

ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ ΠΟΡΩΝ



**ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΑΛΑΤΟΤΗΤΑΣ ΕΠΙ ΤΗΣ ΔΙΑΛΥΤΟΤΗΤΑΣ ΑΕΡΙΩΝ ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΥ
ΥΔΡΙΤΗ ΣΕ ΥΓΡΑ ΜΕΙΓΜΑΤΑ ΝΕΡΟΥ-ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΩΝ**

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΕΡΜΗΣ ΠΡΟΕΣΤΑΚΗΣ

Εξεταστική Επιτροπή

Καθ. Ν. Βαρότσης (επιβλέπων)

Καθ. Ν. Πασαδάκης

Δρ. Δ. Μαρινάκης

ΧΑΝΙΑ 2017

Ευχαριστίες

Πρωτίστως, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα της παρούσας διπλωματικής εργασίας, Καθηγητή κ. Νικόλαο Βαρότση, για την πολύτιμη βοήθεια και καθοδήγηση του κατά τη διάρκεια της εργασίας αυτής. Θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Καθηγητή κ. Νικόλαο Πασαδάκη για τη συμμετοχή του στην εξεταστική επιτροπή. Θέλω επίσης να ευχαριστήσω την κα. Ελένη Χαμηλάκη για την πολύτιμη βοήθεια της στο εργαστηριακό κομμάτι της παρούσας διπλωματικής εργασίας.

Το μεγαλύτερο ευχαριστώ, το οφείλω στον Δρ. Δημήτριο Μαρινάκη για την αστείρευτη παροχή γνώσεων, την υπομονή και τη στήριξη του κατά τη διάρκεια εκπόνησης αυτής της διπλωματικής.

Τέλος, θα ήθελα να αφιερώσω αυτήν την εργασία στους δικούς μου ανθρώπους, τους γονείς μου και τα αδέρφια μου, για τη στήριξη και παροχή εφοδίων, όλα αυτά τα χρόνια, με ανιδιοτέλεια.

Ερμής Προεστάκης

Πίνακας Περιεχομένων

Ευχαριστίες	III
Πίνακας Περιεχομένων	V
Ευρετήριο Πινάκων	IX
Ευρετήριο διαγραμμάτων	XI
Ευρετήριο σχημάτων	XIV
Ευρετήριο εικόνων	XVI
Περίληψη	XVIII
1. Εισαγωγή	1
1.1 Έννοιες	1
1.2 Δομές υδρίτη	2
1.2.1 Υδρίτης δομής I	3
1.2.2 Υδρίτης δομής II	3
1.2.3 Υδρίτης δομής H	4
1.3 Το νερό-ηλεκτρολύτες-ηλεκτρική αγωγιμότητα	5
1.4 Εμφάνιση του υδρίτη στη φύση	6
1.5 Μεταφορά του αερίου από τον υδρίτη στην ατμόσφαιρα	7
1.6 Στόχος της παρούσας διπλωματικής	7
2. Βασικά Θερμοδυναμικής	10
2.1 Υδρίτης μεθανίου	10
2.2 Θερμοδυναμικές έννοιες	10
2.3 Ισορροπία υδρίτη αερίου	11
2.4 Διαλυτότητα αερίων στην υδατική φάση σε διφασική ισορροπία υδρίτη - υδατικής φάσης	14
3. Εργαστηριακός εξοπλισμός	18
3.1 Περιγραφή εξοπλισμού	20
3.1.1 Ο τροφοδότης της αντλίας	20
3.1.2 Αντλία ISCO Syringe Pump 500D	20
3.1.3 Εμβολοφόροι κύλινδροι-κελιά	21
3.1.4 Αυτόκλειστος αντιδραστήρας	21

3.1.5	Ψυκτικό λουτρό-δοχείο	22
3.1.6	Ψύκτης νερού.....	22
3.1.7	Μανόμετρο	23
3.1.8	Θερμόμετρο	23
3.1.9	Βαλβίδες.....	23
3.1.10	Βαλβίδα-ασφαλιστικό	24
3.1.11	Ηλεκτρονικός υπολογιστής.....	24
3.1.12	Κάρτα ψηφιοποίησης σημάτων	25
3.1.13	Σύνδεσμοι υψηλών πιέσεων – σωλήνες.....	26
3.2	Περιγραφή εξαρτημάτων	26
3.2.1	Μανοεκτονωτής – φιάλη φόρτωσης μεθανίου.....	26
3.2.2	Φιάλη φόρτωσης αερίου μείγματος.....	27
3.2.3	Συσκευή κενού.....	27
3.2.4	Συσκευή τροφοδότησης του εμβολοφόρου κυλίνδρου με απιονισμένο νερό	27
3.2.5	Παροχή πεπιεσμένου αέρα με πιστόλι	28
3.2.6	Σύριγγα εκτόνωσης.....	28
3.2.7	Ηλεκτρικό αγωγιμόμετρο.....	28
3.2.8	Αέριος χρωματογράφος.....	28
4.	Πειραματικές διαδικασίες.....	32
4.1	Κανόνες ασφαλείας για την παρούσα εργαστηριακή μελέτη	32
4.2	Έλεγχος λειτουργίας της πειραματικής διάταξης	33
4.2.1	Πλήρωση της αντλίας με νερό.....	33
4.2.2	Πλήρωση των εμβολοφόρων κελιών.....	34
4.2.3	Έλεγχος στεγανότητας.....	34
4.2.3.1	Έλεγχος στεγανότητας γραμμής αντλίας.....	34
4.2.3.2	Έλεγχος στεγανότητας γραμμής κελιού νερού	35
4.2.3.3	Έλεγχος στεγανότητας πάνω γραμμής	35
4.2.3.4	Έλεγχος στεγανότητας αυτοκλείστου.....	35
4.2.3.5	Έλεγχος στεγανότητας της πειραματικής διάταξης μέχρι τα 200 bar	36
4.2.4	Βαθμονόμηση μανόμετρων	36
4.3	Φόρτωση νερού	37
4.4	Φόρτωση αερίου στο εμβολοφόρο κελί του αερίου	37
4.5	Φόρτωση μεθανίου.....	38

4.6	Προσθήκη μείγματος αερίου στο αυτόκλειστο.....	39
4.7	Προετοιμασία μετρήσεων διαλυτότητας αερίου	39
4.8	Διαλυτότητα αερίου στην υδατική φάση	39
4.8.1	Υπολογισμός όγκου αέριας φάσης και μάζας υγρής φάσης	39
4.8.2	Προσδιορισμός σύστασης αερίου μείγματος	40
4.9	Παρασκευή νερού επιθυμητής αλατότητας.....	40
5.	Αποτελέσματα πειραματικών μετρήσεων.....	43
5.1	Κατάσταση συστατικών φόρτωσης στο αυτόκλειστο.....	43
5.2	Μετρήσεις ισορροπίας υδρίτη μεθανίου.....	43
5.3	Αποτελέσματα διαλυτοτήτων μεθανίου	47
5.3.1	Αποτελέσματα 1 ^{ης} σειράς διαλυτοτήτων μεθανίου.....	47
5.3.2	Αποτελέσματα 2 ^{ης} σειράς διαλυτοτήτων μεθανίου.....	48
5.3.3	Αποτελέσματα 3 ^{ης} σειράς διαλυτοτήτων μεθανίου.....	48
5.4	Προσδιορισμός απαιτούμενου χρόνου ώστε η υδατική φάση να αποκτήσει ομοιογενή σύσταση	51
5.5	Αποτελέσματα μετρήσεων διαλυτοτήτων μείγματος αερίου στο νερό για αλατότητα νερού 3%	59
5.6	Αποτελέσματα μετρήσεων διαλυτοτήτων μείγματος αερίου για αλατότητα νερού 8%	64
5.7	Συγκεντρωτικά αποτελεσμάτων μετρήσεων διαλυτοτήτων μείγματος αερίου για τους βαθμούς αλατότητας 0%,3% και 8%.	69
6.	Συμπεράσματα & Προτάσεις	74
6.1	Προτάσεις.....	74
	Βιβλιογραφία.....	77

Ευρετήριο Πινάκων

Πίνακας 3.1: Χαρακτηριστικά αντλίας ISCO.....	20
Πίνακας 3.2: Προδιαγραφές αυτοκλείστου.....	22
Πίνακας 3.3: Διαστάσεις αντιδραστήρα.....	22
Πίνακας 3.4: Προδιαγραφές κυλίνδρου αυτόκλειστου.	22
Πίνακας 3.5: Προδιαγραφές των βαλβίδων.	24
Πίνακας 3.6: Προδιαγραφές συνδέσμων υψηλών πιέσεων.	26
3.7: Μοριακή σύσταση αερίου μείγματος	27
Πίνακας 5.1: Πίνακας περιγραφής της κατάστασης των συστατικών του αντιδραστήρα μετά τη φόρτωση του μεθανίου.	43
Πίνακας 5.2: Αποτελέσματα από προσομοίωση, βιβλιογραφία και μετρήσεις ισορροπίας υδρίτη μεθανίου.....	44
Πίνακας 5.3: Αποτελέσματα 1ης σειράς μετρήσεων διαλυτότητας μεθανίου στο νερό σε συνθήκες ισορροπίας υδρίτη μεθανίου - υδατικής φάσης - μεθάνιο.	47
Πίνακας 5.4: Αποτελέσματα 2ης σειράς μετρήσεων διαλυτότητας μεθανίου στο νερό σε συνθήκες ισορροπίας υδρίτη μεθανίου - υδατικής φάσης - μεθάνιο.....	48
Πίνακας 5.5: Αποτελέσματα 3ης σειράς μετρήσεων διαλυτότητας μεθανίου στο νερό σε συνθήκες ισορροπίας υδρίτη μεθανίου - υδατικής φάσης - αέριας φάσης.	49
Πίνακας 5.6: Πίνακας συγκεντρώσεων αερίων συστατικών στο αέριο μείγμα κατά mole%.	51
Πίνακας 5.7: Συγκριτικός πίνακας αποτελεσμάτων μετρήσεων διαλυτοτήτων αερίου στην υδατική φάση κατά τη διφασική ισορροπία υδρίτη - υδατικής φάσης για τον προσδιορισμό του απαιτούμενου χρόνου που τα συστατικά του αερίου θα έχουν ομοιογενή σύσταση ως διαλυμένα στην υγρή φάση (P=169 bar, T=5 °C).	52
Πίνακας 5.8: Συγκεντρωτικός πίνακας αποτελεσμάτων μετρήσεων διαλυτοτήτων (P=169 bar).....	55
Πίνακας 5.9: Συγκεντρωτικός πίνακας αποτελεσμάτων μετρήσεων διαλυτοτήτων για αλατότητα 3% (P=169 bar).	60
Πίνακας 5.10: Συγκεντρωτικός πίνακας αποτελεσμάτων μετρήσεων διαλυτοτήτων για αλατότητα 8% (P=169 bar).	65

