

**ČESKÉ VYSOKÉ
UČENÍ TECHNICKÉ
V PRAZE**

**FAKULTA
STROJNÍ**



**BAKALÁŘSKÁ
PRÁCE**

2020

**ADAM
HUNĚK**

I. OSOBNÍ A STUDIJNÍ ÚDAJE

Příjmení: **Huněk** Jméno: **Adam** Osobní číslo: **474816**
Fakulta/ústav: **Fakulta strojní**
Zadávající katedra/ústav: **Ústav energetiky**
Studijní program: **Teoretický základ strojního inženýrství**
Studijní obor: **bez oboru**

II. ÚDAJE K BAKALÁŘSKÉ PRÁCI

Název bakalářské práce:

Experimentální studie dlouhodobého ukládání CO₂ ve formě hydrátů

Název bakalářské práce anglicky:

An experimental study of the CO₂ storage in the form of the hydrates

Pokyny pro vypracování:

V současnosti silně akcentované téma redukce produkce CO₂ a ostatních skleníkových plynů. Jednou z možností dlouhodobého skladování těchto plynů jsou jejich hydráty. Práce se zaměřuje na studium hydrátů CO₂ jako možného média pro skladování CO₂ na mořském dně

Práce bude obsahovat:

1. Rešerše základních vlastností hydrátů CO₂, jejich výskytu, a možnosti jejich využití pro ukládání CO₂.
2. Zjednodušený teoretický popis vzniku hydrátů
3. Popis experimentální trati a vlastního měření vzniku hydrátů a jeho vyhodnocení.
4. Teoretický rozbor výsledků a analýza energetické náročnosti vzniku hydrátů pro praktické použití.

Seznam doporučené literatury:

E.D. Sloan, C.A. Koh, Clathrate Hydrates of Natural Gases, third ed., CRC Press, Taylor & Francis group, New York, 2008.

Jméno a pracoviště vedoucí(ho) bakalářské práce:

Ing. Ondřej Bartoš, Ph.D., ústav energetiky FS

Jméno a pracoviště druhé(ho) vedoucí(ho) nebo konzultanta(ky) bakalářské práce:

Datum zadání bakalářské práce: **25.04.2020**

Termín odevzdání bakalářské práce: **26.06.2020**

Platnost zadání bakalářské práce: **31.12.2021**

Ing. Ondřej Bartoš, Ph.D.
podpis vedoucí(ho) práce

podpis vedoucí(ho) ústavu/katedry

prof. Ing. Michael Valášek, DrSc.
podpis děkana(ky)

III. PŘEVZETÍ ZADÁNÍ

Student bere na vědomí, že je povinen vypracovat bakalářskou práci samostatně, bez cizí pomoci, s výjimkou poskytnutých konzultací. Seznam použité literatury, jiných pramenů a jmen konzultantů je třeba uvést v bakalářské práci.

2.6.2020

Datum převzetí zadání

Huněk

Podpis studenta

Čestné prohlášení:

Prohlašuji, že jsem tuto bakalářskou práci "Experimentální studie dlouhodobého ukládání CO₂ ve formě hydrátů" vypracoval samostatně pod vedením vedoucího bakalářské práce Ing. Ondřeje Bartoše, Ph.D. a použil jsem pouze podklady uvedené v seznamu.

V Praze dne 26. června 2020

.....

Anotační list

- Jméno autora:** Adam Huněk
- Název BP:** Experimentální studie dlouhodobého ukládání CO₂ ve formě hydrátů
- Anglický název:** An experimental study of the CO₂ storage in the form of the hydrates
- Akademický rok:** 2019/2020
- Ústav/Odbor:** Ústav energetiky
- Vedoucí BP:** Ing. Ondřej Bartoš, Ph.D.
- Bibliografické údaje:** Počet stran: 68 Počet obrázků: 53
Počet tabulek: 36 Počet příloh: 0
- Klíčová slova:** Hydráty, Oxid uhličitý, CO₂, Tvorba, Tepelná bilance
- Keywords:** Clathrate hydrates, Carbon dioxide, CO₂, Formation, Heat balance
- Anotace:** Bakalářská práce je zaměřena na experimentální zkoumání tvorby hydrátů oxidu uhličitého. Jsou zde sepsány základní vlastnosti hydrátů a teoretický popis jejich vzniku. Praktická část se věnuje výrobě hydrátů v laboratorních podmínkách se zaměřením na praktické využití hydrátů v energetice jako potenciální technologie uskladnění oxidu uhličitého.
- Abstract:** This bachelor's thesis is focused on experimental research of carbon dioxide clathrate hydrates formation. The basic properties of clathrate hydrates are listed in the thesis as well as theoretical description of hydrate formation. Practical part pays attention to the production of hydrates in laboratory conditions with a focus on the practical application of hydrates in the energy industry as a possible technology of carbon dioxide storage.

Poděkování

Chtěl bych poděkovat Ing. Ondřeji Bartošovi, Ph.D. za odborné vedení, trpělivost a ochotu, kterou mi v průběhu zpracování bakalářské práce věnoval.

Obsah

Seznam symbolů, indexu a zkratek.....	8
1 Úvod.....	9
2 Hydráty.....	10
3 Možné uskladnění oxidu uhličitého ve formě hydrátů	12
3.1 Těžba metanu z hydrátů	13
3.2 Hydráty oxidu uhličitého jako nerozpustná bariéra	13
3.3 Přímé uložení hydrátů oxidu uhličitého	14
4 Vlastnosti hydrátů.....	15
5 Tvorba hydrátů	17
5.1 Nukleace hydrátů	17
5.2 Růst hydrátů	18
6 Disociace hydrátů	19
6.1 Proces termální stimulace	19
6.2 Proces snižování tlaku.....	20
7 Formační energie hydrátů CO ₂	21
8 Experimentální část	24
8.1 Popis experimentu.....	24
8.2 Použitá zařízení	24
8.3 Kalibrace	27
8.3.1 Kalibrace termočlánků.....	27
8.3.2 Kalibrace tlakového snímače	29
8.3.3 Stanovení objemového průtoku chladícího obvodu.....	30
8.3.4 Kalibrační křivka průtokoměru.....	31
9 Získání naměřených hodnot	32
9.1 Průběh teploty a tlaku uvnitř nádoby	34
10 Zpracování naměřených hodnot.....	37
10.1 Výpočet výkonu chladícího obvodu.....	39
10.2 Ztráty do okolí.....	40
10.2.1 Tepelný tok hadicemi.....	41
10.2.2 Tepelný tok bočními dutinami	44
10.3 Odvod tepla z nádoby.....	46

10.3.1	Tepelný tok bočními dutinami	46
10.3.2	Tepelný tok šroubovicí	47
10.4	Přívod tepla do nádoby	48
10.4.1	Tepelný tok nádobou	49
10.4.2	Diskuze výsledků	50
10.4.3	Přesnost měření	51
11	Tvorba hydrátů	53
11.1	Teploty	53
11.2	Výpočet tvorby z rozdílu tepelných výkonů	55
11.3	Výpočet tvorby z průtoku oxidu uhličitého	56
11.4	Diskuze výsledků	59
12	Závěr	60
13	Literatura	61
14	Seznam tabulek	64
14.1	Zdroje tabulek	65
15	Seznam obrázků	66
15.1	Zdroje obrázků	67

Seznam symbolů, indexu a zkratek

n [–]	Hydratační číslo
T [°C]	Teplota
p [MPa]	Tlak
Q_v [m ³ /s]	Objemový průtok
U [V]	Napětí
\dot{Q} [W]	Tepelný tok
α [W/m ² K]	Součinitel přestupu tepla
A [m ²]	Plocha stěny
b [m]	Tloušťka stěny
λ [W/mK]	Tepelná vodivost
l [m]	Délka válce
r [m]	Poloměr válce
Re [–]	Reynoldsovo číslo
D_H [m]	Charakteristický rozměr
\bar{v} [m/s]	Střední rychlost proudění
ν [m ² /s]	Kinematická viskozita
S [m ²]	Plocha průřezu potrubí
O [m]	Obvod smočeného průřezu potrubí
Pr [–]	Prandtlovo číslo
c_p [J/kgK]	Měrná tepelná kapacita
μ [Pa · s]	Dynamická viskozita
ρ [kg/m ³]	Hustota
\overline{Nu} [–]	Celkové Nusseltovo číslo
P [W]	Tepelný výkon
$\delta\bar{x}$	Relativní chyba naměřené veličiny
$\Delta\bar{x}$	Absolutní chyba naměřené veličiny
T_1 [°C]	Teplota uvnitř nádoby
T_{vs} [°C]	Teplota chladicí vody na vstupu do nádoby
$T_{vý}$ [°C]	Teplota chladicí vody na výstupu z nádoby
T_{ok} [°C]	Teplota okolí nádoby
ΔH [kJ/mol]	Změna entalpie
$Tvorba$ [mol/min]	Tvorba hydrátů
\dot{n} [mol/min]	Látkové množství za čas
V_m [mol/min]	Molární objem

1 Úvod

Zvýšená koncentrace víceatomových plynů v zemské atmosféře, způsobená vlivem lidského počínání, je jednou z hypotéz příčiny globálního oteplování. Nejvýznamnějším víceatomovým plynem obsaženým v emisích, způsobených lidskou energetickou činností, je oxid uhličitý. V současné společnosti se neustále zvyšují nároky na výrobu energie a zároveň graduje snaha o kontrolu koncentrace emisí v atmosféře. Tyto důvody mají za následek hledání nejrůznějších alternativních cest a přístupů. Jednou z možností snížení koncentrace oxidu uhličitého v atmosféře je využití obnovitelných zdrojů energie. Další metodou, o které lze uvažovat, je zachycování a uskladňování oxidu uhličitého přímo při spalování. Metoda není ještě vyřešená a jedním z možných způsobů je vytvoření hydrátů oxidu uhličitého a následné uskladnění na dně oceánu. Při případném uskladňování hydrátů na dno oceánu však panují obavy, které plynou především z možného uvolnění již zachyceného oxidu uhličitého. Také ekonomická stránka výroby a přepravy není zcela vyřešena.

Práce je v první části zaměřena na shrnutí obecných informací o hydrátech oxidu uhličitého, jeho tvorbu a disociaci. Praktická část se věnuje vytváření hydrátů oxidu uhličitého v laboratorních podmínkách a určení tepelné bilance měřícího zařízení.

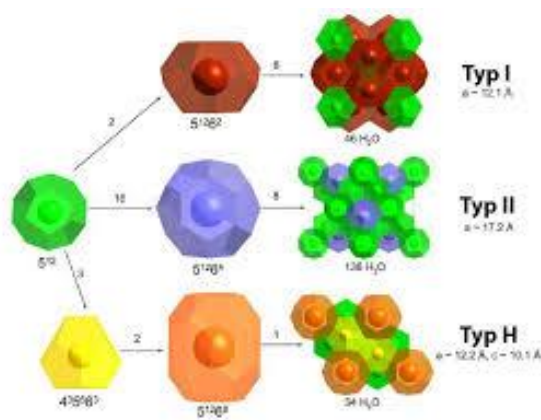
2 Hydráty

Hydráty plynu jsou pevné krystalické látky, které jsou tvořeny přibližně z 85% molů vody a 15% molů plynu.[1, 2] Ke vzniku hydrátů dochází při určité teplotě a tlaku za současného uvěznění molekul plynu v kavitách (dutinách). Kavity se nacházejí v krystalické mřížce vody a jsou tvořeny molekulami vody spojenými vodíkovou vazbou. [1, 3] Přítomnost molekul plynu v kavitách hydrát termodynamicky stabilizuje.[3] Rozdílné vlastnosti různých hydrátů jsou závislé na zachyceném plynu. Nejčastější plyny tvořící hydráty jsou metan, oxid uhličitý, etan, propan, sulfan, argon a xenon.[1] V 1 m^3 hydrátu může být obsaženo až 150 m^3 plynu.[2] Převažující přítomnost vodních molekul v hydrátu způsobuje, že hydrát má podobné vlastnosti jako led. Hydráty mají proti ledu větší tepelnou roztažnost. Hustotu hydrátů ovlivňují typy vytvořených struktur. Struktury sI a sII mají hustotu podobnou ledu (912kgm^{-3} resp, 940kgm^{-3}). Struktura sH má hustotu značně vyšší (1952kgm^{-3}).[4] Jejich tepelná vodivost ($0,50 - 0,58\text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$) se více blíží kapalné vodě.[2]

Hydráty byly poprvé zdokumentovány v roce 1810 anglickým chemikem Sirem Humphry Davyem.[1] V roce 1934 byly objeveny hydráty v potrubí, které přepravovalo plyn. To způsobilo zájem o výzkum hydrátů z hlediska snahy zabránit jejich tvorbě při přepravě plynu potrubím a následně možnosti jeho ucpání.[5] V současné době se v energetice hydráty zkoumají především z hlediska jejich využití jako zdroje energie ve formě hydrátů metanu (obr.1) nebo k zachycení a uskladnění oxidu uhličitého.[3] V potravinářském průmyslu se hydráty oxidu uhličitého používají k přípravě sycených nápojů.[5] Hydráty oxidu uhličitého se také používají k chlazení potravin, kde dochází k rozpuštění hydrátu a následnému uvolnění oxidu uhličitého, který nahradí přítomný kyslík.[5] V přírodě se 99% všech hydrátů nachází v sedimentech na dně oceánu v hloubkách 300 až 4000 metrů.[2] Na pevnině je možné hydráty nalézt v oblasti permafrostu, kde panuje průměrná roční teplota nižší než 0°C a vytváří ideální podmínky pro tvorbu hydrátů.[2]



obr.1 Hydrát metanu



obr. 2 Struktura hydrátů

Nejčastěji jsou hydráty tvořeny třemi krystalickými strukturami: a) kubická sI, b) kubická sII a c) hexagonální sH (obr.2).[3] Typ vytvořené krystalické struktury hydrátu závisí na přítomném plynu.[2] Pro rozlišení různých typů kavit se používá značení $n_i^{m_i}$, kde m_i značí počet stěn v mnohostěnu a n_i vyjadřuje počet hran stěny.[5]

a) Kubická struktura sI je tvořena dvěma malými kavitami 5^{12} , které jsou zabírány molekulami metanu, oxidu uhličitého a sulfanu, a šesti velkými kavitami $5^{12}6^2$, které jsou zabírány molekulami etanu. Celkový počet molekul vody tvořících strukturu hydrátu je 46.

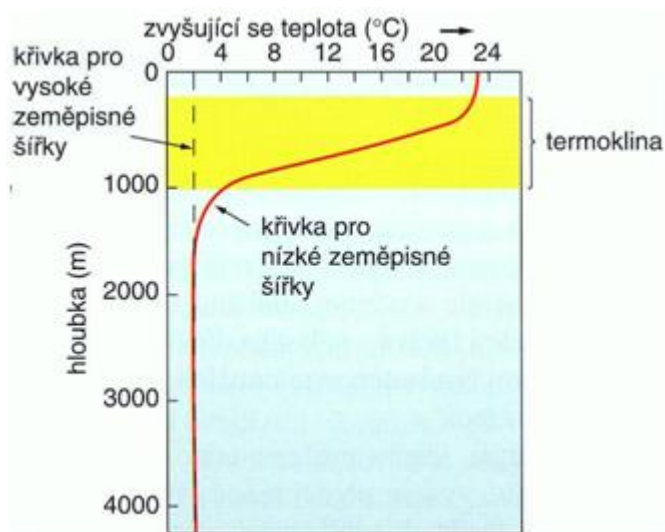
b) Kubická struktura sII je tvořena šesti malými kavitami 5^{12} , které obsazují molekuly dusíku a osmi velkými kavitami, které jsou zabírány molekulami dusíku, propanu a isobutanu. Celkový počet molekul vody tvořících strukturu hydrátu je 136.

c) Hexagonální struktura sH je tvořena 34 molekulami vody. Je tvořena převážně malými kavitami, které jsou zabírány například 2-methylbutanem nebo cyklohexanem.[6]

3 Možné uskladnění oxidu uhličitého ve formě hydrátů

Uskladňování oxidu uhličitého je jedním z možných způsobů snižování množství skleníkových plynů v atmosféře. Jedná se o technologie, které nevyžadují výrazný zásah do zavedených způsobů získávání energie. Jednou z možností uskladnění oxidu uhličitého je jeho uložení ve formě hydrátů v mořských sedimentech nebo v sedimentech permafrostu.

