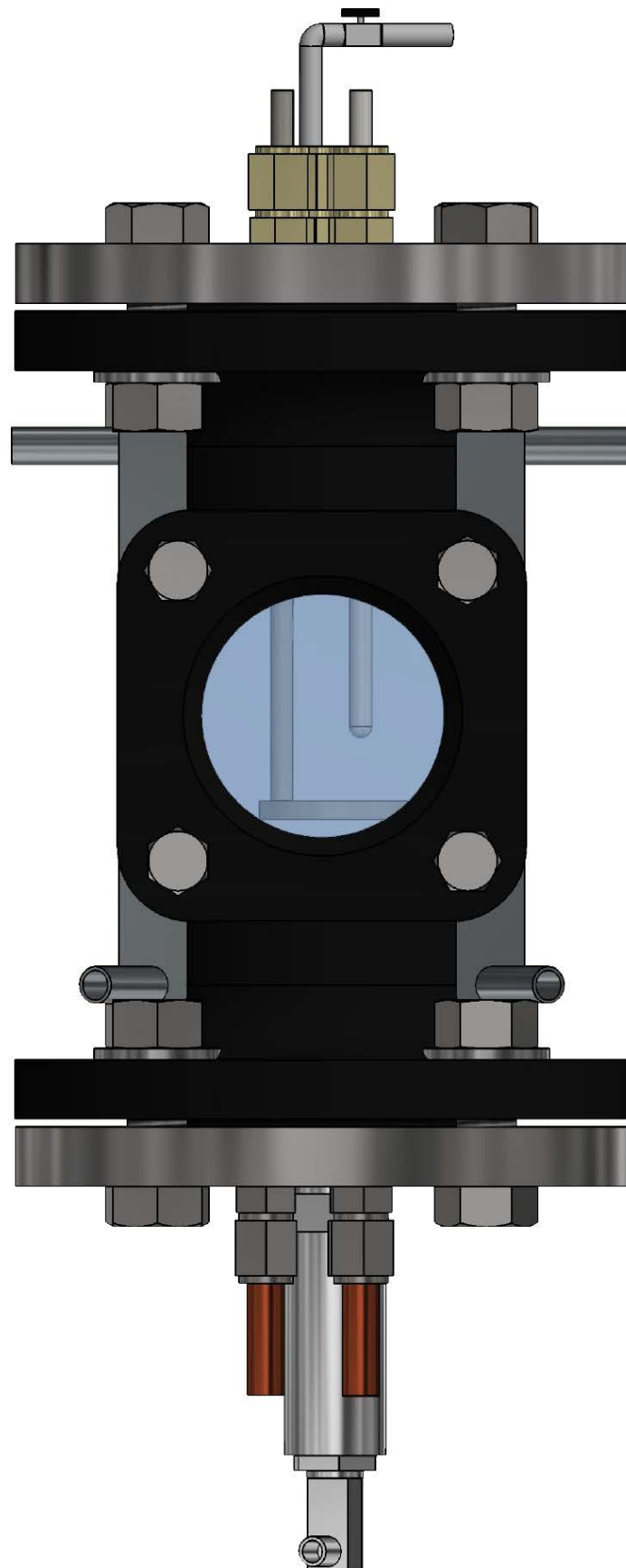
 QR1	 QR2
 QR3	 QR4
 QR5	 QR6
 QR7	 QR8
 QR9	 QR10

 <p>QR11</p>	 <p>QR12</p>
 <p>QR13</p>	 <p>QR14</p>
<p>HTTPS://YADI.SK/D/G5BLMIMQK6E2OW</p>	