Ευρετήριο διαγραμμάτων

Διάγραμμα 5.1: Διάγραμμα μετρήσεων ισορροπίας μεθανίου από τις τρεις σειρές μετρήσεων και από μετρήσεις βιβλιογραφίας και προγράμματος CSMGem.....	45
Διάγραμμα 5.2: Διαφορές στις πιέσεις των αποτελεσμάτων των μετρήσεων ισορροπίας υδρίτη μεθανίου με τα αποτελέσματα των προσομοιώσεων του προγράμματος CSMGem.....	46
Διάγραμμα 5.3: Σχετικά σφάλματα μετρήσεων ισορροπίας υδρίτη μεθανίου ως προς τις προσομοιώσεις του προγράμματος CSMGem με τη μεταβολή της θερμοκρασίας.....	46
Διάγραμμα 5.4: Διάγραμμα σύγκρισης μετρήσεων διαλυτοτήτων μεθανίου στην υγρή φάση σε συνθήκες ισορροπίας αερίου-υδρίτη-νερού με αποτελέσματα βιβλιογραφίας και προσομοίωσης λογισμικού CSMGem.....	49
Διάγραμμα 5.5: Σχετικά σφάλματα μετρήσεων διαλυτότητας μεθανίου στο νερό σε σχέση με τις προσομοιώσεις του προγράμματος CSMGem.	50
Διάγραμμα 5.6: Μετρήσεις διαλυτοτήτων αερίου στο νερό (P=169 bar).....	53
Διάγραμμα 5.7: Μετρήσεις διαλυτοτήτων αερίων συστατικών στο νερό (P=169 bar).	54
Διάγραμμα 5.8: Mole fraction διαλυτότητας αερίου μείγματος στην υγρή φάση κατά τη διφασική ισορροπία υδρίτη – υδατικής φάσης (P=169 bar).	56
Διάγραμμα 5.9: Mole fraction διαλυτότητας του μεθανίου του αερίου μείγματος στην υγρή φάση κατά τη διφασική ισορροπία υδρίτη – υδατικής φάσης (P=169 bar).	57
Διάγραμμα 5.10: Mole fraction διαλυτότητας του διοξειδίου του άνθρακα του αερίου μείγματος στην υγρή φάση κατά τη διφασική ισορροπία υδρίτη – υδατικής φάσης (P=169 bar).	57
Διάγραμμα 5.11: Mole fraction διαλυτότητας του αζώτου του αερίου μείγματος στην υγρή φάση κατά τη διφασική ισορροπία υδρίτη – υδατικής φάσης (P=169 bar).	58
Διάγραμμα 5.12: Mole fraction διαλυτότητας του αιθανίου του αερίου μείγματος στην υγρή φάση κατά τη διφασική ισορροπία υδρίτη – υδατικής φάσης (P=169 bar).	58
Διάγραμμα 5.13: Mole fraction διαλυτότητας του προπανίου του αερίου μείγματος στην υγρή φάση κατά τη διφασική ισορροπία υδρίτη – υδατικής φάσης (P=169 bar).	59
Διάγραμμα 5.14: Mole fraction διαλυτότητας αερίου μείγματος στην υγρή φάση κατά τη διφασική ισορροπία υδρίτη – υδατικής φάσης για αλατότητα υδατικής φάσης 3% (P=169 bar).	61
Διάγραμμα 5.15: Mole fraction διαλυτότητας του μεθανίου του αερίου μείγματος στην υγρή φάση κατά τη διφασική ισορροπία υδρίτη – υδατικής φάσης για αλατότητα υδατικής φάσης 3% (P=169 bar).....	61
Διάγραμμα 5.16: Mole fraction διαλυτότητας του διοξειδίου του άνθρακα του αερίου μείγματος στην υγρή φάση κατά την ισορροπία υδρίτη – υδατικής φάσης για αλατότητα υδατικής φάσης 3% (P=169 bar).	62

Διάγραμμα 5.17: Mole fraction διαλυτότητας του αζώτου του αερίου μείγματος στην υγρή φάση κατά τη διφασική ισορροπία υδρίτη – υδατικής φάσης για αλατότητα υδατικής φάσης 3% (P=169 bar).....	62
Διάγραμμα 5.18: Mole fraction διαλυτότητας του αιθανίου του αερίου μείγματος στην υγρή φάση κατά την ισορροπία υδρίτη – υδατικής φάσης για αλατότητα υδατικής φάσης 3% (P=169 bar).	63
Διάγραμμα 5.19: Mole fraction διαλυτότητας του προπανίου του αερίου μείγματος στην υγρή φάση κατά την ισορροπία υδρίτη – υδατικής φάσης για αλατότητα υδατικής φάσης 3% (P=169 bar).....	63
Διάγραμμα 5.20: Mole fraction διαλυτότητας αερίου μείγματος στην υγρή φάση κατά τη διφασική ισορροπία υδρίτη – υδατικής φάσης για αλατότητα υδατικής φάσης 8% (P=169 bar).	65
Διάγραμμα 5.21: Mole fraction διαλυτότητας του μεθανίου του αερίου μείγματος στην υγρή φάση κατά τη διφασική ισορροπία υδρίτη – υδατικής φάσης για αλατότητα υδατικής φάσης 8% (P=169 bar).....	66
Διάγραμμα 5.22: Mole fraction διαλυτότητας του διοξειδίου του άνθρακα του αερίου μείγματος στην υγρή φάση κατά τη διφασική ισορροπία υδρίτη – υδατικής φάσης για αλατότητα υδατικής φάσης 8% (P=169 bar).....	67
Διάγραμμα 5.23: Mole fraction διαλυτότητας του αζώτου του αερίου μείγματος στην υγρή φάση κατά τη διφασική ισορροπία υδρίτη – υδατικής φάσης για αλατότητα υδατικής φάσης 8% (P=169 bar).....	67
Διάγραμμα 5.24: Mole fraction διαλυτότητας του αιθανίου του αερίου μείγματος στην υγρή φάση κατά τη διφασική ισορροπία υδρίτη – υδατικής φάσης για αλατότητα υδατικής φάσης 8% (P=169 bar).....	68
Διάγραμμα 5.25: Mole fraction διαλυτότητας του προπανίου του αερίου μείγματος στην υγρή φάση κατά τη διφασική ισορροπία υδρίτη – υδατικής φάσης για αλατότητα υδατικής φάσης 8% (P=169 bar).....	68
Διάγραμμα 5.26: Mole fraction διαλυτότητας αερίου μείγματος στην υγρή φάση κατά τη διφασική ισορροπία υδρίτη – υδατικής φάσης για αλατότητα στο νερό 0%,3% και 8% (P=169 bar).	69
Διάγραμμα 5.27: Mole fraction διαλυτότητας του μεθανίου του αερίου μείγματος στην υγρή φάση κατά τη διφασική ισορροπία υδρίτη – υδατικής φάσης για αλατότητα στο νερό 0%,3% και 8% (P=169 bar).	70
Διάγραμμα 5.28: Mole fraction διαλυτότητας του αζώτου του αερίου μείγματος στην υγρή φάση κατά τη διφασική ισορροπία υδρίτη – υδατικής φάσης για αλατότητα στο νερό 0%,3% και 8% (P=169 bar).	71
Διάγραμμα 5.29: Mole fraction διαλυτότητας του διοξειδίου του άνθρακα του αερίου μείγματος στην υγρή φάση κατά τη διφασική ισορροπία υδρίτη – υδατικής φάσης για αλατότητα στο νερό 0%, 3% και 8% (P=169 bar).	71
Διάγραμμα 5.30: Mole fraction διαλυτότητας του αιθανίου του αερίου μείγματος στην υγρή φάση κατά τη διφασική ισορροπία υδρίτη – υδατικής φάσης για αλατότητα στο νερό 0%,3% και 8% (P=169 bar).	71
Διάγραμμα 5.31: Mole fraction διαλυτότητας του προπανίου του αερίου μείγματος στην υγρή φάση κατά τη διφασική ισορροπία υδρίτη – υδατικής φάσης για αλατότητα στο νερό 0%,3% και 8% (P=169 bar).	72

Ευρετήριο σχημάτων

Σχήμα 1.1: Σχηματική απεικόνιση δομών υδρίτη (Τροποποίηση από Sloan, 2003).	2
Σχήμα 1.2: Σχήμα ωρίμανσης πετρελαίου (Βαρότσης, 2014).	5
Σχήμα 2.1 : Σχηματική παράσταση των συνθηκών σχηματισμού υδρίτη από καθαρό αέριο και νερό (Heriot-Watt University).	12
Σχήμα 2.2 : Συνθήκες σχηματισμού υδρίτη αερίου από καθαρό συστατικό για τους γνωστότερους αέριους υδρογονάνθρακες. (Sloan, 2007) (I)πάγος, (H)υδρίτης, (V)αέρια φάση, (Lw)υδατική φάση, (LHC) υγρή φάση υδρογονανθράκων.	13
Σχήμα 2.3 : Σχηματική παράσταση των συνθηκών σχηματισμού υδρίτη από αέριο μείγμα και νερό.	14
Σχήμα 2.4 : Επίδραση της αλατότητας επί της διαλυτότητας αερίου σε διάλυμα. Τριφασική κατάσταση απαντάται για θερμοκρασίες 293 K και 299 K , ενώ διφασική ισορροπία για θερμοκρασίες 285 K και 275 K. Η πίεση είναι σταθερή στα 20 Mpa (Zatsepina and Buffett, 1998).(Molality 1.0 \approx 5,8% κατά βάρος).	15
Σχήμα 3.1: Πειραματική διάταξη.	18
Σχήμα 4.1: Πειραματική διάταξη.	32

Ευρετήριο εικόνων

Εικόνα 1.1: Κελιά υδρίτη δομής I.....	3
Εικόνα 1.2: Κελιά υδρίτη δομής II.....	4
Εικόνα 1.3: Πολικό μόριο νερού (CrashCourse, 2013)	5
Εικόνα 1.4: Μόρια χλωριούχου νατρίου (CrashCourse, 2013).	5
Εικόνα 1.5: Διαλυτοποίηση μορίων χλωριούχου νατρίου στο νερό (CrashCourse, 2013).....	6
Εικόνα 1.8: Χάρτης που απεικονίζει τις τοποθεσίες των ήδη εντοπισμένων περιοχών ύπαρξης υδρίτη φυσικού αερίου σε ωκεάνια ιζήματα καθώς και ηπειρωτικές περιοχές (Kvenvolden, 1988).	7
Εικόνα 3.1: Πειραματική διάταξη.....	18
Εικόνα 3.2: Τροφοδότης απιονισμένου νερού στην αντλία.	20
Εικόνα 3.3: Αντλία ISCO.....	20
Εικόνα 3.4: Πλάγια όψη κελιών.....	21
Εικόνα 3.5: Πρόσοψη κελιών.	21
Εικόνα 3.6: Αυτόκλειστο Parr.....	21
Εικόνα 3.7: Μόνωση ψυκτικού δοχείου.....	22
Εικόνα 3.8: Ψύκτης νερού.	22
Εικόνα 3.9: Θερμόμετρο P600.....	23
Εικόνα 3.11: Βαλβίδα Autoclave Engineers.....	24
Εικόνα 3.10: Βαλβίδα Nova Swiss.	24
Εικόνα 3.12: Ασφαλιστικό πίεσης.	24
Εικόνα 3.13: Ηλεκτρονικός υπολογιστής κατά τη διάρκεια καταγραφής μετρήσεων με το πρόγραμμα LabVIEW.	25
Εικόνα 3.14: Κάρτα ψηφιοποίησης αναλογικών σημάτων BNC-211.....	25
Εικόνα 3.15: Σύνδεσμοι υψηλών πιέσεων Autoclave, Nova Swiss και Swagelok...26	
Εικόνα 3.16: Φιάλη φόρτωσης μεθανίου.....	26
Εικόνα 3.17: Φιάλη φόρτωσης αερίου μείγματος.....	27
Εικόνα 3.18: Συσκευή κενού.....	27
Εικόνα 3.19: Συσκευή τροφοδότησης εμβολοφόρου κελιού ενός λίτρου.	27
Εικόνα 3.20: Σύριγγα εκτόνωσης.....	28
Εικόνα 3.21: Ηλεκτρικό αγωγιμόμετρο.....	28
Εικόνα 3.22: Αέριος χρωματογράφος PERKIN ELMER 8700.	29
Εικόνα 4.1: Αντλία ISCO με το έμβολο στην ανώτερη και κατώτερη θέση αντίστοιχα.....	33
Εικόνα 4.2: Ο ανιχνευτής του ηλεκτρικού αγωγιμόμετρου κατά την καταγραφή.	41

Περίληψη

Οι υδρίτες αερίων βρίσκονται στο επίκεντρο πολλών μελετών κατά τα τελευταία χρόνια. Οι οικονομικές ζημίες που προκαλούνται κατά τη δημιουργία τους σε αγωγούς μεταφοράς αερίων, τους μετατρέπουν σε εχθρό της βιομηχανίας του πετρελαίου. Επιπλέον, η μαζική αποδόμησή τους κρύβει κίνδυνο όσον αφορά τις περιβαλλοντικές επιπτώσεις που επιφέρουν, καθώς το μεθάνιο, που είναι το κύριο αέριο συστατικό που εγκλωβίζεται σε αυτούς, είναι αέριο που ευθύνεται για τις κλιματικές αλλαγές. Από την άλλη, υπολογίζεται ότι η ποσότητα ενέργειας που είναι αποθηκευμένη σε αυτούς είναι διπλάσια αυτής που περιέχεται στα ορυκτά καύσιμα της Γης. Σύγχρονοι οικονομικοί μέθοδοι εξόρυξης βρίσκονται υπό έρευνα και πολλές μελέτες κατευθύνονται στην κατανόηση του μηχανισμού λειτουργίας τους. Η κλασική πειραματική μεθοδολογία που έχει αναπτυχθεί ως προς την κατανόηση της συμπεριφοράς των υδριτών, προέρχεται από τη διαδικασία του προσδιορισμού της διαλυτότητας των αερίων στην υδατική φάση κατά τη διφασική ή τριφασική ισορροπία.