Aby byl hydrát v mořských sedimentech stabilní, je potřeba teplota vody nižší než 10°C a aby se hydrát nacházel alespoň v hloubce 400 metrů. Na obr. 3 je zaznamenáno, jak se mění teplota vody v oceánu v závislosti na hloubce pro oblasti blízko rovníku a pólů. Vzniklý hydrát v zóně stability vydrží v tuhém skupenství stovky let. Po určité době se v důsledku interakce s mořem postupně rozpustí. Pro snížení množství rozpuštěných hydrátů by bylo vhodné hydráty ukládat do obalů.



obr. 3 Změna teploty oceánu s narůstající hloubkou

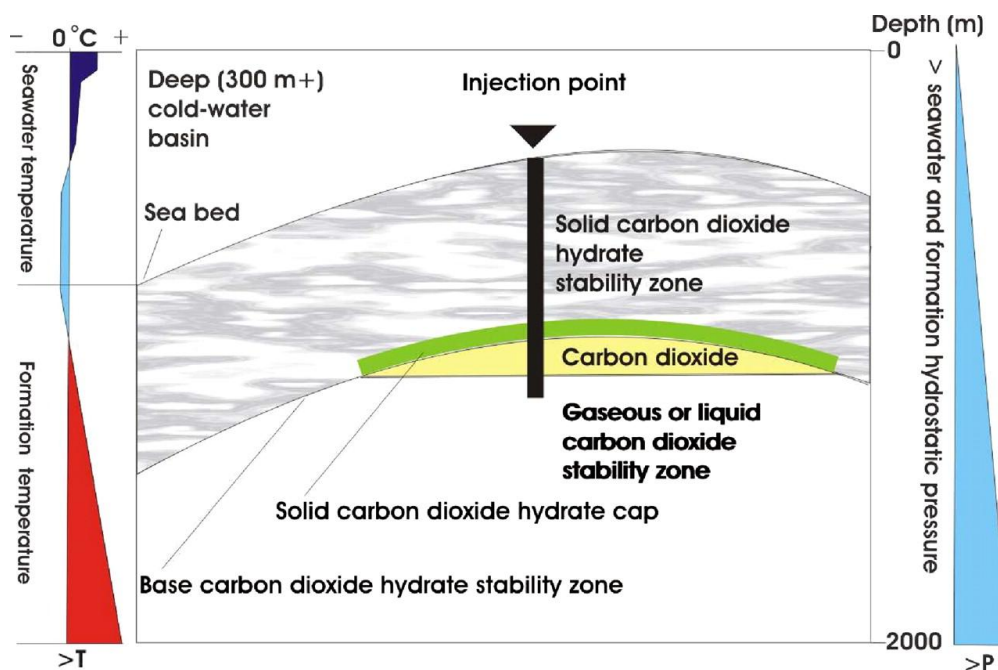
Uskladňování hydrátů na dně oceánu přináší riziko jejich nekontrolovaného rozpouštění a následného uvolnění oxidu uhličitého do okolí. Ve větším měřítku by to mělo nepříznivý vliv na mořský ekosystém, protože by došlo ke snížení hodnoty pH okolní vody. Je proto důležité určit místo, kde je hydrát ve stabilní formě s minimálním rizikem uvolnění. Možné technologie využití hydrátů k uskladňování oxidu uhličitého jsou sepsány v následujících podkapitolách.[7, 8]

3.1 Těžba metanu z hydrátů

Vnesením oxidu uhličitého do hydrátu metanu je možné uvolnit metan a uvěznit oxid uhličitý. Uvolněný metan se zachytí, zatímco oxid uhličitý zůstane jako hydrát v sedimentu. Vytěžený metan není čistý, protože dochází k promíchání s oxidem uhličitým, a proto je ještě nutná filtrace čistého metanu. Problémem této metody jsou zejména náklady na její provedení.[7, 8]

3.2 Hydráty oxidu uhličitého jako nerozpustná bariéra

Tato metoda spočívá v tom, že tekutý oxid uhličitý je vnášen do sedimentů oceánu nebo permafrostu pod zónou stability hydrátu oxidu uhličitého. Tekutý oxid uhličitý v důsledku menší hustoty postupně sedimentem stoupá a při dosažení zóny stability vytvoří hydrát. Tímto způsobem se postupně vytvoří nepropustná bariéra hydrátu oxidu uhličitého, která pod sebou drží větší množství tekutého oxidu uhličitého, které se stále nachází pod zónou stability (obr.4). Pokud se nějaké molekuly oxidu uhličitého dostanou přes bariéru, ale stále se nachází v zóně stability, samy vytvoří hydrát a stanou se součástí bariéry. Pro schopnost samo-zacelení bariéry je proto důležité vybrat místo s dostatečně širokou zónou stability. Tato metoda se také může používat pro zachycení oxidu uhličitého při jeho úniku v případě jiných technologií jeho uskladnění.[7, 8]



obr.4 Schéma využití nerozpustné hydrátové bariéry

3.3 Přímé uložení hydrátů oxidu uhličitého

Metoda spočívá v tom, že se vytvořený hydrát transportuje na lodích ve formě velkých bloků a následně se spouští do sedimentů na dně oceánu. Pro výrobu hydrátů je možno využít pobřežní nebo přímořské lokace.

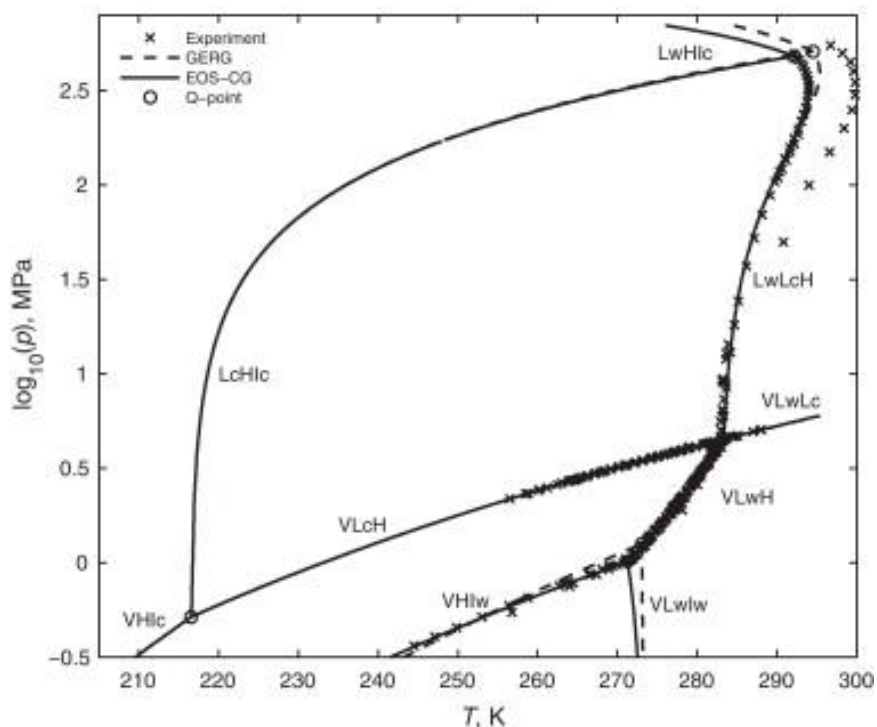
Při výrobě na pobřeží se nejprve v továrně pod vysokým tlakem vytvoří hydrát. Následně se postupně snižuje jeho teplota pod bod mrazu a zároveň tlak na tlak atmosférický. Poté je hydrát stlačen do bloků a v metastabilní fázi je naložen na loď a odvezen na moře, kde je spuštěn do vody. Při klesání na dno oceánu se hydrát částečně rozpustí. Účinnost uskladnění oxidu uhličitého je tak asi 87%.

Při přímořské výrobě se hydrát vytvoří přímo v továrně na lodi a účinnost uskladnění je asi 84%. [8]

4 Vlastnosti hydrátů

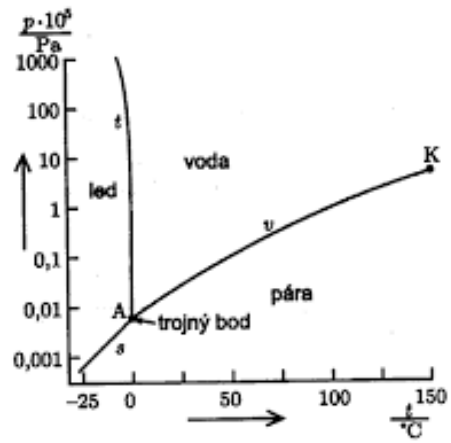
Na obr.5 je zobrazen fázový diagram směsi vody s oxidem uhličitým. V diagramu je označen: plynný oxid uhličitý (V), kapalná voda (L_w), kapalný oxid uhličitý (L_c), led (I_w), suchý led (I_c), hydrát (H) a čtverný bod je označen kolečkem. Křivky ($V - H - I_w$), ($V - L_w - H$), ($L_w - L_c - H$) a ($L_w - H - I_c$) označují hranici tvorby hydrátu a nalevo od nich je oblast stability vytvořených hydrátů.[1, 3]

V experimentální části se vyrábí hydráty v nádobě s vodou a oxidem uhličitým při tlaku 30 barů a teplotě 277 Kelvinů. V tomto případě se hydráty tvoří v oblasti nalevo od křivky ($V - L_w - H$).

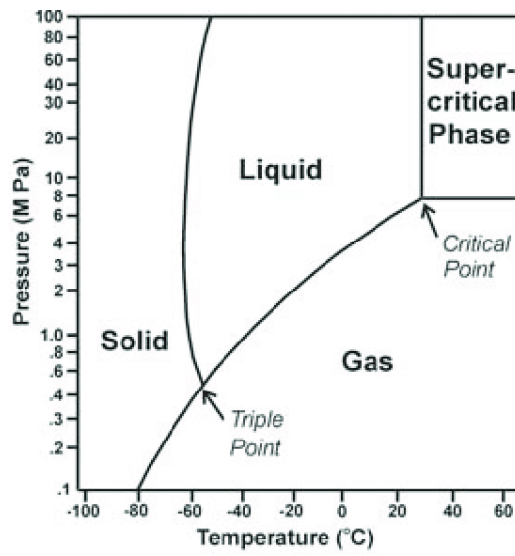


obr.5 P-T diagram směsi vody a oxidu uhličitého

Pro porovnání jsou na obr.6 a obr.7 zobrazeny fázové diagramy vody a oxidu uhličitého zvlášť. Z diagramu pro vodu lze odečíst hodnoty teploty a tlaku pro trojný bod (tj. bod, kde jsou v rovnováze pevná, kapalná a plynná fáze) $T_{tr} = 273,1 \text{ K}$ a $p_{tr} = 612 \text{ Pa}$. Trojný bod oxidu uhličitého je $T_{tr} = 217,15 \text{ K}$ a $p_{tr} = 517 \text{ kPa}$. Z porovnání diagramu směsi s diagramem čistého oxidu uhličitého vyplývá, že trojný bod oxidu uhličitého odpovídá na diagramu směsi bodu, který je průsečíkem křivek ($V - H - I_c$), ($V - L_c - H$), a ($L_c - H - I_c$).



obr.6 Fázový diagram vody



obr.7 Fázový diagram oxidu uhličitého

5 Tvorba hydrátů

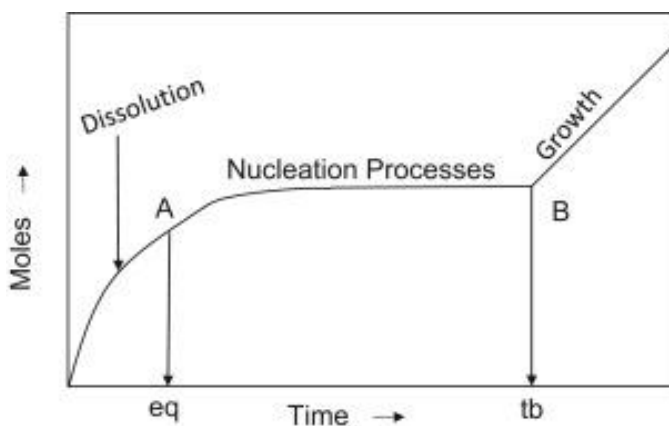
Nezbytné podmínky pro vytvoření hydrátů jsou:

1. Vhodný tlak a teplota pro tvorbu konkrétního hydrátu.
2. Výskyt molekul plynů, které mohou za určitých podmínek vytvářet hydráty.
3. Přítomnost vody v kapalném stavu.

Vytvoření hydrátů je také podporováno vysokým průtokem daného plynu, jeho mícháním nebo výskytem v prostředí s nečistotami.[6]

Rovnice tvorby hydrátu oxidu uhličitého je $a\text{CO}_2 + b\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons a\text{CO}_2 \cdot b\text{H}_2\text{O}$. Při ideálním obsazení kavit hydrátu sI je struktura tvořena dvěma malými kavitami a šesti velkými kavitami; potom $a = 8, b = 46$ a $n = \frac{b}{a} = 5,75$ je hydratační číslo, které vyjadřuje počet molekul vody potřebných k uvěznění jedné molekuly plynu. Protože však není možné, aby byly zaplněny všechny kavity, je hydratační číslo vždy větší.[9]

Tvorba hydrátů se skládá ze tří procesů. Nejprve dojde k rozpuštění plynu ve vodě, potom k nukleaci a nakonec k růstu hydrátů. Na obr.8 jsou zobrazeny jednotlivé procesy tvorby hydrátů při závislosti počtu molů na čase.[10]



obr.8 Průběh tvorby hydrátů

5.1 Nukleace hydrátů

Nukleace hydrátů je proces, při kterém se vytváří jádro hydrátu. Molekuly vody se shromažďují okolo molekul plynu a vytváří krystalové zárodky. V důsledku neustálého kolísání teploty, tlaku a hmoty se zárodky neustále formují a smršťují. Zárodky, které dosáhnou kritické velikosti překonají energetickou bariéru a začne proces růstu.[9, 10]

Nukleace se dělí na primární a sekundární. K primární nukleaci dochází, když v systému voda-plyn ještě nedošlo k tvorbě hydrátu. Při sekundární nukleaci již došlo k tvorbě hydrátu.

Dále můžeme rozlišovat nukleaci heterogenní (v systému voda-plyn je i další příměs) a homogenní (pouze systém voda-plyn). V praxi se vyskytuje většinou nukleace heterogenní.[9, 10]

5.2 Růst hydrátů

Po nukleaci samo-udržitelné jádro hydrátu roste ve velikosti a množství do kritické formace. V průběhu procesu se molekuly plynu přenáší na povrch hydrátu.[9, 10]

6 Disociace hydrátů

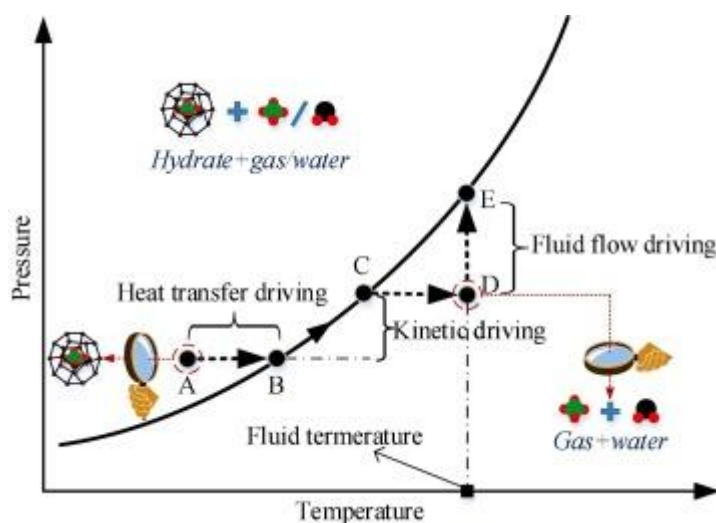
Disociace hydrátů je proces rozložení hydrátů na jednotlivé molekuly vody a plynu, tedy zrušení vodíkové vazby mezi molekulami vody a zrušení van der Waalových sil mezi molekulami vody a plynu. Jedná se o endotermickou reakci, a proto je při procesu nutné dodávat teplo. Disociace je řízena rozdílem fugacity plynu při tlaku disociace hydrátu a fugacity tlaku rovnováhy.[10, 11]

$$\Delta\theta = \frac{f_G^2 - f_G^{*2}}{f_G \cdot f_G^*}$$

$\Delta\theta$ značí řídicí sílu disociace hydrátu. f_G^* značí rovnovážnou fázi.[10]

6.1 Proces termální stimulace

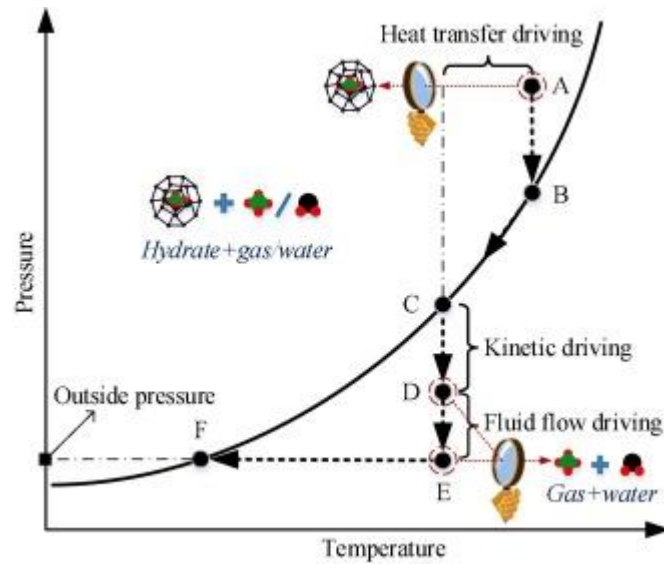
Jedním z možných způsobů disociace hydrátů v praxi je proces termální stimulace. Základní podmínkou je zvýšení teploty hydrátů pomocí dodatečného přívodu tepla (A-B na obr.9). Po dosažení křivky stability dojde ke kinetické disociaci, při které se zvýší teplota a tlak podle křivky stability. V této fázi hydrát postupně disociuje. Při procesu termální stimulace může dojít v důsledku opožděného přemístění disociovaného plynu a vody k opětovnému vytváření hydrátu.[12]



obr.9 Termální stimulace

6.2 Proces snižování tlaku

Při procesu snižování tlaku (obr.10) dochází ke spotřebě tepla z hydrátu, které je potom využito k disociaci. V úseku C-D, pod křivkou stability, dochází k disociaci většiny hydrátů. Výhodou je, že při tomto procesu nedochází k znovuvytvoření hydrátů.[11, 12]



obr.10 Proces snižování tlaku

7 Formační energie hydrátů CO₂

"Gibbsova energie je stavová veličina, která představuje tu část tepelného obsahu soustavy, kterou je možno využít k přeměně na jinou formu energie. Zbytek se může přeměnit pouze na teplo." [13] Gibbsovu energii lze spočítat za konstantní teploty a tlaku pomocí vztahu $G = H - TS$. Jedná se o rozšířený 2. zákon termodynamiky pro spontánní proces, který lze také zapsat touto rovnicí: $\Delta S = \Delta S_{\text{systému}} + \Delta S_{\text{okolí}} > 0$. H zde značí entalpii, T teplotu, S entropii a G Gibbsovu energii. Spontánní proces je proces, ke kterému dochází bez přidání vnější energie. [14] Slovy lze 2. termodynamický zákon interpretovat jako: "Není možné sestavit periodicky pracující tepelný stroj, který by jen přijímal teplo od určitého tělesa a měnil by je v ekvivalentní práci", nebo "Teplo nemůže samovolně přecházet z tělesa chladnějšího na těleso teplejší". [15]

Změna Gibbsovy energie $\Delta G = G_{\text{konečná}} - G_{\text{původní}}$ vyjadřuje charakteristiku daného procesu. Pokud je $\Delta G < 0$, jedná se o exergenický proces, při němž dochází k spontánnímu vzniku hydrátů. Naopak endergenický proces ($\Delta G > 0$) vyjadřuje disociaci hydrátů. Pokud je změna Gibbsovy energie nulová $\Delta G = 0$, tak je systém v rovnováze. [14] Určení Gibbsovy energie pro tvorbu hydrátů je velmi složité a její výpočet vysoce přesahuje požadovanou úroveň bakalářské práce. Výpočet se provádí pomocí modelů a jeden z nich je popsán níže.