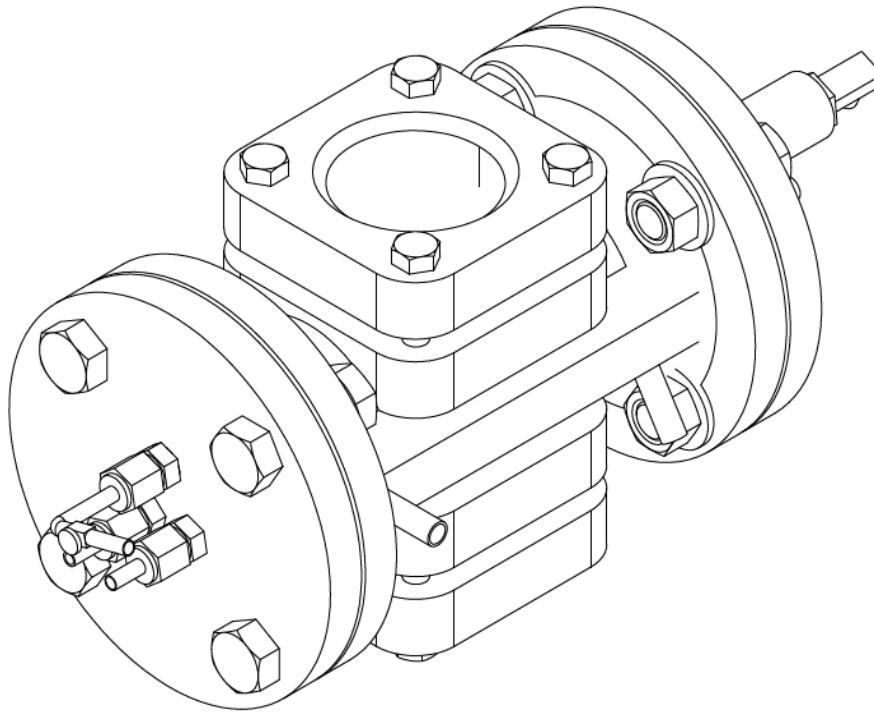
PŘÍLOHA 2. 3D POHLEDY SOUSTAVY



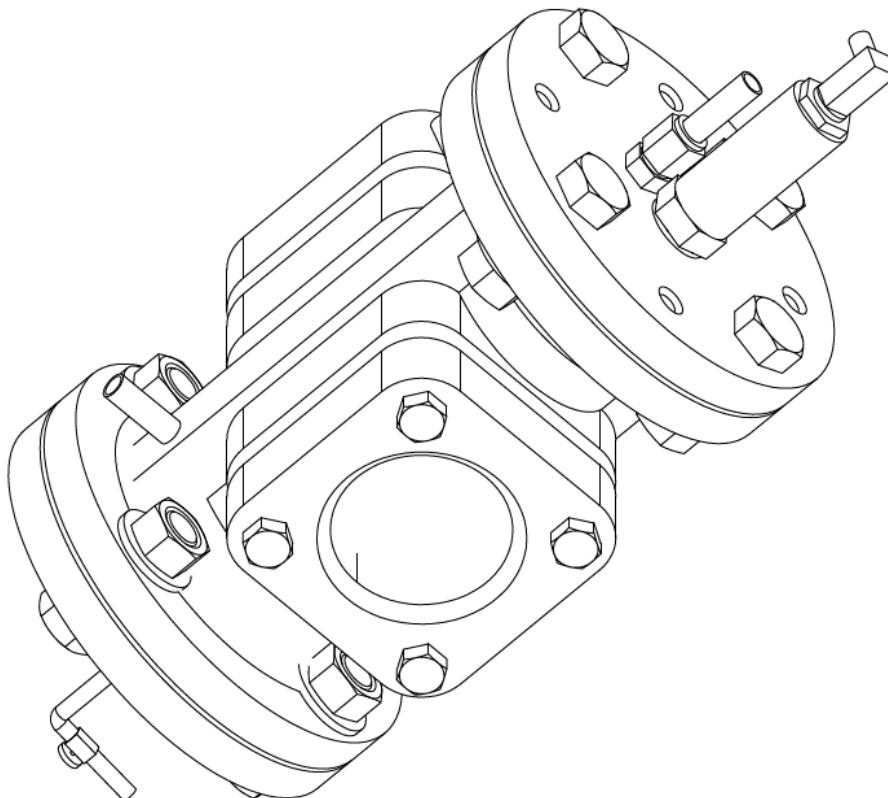
PŘÍLOHA 1 3D POHLEDY 1



PŘÍLOHA 2 3D POHLEDY 2



PŘILOHA 3 3D POHLEDY 3

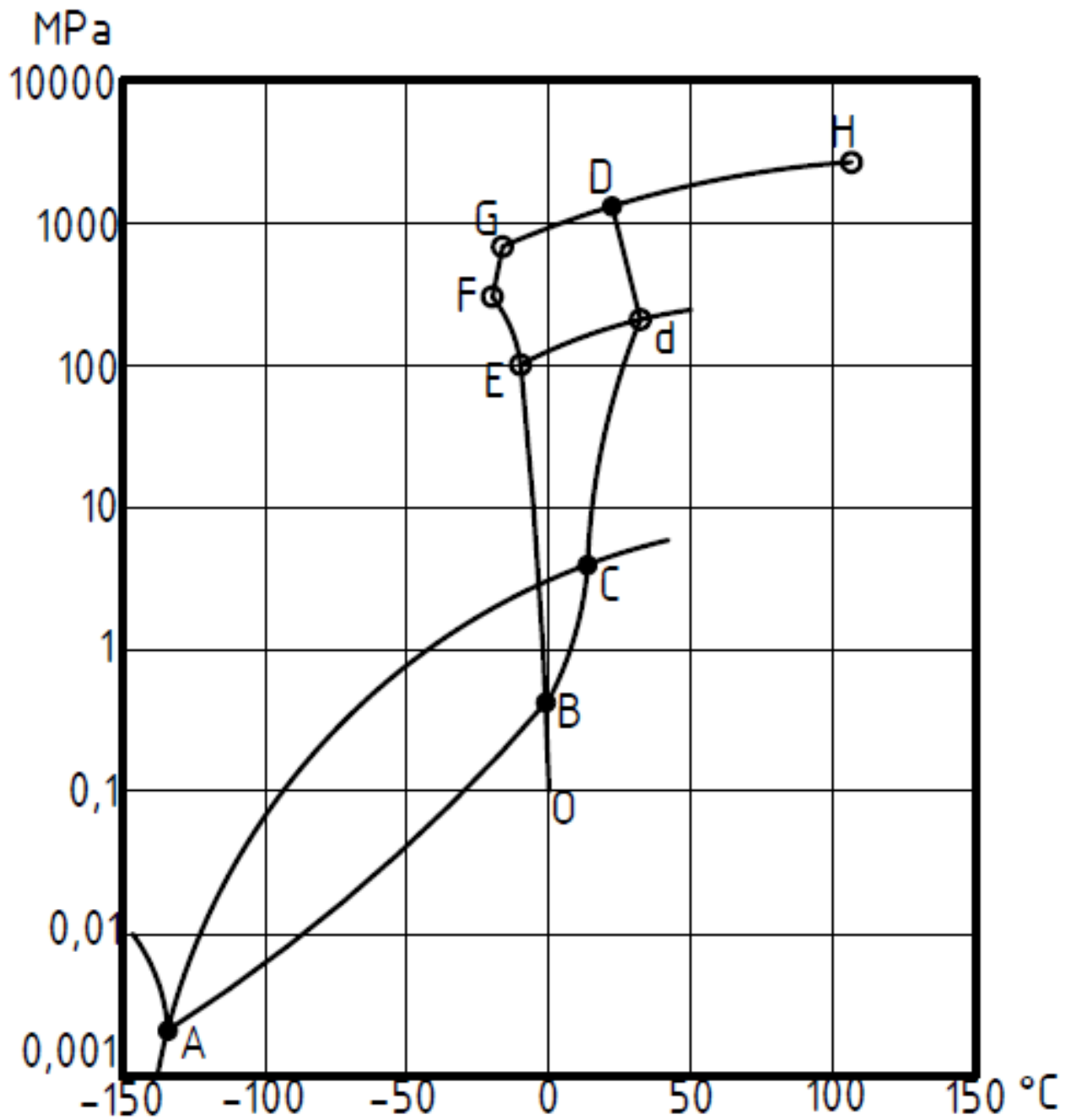


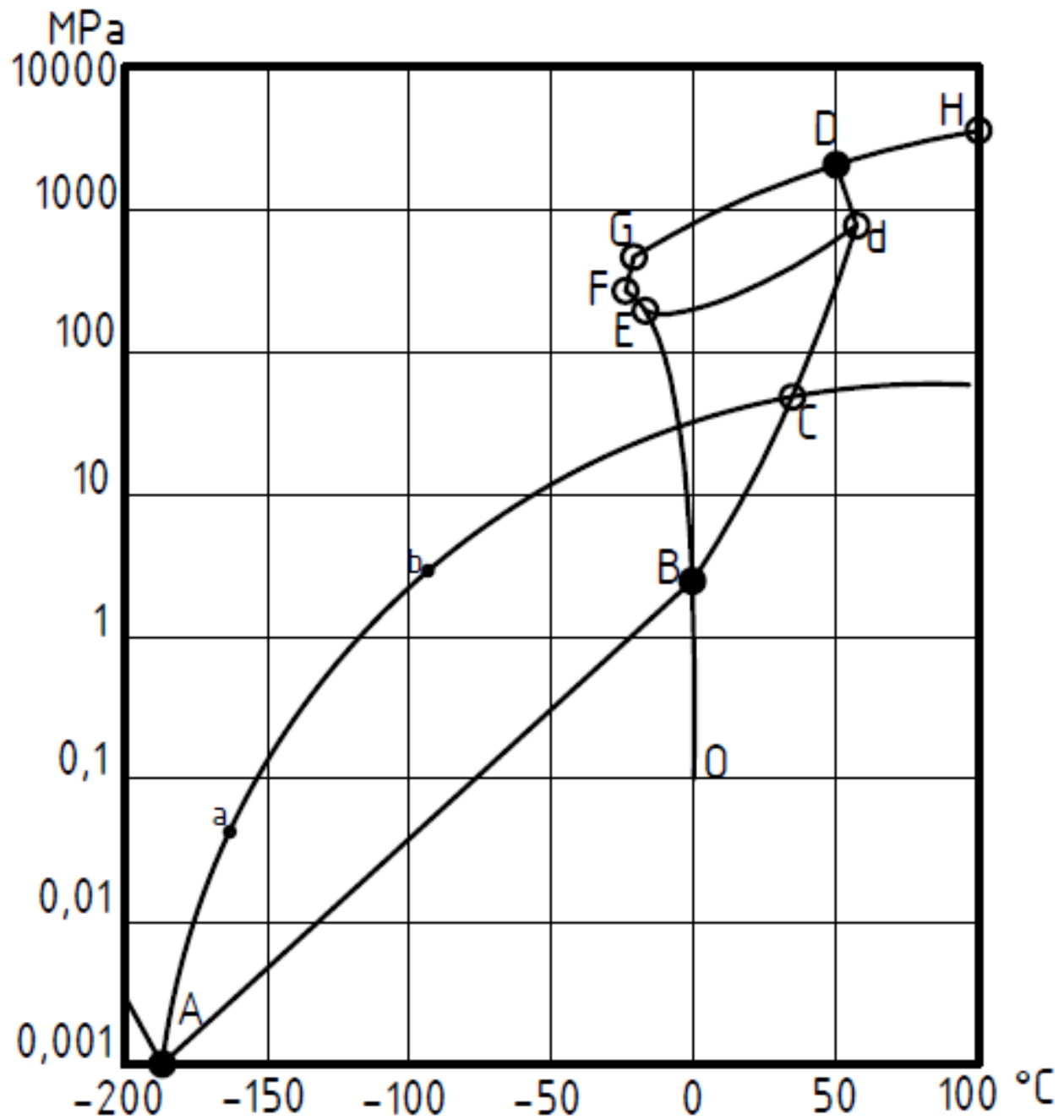
PŘILOHA 4 3D POHLEDY 4

PŘÍLOHA 3. DIAGRAM HETEROGENNÍ ROVNOVÁHY CH₄, C₂H₆.

PŘÍLOHA 5 HETEROGENNÍ DIAGRAM TABULKA

<u>Křivky:</u>	<u>Popis</u>
OFGH	Závislost teploty krystalizace vody na tlaku;
AC	Závislost tlaku zkapalnění plynu na teplotě;
ABCdD	Rovnovážná křivka tvorby hydrátu;
AB	Určuje podmínky existence hydrátu v oblasti záporných teplot;
BC	Charakterizuje podmínky tvorby hydrátu pomocí vody a plynu v plynné fázi;