Σε αυτή την εργασία, αναφέρονται πειραματικές μετρήσεις των διαλυτοτήτων του μεθανίου στην υδατική φάση κατά την ισορροπία μεθανίου - υδατικής φάσης - υδρίτη καθώς και ενός μείγματος αερίων (80% μεθάνιο, 5% αιθάνιο, 5% προπάνιο, 5% άζωτο, 5% διοξείδιο του άνθρακα) κατά την ισορροπία νερού/αλατόνευρου με υδρίτη σε χαμηλές θερμοκρασίες. Χρησιμοποιήθηκαν δύο κυλινδρικά εμβολοφόρα κελιά, εκ των οποίων το ένα για την υδατική φάση και το δεύτερο για την αέρια φάση όγκων 1000ml και 500ml, αντίστοιχα. Εμβολοφόρα αντλία ISCO χρησιμοποιήθηκε ώστε να κατευθύνει τα ρευστά προς τον αυτόκλειστο αντιδραστήρα τύπου Parr, ο οποίος διέθετε εσωτερικό όγκο 100ml. Το αυτόκλειστο βυθίστηκε σε υδατόλουτρο ώστε να διατηρεί τη θερμοκρασία σταθερή. Εντός του αντιδραστήρα υπήρχαν μανόμετρο, θερμόμετρο και μαγνητικός αναδευτήρας.

Μεθάνιο και απιονισμένο νερό σχημάτισαν υδρίτη και τα δεδομένα θερμοκρασιών – πιέσεων ισορροπίας συγκεντρώθηκαν σε ηλεκτρονικό υπολογιστή με λογισμικό LabVIEW. Χρησιμοποιήθηκε σύριγγα για τη δειγματοληψία διαλυτοτήτων μεθανίου, με μέθοδο εκτόνωσης σε ισορροπία συστήματος υδρίτη – υδατικής φάσης σε εύρος θερμοκρασίας και πίεσης από 278-291 K και από 3,8 MPa έως 20 MPa αντίστοιχα. Τα αποτελέσματα συγκρίθηκαν με τη βιβλιογραφία και συμπίπτουν ικανοποιητικά. Το αέριο μείγμα δοκιμάστηκε για αλατότητες 0% (απιονισμένο νερό), 3% και 8%. Τα ρευστά παρέμειναν εντός του αυτοκλείστου με συνεχή ανάδευση για 72 ώρες, ώστε να επιτευχθεί ισορροπία νερού/ αλατόνευρου - υδρίτη. Μετρήσεις διαλυτότητας του μείγματος αερίου στην υδατική φάση διεξήχθησαν σε θερμοκρασιακό εύρος 278-288 K και σταθερή πίεση 16,9 MPa. Όταν συλλέχθηκαν τα δείγματα, η σύριγγα παρέμεινε σφραγισμένη για 24 ώρες ώστε να απελευθερωθεί πλήρως το διαλελυμένο αέριο. Τέλος, η σύριγγα κατευθύνθηκε σε αέριο χρωματογράφο τύπου PERKIN ELMER 8700 για χρωματογραφική ανάλυση ώστε να εντοπιστούν οι διαλυτότητες των επιμέρους συστατικών του αερίου μείγματος. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων από τα πειράματα με τους διάφορους βαθμούς αλατότητας συγκρίθηκαν μεταξύ τους και επιβεβαίωσαν ότι η αλατότητα μειώνει τη διαλυτότητα του

αερίου μείγματος στην υδατική φάση ως κάποιο βαθμό ενώ περαιτέρω αύξηση της αλατότητας επιφέρει αμελητέες αλλαγές στη διαλυτότητα των αερίων στην υδατική φάση.

1. Εισαγωγή

1.1 Έννοιες

Υδρίτες αερίου ορίζονται οι ουσίες που έχουν κρυσταλλική στερεή δομή με συστατικά το νερό και αέριο. Τα μόρια του αερίου εγκλωβίζονται ανάμεσα στα κελιά που σχηματίζονται από τα μόρια του νερού αναπτύσσοντας δυνάμεις τύπου Van der Waals μεταξύ τους. Αυτές οι δυνάμεις ευθύνονται για τη σταθεροποίηση της φάσης του υδρίτη. Η ύπαρξη του υδρίτη φυσικού αερίου σταθεροποιείται από την αλληλοσυσχέτιση των κατάλληλων συνθηκών της θερμοκρασίας, της πίεσης, της σύστασης του αερίου και της ιονικής δύναμης του νερού (Kvenvolden, 1993). Οι υδρίτες φυσικού αερίου εμφανίζονται κυρίως σε θαλάσσια ιζήματα των ωκεανών είτε ακόμη και σε ιζήματα από βαθιές λίμνες. Ο υδρίτης συναντάται σε ζώνες σχετικά περιορισμένες σχηματίζοντας την επονομαζόμενη ζώνη ισορροπίας του υδρίτη. Οι υδρίτες φυσικού αερίου που απαντώνται στη φύση σχηματίζονται ως επί το πλείστο με μεθάνιο και κάποιες φορές με αιθάνιο, προπάνιο και διοξείδιο του άνθρακα κ.α.. Ο υδρίτης συντίθεται από αέριο που έχει προέλθει από φυσικό αέριο που γεννήθηκε από διεργασίες χημείας και βιοχημείας. Ο υδρίτης φυσικού αερίου είναι κύριο συστατικό της αβαθούς πελαγικής γεώσφαιρας. Πιστεύεται ότι προκύπτει από μετανάστευση αερίου μέσω βαθιών γεωλογικών ρηγμάτων.

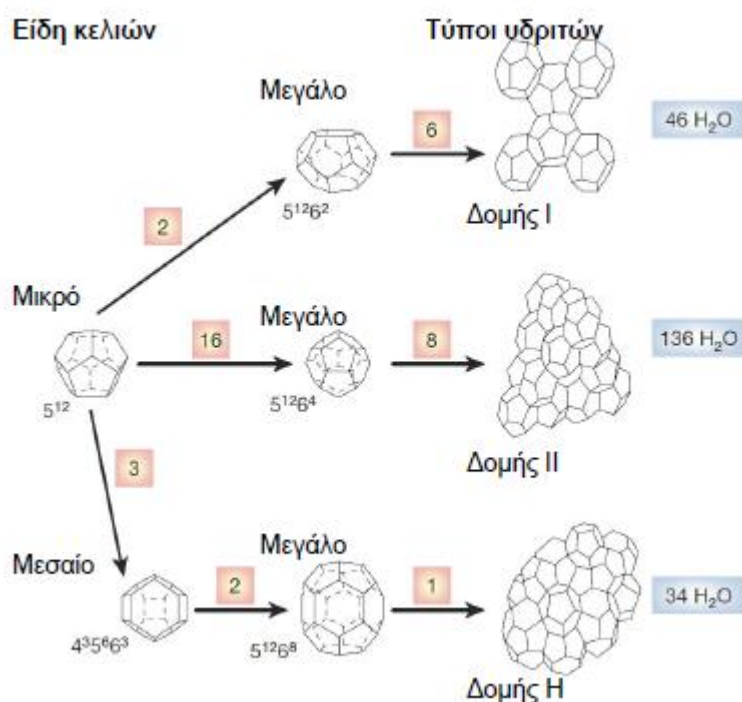
Ο σχηματισμός των υδριτών αποτελεί πρόβλημα για τη βιομηχανία του πετρελαίου μιας και είτε φράζουν σωλήνες μεταφοράς αερίου σε περιοχές που επικρατούν σχετικά χαμηλές συνθήκες θερμοκρασίας είτε διότι μειώνουν την παραγωγικότητα της γεώτρησης προκαλώντας οικονομική ζημία. Αυτό οφείλεται όχι μόνο στις σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες που επικρατούν στις περιοχές εκείνες αλλά και στο ότι οι διαδικασίες εξόρυξης, μεταφοράς και επεξεργασίας του πετρελαίου και του φυσικού αερίου λαμβάνουν χώρα σε υψηλές πιέσεις και πάντα υπό την παρουσία νερού. Ο υδρίτης έχει έρθει στο επίκεντρο των συζητήσεων τις τελευταίες δεκαετίες διότι αντιπροσωπεύει ένα αξιοσημείωτο μελλοντικό δυναμικό πηγής ενέργειας και υπολογίζεται ότι η ποσότητα του άνθρακα που είναι αποθηκευμένη σε αυτόν, είναι περίπου η διπλάσια από την ποσότητα που βρίσκεται σε όλα τα ορυκτά καύσιμα στη Γη. Υπολογίζεται ότι 1 m^3 από υδρίτη μεθανίου μπορεί να παραχθούν μέχρι 175 m^3 μεθανίου μετρημένο σε κανονικές συνθήκες.

Εκτιμήσεις για την ποσότητα μεθανίου που έχει μετατραπεί σε υδρίτη έχουν γίνει πολλές. Όλες τους προβλέπουν τεράστιες ποσότητες υδρίτη μεθανίου. Κατά τη δεκαετία του 1980 πολλοί ήταν αυτοί που επιχειρήσαν να προσδιορίσουν τα αποθέματα του μεθανίου που κρύβονται στον υδρίτη. Οι Kvenvolden (1988) και MacDonald (1990) δουλεύοντας ανεξάρτητα προσδιόρισαν τα συνολικά αποθέματα να είναι $21 \times 10^{15} \text{ m}^3$. Τη δεκαετία του 1990 διάφορα λογισμικά βοήθησαν τους ερευνητές να προσδιορίσουν τα συνολικά αποθέματα. Οι Gornitz και Fung (1994) τα τοποθέτησαν μεταξύ 26×10^{15} και $139 \times 10^{15} \text{ m}^3$. Επίσης, οι Harvey και Huang (1995), αντιστοιχα σε $46 \times 10^{15} \text{ m}^3$.

Οι υδρίτες μπήκαν στη ζωή μας σχετικά πρόσφατα, μόλις περίπου 2 αιώνες πιο πριν και συγκεκριμένα το 1810 που αναφέρθηκαν από τον Sir Humphrey Davy ο οποίος παρατήρησε ότι το νερό είναι το κύριο συστατικό στη σταθεροποίηση του υδρίτη. Έπειτα από αυτό, ο διάσημος Άγγλος επιστήμονας Michael Faraday το 1820 ήταν ο πρώτος που έκανε πειράματα, βασιζόμενος στις ανακαλύψεις του Sir Davy. Κατά την περίοδο εκείνη μελετούσε ένα νεοανακαλυφθέν αέριο, το χλώριο. Κάνοντας πολλαπλά πειράματα αναμιγνύοντας το αέριο αυτό με νερό εντόπισε ότι μαζί συνθέτουν ενιαία μορφή πάγου όταν βρίσκονται σε χαμηλές θερμοκρασίες. Συνεπώς αυτός ο υδρίτης χλωρίου που δημιουργήθηκε περιλαμβάνει μόρια χλωρίου εγκλωβισμένα εντός ενός κρυσταλλικού πλέγματος που δημιουργείται από μόρια νερού. Τα μόρια του νερού αποτελούν τον ξενιστή (δηλαδή το ρόλο του υποδοχέα) και αυτά του χλωρίου το ρόλο του φιλοξενούμενου. Αυτή η διάταξη όπου το κελί που δημιουργείται από μόρια νερού είναι ικανό να εγκλωβίσει στον κρύσταλλο του τα μόρια του αερίου ονομάζεται κλαθρική, και ο υδρίτης που την αποτελεί ονομάζεται κλαθρικός. Η κλαθρική διαδικασία γίνεται αυθόρμητα υπό δεδομένες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας.

1.2 Δομές υδρίτη

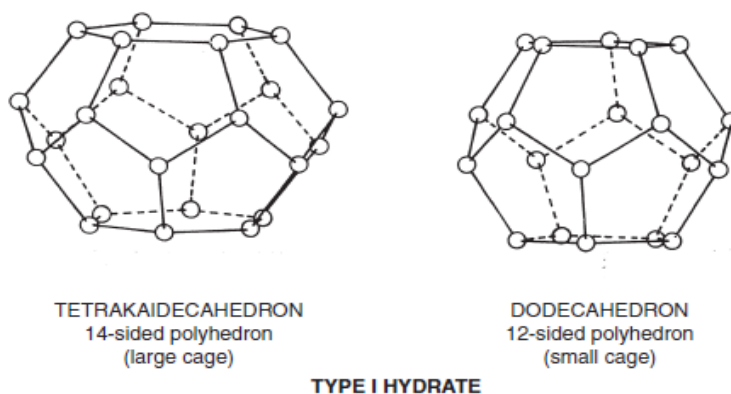
Υπάρχουν τρεις διαφορετικοί τύποι υδρίτη φυσικών αερίων ως προς την κρυσταλλική τους δομή.