Pokud hydrát vzniká při rozpuštění vody v oxidu uhličitým, změna Gibbsovy energie je dána vztahem:

$$\Delta G^{(H_1)} = \left[x_{H_2O}^H \left(\mu_{H_2O}^H(T, p, \vec{x}^H) - \mu_{H_2O}^{water}(T, p, \vec{x}) \right) + \sum x_j^H \left(\mu_j^H(T, p, \vec{x}^H) - \mu_j^{gas}(T, p, \vec{y}^{gas}) \right) \right]$$

kde x, y vyjadřují molární zlomky a μ vyjadřuje chemický potenciál. Horní index H vyjadřuje hydrát, *water* kapalnou fázi vody a *gas* plynnou fázi. Dolní index H_2O značí vodu a j oxid uhličitý. [11]

Chemický potenciál kapalně fáze vody je dán:

$$\mu_{H_2O}^{water}(T, p, \vec{x}) \approx \mu_{H_2O}^{pure, H_2O}(T, p,) + RT \ln(x_{H_2O})$$

Chemický potenciál vody ve struktuře hydrátu je:

$$\mu_{H_2O}^H = \mu_{H_2O}^{O,H} - \sum RT v_k \ln \left(1 + \sum h_{ij} \right)$$

$\mu_{H_2O}^{O,H}$ vyjadřuje chemický potenciál prázdného hydrátu. v_k vyjadřuje počet kavit na počet na molekuly vody. Pro malé kavity je $v_k = \frac{1}{23}$ a pro velké kavity je $v_k = \frac{3}{23}$.

$$h_{ij} = e^{-\beta[u_{ij} + \Delta g_j]}$$

Chemický potenciál molekuly oxidu uhličitého je dán vztahem:

$$\mu_j^{gas}(T, p, \overline{y^{gas}}) = \mu_j^{pure, ideal gas}(T, p, \overline{y^{gas}}) + RT \ln(y_j \theta_j(T, p, \overline{y^{gas}}))$$

kde θ_j je koeficient fugacity.[11]

Druhý způsob vytvoření hydrátu je formování z vody a systému, kde byl hydrát před tím vytvořen. Změna Gibbsovy energie se pro tento způsob vypočítá:

$$\Delta G^{(H_2)} = \left[x_{H_2O}^H \left(\mu_{H_2O}^H(T, p, \overline{x^H}) - \mu_{H_2O}^{water}(T, p, \overline{x}) \right) + \sum x_j^H \left(\mu_j^H(T, p, \overline{x^H}) - \mu_j^{water}(T, p, \overline{x}) \right) \right]$$

Chemický potenciál oxidu uhličitého je:

$$\mu_{CO_2}(T, p, \overline{y^{gas}}) = \mu_{CO_2}^{ideal gas}(T, p, \overline{y^{gas}}) + RT \ln(x_{CO_2} \theta_{CO_2}(T, p, \overline{y^{gas}}))$$

$$\text{kde } \mu_{CO_2}^{ideal gas} = -130,006 + \frac{163,818}{T_{O.R}} - \frac{64,898}{T_{O.R}^2}.$$

$$T_{O.R} = \frac{273,15 K}{\text{aktuální teplota}}$$

Koeficient fugacity se určí se vztahu:

$$\ln \theta_{CO_2}^{water}(T, p, \overline{x}) = \sum_{i=1}^{39} \left[a_0(i) + \frac{a_1(i+1)}{T_R} \right] x_{CO_2}^{[0,05 + \frac{i-1}{40}]}$$

$$\text{kde } T_R = \frac{T}{304,35 K}.$$

Koeficienty a_1 a a_0 se určí pomocí tab.1.[11]

Pro stanovení molární entalpie pomocí již uvedeného vzorce $h = g + Ts$ je zapotřebí ještě vypočítat molární entropii s .

$$s(T, p, f_j) = -x_{H_2O}^H \left(\frac{\partial \mu_{H_2O}^H}{\partial T} \right)_{p, f_j} + \sum_J \left[x_J^H \left(s_{o,J}(T, p_0) - RT \ln \left(\frac{f_J}{p_0} \right) \right) \right]$$

$s_{o,J}$ značí molární entropii samotné molekuly oxidu uhličitého při teplotě T a tlaku p_0 .

f_J je fugacita oxidu uhličitého.[16]

tab.1 Koeficienty a_0 a_1

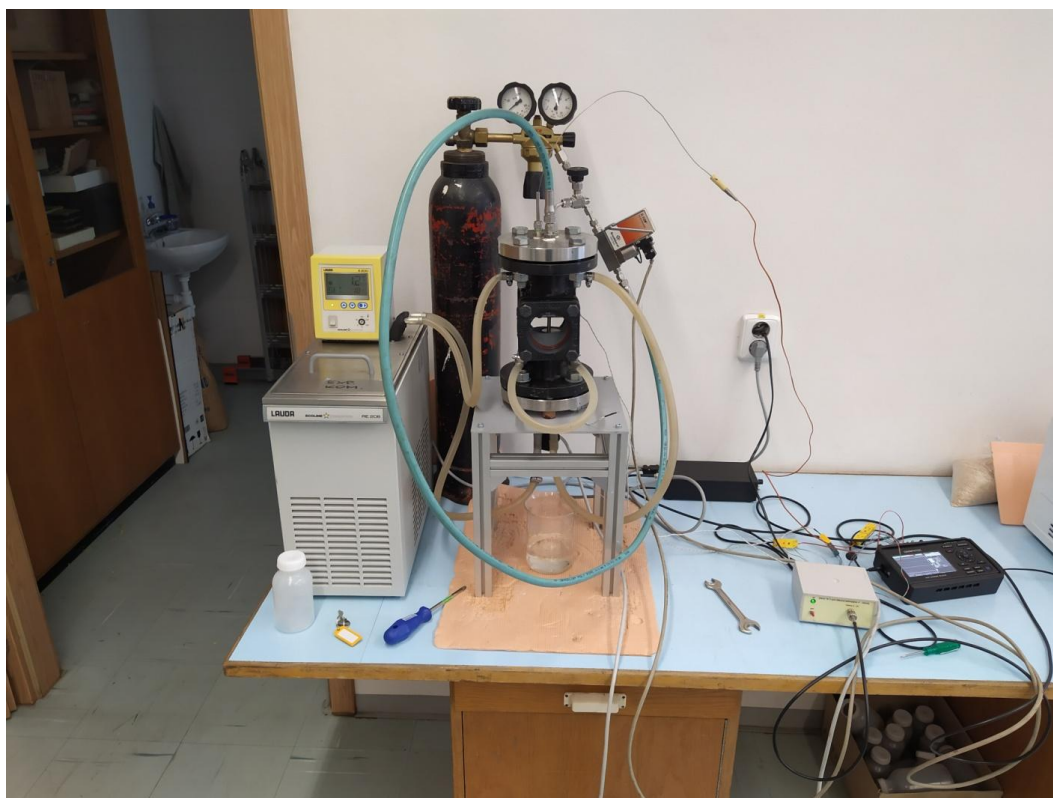
i	a_0	a_1	i	a_0	a_1
1	-139.137483	-138.899061	21	79.373137	85.956670
3	-76.549658	-72.397006	23	75.429910	81.519167
5	-20.868725	-14.715982	25	70.680932	76.270320
7	18.030987	24.548835	27	65.490785	70.551406
9	44.210433	52.904238	29	60.126698	64.683147
11	63.353037	71.596515	31	54.782421	58.865478
13	74.713278	82.605791	33	49.592998	53.235844
15	80.411175	88.536302	35	44.500001	47.728622
17	82.710575	90.262518	37	39.869990	42.730831
19	82.017332	89.094887	39	35.597488	38.125674

8 Experimentální část

Tato kapitola se zaměřuje na seznámení s průběhem experimentu, na použité zařízení a kalibraci měřících přístrojů.

8.1 Popis experimentu

Experiment spočívá ve výrobě hydrátu oxidu uhličitého v laboratorních podmínkách. Nádoba s destilovanou vodou je chlazená pomocí chladicího oběhu termostatu a zároveň je zvýšen tlak za přívodu oxidu uhličitého na 32 barů. Cílem je dosažení takového tlaku a teploty, aby uvnitř nádoby nastaly podmínky pro tvorbu hydrátů. V průběhu experimentu se udržuje konstantní tlak a tvorba hydrátů je závislá na ochlazení destilované vody uvnitř nádoby. Použitá aparatura je vidět na obr.11.

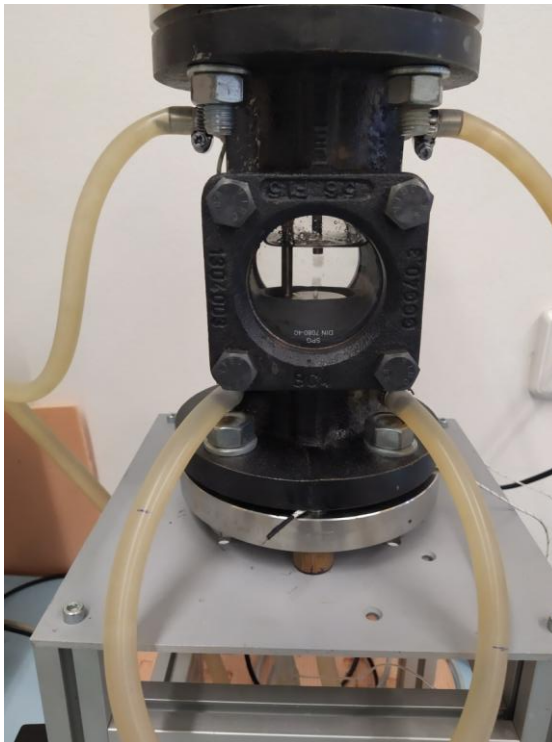


obr.11 Zařízení experimentu

8.2 Použitá zařízení

Nádoba (obr.12) se skládá z dvojitého průhledítka s přírubovým připojením Spirax Sarco SG253, chladicích otvorů a dutin, dvou přírub přišroubovaných k tělu průhledítka

a z těsnění. Horní příruba je opatřena otvorem pro zavedení termočlánku, vypouštěcím ventilem a nástavcem na spojení hadice od tlakové láhve s trubicí, která vede oxid uhličitý na dno nádoby. Na dolní přírubě je zaveden tlakový snímač a měděná chladicí spirála.



obr.12 Nádoba pro tvorbu hydrátů

Nádoba je chlazená termostatem LAUDA ECOLINE RE 206 STAREDITION (obr.13), který je s nádobou propojen pomocí PVC hadic.



obr.13 Termostat

K natlakování nádoby je použita tlaková lahev s oxidem uhličitým. Lahev je opatřena redukčním ventilem (obr.14).



obr.14 Tlaková lahev

Pro měření průtoku oxidu uhličitého je použit průtokoměr Bronkhorst EL-FLOW (obr.15), kterým se zároveň při experimentu reguluje průtok z lahve.



obr.15 Průtokoměr

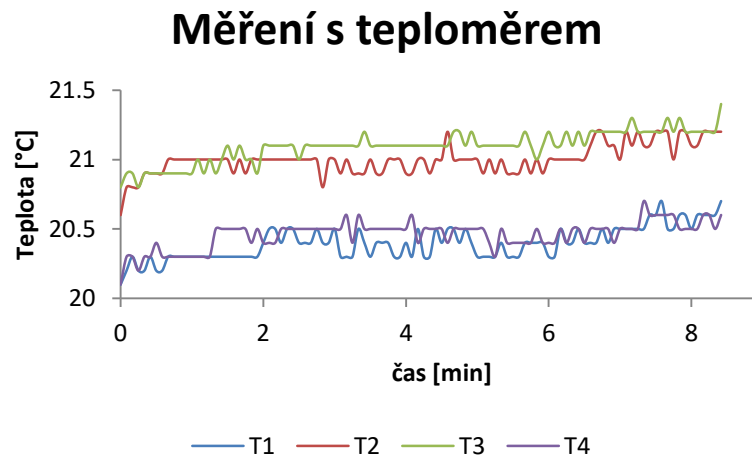
Pro měření teplot jsou použity čtyři termočlánky, které měří teplotu uvnitř nádoby, teplotu chladicího oběhu na vstupu a výstupu a teplotu okolí. Tlak je měřen tlakovým snímačem WISE P116. Naměřené hodnoty z průtokoměru, termočlánků a tlakového snímače jsou ukládány pomocí zařízení GRAPHTEC midi LOGGER GL 240.

8.3 Kalibrace

Tato podkapitola se zabývá kalibrací termočlánků, tlakového snímače a průtokoměru pro určení průtoku oxidu uhličitého do nádoby. Je zde také zahrnuto stanovení objemového průtoku vody chladícím obvodem pro jednotlivá nastavení pumpy termostatu.

8.3.1 Kalibrace termočlánků

Kalibrace termočlánků byla provedena pomocí teploměru, který měří s přesností na setiny stupně Celsia a pomocí předpokladu, že roztok vody s tajícím ledem má teplotu nula stupňů Celsia.



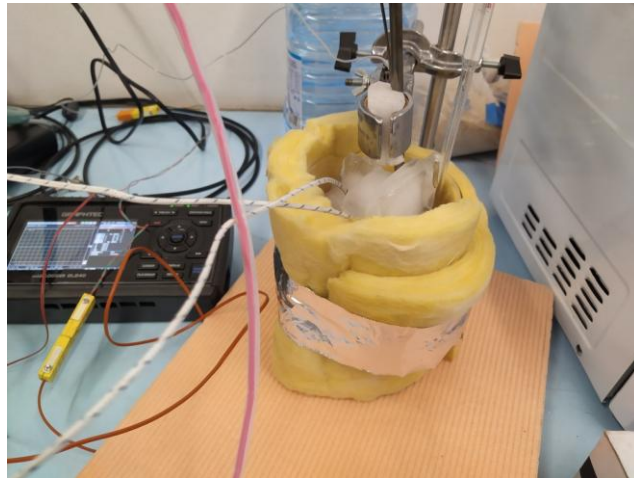
obr.16 Průběh teplot při kalibraci termočlánků s teploměrem

Při měření s teploměrem se do nádoby nalila voda, ponořil se do ní teploměr a termočlánky. Po ustálení měřených teplot (sedm minut od počátku měření) se odečetly hodnoty z teploměru a zprůměrovaly se naměřené hodnoty termočlánků (obr.16), (tab.2).

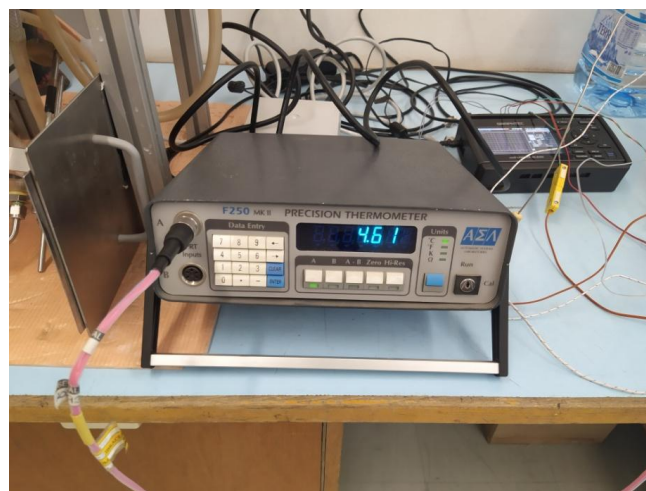
tab.2 Výsledky kalibrace s teploměrem

Teploměr [°C]	T_1 [°C]	T_2 [°C]	T_3 [°C]	T_4 [°C]
18,26	20,5	21,1	21,2	20,6

Dále se do nádoby vložil led a nádoba se obložila izolací (obr.17). Požadovaná teplota se zkontrolovala pomocí termistoru (obr.18). Jeho zobrazovaná teplota je etalonem pro toto měření (obr.19), (tab.3).