CdD	Určuje podmínky tvorby hydrátu pomocí vody a zkapalněného plynu;
Ed	Určuje hodnoty tlaku a teploty, při kterých $dt/dp=0$, čili při tvorbě hydrátu za tlaku, který byl určen bodem d , molární objemy plynu jak ve volnem tak i v hydrátovém stavu budou mít stejnou hodnotu. Při $p < p_d \rightarrow dt/dp > 0$, a patřičně při $p > p_d \rightarrow dt/dp < 0$.
<u>Koexistenční body:</u>	<u>Popis</u>
Bod A	Určen křížením křivky zkapalnění plynu (AC) a části křivky rovnovážného stavu (AB). V bodě A v rovnováze budou současně existovat plyn v plynné a v kapalné fáze, hydrát a led;
Bod B	Určen křížením části křivky krystalizace vody (OF) a křivky rovnovážného stavu (ABC). V bodě B v rovnováze budou současně existovat plyn v plynné fáze, voda, hydrát a led;
Bod C	Určen křížením křivky zkapalnění plynu (AC) a části křivky rovnovážného stavu (BC). V bodě C v rovnováze budou současně existovat plyn v plynné a v kapalné fáze, hydrát a voda;
Bod D	Určen křížením křivky krystalizace vody za vyšších tlaků (GH) a křivky rovnovážného stavu (CdD). V bodě D v rovnováze budou současně existovat plyn v kapalné fáze, hydrát, led a voda;
Bod d	Je indikátorem kritické teploty hydrátu.

Etan – C₂H₆PŘÍLOHA 6 HETEROGENNÍ DIAGRAM C₂H₆

Metan – CH₄PŘÍLOHA 7 HETEROGENNÍ DIAGRAM CH₄

PŘÍLOHA 4-11. TABULKOVÉ ÚDAJE JEDNOTLIVÝCH EXPERIMENTU, CD NOSIČ.

PŘÍLOHA 12. ZINGA NÁTĚŘ.

PŘÍLOHA 13. DEMINERALIZACE.