Σχήμα 1.1: Σχηματική απεικόνιση δομών υδρίτη (Τροποποίηση από Sloan, 2003).

1.2.1 Υδρίτης δομής I

Η πιο διαδεδομένη και πιο απλή δομή υδρίτη είναι η δομή **I** στην οποία το κελί που σχηματίζεται από το νερό διαθέτει χώρο στο κέντρο του ώστε να εγκλωβιστεί το μόριο του αερίου. Συνήθως αυτό ο χώρος είναι ικανός ώστε να φιλοξενήσει συστατικά όπως μεθάνιο, αιθάνιο, και άλλα αέρια που έχουν μικρότερη ή ίση μοριακή διάμετρο από αυτήν του αιθανίου. Παρόμοια διάμετρο μπορεί να έχουν μόρια διοξειδίου του άνθρακα είτε σουλφίδια υδρογόνου. Ο υδρίτης της δομής **I** εμπεριέχει δύο ειδών κελιά: ένα δωδεκάεδρο, πρόκειται για ένα δωδεκάπλευρο πολύεδρο όπου η κάθε όψη του είναι ένα τυπικό πεντάγωνο, και δεύτερον από ένα δεκατετράεδρο, με δώδεκα πεντάπλευρες και δύο εξάπλευρες πλευρές (εικόνα 1.1). Το δωδεκάεδρο κελί είναι μικρότερο από το δεκατετράεδρο και επομένως καλείται μικρό κελί ενώ το δεκατετράεδρο μεγάλο. Η συγκεκριμένη δομή σχηματίζει κρυσταλλικό πλέγμα που αποτελείται από 46 μόρια νερού εμπεριέχοντας 2 μικρά κελιά και 6 μεγάλα. Έτσι, προκύπτει ο μοριακός τύπος του υδρίτη $x * 5\frac{3}{4}H_2O$ όπου x είναι το αέριο που σχηματίζει τον υδρίτη. Η μέγιστη μοριακή απορρόφηση του αερίου στη φάση του υδρίτη έχει υπολογιστεί να είναι περίπου 148 mmol για κάθε 852 mmol νερού. Στους υδρίτες του μεθανίου, διοξειδίου του άνθρακα και του υδρόθειου, το μόριο του φιλοξενούμενου αερίου μπορεί να καταλαμβάνει είτε τα μικρά είτε τα μεγάλα κελιά ενώ στους υδρίτες αιθανίου καταλαμβάνει μόνο τα μεγάλα κελιά.

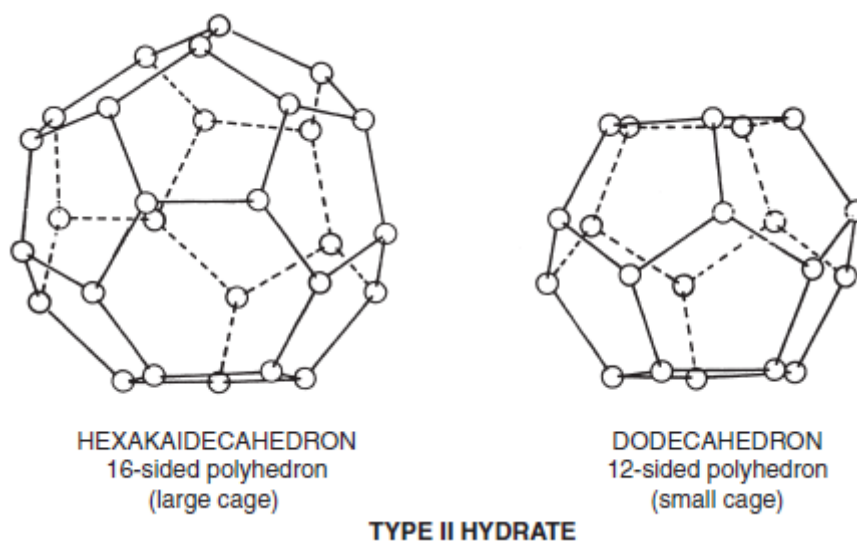


Εικόνα 1.1: Κελιά υδρίτη δομής I.

1.2.2 Υδρίτης δομής II

Στη δομή **II**, ο χώρος που διατίθεται στο κελί του νερού πλέον είναι μεγαλύτερος έτσι ώστε να μπορεί να φιλοξενήσει ο υδρίτης όχι μόνο το μεθάνιο και το αιθάνιο αλλά και άλλα συστατικά μεγαλύτερης μοριακής διαμέτρου όπως το προπάνιο και το ισοβουτάνιο. Η δομή τύπου **II** του υδρίτη είναι πιο περίπλοκη από αυτή της δομής **I**. Δημιουργείται με δύο ειδών κελιά. Με ένα δωδεκάεδρο ίδιο με της προηγούμενης δομής και ένα δεκαεξάεδρο, του οποίου οι δώδεκα έδρες είναι πενταγωνικές και οι τέσσερις εξαγωνικές (εικόνα 1.2). Τα δωδεκάεδρα είναι τα μικρά κελιά ενώ τα δεκαεξάεδρα τα μεγάλα. Η συγκεκριμένη δομή αποτελείται από 136 μόρια νερού εμπεριέχοντας 16 μικρά κελιά και 8 μεγάλα. Ο μοριακός τύπος που προκύπτει για τη συγκεκριμένη δομή είναι $x * 5\frac{2}{3}H_2O$ όπου το x είναι το αέριο που σχηματίζει τον υδρίτη. Η φάση του υδρίτη απορροφά για κάθε mole υδρίτη μέχρι και

150 mmol αέριο. Στους υδρίτες αζώτου το μόριο του αερίου καταλαμβάνει θέσεις είτε στα μεγάλα είτε στα μικρά κελιά ενώ στους υδρίτες προπανίου και ισοβουτανίου τα μόρια του προπανίου και του ισοβουτανίου καταλαμβάνουν θέσεις μόνο στα μεγάλα κελιά.



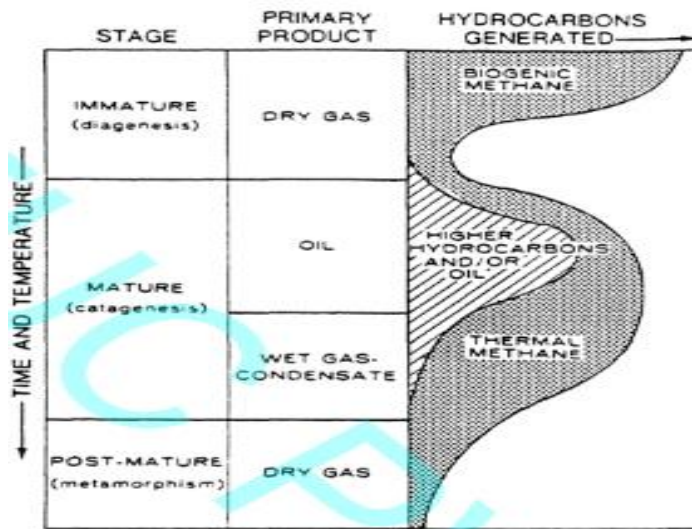
Εικόνα 1.2: Κελιά υδρίτη δομής II.

1.2.3 Υδρίτης δομής H

Η τρίτη δομή υδρίτη **H**, είναι και η πιο σπάνια, περιλαμβάνει ακόμα μεγαλύτερα κελιά από αυτά της δομής **II** διατηρώντας το εξαγωνικό κρυσταλλικό σύστημα. Διαθέτει τριών τύπων κελιά. Πιο αναλυτικά περιλαμβάνει ένα δωδεκάεδρο όπως αυτά των προηγούμενων δομών, ένα ασυνήθιστο δωδεκάεδρο με τρεις κυκλικές όψεις, έξι πενταγωνικές και τρεις εξαγωνικές καθώς και ένα ασυνήθιστο εικοσάεδρο, με δώδεκα πενταγωνικές και οχτώ εξαγωνικές όψεις. Αυτά θεωρούνται ως μικρό, μεσαίο και μεγάλο κελί αντίστοιχα. Ο κρύσταλλος της δομής κατασκευάζεται από τρία μικρά κελιά, δύο μεσαία και ένα μεγάλο και εμπεριέχει συνολικά 34 μόρια νερού. Απορροφάται, ως μέγιστο, 150 mmol αέριο για κάθε mole υδρίτη της συγκεκριμένης δομής.

Στις συστάσεις των υδριτών παρατηρείται κάτι αξιοσημείωτο. Ο υδρίτης φυσικού αερίου που συναντάται συνήθως είναι καθαρός υδρίτης μεθανίου (Kvenvolden, 1995). Το μεθάνιο είναι το κύριο συστατικό των μειγμάτων υδρίτη φυσικού αερίου, με ποσοστό που πολλές φορές ξεπερνάει το 99%. Επομένως, σχεδόν όλοι οι υδρίτες παγκοσμίως είναι της δομής **I**. Στον κόλπο του Μεξικού (Brooks et al., 1984) και στην Κασπία θάλασσα (Yefremova and Gritchina, 1981; Ginsburg et al., 1992) έχουν αναφερθεί περιπτώσεις εμφάνισης υδρίτη που το μεθάνιο συνυπάρχει με ποσότητες αιθανίου και προπανίου. Σε αυτές τις τοποθεσίες παρατηρείται η δομή **II**. Στο κόλπο του Μεξικού και στα όρη του Αναξίμανδρου της ανατολικής Μεσογείου έχει παρατηρηθεί και η δομή **H** (Sassen and MacDonald, 1994; Leonid et al., 2002).

Στις περισσότερες περιπτώσεις, το μεθάνιο που εγκλωβίζεται στον υδρίτη, έχει προέλθει από μικροβιακή δράση. Το μεθάνιο μπορεί να προέλθει επίσης από διαδικασίες θερμογένεσης.

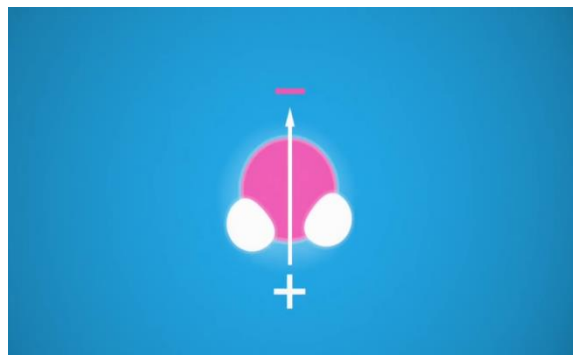


· Σχηματική παράσταση της δημιουργίας πετρελαίου και φυσικού αερίου σαν συνάρτηση της ωρίμανσης του μητρικού πετρώματος.

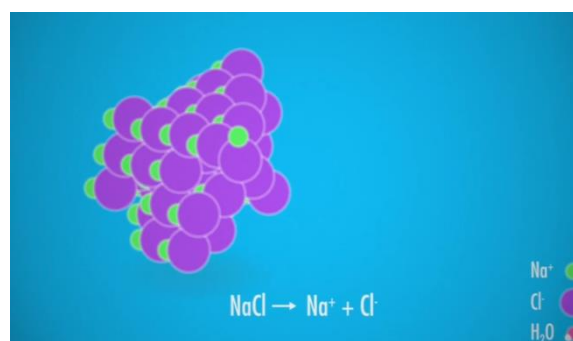
Σχήμα 1.2: Σχήμα ωρίμανσης πετρελαίου (Βαρότσης, 2014).

1.3 Το νερό-ηλεκτρολύτες-ηλεκτρική αγωγιμότητα

Το νερό (H_2O) θεωρείται ως ο καλύτερος διαλύτης επειδή έχει την ιδιότητα να είναι υγρό σε ικανοποιητικό εύρος θερμοκρασιών αλλά κυρίως επειδή είναι αρκετά πολικό συστατικό (εικόνα 1.3). Τα μόρια του υδρογόνου ελκύουν τα ηλεκτρόνια ενώ το μόριο του οξυγόνου, σαν πιο ηλεκτραρνητικό συστατικό, είναι αρκετά ισχυρό στο να απωθεί ηλεκτρόνια. Αυτό κάνει το νερό να είναι αρκετά αποτελεσματικό στο να διαλύει συστατικά και ειδικά όταν πρόκειται για πολικά συστατικά. Το νερό δεν μπορεί να διαλύσει μη ιονικά- μη πολικά μόρια όπως είναι τα έλαια.