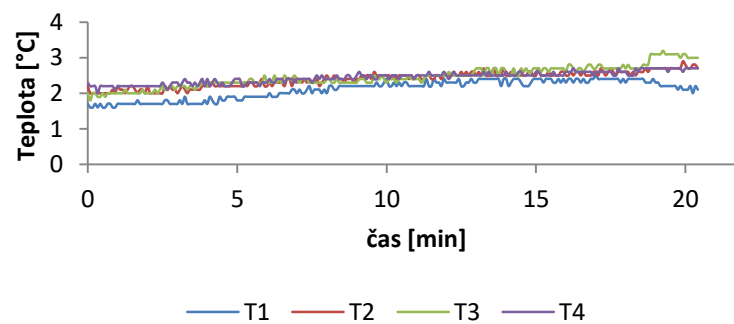


obr.17 Kalibrace s ledem



obr.18 Termistor

Led

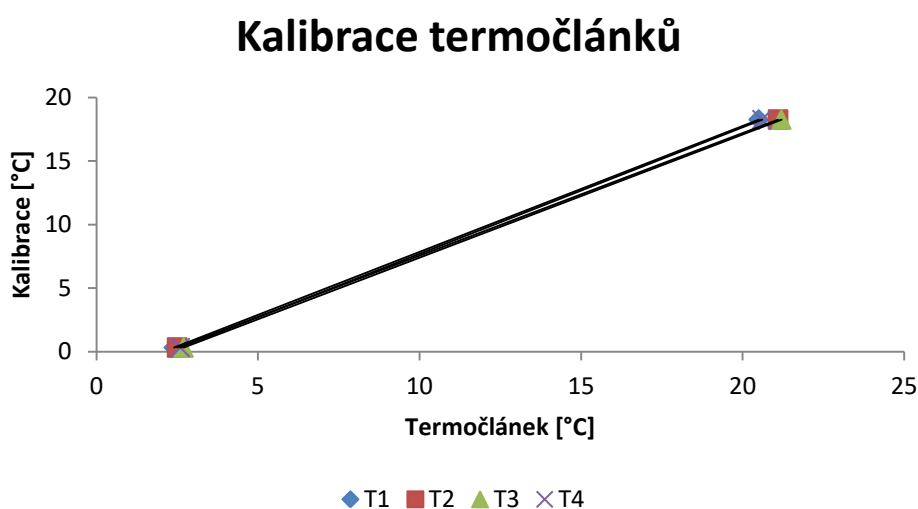


obr.19 Průběh teplot při kalibraci termočlánků s ledem

tab.3 Výsledky kalibrace termočlánků s ledem

Led [°C]	T_1 [°C]	T_2 [°C]	T_3 [°C]	T_4 [°C]
0,33	2,4	2,5	2,7	2,6

Z naměřených hodnot jsou vyneseny kalibrační hodnoty v závislosti na naměřených hodnotách jednotlivých termočlánků. Spojením bodů lineární regrese je získána kalibrační křivka pro jednotlivé termočlánky (obr.20), (tab.4).



obr.20 Kalibrační křivky termočlánků

tab.4 Kalibrační rovnice termočlánků

Termočlánek	Kalibrace
T1	$T = 0,9906 \cdot T_1 - 2,0475$ [°C]
T2	$T = 0,9640 \cdot T_2 - 2,0799$ [°C]
T3	$T = 0,9692 \cdot T_3 - 2,2868$ [°C]
T4	$T = 0,9961 \cdot T_4 - 2,2599$ [°C]

8.3.2 Kalibrace tlakového snímače

Kalibrace tlakového snímače byla provedena připojením tlakového snímače přímo na tlakovou lahev s oxidem uhličitým. Zároveň byla v blízkosti lahve naměřena teplota 19,5°C, která odpovídala teplotě saturace oxidu uhličitého v nádobě při daném tlaku. Pomocí saturační křivky oxidu uhličitého byl odečten tlak 5,6621MPa. Tlakový snímač

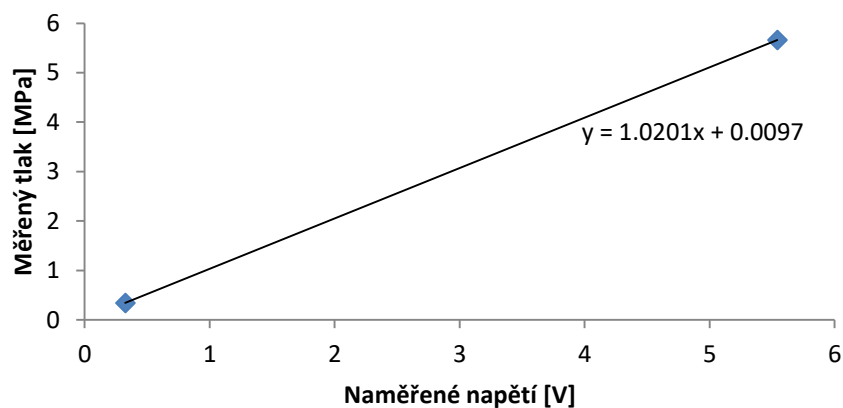
ukazoval 5,541V. Hodnoty saturační křivky pro jednotlivé teploty jsou zaznamenány v následující tabulce (tab.5).

tab.5 Hodnoty saturační křivky oxidu uhličitého

Teplota [°C]	Tlak [MPa]
18	54,651
19	55,958
20	57,291
21	58,648

Poté se tlakový snímač připojil na kalibrátor s maximálním možným tlakem 0,4MPa, který se napumpoval na 0,34155MPa. Z tlakového snímače se odečetla hodnota 0,325V (obr.21).

Tlakový snímač



obr.21 Kalibrace tlakového snímače

Rovnice regrese: $p_K = 1,0201 \cdot U + 0,0097$

8.3.3 Stanovení objemového průtoku chladícího obvodu

Objemový průtok se stanovil pro jednotlivá nastavení pumpy termostatu tak, že se stopkami změřila doba napuštění 500ml (tab.6 - tab.7).

Pro páté a šesté měření se znovu provedlo stanovení průtoku pro pumpu 4. Průtok se určil tak, že se změřilo, kolik vody nateklo do odměrného válce za 15s (tab.8).

tab. 6 Naměřené hodnoty pro stanovení objemového průtoku pumpy termostatu

pumpa	1.měření [s]	2.měření [s]	Průměr [s]
1	33,7	35,7	34,70
2	22,1	21,4	21,75
3	18,6	18,9	18,75
4	16,1	16,3	16,20
5	15,5	15,5	15,50

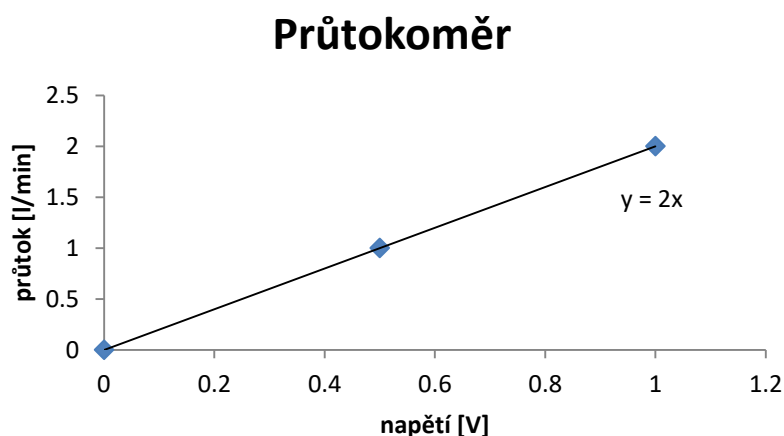
tab. 7 Vypočítaný průtok pro jednotlivá nastavení pumpy

pumpa	$Q_{vi}[ml/s]$	$Q_{vi}[m^3/s]$
1	14,41	$1,44 \cdot 10^{-5}$
2	22,99	$2,30 \cdot 10^{-5}$
3	26,67	$2,67 \cdot 10^{-5}$
4	30,86	$3,09 \cdot 10^{-5}$
5	32,26	$3,23 \cdot 10^{-5}$

tab. 8 Hodnoty druhého stanovení průtoku pro nastavení pumpy 4

Měření	1	2	3	Průměr
Objem[ml]	470	440	450	453,33
$Q_{vi}[ml/s]$				30,22
$Q_{vi}[m^3/s]$				$3,02 \cdot 10^{-5}$

8.3.4 Kalibrační křivka průtokoměru



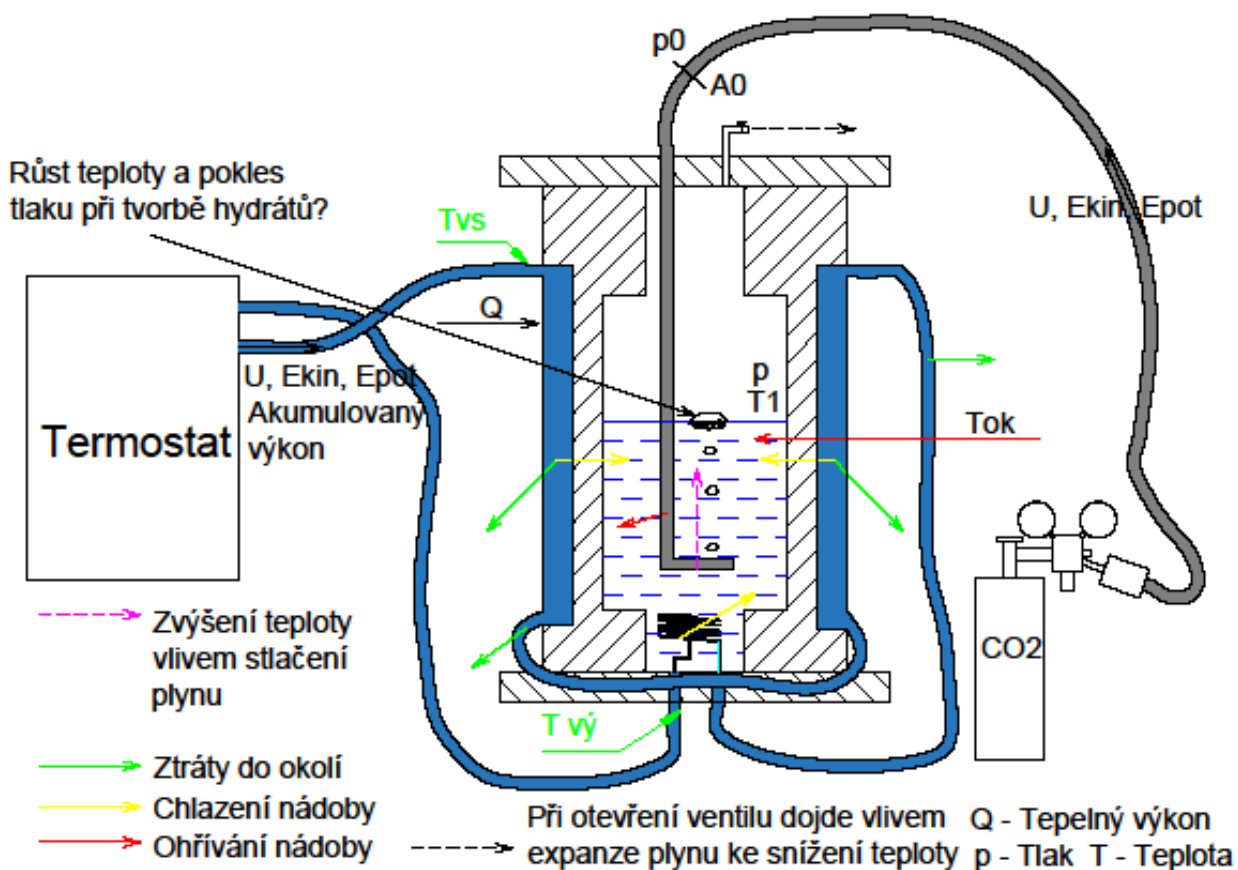
obr.22 Kalibrační křivka průtokoměru

Přepočítání zobrazovaného napětí na objemový průtok v litrech za minutu se určí pomocí přímky (obr.22):

$$Q_{vCO_2} = 2 \cdot U [l/min]$$

9 Získání naměřených hodnot

Na obr.23 je zobrazeno schéma měřící tratě. Písmenem T jsou označena umístění termočlánků. Kalibrované termočlánky z předchozí kapitoly jsou na obrázku vyznačeny: T_1 měří teplotu uvnitř nádoby, T_2 teplotu na vstupu chladicího obvodu do nádoby T_{vs} , T_3 teplotu na výstupu T_{vy} a termočlánek T_4 měří teplotu okolí T_{ok} . Nádoba s hydráty je chlazena pomocí chladicího obvodu s termostatem. Dodává do soustavy tepelný výkon Q . Zelená šipka vyznačuje tepelný tok chladicího obvodu do okolí. Žlutou šipkou je vyznačen tepelný tok ochlazující vodu uvnitř nádoby a červenou barvou tepelný tok, který vodu uvnitř nádoby otepluje. Čárkované šipky znázorňují smrštění (expanzi) obsahu nádoby a následné zvýšení (snížení) teploty.



obr.23 Schéma experimentu

Následující tabulka (tab.9) popisuje pořadí jednotlivých měření, použitý typ pumpy na termostatu, přibližný čas začátku tvorby hydrátů od spuštění experimentu, teplotu a tlak začátku tvorby hydrátů a dobu, po kterou se hydráty tvořily (obr.24 - obr.29).

tab. 9 Informace o měření

Číslo měření	Pumpa	Okamžik počátku vzniku [min.]	Teplota [K]	Tlak [MPa]	Doba tvorby [min.]
1	2	135	277,0	3,1	15
2	2	48	277,3	3,0	15
3	3	105	277,0	3,0	30
4	4	122	277,0	3,2	20
5	4	150	277,5	3,2	20
6	4	140	276,6	3,0	17



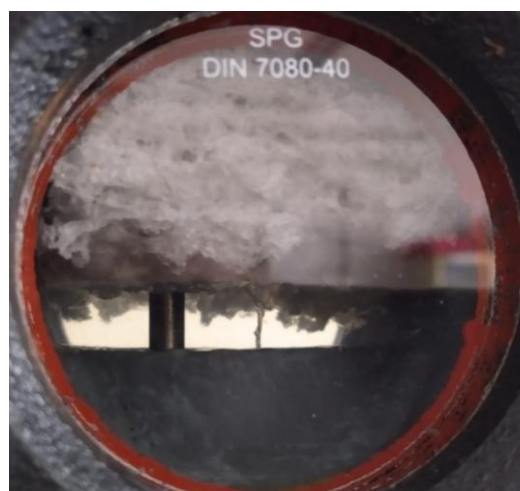
obr.24 První měření



obr.25 Druhé měření



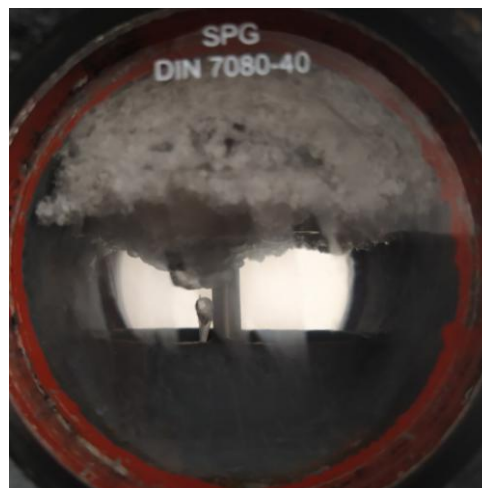
obr.26 Třetí měření



obr.27 Čtvrté měření



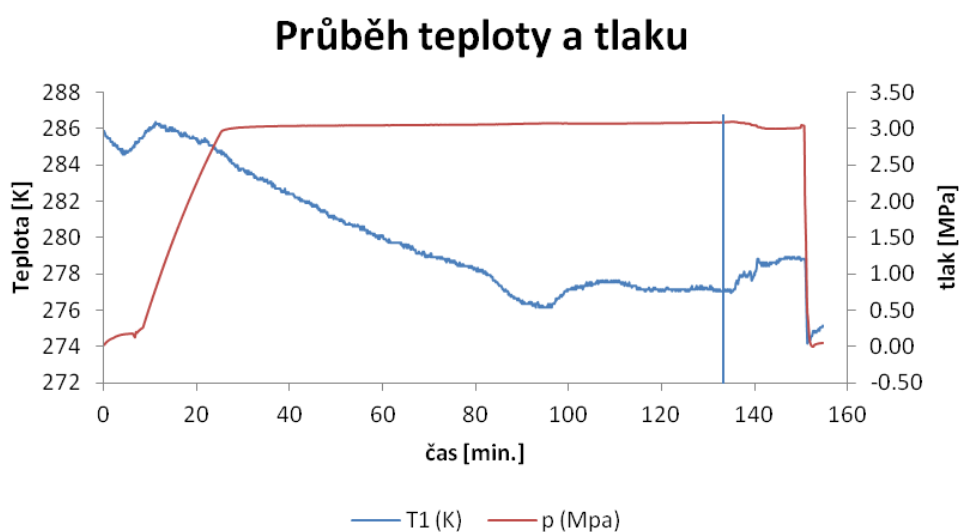
obr.28 Páté měření



obr.29 Šesté měření

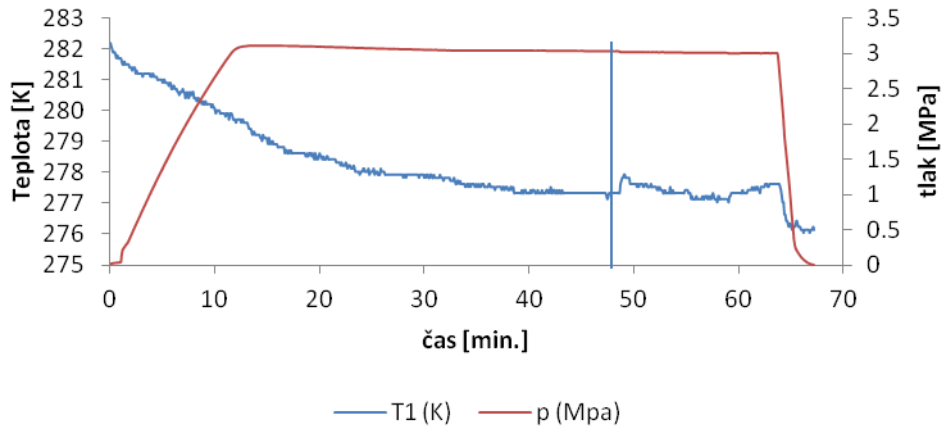
9.1 Průběh teploty a tlaku uvnitř nádoby

Na obrázcích 30 až 35 jsou zobrazeny průběhy teplot a tlaku jednotlivých měření po celou dobu experimentu. Modrou svislou čarou je označen počátek tvorby hydrátů. Z průběhu teplot je patrné, že tvorba hydrátů způsobila nárůst teploty uvnitř nádoby. Při otevření ventilu a následném vypuštění oxidu uhličitého došlo ke snížení tlaku a disociaci hydrátů. Teplota se v tomto okamžiku prudce snížila. Z tohoto snížení teploty nelze určit, jaký vliv měla disociace na pokles teploty, protože významný vliv na tento pokles má pokles teploty způsobený expanzí vypouštěného oxidu uhličitého.