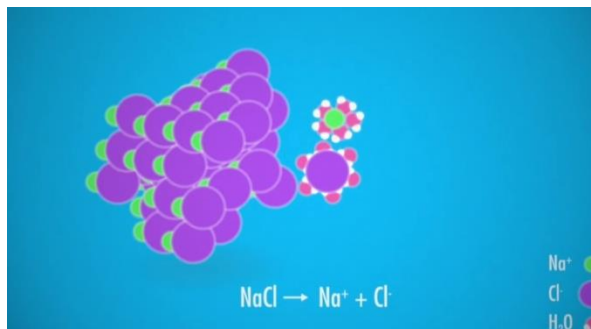


Εικόνα 1.3: Πολικό μόριο νερού (CrashCourse, 2013)



Εικόνα 1.4: Μόρια χλωριούχου νατρίου (CrashCourse, 2013).

Τα μόρια του νερού μειώνουν τις ελκτικές δυνάμεις που αναπτύσσονται μεταξύ μορίων διαφορετικών φορτίων. Το αλάτι εμπεριέχει θετικά μόρια νατρίου και αρνητικά μόρια χλωρίου. Όταν έρθει σε επαφή με το νερό, το νερό διαλύει το αλάτι ως προς τα εσωτερικά του συστατικά. Τα ιόντα του νερού περικλείουν αυτά του αλατιού και τα θωρακίζουν από τον επηρεασμό από γειτονικές μοριακές δυνάμεις (εικόνα1.5). Αυτά τα ιόντα δημιουργούν ιοντικά διαλύματα και καλούνται υδατικά ηλεκτρολυτικά διαλύματα. Ηλεκτρολύτης είναι οποιαδήποτε ουσία που σε υδατικό διάλυμα παρέχει ελεύθερα κινούμενα ιόντα και έτσι καθίσταται ηλεκτρικά αγώγιμο. Η ηλεκτρική αγωγιμότητα του νερού είναι άμεσα συνδεδεμένη με την ποσότητα των ηλεκτρολυτών (άλατος) που εμπεριέχεται σε αυτό, έτσι όπως υποστήριξε στη διδακτορική του διατριβή ο Σουηδός χημικός, Svante Arrhenius (1880's). Σύμφωνα με τον Arrhenius, όσο μεγαλύτερη η συγκέντρωση του άλατος, τόσο μεγαλύτερη είναι η ηλεκτρική αγωγιμότητα και, επίσης, μετρώντας τη ηλεκτρική αγωγιμότητα υπολογίζεται εύκολα το ποσοστό του άλατος που βρίσκεται στο νερό.



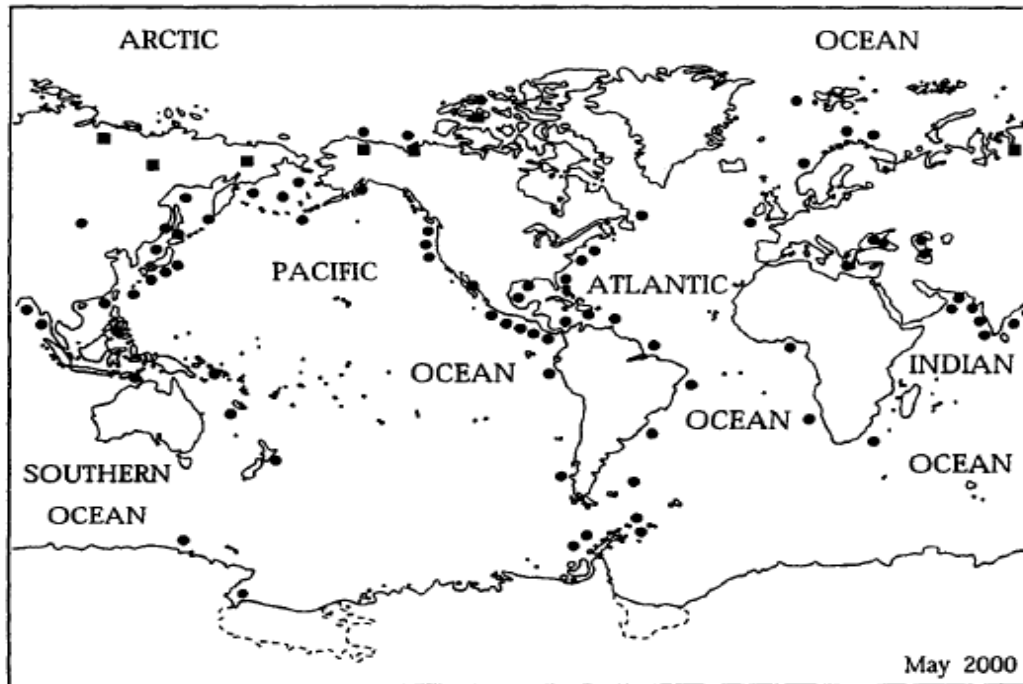
Εικόνα 1.5: Διαλυτοποίηση μορίων χλωριούχου νατρίου στο νερό (CrashCourse, 2013).

1.4 Εμφάνιση του υδρίτη στη φύση

Η ζώνη ισορροπίας του υδρίτη εξαπλώνεται σε πολικές περιοχές ή και κάτω του πυθμένα της θάλασσας. Ο υδρίτης που σχηματίζεται σε πολικές περιοχές, αναπτύχθηκε από τις πολύ χαμηλές συνθήκες θερμοκρασίας. Στην ισορροπία του υδρίτη που σχηματίστηκε στον πυθμένα της θάλασσας και κάτω, συντέλεσαν οι ισχυρές πιέσεις σε συνδυασμό με τις σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες.

Στον πυθμένα των θαλασσών, που κάτωθεν υπάρχει υδρίτης, επικρατούν σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες. Από κει και κάτω οι θερμοκρασίες ξεκινούν να αυξάνονται λόγω της επίδρασης της γεωθερμικής βαθμίδας. Η γεωθερμική βαθμίδα συνήθως κυμαίνεται $3^{\circ} - 4^{\circ} \text{C}$ ανά 100m. Παρόλο που η πίεση αυξάνεται με το βάθος, η μεταβολή της θερμοκρασίας υπερισχύει και ευνοεί τη διάσπαση του υδρίτη. Οι συνθήκες που επικρατούν στον πυθμένα της ζώνης του υδρίτη αποτελούν και σύνορο φάσεων για αυτόν.

Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, ο υδρίτης συναντάται ακόμα και σε αρκτικά περιβάλλοντα. Εκτιμάται ότι περίπου το 20 % της στεριάς του βορείου ημισφαίριου είναι ικανό να διατηρεί θερμοκρασίες κάτω από 0°C καθ' όλη τη διάρκεια του χρόνου. Ο υποθαλάσσιος υδρίτης που συναντάται σε αρκτικές περιοχές, λόγω των χαμηλών συνθηκών θερμοκρασίας που επικρατούν, εμφανίζεται σε ακόμα χαμηλότερα βάθη μιας και ακόμα και χαμηλή πίεση είναι ικανή για να τον σταθεροποιήσει. Αντίστοιχα το πάχος που εκτείνεται ο υποθαλάσσιος υδρίτης στις αρκτικές περιοχές είναι κατά πολύ μεγαλύτερο από τις κοινές θαλάσσιες περιοχές και σε μερικές περιπτώσεις ξεπερνάει τα 1000 m.



Εικόνα 1.6: Χάρτης που απεικονίζει τις τοποθεσίες των ήδη εντοπισμένων περιοχών ύπαρξης υδρίτη φυσικού αερίου σε ωκεάνια ιζήματα καθώς και ηπειρωτικές περιοχές (Kvenvolden, 1988).

1.5 Μεταφορά του αερίου από τον υδρίτη στην ατμόσφαιρα

Ο υδρίτης αερίου που βρίσκεται στα ωκεάνια ιζήματα αποτελεί έναν αξιόλογο κίνδυνο όσον αφορά τις κλιματολογικές επιπτώσεις επειδή κρύβει τεράστια ποσότητα μεθανίου το οποίο είναι το πιο βλαβερό αέριο από όλα τα αέρια που δημιουργούν το φαινόμενο του θερμοκηπίου στην ατμόσφαιρα. Το μεθάνιο έχει την ιδιότητα να απορροφά ενέργεια από συγκεκριμένα μήκη κύματος ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας που κανένα άλλο αέριο θερμοκηπίου δεν μπορεί. Όταν μεθάνιο φτάσει στην ατμόσφαιρα, θα έχει άμεση επιρροή στην ενίσχυση του φαινομένου του θερμοκηπίου, όμως με τον καιρό και καθώς θα οξειδώνεται σε διοξείδιο του άνθρακα η δύναμη επίδρασής του θα μειωθεί.

1.6 Στόχος της παρούσας διπλωματικής

Ο στόχος της παρούσας διπλωματικής είναι η πειραματική μέτρηση της διαλυτότητας των αερίων που εγκλωβίζονται στον υδρίτη στην υδατική φάση σαν συνάρτηση με την αλατότητα της υδατικής φάσης. Οι πειραματικές μετρήσεις που υπάρχουν σχετικά με τη διφασική ισορροπία υδρίτη-υδατικής φάσης καθώς και τις επιδράσεις της αλατότητας στη διαλυτότητα των αερίων στην υδατική φάση είναι λίγες. Μέσω αυτής της εργασίας θα επιχειρηθεί να κατανοηθεί ο μηχανισμός μεταφοράς των αερίων συστατικών από την υδατική φάση στον υδρίτη καθώς και η μεταφορά αερίων συστατικών από τον υδρίτη προς την υδατική φάση σαν συνάρτηση με την αλατότητα. Η κατανόηση του μηχανισμού αυτού, είναι η πολύ σημαντική γιατί καθορίζει τη σταθερότητα

του υδρίτη στον πυθμένα της θάλασσας. Οι συνθήκες πίεσης – θερμοκρασίας όπου διεξήχθησαν οι μετρήσεις, επιλέχθηκαν έτσι ώστε να αντιπροσωπεύουν μεγάλο εύρος της βαθυπελαγικής ζώνης, στην οποία συνυπάρχουν υδρίτες με την υδατική φάση. Το αέριο μείγμα που επιλέχθηκε για το σχηματισμό υδριτών, περιέχει αέρια που συναντώνται στο υποθαλάσσιο περιβάλλον.

Η παρούσα διπλωματική διακρίνεται σε έξι επιμέρους κεφάλαια. Στο πρώτο κεφάλαιο, γίνεται εισαγωγή στους υδρίτες αερίου, αναφέροντας τα βασικά χαρακτηριστικά τους. Επιπλέον, γίνεται αναφορά σε ορισμένες ιδιότητες του νερού με ή χωρίς ηλεκτρολύτες. Στο δεύτερο κεφάλαιο περιγράφονται οι θερμοδυναμικές έννοιες που χρησιμοποιούνται για την ερμηνεία της θερμοδυναμικής ισορροπίας σε συστήματα. Επίσης, γίνεται σύντομη βιβλιογραφική αναφορά στη διαλυτότητα των αερίων στην υδατική φάση, σε ισορροπία υδρίτη – υδατικής φάση καθώς και η μεταβολή της διαλυτότητας των αερίων στην υδατική φάση σαν συνάρτηση της πίεσης, της θερμοκρασίας και της συγκέντρωσης διαλυμένου άλατος στην υδατική φάση. Στο τρίτο κεφάλαιο, περιγράφεται διεξοδικά ο εξοπλισμός της πειραματικής διάταξης. Στο τέταρτο κεφάλαιο, περιγράφεται ο τρόπος λειτουργίας της πειραματικής διάταξης. Γίνεται αναφορά, στον έλεγχο της στεγανότητας της διάταξης, στις διαδικασίες φόρτωσης των ρευστών στον αντιδραστήρα και στη διαδικασία προσδιορισμού της διαλυτότητας των αερίων στην υδατική φάση. Στο πέμπτο κεφάλαιο, παρουσιάζονται τα πειραματικά αποτελέσματα και γίνεται σύγκριση με αντίστοιχες μετρήσεις που υπάρχουν στη βιβλιογραφία και με τις προβλέψεις των προσομοιώσεων των λογισμικών CSMGem και HYDTUC. Τέλος, στο έκτο κεφάλαιο, έχουν καταγραφεί τα συμπεράσματα και οι προτάσεις για περαιτέρω μελέτη.

2. Βασικά Θερμοδυναμικής

2.1 Υδρίτης μεθανίου

Το μεθάνιο σχηματίζει υδρίτη κρυσταλλικής δομής $(\text{CH}_4)_4(\text{H}_2\text{O})_{23}$. Όταν όλα τα διαθέσιμα κελιά είναι πληρωμένα με μεθάνιο, περιέχει 13,4% μεθάνιο κατά μάζα. Η ποσότητα μεθανίου που εγκλωβίζεται στον υδρίτη, όταν όλα τα διαθέσιμα κελιά του υδρίτη είναι πληρωμένα με μεθάνιο, περιέχει ενέργεια 184000 btu/ft³, δηλαδή 160 φορές η ενέργεια του αερίου μεθανίου σε κανονικές συνθήκες (1150 btu/ft³)(R. E. Pellenbarg & M.D. Max).

2.2 Θερμοδυναμικές έννοιες

Ως θερμοδυναμικό σύστημα χαρακτηρίζεται οποιοδήποτε σύνολο μακροσκοπικών αντικειμένων, συγκεκριμένου χώρου, το οποίο δύναται να ανταλλάσσει ενέργεια ή/και ύλη με το περιβάλλον. Συστήματα που δεν ανταλλάσσουν ύλη με το περιβάλλον αλλά ανταλλάσσουν ενέργεια με την μορφή θερμότητας ή έργου ονομάζονται κλειστά συστήματα, ενώ συστήματα που ανταλλάσσουν ύλη και ενέργεια ονομάζονται ανοικτά. Όταν ένα σύστημα φθάνει σε κατάσταση κατά την οποία δεν μεταβάλλονται οι ιδιότητες του με το χρόνο τότε στο σύστημα επέρχεται θερμοδυναμική ισορροπία.

Για τη πρόβλεψη και ερμηνεία των αλλαγών των φάσεων και των χημικών αντιδράσεων των ουσιών ενός συστήματος χρησιμοποιείται η ελεύθερη ενέργεια Gibbs η οποία αποτελεί μέτρο χημικής σταθερότητας και παριστάνει το μέγιστο ποσό ενέργειας, που είναι διαθέσιμο για παραγωγή έργου άλλου, εκτός από το έργο μεταβολής του όγκου του συστήματος. Αυτή η ενέργεια συνήθως αφορά χημικές ή θερμικές διεργασίες. Για ένα κλειστό σύστημα, υπό σταθερή πίεση και θερμοκρασία, ουσίες με υψηλότερο δυναμικό θα αντιδράσουν ή θα μετατραπούν από τη μία φάση στην άλλη με σκοπό να ελαχιστοποιήσουν την ελεύθερη ενέργεια Gibbs του συστήματος. Η ελεύθερη ενέργεια Gibbs ελαχιστοποιείται όταν ένα σύστημα φθάνει σε κατάσταση ισορροπίας.

Κάθε mole χημικού συστατικού περιλαμβάνει ποσότητα ελεύθερη ενέργειας σε όποια φάση και αν βρίσκεται. Το άθροισμα αυτών των ενεργειών των mole των συστατικών από όλες τις πιθανές φάσεις, για ένα κλειστό σύστημα, δίνει την ενέργεια Gibbs του συστήματος.

Η ελεύθερη ενέργεια Gibbs ενός συστήματος εξαρτάται από τη σύσταση, την πίεση και τη θερμοκρασία. Η ελεύθερη ενέργεια Gibbs μπορεί να μεταβάλλεται, εάν οποιαδήποτε από αυτές τις μεταβλητές αλλάζει:

$$dG = -S * dT + V * dP + \sum_i^N \frac{\partial G}{\partial n_i} dn_i$$

Όπου G είναι η ελεύθερη ενέργεια Gibbs, S η εντροπία του συστήματος, T η θερμοκρασία, V ο όγκος, P η πίεση και n_i ο αριθμός των mole που αποτελεί το i χημικό συστατικό.

Για ένα κλειστό σύστημα υπό σταθερή πίεση και θερμοκρασία ($dT, dP=0$) ισχύει:

$$G = \sum_i \mu_i n_i$$

Όπου μ_i είναι το χημικό δυναμικό του χημικού συστατικού i .

Χημικό δυναμικό ενός συστατικού ονομάζεται η παράγωγος της ελεύθερης ενέργειας Gibbs ενός μείγματος ως προς τη μεταβολή του αριθμού mole του συστατικού και δίνεται από τον τύπο:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, j \neq i}$$

Αντιστοίχως για $dT, dP=0$ ισχύει,

$$dG = \sum_i^N \mu_i dn_i$$

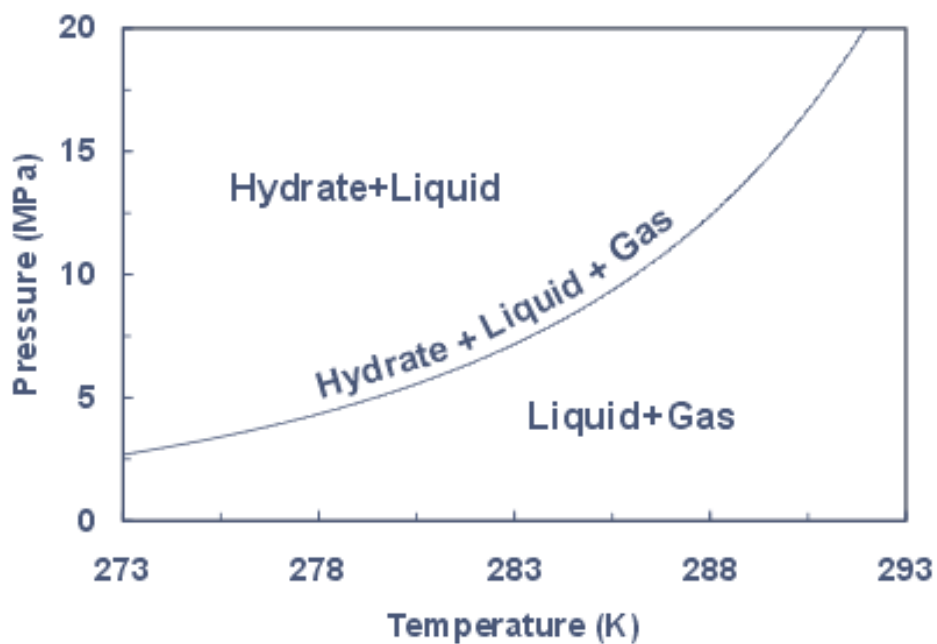
Το χημικό δυναμικό ενός συστήματος μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την πρόβλεψη και ερμηνεία των αλλαγών φάσεων και των χημικών αντιδράσεων. Στην παρούσα διπλωματική, χρησιμοποιήθηκε για την ερμηνεία των μεταβολών, των συστατικών του νερού και των αερίων, μεταξύ των φάσεων υδρίτη και υδατικής φάσης.

Σε συνθήκες διφασικής ισορροπίας υδρίτη – υδατικής φάσης το χημικό δυναμικό όλων των συστατικών και στις δύο φάσεις είναι ίσο.

$$\begin{aligned} \mu_w^H(P, T) &= \mu_w^L(P, T) \\ \mu_{gas}^H(P, T) &= \mu_{gas}^L(P, T) \end{aligned}$$

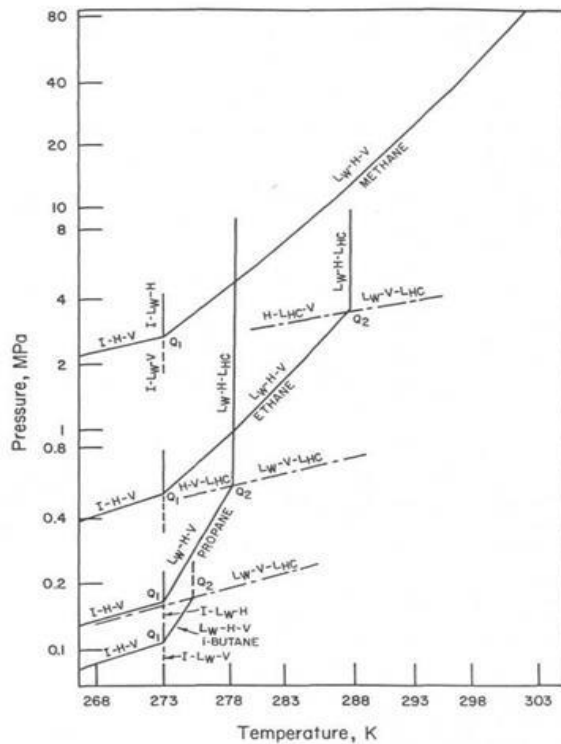
Όταν μια μεταβολή επιβληθεί στο σύστημα τα χημικά δυναμικά των συστατικών στις δύο φάσεις θα αλλάξουν, με αποτέλεσμα να υπάρξει ροή μορίων από τη φάση με το υψηλότερο χημικό δυναμικό προς τη φάση με το χαμηλότερο χημικό δυναμικό, μέχρι τα χημικά δυναμικά των συστατικών στις δύο φάσεις να εξισωθούν ξανά.

2.3 Ισορροπία υδρίτη αερίου



Σχήμα 2.1 : Σχηματική παράσταση των συνθηκών σχηματισμού υδρίτη από καθαρό αέριο και νερό (Heriot-Watt University).

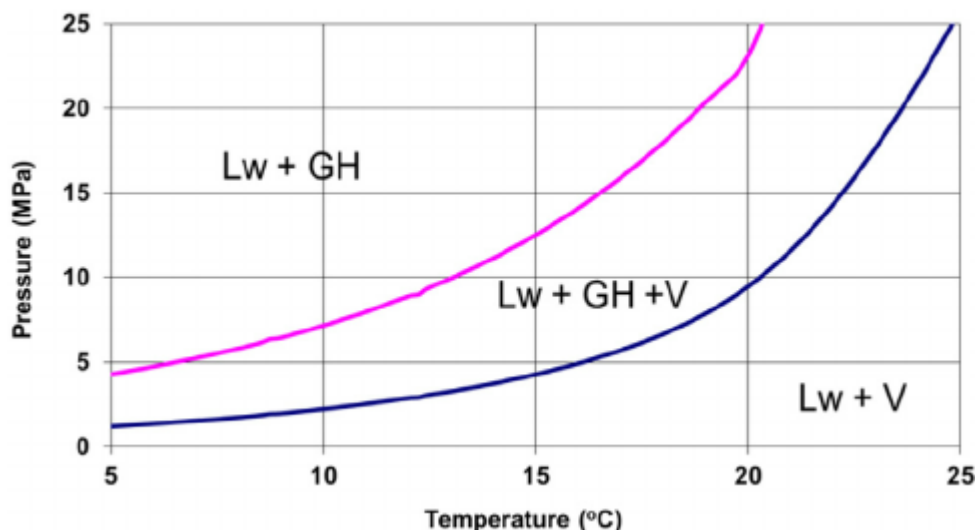
Στο σχήμα 2.1 η καμπύλη αντιπροσωπεύει τις συνθήκες στις οποίες δύναται να υπάρξει τριφασική ισορροπία, δηλαδή υδρίτης σε ισορροπία με την υδατική και την αέρια φάση. Κάτω από την καμπύλη προβάλλεται το εύρος πιέσεων και θερμοκρασιών που υπάρχει διφασική ισορροπία, υδατικής και αέριας φάσης. Άνωθεν της καμπύλης παρατηρείται διφασική ισορροπία υδρίτη και υδατικής φάσης.



Σχήμα 2.2 : Συνθήκες σχηματισμού υδρίτη αερίου από καθαρό συστατικό για τους γνωστότερους αέριους υδρογονάνθρακες. (Sloan, 2007) (I)πάγος, (H)υδρίτης, (V)αέρια φάση, (Lw)υδατική φάση, (LHC) υγρή φάση υδρογονανθράκων.