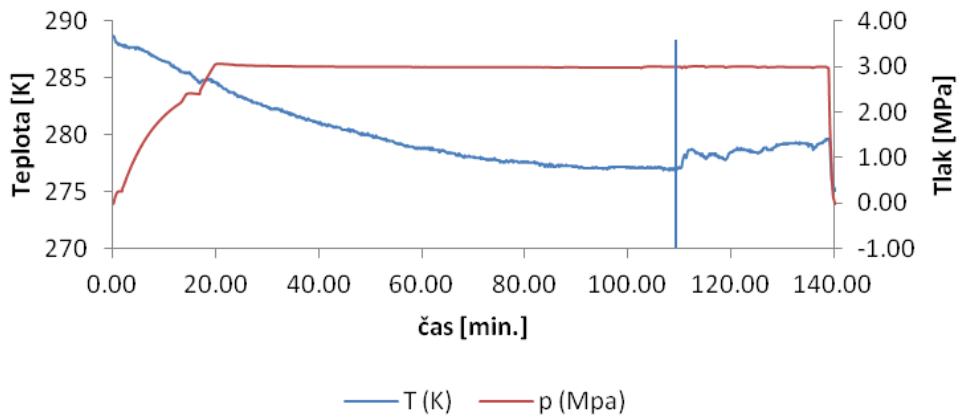
obr.30 Průběh teploty a tlaku měření 1

Průběh teploty a tlaku



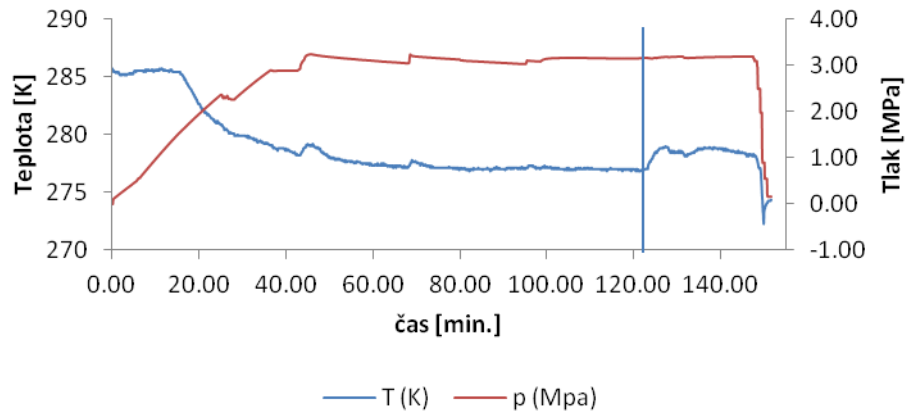
obr.31 Průběh teploty a tlaku měření 2

Průběh teploty a tlaku



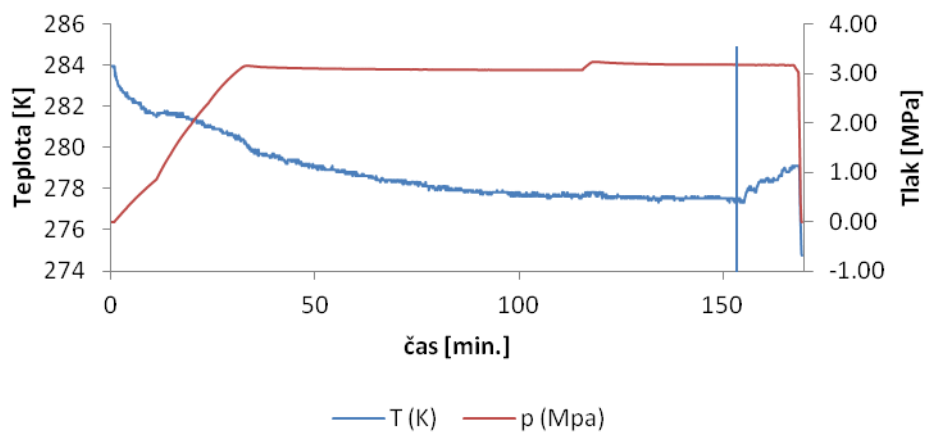
obr.32 Průběh teploty a tlaku měření 3

Průběh teploty a tlaku



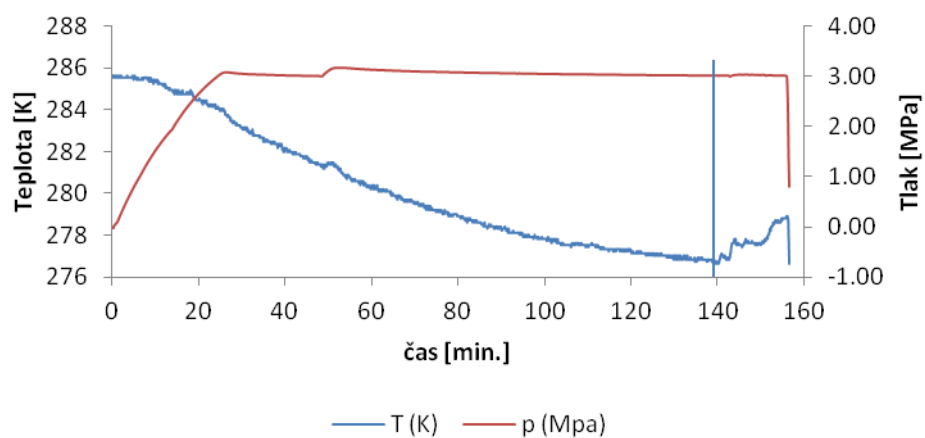
obr.33 Průběh teploty a tlaku měření 4

Průběh teploty a tlaku



obr.34 Průběh teploty a tlaku měření 5

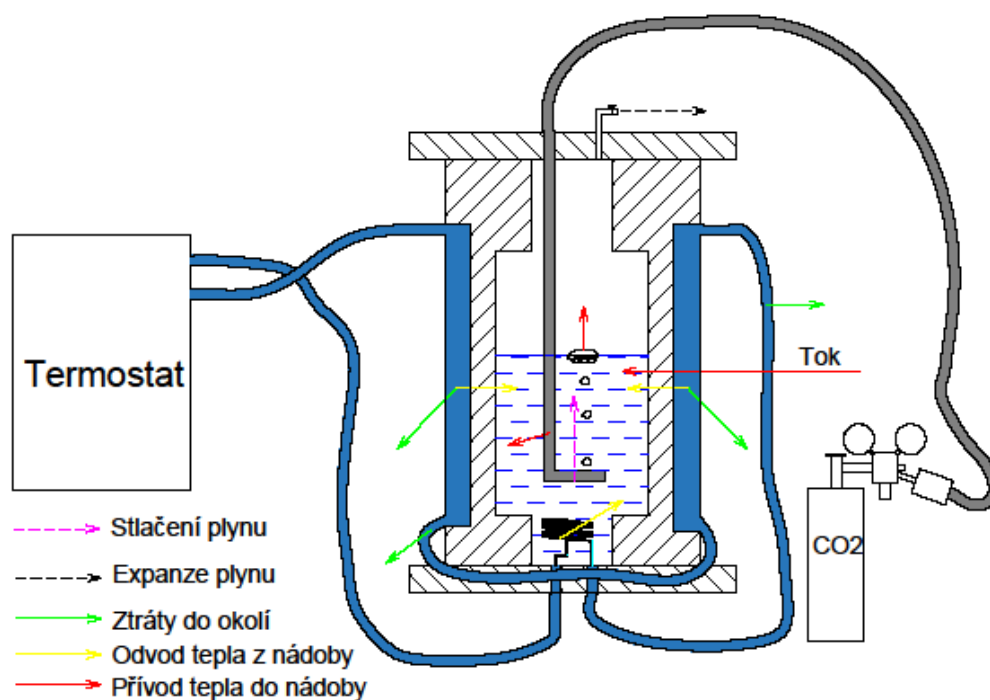
Průběh teploty a tlaku



obr.35 Průběh teploty a tlaku měření 6

10 Zpracování naměřených hodnot

Tato kapitola se zaměřuje na tepelnou bilanci zařízení. V podkapitole 10.1 je určen celkový tepelný výkon a zbylé podkapitoly jsou rozděleny podle barev šipek v legendě schématu (obr.36). V následujících kapitolách se nepracuje s druhým měřením z toho důvodu, že v průběhu měření nefungoval termočlánek na výstupu chladicího obvodu.



obr.36 Schéma tepelné bilance

Schéma zobrazuje měřicí zařízení s vyznačenou tepelnou bilancí. Zelenou šipkou je označen přívod tepla z okolí do chladicího obvodu - tedy ne přímo do nádoby. Žlutá barva představuje odvod tepla z nádoby chladicím obvodem a červená barva přívod tepla do nádoby.

Při vyhodnocování tepelného toku jsou v této práci použity dva základní vzorce (1) (2). Následující vzorec je pro případ přestupu tepla rovinou jednovrstvou stěnou:

$$\dot{Q} = \frac{A}{\frac{1}{\alpha_1} + \frac{b}{\lambda} + \frac{1}{\alpha_2}} (T_1 - T_2) \quad (1)$$

- $A[m^2]$ je plocha stěny
- $b[m]$ je tloušťka stěny
- $T[K]$ je teplota látky sousedící ze stěnou
- $\alpha [W/m^2K]$ je součinitel přestupu tepla
- $\lambda [W/mK]$ je tepelná vodivost

Pro válcovou jednovrstvou stěnu je odvozen obdobný vzorec:

$$\dot{Q} = \frac{2\pi l}{\frac{1}{\alpha_1 r_1} + \frac{1}{\lambda} \ln \frac{r_2}{r_1} + \frac{1}{\alpha_2 r_2}} (T_1 - T_2) \quad (2)$$

- $l[m]$ je délka válce
- $r_1[m]$ je vnitřní poloměr válce
- $r_2[m]$ je vnější poloměr válce

Kromě součinitele přestupu tepla α jsou všechny veličiny přímo naměřeny při experimentu, nebo se dají odečíst z tabulek. Součinitele přestupu tepla pro jednotlivé případy se v této práci určily dvěma způsoby. Hodnoty pro okolní vzduch a vodu uvnitř nádoby jsou odhadnuty pomocí tabulky 4.3.1-1. ze skript Zklady termomechaniky na straně 141 [17]. Odhadnut je také součinitel přestupu tepla pro oxid uhličitý uvnitř nádoby. Jednotlivé hodnoty součinitele přestupu tepla jsou: pro okolní vzduch $\alpha_{vzduch} = 10 \text{ W/m}^2\text{K}$, pro vodu uvnitř nádoby $\alpha_{voda} = 25 \text{ W/m}^2\text{K}$ a pro oxid uhličitý uvnitř nádoby $\alpha_{CO_2} = 1 \text{ W/m}^2\text{K}$. Pro výpočet součinitele vody v chladícím oběhu je využito podobnostních čísel vynuceného konvektivního proudění.

Reynoldsovo číslo je definováno jako:

$$Re = \frac{\bar{v} D_H}{\nu} \quad (3)$$

- $\bar{v}[m/s]$ je střední rychlost proudění
- $D_H[m]$ je charakteristický rozměr
- $\nu[m^2/s]$ je kinematičká viskozita

Charakteristický rozměr je dán čtyřnásobkem podílu plochy průřezu a obvodu průřezu:

$$D_H = 4 \cdot \frac{S}{O} \quad (4)$$

Kinematičká viskozita vody je dána vztahem:

$$\nu = \frac{1,79 \cdot 10^{-6}}{1 + 0,0337 \cdot T + 0,000221 \cdot T^2} \quad (5)$$

- $T[^\circ\text{C}]$ je teplota ve stupních Celsia

Prandtlovo číslo vyjadřuje podobnost mezi rychlostním a teplotním polem a vypočítá se:

$$Pr = \frac{c_p \mu}{\lambda_{vody}}$$

- c_p [J/kgK] je měrná tepelná kapacita

- μ [Pa · s] je dynamická viskozita

Vztah mezi dynamickou a kinematičnou viskozitou je:

$$\mu = \nu \cdot \rho$$

Podle daného typu proudění se z tabulek určí kriteriální rovnice pro celkové Nusseltovo číslo \overline{Nu} a z něj součinitel přestupu tepla podle vzorce: [17]

$$\alpha = \frac{\overline{Nu} \cdot \lambda_{vody}}{D_H} \quad (6)$$

Při výběru kriteriální rovnice je třeba brát v úvahu, že v chladicím oběhu tohoto experimentu nebude vznikat laminární proudění. Důvodem je, že se voda po výstupu z pumpy neustálí. Na dráze vody je také mnoho rozšíření a zakřivení, které ji dále rozvíří. Při dosazování Reynoldsova čísla do kriteriální rovnice turbulentního proudění je třeba dosazovat hodnoty Reynoldsova čísla v oboru platnosti.

10.1 Výpočet výkonu chladicího obvodu

Výkon chladicího obvodu se určí porovnáním teploty vody v hadici na vstupu a výstupu, pomocí vztahu:

$$P = Q_v \rho c_p \Delta T \quad (7)$$

- Změna teploty $\Delta T = T_{vy} - T_{vs}$

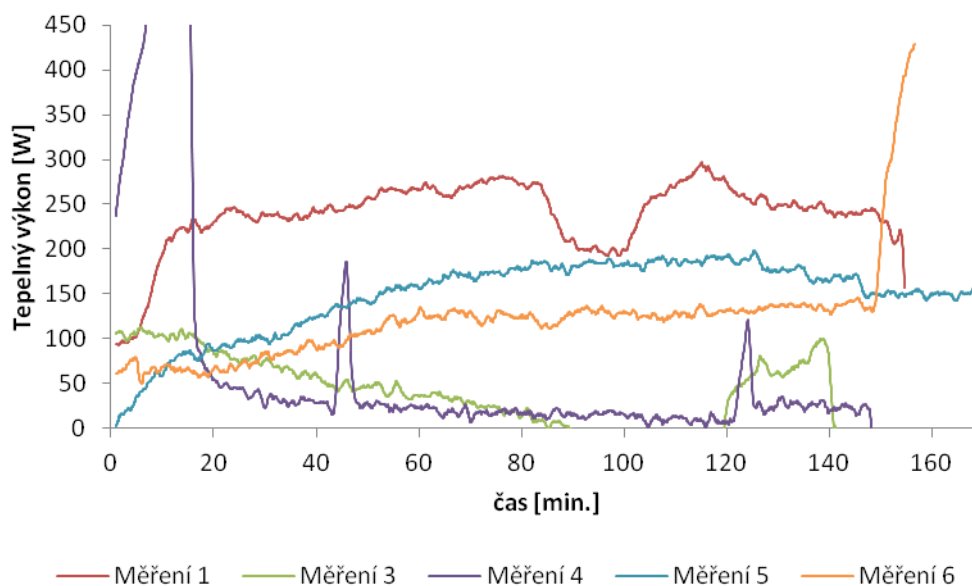
Měrná tepelná kapacita vody je při výpočtech určena jako funkce okamžité hodnoty teploty a tlaku pomocí kalkulace IAPWS-IF97. Hustota vody je určena pro přibližnou průměrnou hodnotu teploty 5°C jako $\rho = 999,967 \text{ kg/m}^3$

Výsledný tepelný výkon jednotlivých měření je zpracován v následujícím grafu (obr.37) a tabulce (tab.10). Za tepelný výkon před hydráty je považována ustálená hodnota výkonu před počátkem tvorby hydrátů. Tomu odpovídá průměrná hodnota výkonu v určitém časovém úseku, který je pro každé měření rozdílný.

Při šestém měření došlo v průběhu tvorby hydrátů k nepřesnosti, která byla způsobena náhlým nárůstem teploty na výstupu. Zřejmě se jednalo o vnější zásah, a proto se při vyhodnocení průměrného výkonu v průběhu tvorby hydrátů tohoto měření uvažuje průměrná tvorba pouze přibližně prvních osm a půl minuty.

Z průběhů výkonů lze usoudit, že došlo k jejich nepřesnému stanovení. To je zřejmě způsobeno tím, že se při měření nekontroloval průtok chladicího obvodu.

Průběh tepelných výkonů



obr.37 Průběh tepelných výkonů

tab.10 Průměrný tepelný výkon

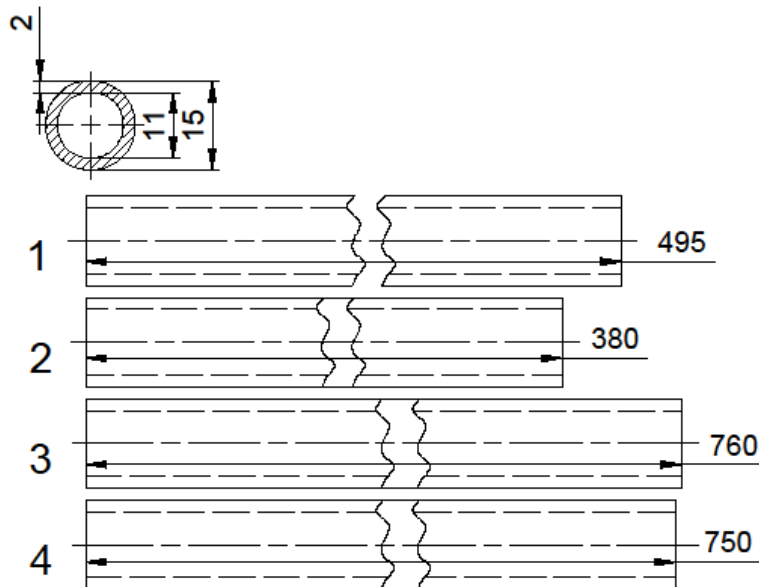
Měření	Před hydráty [W]	Tvorba hydrátů [W]	Disociace hydrátů [W]	Celkový průměrný výkon [W]
1	250,20	245,25	206,39	238,62
3	-17,14	27,25	49,41	40,93
4	9,71	32,14	-107,12	61,67
5	148,55	149,88	142,78	147,46
6	135,66	137,13	434,82	121,95

10.2 Ztráty do okolí

Podkapitola se zaměřuje na určení ztrát chladicího obvodu do okolí. Jedná se o ztráty při proudění hadicemi a při proudění skrz bočními dutinami nádoby, které jsou na obr.36 označeny zelenou šipkou. Jelikož jsou termočlánky umístěny pouze na vstupu a výstupu, u některých výpočtů je využita střední hodnota teploty:

$$\bar{T} = \frac{T_{vs} + T_{vy}}{2} \quad (8)$$

10.2.1 Tepelný tok hadicemi



obr.38 Hadice

Rozměry hadic jsou zobrazeny na obrázku 38. Pro stanovení Reynoldsova čísla je zapotřebí určit střední rychlost proudění vody hadicemi.

$$\bar{v} = \frac{Q_v}{S} \quad (9)$$

- $Q_v [m^3/s]$ je objemový průtok

- $S [m^2]$ je plocha průřezu

Následující tabulka (tab.11) obsahuje střední rychlosti vody v hadicích pro všechna použitá nastavení pumpy.

tab.11 Střední rychlosti hadicemi

	Střední rychlost $\bar{v} [m/s]$
Pumpa 2	0,240
Pumpa 3	0,280
Pumpa 4	0,325

U první hadice je uvažována teplota proudící vody jako teplota T_{vs} . Pro hadici číslo čtyři je uvažována teplota T_{vy} . Pro třetí a čtvrtou hadici se počítá se střední hodnotou \bar{T} danou vztahem (8).