Στο σχήμα 2.2 παρατηρείται ότι οι καμπύλες τριφασικής ισορροπίας των καθαρών συστατικών περιλαμβάνουν ένα σημείο πίεσης – θερμοκρασίας (Q_1) κατά το οποίο επικρατεί τετραφασική ισορροπία. Σε εκείνο το σημείο ισορροπούν ο υδρίτης, η αέρια φάση, ο πάγος και η υγρή φάση. Πέραν της καμπύλης του μεθανίου παρατηρείται και δεύτερο σημείο πίεσης – θερμοκρασίας τετραφασικής ισορροπίας (Q_2). Στο σημείο αυτό ισορροπούν ο υδρίτης, η υδατική φάση, η αέρια φάση και η υγρή φάση του υδρογονανθράκα.

Όταν η τροφοδοσία του αερίου στον υδρίτη προέρχεται από μείγμα περισσοτέρων του ενός αερίων συστατικών, τότε υπάρχει ολόκληρη περιοχή συνθηκών πίεσης – θερμοκρασίας, στις οποίες συνυπάρχουν η υδατική φάση, ο υδρίτης και η αέρια φάση (τριφασική περιοχή).



Σχήμα 2.3 : Σχηματική παράσταση των συνθηκών σχηματισμού υδρίτη από αέριο μείγμα και νερό.

Στο σχήμα 2.3 η περιοχή στο κάτω δεξιά τμήμα του διαγράμματος αντιστοιχεί σε συνθήκες που δεν μπορεί να σχηματιστεί υδρίτης. Το πάνω αριστερά τμήμα του διαγράμματος αντιστοιχεί σε συνθήκες διφασικής ισορροπίας που αποτελείται από την υδατική φάση και τον υδρίτη. Στην ενδιάμεση περιοχή παρατηρούνται και οι τρεις φάσεις. Παρατηρείται ότι καθώς αυξάνεται η πίεση, αυξάνεται το εύρος της τριφασικής ισορροπίας.

2.4 Διαλυτότητα αερίων στην υδατική φάση σε διφασική ισορροπία υδρίτη - υδατικής φάσης

Πειραματικές μετρήσεις διαλυτότητας μεθανίου στην υδατική φάση κατά την ισορροπία υδριτών – υδατικής φάσης έχουν αναφερθεί από τις έρευνες των Yang et al. (2001), Servio και Englezos (2002) και Kim et al. (2003, 2008).

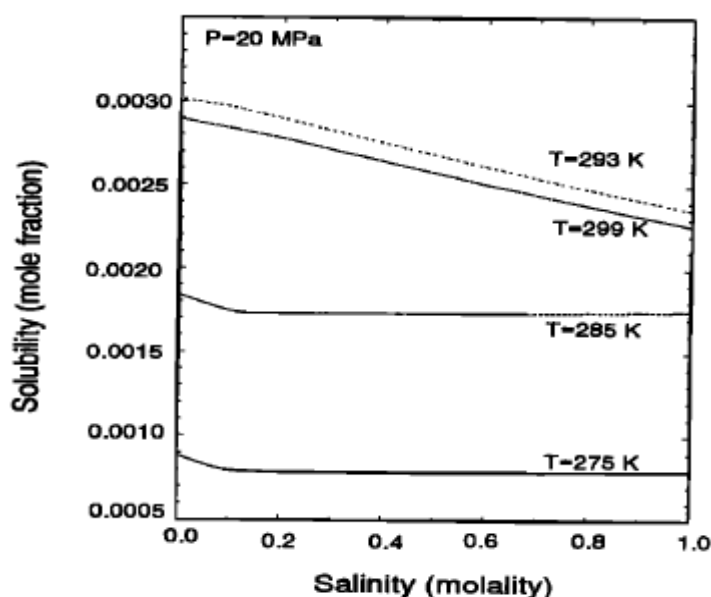
Όλες οι μετρήσεις των παραπάνω ερευνητών συμφωνούν ότι για σταθερή πίεση, η μείωση της θερμοκρασίας μειώνει τη διαλυτότητα του μεθανίου στην υδατική φάση. Πιο συγκεκριμένα, οι Zatserina και Buffet (1997) διατύπωσαν ότι κατά τη μείωση της θερμοκρασίας, το αέριο εν διαλύσει μεταφέρεται από την υδατική φάση στη στερεή και μαζί με νέα μόρια νερού συνθέτουν υδρίτη. Από την άλλη πλευρά, η αύξηση της θερμοκρασίας θα αποδομήσει υδρίτη μεταφέροντας το αέριο πίσω στην υδατική φάση.

Για σταθερή θερμοκρασία, η διαλυτότητα του μεθανίου στην υδατική φάση μειώνεται με την αύξηση της πίεσης (Handa, 1990). Αυτό συμβαίνει διότι η πληρότητα των κελιών του υδρίτη από μόρια αερίων γίνεται μεγαλύτερη (Handa, 1990).

Η ύπαρξη διαλυμένου άλατος στο νερό μειώνει τη διαλυτότητα του μεθανίου (Handa, 1990). Οι Zatsepina και Buffett (1998), υποστηρίζουν ότι η ισορροπία φάσεων περιλαμβάνει τρία συστατικά (αέριο, νερό, άλας) σε τρεις πιθανές φάσεις (αέρια, υγρή, στερεή). Το άλας πιστεύεται πως δεν μπορεί να υπάρξει ούτε στην αέρια (Sander et al., 1986) ούτε στη στερεή φάση (Sloan, 1990), υπό τη προϋπόθεση ότι η συγκέντρωση άλατος στο νερό είναι μικρότερη της μέγιστης συγκέντρωσης που το νερό μπορεί να διαλύσει. Η παρουσία άλατος στο νερό επηρεάζει τα μόρια του νερού καθώς και του διαλυμένου αερίου σε αυτό. Το χημικό δυναμικό του αερίου που βρίσκεται διαλυμένο στην υδατική φάση αυξάνεται. Συνεπώς, επιπλέον εν διαλύσει μόρια του αερίου μεταφέρονται από την υδατική φάση στη φάση του υδρίτη, αλλάζοντας την πληρότητα των κελιών του υδρίτη.

Η παρουσία διαλυμένου άλατος στο νερό μειώνει το χημικό δυναμικό του νερού καθώς για δεδομένο όγκο υπάρχουν λιγότερα μόρια νερού από όσα θα υπήρχαν αν δεν υπήρχε αλατότητα στο νερό (Zatsepina και Buffett, 1998; Sloan, 1998).

Αυτές οι ενέργειες περιγράφουν την ήπια μείωση της διαλυτότητας των αερίων στην υδατική φάση υπό την παρουσία υδρίτη σαν συνάρτηση της αλατότητας (Σχήμα 2.4) (Zatsepina και Buffett, 1998).



Σχήμα 2.4 : Επίδραση της αλατότητας επί της διαλυτότητας αερίου σε διάλυμα. Τριφασική κατάσταση απαντάται για θερμοκρασίες 293 K και 299 K , ενώ διφασική ισορροπία για θερμοκρασίες 285 K και 275 K. Η πίεση είναι σταθερή στα 20 Mpa (Zatsepina and Buffett, 1998). (Molality 1.0 \approx 5,8% κατά βάρος).

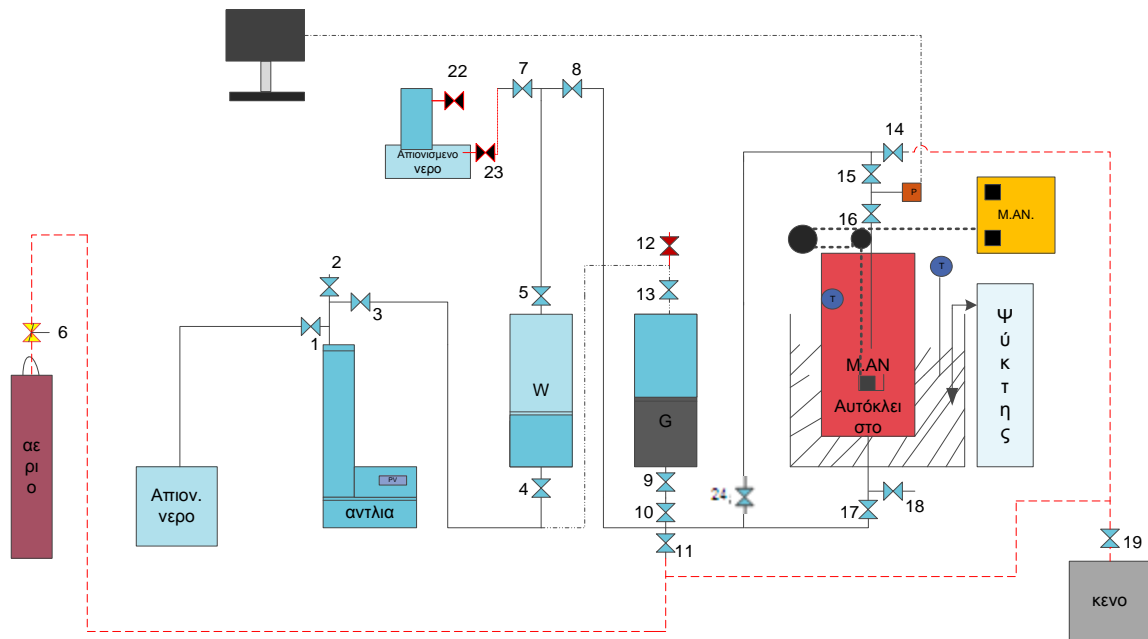
Η μείωση της διαλυτότητας των αερίων στην υδατική φάση υπό την παρουσία διαλυμένου άλατος στην υδατική φάση που διατύπωσαν οι Zatsepina και Buffett (1998), είναι γνωστός ως "salting-out effect" και έχει παρατηρηθεί και σε άλλες εργασίες ερευνητών όπως οι Davie et al. (2004) και Davie και Buffett (2001, 2003).

Στην έρευνα των Sun και Duan (2007), υποστηρίζεται πως το "salting-out effect" υποτιμήθηκε από τους Zatsepina και Buffett (1998). Υποστηρίζουν ότι η παρουσία

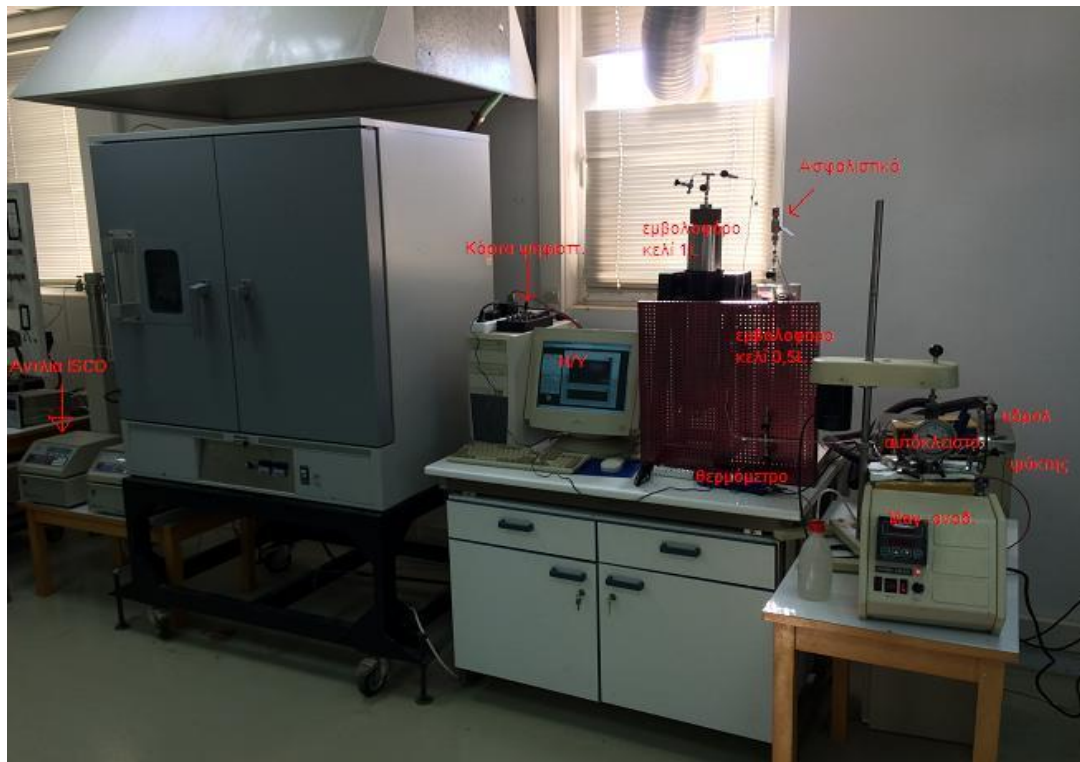
διαλυμένου άλατος μειώνει τη διαλυτότητα του μεθανίου στην υδατική φάση μέχρις η συγκέντρωση του διαλυμένου άλατος στην υδατική φάση να ισούται με molality = 4.7, δηλαδή περίπου 27,5 % κατά βάρος.