Dále se postupuje podle vztahů popsaných v úvodu kapitoly 10. Nusseltovo číslo pro turbulentní proudění se v tomto případě určí kritériální rovnicí podle Whitakera [18]:

$$\overline{Nu} = 0,015Re^{0,83}Pr^{0,42}$$

Tento vztah je definován pro $Re \in (2300; 10^5)$ a $Pr \in (0,48; 592)$. Následující tabulka (tab.12) popisuje průměrné hodnoty Reynoldsova čísla pro jednotlivá měření a polohu proudění.

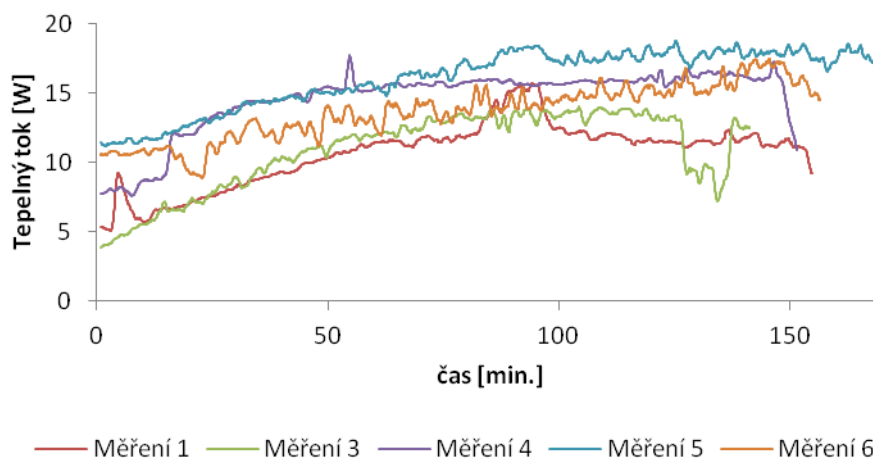
tab.12 Průměrné hodnoty Reynoldsova čísla proudění hadicemi

Měření	Re_{vstup}	$Re_{výstup}$	$Re_{stř}$
1	1699	1830	1764
3	1984	2007	1995
4	2252	2287	2269
5	2214	2295	2254
6	2345	2413	2379

Z tabulky je zřejmé, že ne všechny hodnoty Reynoldsova čísla spadají do oblasti platnosti kritériální rovnice podle Whitakera. Proto je třeba za Reynoldsova čísla, která nespádají do této oblasti, dosadit $Re = 2300$.

Pomocí vzorce (6) se určí součinitel přestupu tepla a tepelný tok se určí pomocí vzorce pro válcovou stěnu (2), kde $\lambda_{PVC} = 0,19 W/mK$. Na následujícím grafu (obr.39) je zaznamenán součet tepelných toků všech hadic pro daná měření. V tab.13 až tab.16 jsou sepsány hodnoty tepelného toku pro každou hadici zvlášť.

Celkový tepelný tok hadicemi



obr.39 Celkový tepelný tok hadicemi

tab.13 Průměrné tepelné toky hadicí 1

Měření	Před hydráty [W]	Tvorba hydrátů [W]	Disociace hydrátů [W]	Celkový průměrný tepelný tok [W]
1	2,65	2,67	2,43	2,48
3	2,79	2,53	2,63	2,29
4	3,33	3,40	3,04	3,08
5	3,86	3,81	3,64	3,46
6	3,37	3,66	3,50	2,94

tab.14 Průměrné tepelné toky hadicí 2

Měření	Před hydráty [W]	Tvorba hydrátů [W]	Disociace hydrátů [W]	Celkový průměrný tepelný tok [W]
1	1,84	1,86	1,71	1,72
3	2,15	1,93	1,99	1,73
4	2,55	2,59	2,40	2,32
5	2,87	2,83	2,71	2,57
6	2,51	2,73	2,49	2,19

tab.15 Průměrné tepelné toky hadicí 3

Měření	Před hydráty [W]	Tvorba hydrátů [W]	Disociace hydrátů [W]	Celkový průměrný tepelný tok [W]
1	3,67	3,72	3,41	3,43
3	4,31	3,85	3,99	3,47
4	5,10	5,18	4,79	4,65
5	5,75	5,67	5,42	5,14
6	5,01	5,46	4,99	4,37

tab.16 Průměrné tepelné toky hadicí 4

Měření	Před hydráty [W]	Tvorba hydrátů [W]	Disociace hydrátů [W]	Celkový průměrný tepelný tok [W]
1	3,23	3,29	3,05	3,02
3	4,27	3,77	3,89	3,37
4	5,02	5,07	4,85	4,52
5	5,49	5,41	5,17	4,90
6	4,79	5,23	4,54	4,17

10.2.2 Tepelný tok bočními dutinami

Průřez bočních dutin je rovnoramenný lichoběžník o obsahu $S = 6,24 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2$ a obvodu $O = 0,105 \text{ m}$. Při výpočtu je pro první dutinu uvažována teplota T_{vstup} a pro druhou dutinu teplota \bar{T} . Obdobným způsobem jako u hadic se nejdříve určí střední rychlosti vody pomocí vztahu (9). Následující tabulka (tab.17) udává hodnoty středních rychlostí pro jednotlivá nastavení pumpy termostatu.

tab.17 Střední rychlosti bočními dutinami

	Střední rychlost \bar{v} [m/s]
Pumpa 2	0,037
Pumpa 3	0,043
Pumpa 4	0,0495

Výpočtem pomocí vzorců (3) a (4) se určí Reynoldsovo číslo. Průměrné hodnoty Reynoldsova čísla jsou sepsány v následující tabulce (tab.18).

tab.18 Reynoldsova čísla proudění bočními dutinami

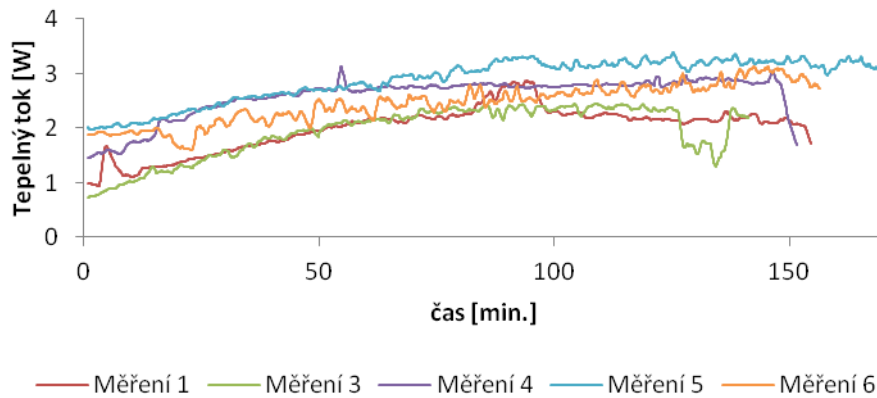
Měření	Re_{vstup}	$Re_{stř}$
1	571	593
3	665	669
4	748	754
5	729	742
6	772	783

Celkové Nusseltovo číslo pro turbulentní proudění potrubím nekruhového průřezu se podle skript termomechaniky vypočítá pomocí vztahu [17]:

$$\overline{Nu} = 0,023Re^{0,8}Pr^{0,4}$$

Kriteriální rovnice je definována pro: $Re \in (10^4; 10^5)$ a $Pr \in (0,7; 120)$. Opět je zde zapotřebí za Reynoldsovo číslo dosadit $Re = 10^4$. Výsledný součinitel přestupu tepla je $\alpha = 101,75 W/m^2K$. Tepelný tok se spočítá pomocí vzorce pro rovinou stěnu (1). Plocha stěny je $A = 8,44 \cdot 10^{-3}m^2$ a tloušťka stěny je $b = 3mm$. Následující tabulky ukazují vypočítané hodnoty tepelného toku. Obr.40 zobrazuje průběh součtu tepelných toků obou dutin pro jednotlivá měření.

Celkový tepelný tok bočními dutinami



obr.40 Celkový tepelný tok bočními dutinami

tab.19 Průměrné tepelné toky první boční dutiny od okolí

Měření	Před hydráty [W]	Tvorba hydrátů [W]	Disociace hydrátů [W]	Celkový průměrný tepelný tok [W]
1	1,12	1,13	1,03	1,05
3	1,18	1,07	1,11	0,97
4	1,41	1,44	1,29	1,30
5	1,63	1,61	1,54	1,47
6	1,43	1,55	1,48	1,25

tab.20 Průměrné tepelné toky druhé boční dutiny od okolí

Měření	Před hydráty [W]	Tvorba hydrátů [W]	Disociace hydrátů [W]	Celkový průměrný tepelný tok [W]
1	1,01	1,03	0,94	0,95
3	1,19	1,06	1,10	0,96
4	1,41	1,43	1,32	1,28
5	1,59	1,56	1,49	1,42
6	1,38	1,51	1,38	1,21

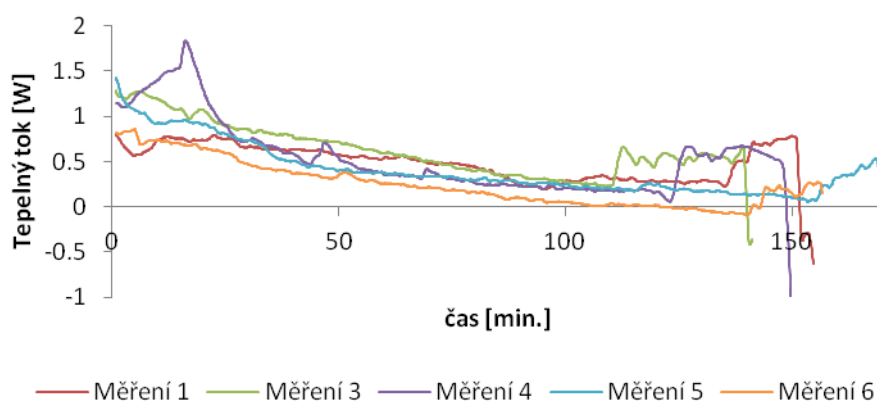
10.3 Odvod tepla z nádoby

Podkapitola se zaměřuje na odvod tepla z nádoby chladícím obvodem. Na schématu (obr.36) je odvod tepla z nádoby vyznačen žlutou šipkou. Teplo se odvádí z nádoby dvěma bočními dutinami a šroubovicí. Hodnoty tepelných toků z této podkapitoly se nevyskytují ve vztahu pro tepelnou bilanci experimentu. Jedná se o informativní hodnoty předávaného výkonu při chlazení nádoby.

10.3.1 Tepelný tok bočními dutinami

Při výpočtu tepelného toku se využije součinitel přestupu tepla z kapitoly 10.2.2. Plocha stěny je $A = 5,30 \cdot 10^{-3} m^2$ a tloušťka stěny je $b = 3mm$. Výsledné hodnoty jsou zaznamenány na obr.41 a tab.21, 22.

Celkový tepelný tok bočními dutinami



obr.41 Celkový tepelný tok bočními dutinami

tab.21 Průměrné tepelné toky první boční dutiny od vody v nádobě

Měření	Před hydráty [W]	Tvorba hydrátů [W]	Disociace hydrátů [W]	Celkový průměrný tepelný tok [W]
1	0,22	0,33	0,00	0,32
3	0,13	0,25	-0,07	0,32
4	0,09	0,28	-0,07	0,27
5	0,09	0,18	0,04	0,24
6	0,00	0,10	0,18	0,16

tab.22 Průměrné tepelné toky druhé boční dutiny od vody v nádobě

Měření	Před hydráty [W]	Tvorba hydrátů [W]	Disociace hydrátů [W]	Celkový průměrný tepelný tok [W]
1	0,05	0,16	-0,13	0,16
3	0,14	0,24	-0,09	0,30
4	0,08	0,26	-0,02	0,24
5	0,02	0,10	-0,04	0,17
6	-0,07	0,03	0,01	0,09

10.3.2 Tepelný tok šroubovicí

Celková délka měděné trubky, ze které je vyrobená šroubovice je $l = 0,39 \text{ m}$. Vnitřní poloměr trubky je $r_1 = 0,004 \text{ m}$ a vnější průměr je $r_2 = 0,005 \text{ m}$. Tepelná vodivost mědi je $\lambda_{Cu} = 395 \text{ W/mK}$. Rychlosti proudění šroubovicí jsou zaznamenány v tabulce 23 a průměrná Reynoldsova čísla v tabulce 24. Nusseltovo číslo se spočítá pomocí kritériální rovnice podle Whitakera. Hodnoty tepelného toku vypočítaného podle vzorce (2) jsou zobrazeny na obr. 42 a v tabulce 25.

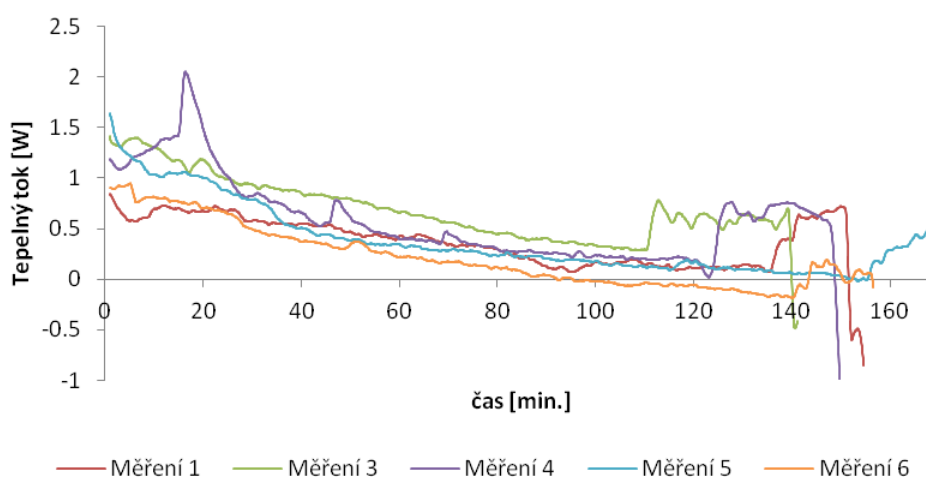
tab.23 Střední rychlosti šroubovicí

	Střední rychlost \bar{v} [m/s]
Pumpa 2	0,46
Pumpa 3	0,53
Pumpa 4	0,61

tab.24 Průměrná Reynoldsova čísla proudění šroubovicí

Měření	Re_{vstup}
1	2833
3	2747
4	3098
5	3171
6	3346

Tepelný tok šroubovicí



obr.42 Tepelný tok šroubovicí

tab.25 Průměrné tepelné toky šroubovicí

Měření	Před hydráty [W]	Tvorba hydrátů [W]	Disociace hydrátů [W]	Celkový průměrný tepelný tok [W]
1	0,12	0,37	-0,65	0,37
3	0,33	0,55	-0,21	0,69
4	0,19	0,60	-0,05	0,55
5	0,04	0,23	-0,09	0,38
6	-0,15	0,06	0,03	0,22

10.4 Přívod tepla do nádoby

Přívod tepla do nádoby je na obr.36 označen červenou šipkou. Je zde zahrnuto sdílení tepla obsahu nádoby s okolím.

10.4.1 Tepelný tok nádobou

Výpočet tepelného toku nádobou je rozdělen na několik částí - tepelný tok sklem, horní přírubou, dolní přírubou a samotnou stěnou mimo místa styku s chladícím obvodem. Při výpočtu tepelného toku horní části stěny a horní příruby je uvažována skutečnost, že nádoba není zcela naplněna vodou, ale horní část nádoby vyplňuje oxid uhličitý. Následující tabulka (tab.26) obsahuje hodnoty veličin potřebných k výpočtu tepelného toku nádobou. Protože nádoba má složitou geometrii, je pro všechny části nádoby odhadnuta celková plocha a při výpočtech tepelného toku je použit vzorec pro rovinou stěnu (1).

tab.26 Parametry nádoby

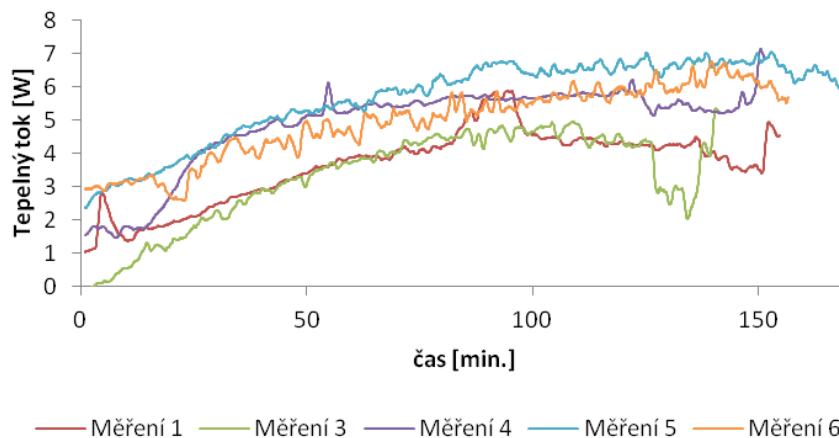
Součást	$A[m^2]$	$b[m]$	$\lambda_{stěny}$	α_{voda/CO_2}
Sklo	$\pi(40 \cdot 10^{-3})^2$	0,02	$\lambda_{sklo.} = 1 W/mK$	$25 W/m^2K$
Horní příruba	$\pi(40 \cdot 10^{-3})^2$	0,02	$\lambda_{lit.} = 50 W/mK$	$1 W/m^2K$
Dolní příruba	$\pi(40 \cdot 10^{-3})^2$	0,02	$\lambda_{lit.} = 50 W/mK$	$25 W/m^2K$
Horní stěna	0,01885	0,015	$\lambda_{lit.} = 50 W/mK$	$1 W/m^2K$
Spodní stěna	0,03393	0,015	$\lambda_{lit.} = 50 W/mK$	$25 W/m^2K$

Výsledný tepelný tok nádobou se spočítá sečtením tepelných toků jednotlivých součástí:

$$\dot{Q}_{celk.} = 2 \cdot \dot{Q}_{sklo} + \dot{Q}_{spod} + \dot{Q}_{hor} + \dot{Q}_{hor.pří} + \dot{Q}_{dol.pří}$$

Na následujících tabulkách (tab.27, 28) jsou zobrazeny výsledky výpočtů. Obr.43 popisuje průběh celkového tepelného toku nádobou.

Celkový tepelný tok nádobou



obr.43 Celkový tepelný tok nádobou

tab.27 Hodnoty tepelného toku jednotlivými částmi nádoby

Měření	Prům. tepelný tok [W]				
	\dot{Q}_{sklo}	\dot{Q}_{spod}	\dot{Q}_{hor}	$\dot{Q}_{hpři}$	$\dot{Q}_{apři}$
1	0,32	2,44	0,17	0,05	0,36
3	0,29	2,20	0,16	0,04	0,33
4	0,42	3,25	0,23	0,06	0,48
5	0,49	3,78	0,27	0,07	0,56
6	0,43	3,30	0,23	0,06	0,49

tab.28 Celkové tepelné toky nádobou

Měření	Před hydráty [W]	Tvorba hydrátů [W]	Disoc. hydrátů [W]	Celkový průměrný tepelný tok [W]
1	4,23	3,98	4,43	3,65
3	4,73	3,93	5,00	3,29
4	5,84	5,44	5,76	4,87
5	6,79	6,47	6,55	5,66
6	6,15	6,43	5,91	4,94

10.4.2 Diskuze výsledků

Následující tabulka (tab.29) porovnává tepelný výkon chladicího obvodu s celkovým tepelným tokem nádobou a ztrátami chladicího obvodu do okolí. V celkovém tepelném toku nejsou započítány hadice 1 a 4, protože termočlánky jsou umístěny na jejich výstupu, resp. vstupu. Podle předpokladu se tepelný výkon rovná tomuto tepelnému toku. Z tabulky je zřejmé, že se hodnoty výkonu a tepelného toku liší přibližně o jeden řád. Jednou z příčin této nerovnosti může být nedostatečně přesný výpočtový model tepelného toku. Výpočtový model je nedostačující především z hlediska složitosti dané geometrie. Dalším důvodem odlišnosti výsledků může být nepřesnost ve stanovení tepelného výkonu, která je způsobena nedostatečně přesnými termočlánky a nedodržením režimu průtoku vody chladícím obvodem. V průběhu měření jsou zaznamenávány pouze hodnoty teplot a počítá se s konstantním průtokem. Průtok se však může v průběhu měření měnit, například z důvodu zamrznutí výměníku nebo

zkroucením hadic. Výpočet tepelného výkonu je tak silně ovlivněn průtokem. Určitou roli v bilanci může ještě mít například kondenzace vody na sklíčkách a hadicích.

tab.29 Porovnání tepelného výkonu s tepelným tokem

Měření	Tepelný výkon chladicího obvodu [W]			Celkový přiváděný tepelný tok [W]		
	Před hydráty	Tvorba hydrátů	Disociace hydrátů	Před hydráty	Tvorba hydrátů	Disociace hydrátů
1	250,20	245,25	206,39	11,87	11,72	11,52
3	-17,14	27,25	49,41	12,37	10,78	12,09
4	9,71	32,14	-107,12	16,31	16,08	15,56
5	148,55	149,88	142,78	17,04	16,58	16,22
6	135,66	137,13	434,82	15,26	16,18	14,88

10.4.3 Přesnost měření

V předchozí kapitole jsou jedním z argumentů nerovnosti tepelného toku s tepelným výkonem nedostatečně přesné termočlánky, které způsobí nepřesnost při výpočtu tepelného výkonu. Pro zjištění přesnosti výpočtu je potřeba stanovit absolutní chybu. Pro výpočet absolutní chyby výkonu se předpokládá absolutní chyba objemu odměrného válce $\Delta\bar{V} = 10 \text{ ml}$, času naplnění měřeného pomocí stopek $\Delta\bar{t} = 0,5 \text{ s}$ a absolutní chyba termočlánku $\Delta T = 0,5 \text{ }^\circ\text{C}$. Jelikož se absolutní chyby při rozdílu teplot sčítají, bude absolutní chyba rozdílu teplot $\Delta\Delta T = 1^\circ\text{C}$. Pro stanovení absolutní chyby tepelného výkonu je třeba zjistit relativní chybu, která je rovna součtu relativních chyb objemu, času a rozdílu teplot. Vztah mezi absolutní a relativní chybou je dán rovnicí:

$$\delta\bar{x} = \frac{\Delta\bar{x}}{\bar{x}}$$

- \bar{x} je průměrná hodnota naměřené veličiny
- $\delta\bar{x}$ je relativní chyba naměřené veličiny
- $\Delta\bar{x}$ je absolutní chyba naměřené veličiny

tab.30 Přesnost měření

Měření	\bar{V} [ml]	\bar{t} [s]	$\bar{\Delta T}$ [°C]	$\delta_{\bar{V}}$ [-]	$\delta_{\bar{t}}$ [-]	$\delta_{\bar{\Delta T}}$ [-]	$\delta_{\bar{P}}$ [-]	\bar{P} [W]
1	500,0	21,75	2,47	0,0200	0,0230	0,4050	0,4480	238,62 ± 106,90
3	500,0	18,75	0,36	0,0200	0,0267	2,7778	2,8245	40,93 ± 115,61
4	500,0	16,20	0,47	0,0200	0,0309	2,1277	2,1785	61,67 ± 134,35
5	453,3	15,00	1,16	0,0221	0,0333	0,8621	0,9175	147,46 ± 135,29
6	453,3	15,00	0,96	0,0221	0,0333	1,0417	1,0964	121,95 ± 133,71

Z tabulky 30 je zřejmé, že pro přesnější stanovení tepelného výkonu je třeba použít měřiče teploty s větší přesností. Rozdíl teplot se totiž řádově pohybuje v desetinách stupňů Celsia.

11 Tvorba hydrátů

Následující kapitola se zabývá určením tvorby hydrátů dvěma nepřímými metodami. Pomocí stanovení rozdílu tepelného výkonu před a v průběhu tvorby hydrátů a stanovením průtoku oxidu uhličitého v průběhu tvorby hydrátů.

11.1 Teploty

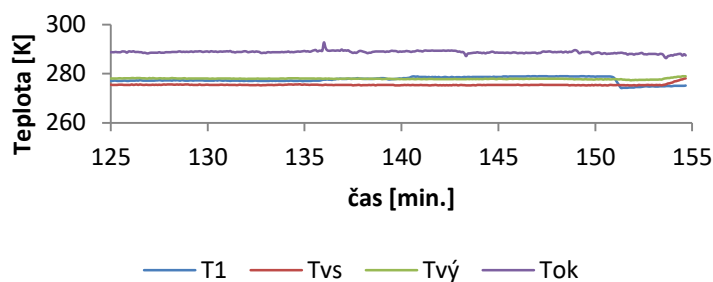
Z průběhu tepelných výkonů experimentu (kapitola 10.1) je zřejmé, že při vzniku hydrátů dojde ke zvýšení teploty uvnitř nádoby a to způsobí navýšení tepelného výkonu. Tabulka 31 popisuje rozdíl tepelného výkonu před a při tvorbě hydrátů.

tab.31 Vyhodnocení tepelného výkonu

Měření	Průměr před tvorbou [W]	Průměr při tvorbě [W]	Rozdíl [W]
1	250,20	245,25	-4,95
3	-17,14	27,25	44,39
4	9,71	32,14	22,43
5	148,55	149,88	1,33
6	135,66	137,13	1,47

U prvního měření vychází záporný rozdíl výkonů, protože v okamžiku vzniku hydrátů nebyl tepelný výkon ustálený. Důvodem je zřejmě změna podmínek experimentu způsobená zavřením a následným otevřením oken. Přestože nelze první měření vyhodnotit pomocí tepelného výkonu, je na obr.44 viditelný nárůst teploty uvnitř nádoby.

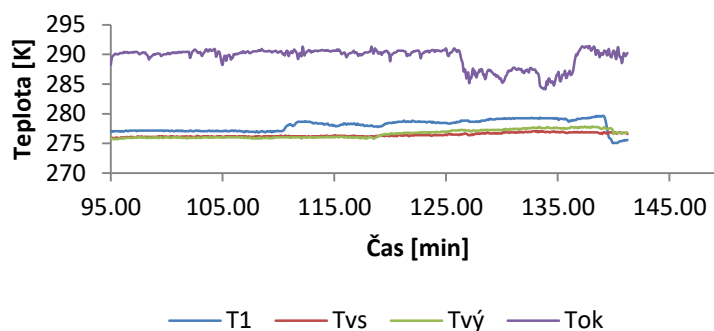
Měření 1



obr.44 Průběh teplot 1. měření

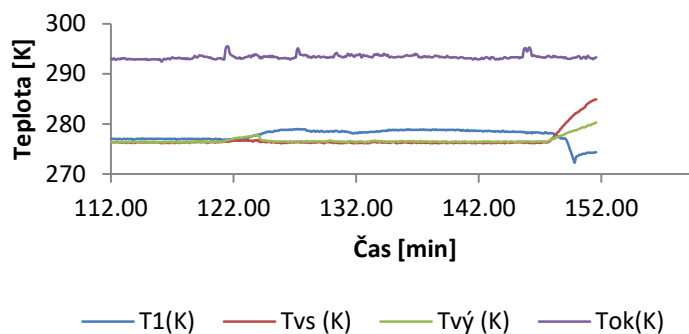
Zbylá měření mají patrný nárůst výkonu při tvorbě hydrátů, avšak tepelný výkon čtvrtého měření má před tvorbou nejvíce ustálený průběh. Čtvrté měření je proto pro další výpočty vhodnější a výsledky výpočtu budou s menší chybou. Na následujících grafech (obr.45 - 48) je zobrazen průběh teplot zbylých měření. U všech měření je znatelný nárůst teplot při tvorbě hydrátů.

Měření 3



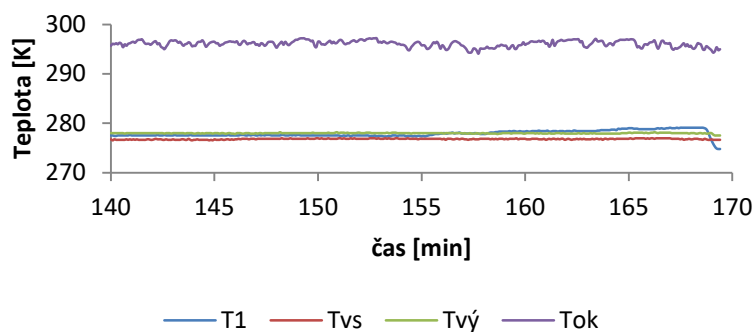
obr.45 Průběh teplot 3. měření

Měření 4



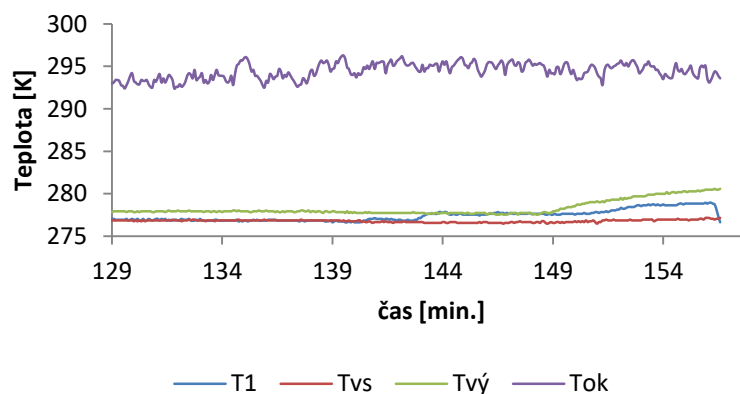
obr.46 Průběh teplot 4. měření

Měření 5



obr.47 Průběh teplot 5. měření

Měření 6



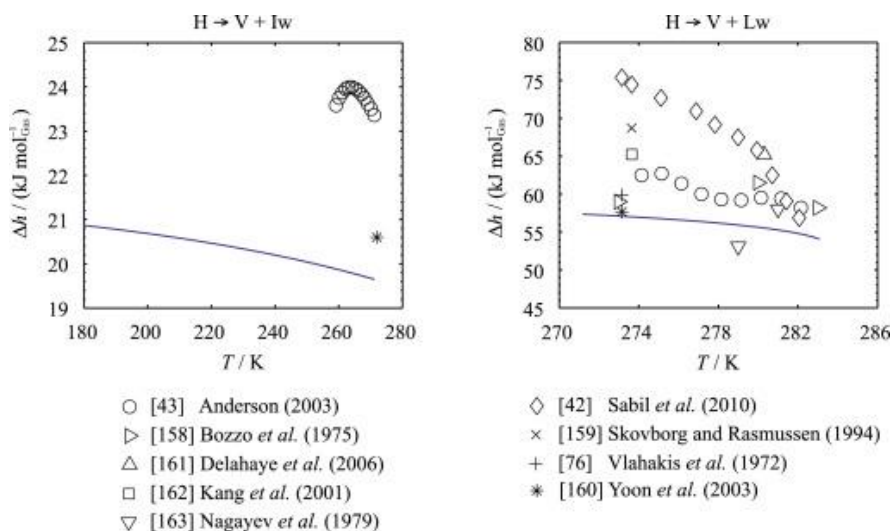
obr.48 Průběh teplot 6. měření

11.2 Výpočet tvorby z rozdílu tepelných výkonů

Následující podkapitola se zaměřuje na výpočet tvorby hydrátů pomocí rozdílu výkonů. Z důvodu, který je uveden v předchozí podkapitole se pro toto vyhodnocení nevyužije hodnot z prvního měření. Tvorba hydrátů se vypočítá podle následujícího vzorce:

$$Tvorba\ hydrátů = \frac{\bar{P}_h - \bar{P}_{př}}{\Delta H \cdot 1000}$$

- $\bar{P}_{př}$ [W] je průměrný tepelný výkon před tvorbou hydrátů
- \bar{P}_h [W] je průměrný tepelný výkon při tvorbě hydrátů
- ΔH [kJ/mol] je změna entalpie tvorby hydrátů



obr.49 Změna entalpie tvorby hydrátů oxidu uhličitého

Hodnoty výkonů jsou uvedeny v podkapitole 9.4.2.. Hodnota změny entalpie $\Delta H = 65 \text{ kJ/mol}$ je odečtena z obr.49 a je pro všechna měření stejná. Následující tabulka (tab.32) ukazuje výslednou tvorbu hydrátů, dobu po kterou docházelo ke tvorbě hydrátů a přibližné množství vyrobených hydrátů.

tab.32 Vyhodnocení tvorby hydrátů

Měření	Tvorba [mol/s]	Tvorba [mol/min]	Doba [min.]	Množství [mol]
3	$68,29 \cdot 10^{-5}$	$40,97 \cdot 10^{-3}$	30	1,229
4	$34,51 \cdot 10^{-5}$	$20,71 \cdot 10^{-3}$	20	0,414
5	$2,05 \cdot 10^{-5}$	$1,23 \cdot 10^{-3}$	20	0,025
6	$2,26 \cdot 10^{-5}$	$1,36 \cdot 10^{-3}$	17	0,023

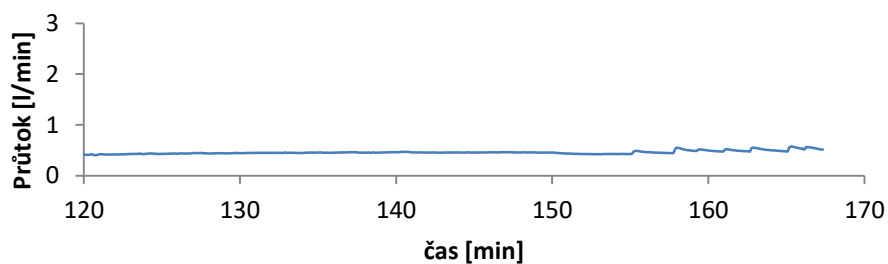
11.3 Výpočet tvorby z průtoku oxidu uhličitého

Pro poslední dvě měření se podařilo zprovoznit průtokoměr měřící průtok oxidu uhličitého do nádoby. Na obrázcích 50 a 51 je zobrazen průtok v ustáleném stavu a v okamžiku tvorby hydrátů. Tvorbu hydrátů lze vypočítat ze spotřebovaného oxidu uhličitého v průběhu tvorby hydrátů. Pro zjištění množství oxidu uhličitého uvězněného v kavitách hydrátů je zapotřebí od měřeného průtoku odečíst netěsnosti systému, které odpovídají průměrnému průtoku v ustáleném stavu před počátkem tvorby hydrátů (tab.33).

tab.33 Netěsnost systému

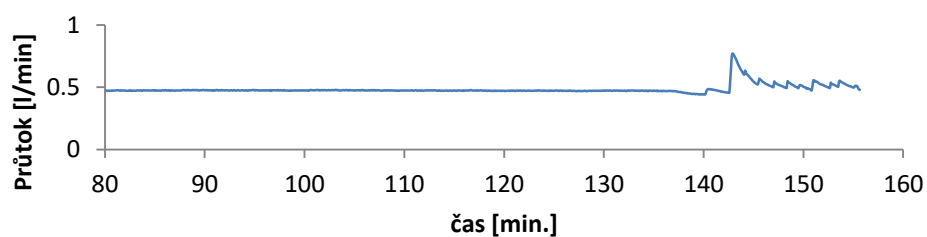
Měření	Netěsnost systému $\bar{Q}_{vztrát}$ [l/min]
5	0,450
6	0,472

Průtok



obr.50 Průtok CO₂ - 5. měření

Průtok



obr.51 Průtok CO₂ - 6. měření

Na obrázcích 52 a 53 je zobrazen průběh průtoku oxidu uhličitého s odečtenou netěsností systému. V tabulce 34 jsou sepsány průměrné hodnoty průtoku.

tab.34 Průměrný průtok při tvorbě

Měření	\bar{Q}_{vCO_2} [l/min]
5	0,032
6	0,057

Převedení objemového průtoku na moly za minutu se provede podle následujícího vzorce:

$$\dot{n}_{CO_2} = \frac{\bar{Q}_{CO_2}}{V_m}$$

- $V_m = 22,263$ [l/mol] je molární objem oxidu uhličitého

Jelikož za předpokladu dokonalého zabírání kavit na jeden mol hydrátu spadá jeden mol oxidu uhličitého, \dot{n}_{CO_2} se také přibližně rovná tvorbě hydrátů.



obr.52 Průtok CO_2 . 5. měření při tvorbě hydrátů



obr.53 Průtok CO_2 . 6. měření při tvorbě hydrátů

Výsledné hodnoty tvorby vypočítané pomocí průtoku oxidu uhličitého jsou zaznamenané v tabulce 35.

tab.35 Výsledná tvorba vypočítaná z průtoku

Měření	<i>Tvorba</i> [mol/min]	Doba [min.]	Množství [mol]
5	$1,44 \cdot 10^{-3}$	20	0,029
6	$2,54 \cdot 10^{-3}$	17	0,043

11.4 Diskuze výsledků

V tabulce 36 jsou zaznamenány výsledné hodnoty tvorby hydrátů pro jednotlivá měření a pro způsoby výpočtů. Z tabulky je patrné, že výpočet tvorby z výkonu je velmi nepřesný. Nepřesnost je způsobena příčinami popsány v podkapitole o diskuzi výsledků tepelné bilance (10.4.2). Naopak tvorba hydrátů vypočítaná z průtoku oxidu uhličitého do nádoby je pro obě měření podobná. Z toho lze usuzovat, že výpočet pomocí průtoku je přesnější. Z hlediska výsledků jsou nejzdařilejší měření číslo pět a šest, u kterých výpočet z výkonu přibližně odpovídá hodnotám výpočtu z průtoku. Reálná tvorba hydrátů se v daných podmínkách experimentu bude zřejmě pohybovat řádově v tisícinách molů za minutu.

tab.36 Tvorba hydrátů

Měření	Z výkonu [<i>mol/min</i>]	Z průtoku [<i>mol/min</i>]
3	$40,97 \cdot 10^{-3}$	
4	$20,71 \cdot 10^{-3}$	
5	$1,23 \cdot 10^{-3}$	$1,44 \cdot 10^{-3}$
6	$1,36 \cdot 10^{-3}$	$2,54 \cdot 10^{-3}$

12 Závěr

Bakalářská práce se zabývá tvorbou hydrátů oxidu uhličitého v laboratorních podmínkách. Výstupem práce je zjištěná tepelná bilance a hodnota tvorby hydrátů pro návrh výrobního zařízení. Vyhodnocení měření bylo prováděno pomocí naměřených teplot, průtoků a tlaku uvnitř nádoby.

Z výsledků obou hlavních výstupů práce je zřejmé, že při zpracování hodnot došlo k nepřesnostem způsobeným zejména nedostatečně přesnými termočlánky nebo příliš složitou geometrií nádoby pro použití základních výpočtových modelů přenosu tepla. Výpočet tepelného výkonu je nepřesný z toho důvodu, že vychází z rozdílu teplot, který se pohybuje v řádu desetin stupně Celsia a absolutní chyba rozdílu teplot je rovna jednomu stupni Celsia. Pro přesnější určení tepelného výkonu by bylo potřeba použít měřiče teploty s přesností alespoň na desetiny stupně Celsia. To by ovšem znamenalo značné navýšení nákladů na experiment. Tepelný výkon je také nepřesně vypočítaný kvůli tomu, že se v průběhu měření nekontroluje hodnota průtoku vody chladícím obvodem. Proto by bylo vhodné experiment doplnit průtokoměrem na výstupu chladícího obvodu.

V experimentální části bakalářské práce byla pomocí dvou nepřímých metod zjištěna tvorba hydrátů, která se zřejmě řádově pohybuje v tisícinách molů za minutu. Takto zjištěná tvorba by mohla v praxi posloužit jako orientační hodnota při návrhu zařízení pro uskladňování oxidu uhličitého v jeho hydrátech.

13 Literatura

[1] E. Dendy Sloan, Carolyn A. Koh. *Clathrate Hydrates of Natural Gases*. 3rd ed. Boca Raton: CRC Press, 2008, ISBN-13:978-0-8493-9078-4

[2] Ján Siazik, Milan Malcho and Richard Lenhard. *Proposal of experimental device for the continuous accumulation of primary energy in natural gas hydrates* [online] EPJ Web of Conferences 143, 02106 (2017) [vid. 28 October 2019]. Dostupné z DOI: 10.1051/epjconf/201714302106

[3] Andreas Jäger, Václav Viniš, Johannes Gernert, Roland Span, Jan Hrubý. *Phase equilibria with hydrate formation in $H_2O + CO_2$ mixtures modeled with reference equations of state*. In: *Fluid Phase Equilibria* [online]. 25 January 2013, 338, pp.100-113. [vid. 28 October 2019]. ISSN: 0378-3812. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2012.10.017>

[4] Jorge F. Gabitto and Costas Tsouris. *Physical Properties of Gas Hydrates: A Review*. In: *Journal of Thermodynamics* [online]. 2010, 10 [vid. 2 April 2020]. ISSN: 1687-9244. Dostupné z: https://www.researchgate.net/publication/41449525_Physical_Properties_of_Gas_Hydrates_A_Review

[5] SPARREBOOM, Elwin. *CO₂ hydrate slurry production*. 2012. Master Thesis. Mechanical Engineering, Process and Energy, ME-2300-30 2528

[6] Tomáš Hlinčík, Daniel Tenkrát. *Hydráty plyných paliv s obsahem CO₂*. In: *Paliva 3* [online]. VŠCHT Praha, Ústav plynárenství, koksochemie a ochrany ovzduší, 2011, s. 77-80. [vid. 5 November 2019]. Dostupné z *Hydráty Bioplynu - VŠCHT*

[7] C. A. ROCHELLE¹, A. P. CAMPS, D. LONG, A. MILODOWSKI, K. BATEMAN, D. GUNN, P. JACKSON, M. A. LOVELL AND J. REES. *Can CO₂ hydrate assist in the underground storage of carbon dioxide?* [online]. [vid. 10 November 2019]. Dostupné z: http://nora.nerc.ac.uk/id/eprint/8231/1/Rochelle_et_al_final_as_published.pdf

[8] *Gas Hydrates for Deep Ocean Storage* [online] [vid. 10 November 2019] Dostupné z: https://ieaghg.org/docs/General_Docs/Reports/PH4-26%20CO2%20hydrates.pdf

[9] Wei Ke, Thor M. Svartaas, Daoyi Chen. *A review of gas hydrate nucleation theories and growth models*. In: *Journal of Natural Gas Science and Engineering* [online]. January 2019, 61, pp. 169-196. [vid. 28 November 2019]. ISSN: 1875-5100. Dostupné z <https://doi.org/10.1016/j.jngse.2018.10.021>.

[10] Qibei Sun, Yong Tae Kang. *Review on CO₂ hydrate formation/dissociation and its cold energy application*. In: *Renewable and Sustainable Energy Reviews* [online]. September 2016, 62, pp. 478-494. [vid. 28 November 2019]. ISSN: 1364-0321. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.04.062>.

[11] Bjørn Kvamme. *Enthalpies of Hydrate Formation from Hydrate Formers Dissolved in Water*. *Energies*, 18 March 2019 [vid. 28 November 2019]. ISSN: 1996-1073. Dostupné z: DOI:10.3390/en12061039

[12] Mingjun Yang. *Hydrate reformation characteristics in natural gas hydrate dissociation process: A review* [online]. in *Applied Energy* Volume 256 [vid. 4 December 2019]. ISSN: 0306-2619. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2019.113878>

[13] *Gibbsova energie* [online]. Wikiskripta [vid. 15 December 2019]. Dostupné z https://www.wikiskripta.eu/w/Gibbsova_energie

[14] *Gibbs free energy and spontaneity* [online]. Khan Academy [vid. 15 December 2019]. Dostupné z <https://www.khanacademy.org/science/chemistry/thermodynamics-chemistry/gibbs-free-energy/a/gibbs-free-energy-and-spontaneity>.

[15] *Druhý termodynamický zákon* [online]. Encyklopedie Fyziky, Jaroslav Reichl [vid. 15 December 2019]. Dostupné z <http://fyzika.jreichl.com/main.article/view/610-druhy-termodynamicky-zakon>.

[16] Andreas Jäger, Václav Viniš, Roland Span, Jan Hrubý. *Model for gas hydrates applied to CCS systems part III. Results and implementation in trend 2.0* In: *Fluid Phase Equilibria* ISSN: 0378-3812. Dostupné z: <http://dx.doi.org/10.1016/j.fluid.2016.08.027>

[17] Nožička, Jiří. *Základy termomechaniky*, 2. vydání. Praha: Česká technika, 2008, ISBN 978-80-01-04022-5

[18] ŠESTÁK, Jiří. *Přenos hybnosti tepla a hmoty*, Praha: ČVUT. ISBN 80-01-02933-6

[19] Andreas Jäger, Václav Viniš, Roland Span, Jan Hrubý. *Model for gas hydrates applied to CSS systems part III. Results and implementation in TREND 2.0* [online]. In: *Fluid Phase Equilibria*. 18 August 2016 [vid. 5 March 2020]. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2016.08.027>

14 Seznam tabulek

- Tabulka - 1 Koeficienty a_0 a_1
- Tabulka - 2 Výsledky kalibrace s teploměrem
- Tabulka - 3 Výsledky kalibrace termočlánků s ledem
- Tabulka - 4 Kalibrační rovnice termočlánků
- Tabulka - 5 Hodnoty saturační křivky oxidu uhličitého
- Tabulka - 6 Naměřené hodnoty pro stanovení objemového průtoku pumpy termostatu
- Tabulka - 7 Vypočítaný průtok pro jednotlivá nastavení pumpy
- Tabulka - 8 Hodnoty druhého stanovení průtoku pro nastavení pumpy 4
- Tabulka - 9 Informace o měření
- Tabulka - 10 Průměrný tepelný výkon
- Tabulka - 11 Střední rychlosti hadicemi
- Tabulka - 12 Průměrné hodnoty Reynoldsova čísla proudění hadicemi
- Tabulka - 13 Průměrné tepelné toky hadicí 1
- Tabulka - 14 Průměrné tepelné toky hadicí 2
- Tabulka - 15 Průměrné tepelné toky hadicí 3
- Tabulka - 16 Průměrné tepelné toky hadicí 4
- Tabulka - 17 Střední rychlosti bočními dutinami
- Tabulka - 18 Reynoldsova čísla proudění bočními dutinami
- Tabulka - 19 Průměrné tepelné toky první boční dutiny od okolí
- Tabulka - 20 Průměrné tepelné toky druhé boční dutiny od okolí
- Tabulka - 21 Průměrné tepelné toky první boční dutiny od vody v nádobě
- Tabulka - 22 Průměrné tepelné toky druhé boční dutiny od vody v nádobě
- Tabulka - 23 Střední rychlosti šroubovicí
- Tabulka - 24 Průměrná Reynoldsova čísla proudění šroubovicí
- Tabulka - 25 Průměrné tepelné toky šroubovicí
- Tabulka - 26 Parametry nádoby
- Tabulka - 27 Hodnoty tepelného toku jednotlivými částmi nádoby
- Tabulka - 28 Celkové tepelné toky nádobou
- Tabulka - 29 Porovnání tepelného výkonu s tepelným tokem
- Tabulka - 30 Přesnost měření
- Tabulka - 31 Vyhodnocení tepelného výkonu
- Tabulka - 32 Vyhodnocení tvorby hydrátu

Tabulka - 33 Netěsnost systému

Tabulka - 34 Průměrný průtok při tvorbě

Tabulka - 35 Výsledná tvorba vypočítaná z průtoku

Tabulka - 36 Tvorba hydrátů

14.1 Zdroje tabulek

Tabulka 1 - Mingjun Yang. *Hydrate reformation characteristics in natural gas hydrate dissociation process: A review* [online]. in Applied Energy Volume 256 [vid. 4 December 2019]. ISSN: 0306-2619. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2019.113878>

Tabulka 5 - Eric W. Lemmon, Mark O. McLinden and Daniel G. Friend. *Thermophysical Properties of Fluid Systems* [online]. in NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69 [vid. 12 June 2020]., Eds. P.J. Linstrom and W.G. Mallard, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, 20899, Dostupné z: <https://doi.org/10.18434/T4D303>

15 Seznam obrázků

Obrázek 1 - Hydrát metanu

Obrázek 2 - Struktura hydrátů

Obrázek 3 - Změna teploty oceánu s narůstající hloubkou

Obrázek 4 - Schéma využití nerozpustné hydrátové bariéry

Obrázek 5 - P-T diagram směsi vody a oxidu uhličitého

Obrázek 6 - Fázový diagram vody

Obrázek 7 - Fázový diagram oxidu uhličitého

Obrázek 8 - Průběh tvorby hydrátů

Obrázek 9 - Termální stimulace

Obrázek 10 - Proces snižování tlaku

Obrázek 11 - Zařízení experimentu

Obrázek 12 - Nádoba pro tvorbu hydrátů

Obrázek 13 - Termostat

Obrázek 14 - Tlaková láhev

Obrázek 15 - Průtokoměr

Obrázek 16 - Průběh teplot při kalibraci termočlánků s teploměrem

Obrázek 17 - Kalibrace s ledem

Obrázek 18 - Termistor

Obrázek 19 - Průběh teplot při kalibraci termočlánků s ledem

Obrázek 20 - Kalibrační křivky termočlánků

Obrázek 21 - Kalibrace tlakového snímače

Obrázek 22 - Kalibrační křivka průtokoměru

Obrázek 23 - Schéma experimentu

Obrázek 24 - První měření

Obrázek 25 - Druhé měření

Obrázek 26 - Třetí měření

Obrázek 27 - Čtvrté měření

Obrázek 28 - Páté měření

Obrázek 29 - Šesté měření

Obrázek 30 - Průběh teploty a tlaku měření 1

Obrázek 31 - Průběh teploty a tlaku měření 2

Obrázek 32 - Průběh teploty a tlaku měření 3

Obrázek 33 - Průběh teploty a tlaku měření 4
Obrázek 34 - Průběh teploty a tlaku měření 5
Obrázek 35 - Průběh teploty a tlaku měření 6
Obrázek 36 - Schéma tepelné bilance
Obrázek 37 - Průběh tepelných výkonů
Obrázek 38 - Hadice
Obrázek 39 - Celkový tepelný tok hadicemi
Obrázek 40 - Celkový tepelný tok bočními dutinami
Obrázek 41 - Celkový tepelný tok bočními dutinami
Obrázek 42 - Tepelný tok šroubovicí
Obrázek 43 - Celkový tepelný tok nádobou
Obrázek 44 - Průběh teplot 1. měření
Obrázek 45 - Průběh teplot 3. měření
Obrázek 46 - Průběh teplot 4. měření
Obrázek 47 - Průběh teplot 5. měření
Obrázek 48 - Průběh teplot 6. měření
Obrázek 49 - Změna entalpie tvorby hydrátů oxidu uhličitého
Obrázek 50 - Průtok CO₂ - 5. měření
Obrázek 51 - Průtok CO₂ - 6. měření
Obrázek 52 - Průtok CO₂ - 5. měření při tvorbě hydrátů
Obrázek 53 - Průtok CO₂ - 6. měření při tvorbě hydrátů

15.1 Zdroje obrázků

Obrázek 1 - *Clathrate hydrate* [online]. Wikipedia [vid. 8 March 2020]. Dostupné z: https://en.wikipedia.org/wiki/Clathrate_hydrate#/media/File:Gashydrat_mit_Struktur.jpg

Obrázek 2 - Rajnish, Kumar. *Gas Hydrates* [online]. [vid. 28 October 2019]. Dostupné z: https://doi.org/10.1007/978-3-319-39193-9_177-1

Obrázek 3 - *Fyzikální vlastnosti mořské vody* [online]. Klimatologie a hydrogeografie pro učitele, Pedagogická fakulta Masarykovy univerzity, RNDr. Aleš Ruda, Ph.D [vid. 13 June 2020]. Dostupné z: https://is.muni.cz/do/rect/el/estud/pedf/ps14/fyz_geogr/web/pages/12-2-fyzikalni-vlastnosti.html

Obrázek 4 - Rochelle C. A. *Can CO₂ hydrate assist in the underground storage of carbon dioxide?* [online]. [vid. 10 November 2019]. Dostupné z: <https://doi.org/10.1144/SP319.14>

Obrázek 5 - Andreas Jäger, Václav Viniš, Johannes Gernert, Roland Span, Jan Hrubý. Phase equilibria with hydrate formation in H₂O + CO₂ mixtures modeled with reference equations of state. [online]. [vid. 10 November 2019]. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2012.10.017>

Obrázek 6 - Prezentace fázové přechody, fsv ČVUT [online]. [vid. 18 June 2020]. Dostupné z: http://webfyzika.fsv.cvut.cz/PDF/prednasky/fazove_zmeny.pdf

Obrázek 7 - Voormeij, Danae & Simandl, George. (2010). Geological and Mineral CO₂ Sequestration Options: A Technical Review [online]. [vid. 18 June 2020]. Dostupné z: https://www.researchgate.net/publication/246314679_Geological_and_Mineral_CO2_Sequestration_Options_A_Technical_Review

Obrázek 8 - Qibei Sun, Yong Tae Kang. Review on CO₂ hydrate formation/dissociation and its cold energy application [online]. [vid. 28 November 2019]. ISSN: 1364-0321. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.04.062>.

Obrázek 9 a 10 - Mingjun Yang. *Hydrate reformation characteristics in natural gas hydrate dissociation process: A review* [online]. [vid. 4 December 2019]. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2019.113878>

Obrázek 49 - Andreas Jäger, Václav Viniš, Roland Span, Jan Hrubý. *Model for gas hydrates applied to CSS systems part III. Results and implementation in TREND 2.0* [online]. [vid. 5 March 2020]. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2016.08.027>