3. Εργαστηριακός εξοπλισμός

Ο εξοπλισμός που χρησιμοποιήθηκε για τη διεξαγωγή των πειραμάτων της παρούσας διπλωματικής εργασίας απεικονίζεται στο σχήμα 3.1 και την εικόνα 3.1.



Σχήμα 3.1: Πειραματική διάταξη.



Εικόνα 3.1: Πειραματική διάταξη.

Στα εξαρτήματα της πειραματικής διάταξης περιλαμβάνονται:

- I. Ο τροφοδότης της αντλίας με απιονισμένο νερό.
- II. Εμβολοφόρα αντλία της εταιρίας ISCO.
- III. Εμβολοφόρος κύλινδρος-κελί όγκου 1 L που παρείχε στο αυτόκλειστο την επιλεγείσα παροχή απιονισμένου νερού.
- IV. Εμβολοφόρος κύλινδρος-κελί όγκου 0,5 L που παρείχε στο αυτόκλειστο αέριους υδρογονάνθρακες.
- V. Αυτόκλειστο όγκου 0,1 L, εξοπλισμένο με μαγνητικό αναδευτήρα. Το αυτόκλειστο ήταν εμβαπτισμένο σε ψυκτικό λουτρό-δοχείο.
- VI. Ψυκτικό λουτρό-δοχείο που πληρούνταν με νερό βρύσης ώστε να διατηρείται η ρυθμιζόμενη θερμοκρασία από τον ψύκτη.
- VII. Ψύκτη νερού, σε επιλεγμένη θερμοκρασία.
- VIII. Μανόμετρο ακριβείας συνδεδεμένο εσωτερικά στο αυτόκλειστο.
- IX. Ψηφιακό θερμόμετρο με αισθητήρα τοποθετημένο εσωτερικά στο αυτόκλειστο.
- X. Στον εξοπλισμό περιεχόντουσαν 17 βαλβίδες.
- XI. Μια βαλβίδα που χρησιμοποιήθηκε για την ασφάλεια του πειράματος ως προς την υψηλή πίεση.
- XII. Ηλεκτρονικός υπολογιστής που κατέγραψε τις μετρούμενες τιμές της πίεσης του μανομέτρου.
- XIII. Κάρτα ψηφιοποίησης των αναλογικών σημάτων του μανομέτρου που συνδέεται εντός του αυτόκλειστου.
- XIV. Σωλήνες υψηλής πίεσης.
- XV. Σύνδεσμοι υψηλής πίεσης.

Στην ήδη υπάρχουσα συνδεσμολογία, έγιναν κάποιες τροποποιήσεις και προστέθηκαν κάποια επιπλέον εξαρτήματα.

Στα εξαρτήματα αυτά περιλαμβάνονται:

- I. Φιάλη αερίου που τροφοδοτεί το εμβολοφόρο κελί όγκου 0,5 L με αέριους υδρογονάνθρακες. Η φιάλη εμπεριείχε μανοεκτονωτή για τη ρύθμιση της πίεσης εξόδου.
- II. Συσκευή κενού που αποσκόπησε στην όσο το δυνατό απομάκρυνση του ατμοσφαιρικού αέρα.
- III. Συσκευή τροφοδότησης του εμβολοφόρου κελιού όγκου 1 L με απιονισμένο νερό.
- IV. Παροχή πεπιεσμένου αέρα.
- V. Σύριγγα με την οποία διεξήχθη μέθοδος εκτόνωσης flash.
- VI. Ηλεκτρικό αγωγιμόμετρο που προσδιόρισε την αλατότητα.
- VII. Αέριος χρωματογράφος που προσδιόρισε τη σύσταση του αερίου.

3.1 Περιγραφή εξοπλισμού

3.1.1 Ο τροφοδότης της αντλίας

Η αντλία τροφοδοτήθηκε με απιονισμένο νερό που υπήρχε σε πλαστικό μπουκάλι-δοχείο νερού 1.5 L (εικόνα 3.2). Στο καπάκι του μπουκαλιού υπήρχε τρύπα ώστε να μπορεί να εισάγεται γραμμή σύνδεσης του μπουκαλιού με την αντλία. Με αυτόν τον τρόπο επιτεύχθηκε η ασφαλής εκκένωση ή πλήρωση της αντλίας με απιονισμένο νερό.



Εικόνα 3.2: Τροφοδότης απιονισμένου νερού στην αντλία.

3.1.2 Αντλία ISCO Syringe Pump 500D



Εικόνα 3.3: Αντλία ISCO.

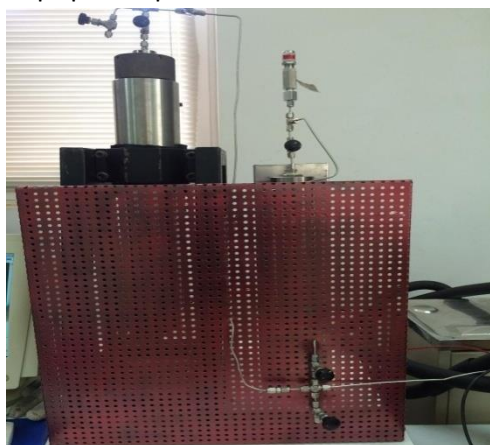
Χωρητικότητα	507 ml
Παροχή (ml/min)	0.001 - 204
Ακρίβεια μέτρησης	31,71 nlt
Ακρίβεια παροχής	0,5% of set point
Εύρος πίεσης (psi)	10 – 3,750
Υλικά κατασκευής	Nitronic 50, PTFE, Hastelloy C-276
Θερμοκρασία λειτουργίας	5-40°C Ambient
Απαιτούμενη ενέργεια	100 Vac, 117 Vac, 234 Vac, 50/60 Hz
Διαστάσεις (H*W*D, cm)	103 * 27 * 45
Βάρος	Αντλία: 33 kg Χειριστήριο: 3 kg

Πίνακας 3.1: Χαρακτηριστικά αντλίας ISCO.

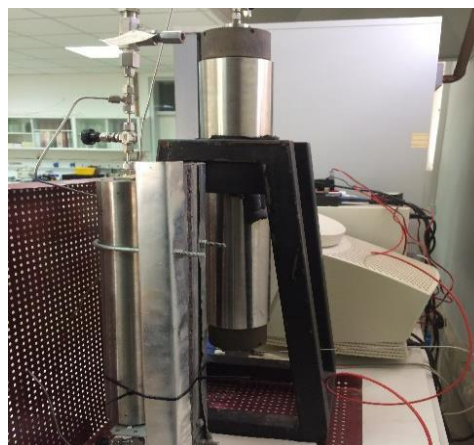
Η αντλία ISCO Syringe Pump 500D (εικόνα 3.3) που χρησιμοποιήθηκε είναι εμβολοφόρος ογκομετρική αντλία υψηλής ακρίβειας με χαρακτηριστικό την εισπίεση νερού στη διάταξη. Η αντλία χρησιμοποιεί ως μέσο εφαρμογής πίεσης το νερό διότι έχει μικρή και γνωστή συμπίεστικότητα, χαμηλό κόστος και σε περίπτωση διαρροής οι επιπτώσεις στην ασφάλεια είναι αμελητέες σε σχέση με τον υδράργυρο που χρησιμοποιούνταν παλαιότερα. Ορίζοντας συγκεκριμένη τιμή της πίεσης, η αντλία εισπιέζει νερό στο θάλαμο των εμβολοφόρων κελιών τα οποία με τη σειρά τους σπρώχνουν τα ρευστά στο αυτόκλειστο. Διαθέτει δυνατότητα καταγραφής της πίεσης και του εναπομένοντα όγκου νερού στην αντλία.

3.1.3 Εμβολοφόροι κύλινδροι-κελιά

Η πειραματική διάταξη περιελάμβανε δυο εμβολοφόρους κυλίνδρους οι οποίοι συνδέθηκαν με την εμβολοφόρα αντλία ISCO. Η χωρητικότητα των κυλίνδρων ήταν 1000 cm^3 και 500 cm^3 αντίστοιχα. Στο μεγαλύτερο από τους δύο φορτώθηκε το απιονισμένο νερό ενώ ο μικρότερος χρησιμοποιήθηκε για την αποθήκευση αέριων μειγμάτων υδρογονανθράκων.



Εικόνα 3.5: Πρόσοψη κελιών.



Εικόνα 3.4: Πλάγια όψη κελιών.

3.1.4 Αυτόκλειστος αντιδραστήρας

Ο αυτόκλειστος αντιδραστήρας που χρησιμοποιήθηκε στη διάταξη είναι τύπου Parr (Model 4565M) χωρητικότητας 100 cm^3 και εξοπλισμένος με μαγνητικό αναδευτήρα μεταβλητού αριθμού στροφών 0-900 στροφές ανά λεπτό (RPM). Ο αντιδραστήρας εμβαπτίστηκε σε ψυκτικό λουτρό, η θερμοκρασία του οποίου διατηρείται σταθερή με τη χρήση ρυθμιστή. Οι θερμοκρασίες του λουτρού και του αντιδραστήρα ελέγχονται με θερμόμετρα. Τα χαρακτηριστικά του



Εικόνα 3.6: Αυτόκλειστο Parr.

αυτοκλείστου προβάλλονται στους πίνακες 3.2 – 3.4.

Διαστάσεις κυλίνδρου αυτοκλείστου	
Εσωτερική διάμετρος	2 inches
Εσωτερικό βάθος	2 inches
Βάθος κυλίνδρου	9 pounds

Πίνακας 3.2: Προδιαγραφές αυτοκλείστου.

Αριθμός μοντέλου	4565
Χωρητικότητα (ml)	100
Μέγιστη πίεση	3000 psi (200 bar)
Μέγιστη θερμοκρασία	225°C
Τύπος κελιού	Κινητός
Ένωση βαλβίδας	1/8" NPT Male
Μαγνητικός αναδευτήρας, μοντέλο	A1120HC6
Μέγιστη ροπή	16 Inch-Pounds
Μανομετρική πίεση, μέγεθος	3.5 inches
Heat power (watts)	500

Διαστάσεις αντιδραστήρα	
Πλάτος	12 inches
Βάθος	18 inches
Ύψος	28 inches
Βάρος	60 pounds

Πίνακας 3.3: Διαστάσεις αντιδραστήρα

Πίνακας 3.4: Προδιαγραφές κυλίνδρου αυτόκλειστου.

3.1.5 Ψυκτικό λουτρό-δοχείο

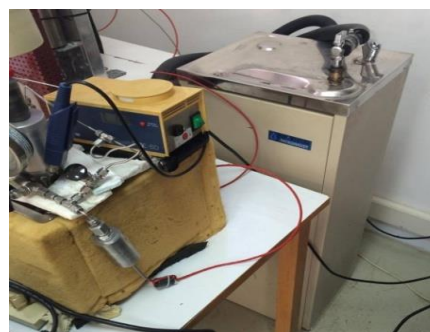
Το ψυκτικό λουτρό χρειάστηκε ώστε να διατηρείται σταθερή θερμοκρασία καθ' όλη τη διάρκεια των πειραμάτων εμβαπίζοντας μέσα σε αυτό το αυτόκλειστο. Στο ανώτερο τμήμα του, εξωτερικά, είχε τοποθετηθεί φελιζόλ ώστε να υπάρξει μόνωση (εικόνα 3.7).



Εικόνα 3.7: Μόνωση ψυκτικού δοχείου.

3.1.6 Ψύκτης νερού

Πρόκειται για ένα κοινό ψύκτη νερού ο οποίος διέθετε κύκλωμα νερού και παρείχε τη δυνατότητα στο χρήστη να ρυθμίζει τη θερμοκρασία στο θερμοκρασιακό εύρος 5-18°C. Ο ψύκτης νερού συνδέθηκε με το δοχείο



Εικόνα 3.8: Ψύκτης νερού.

στο οποίο ήταν εμβαπτισμένος ο αντιδραστήρας.

3.1.7 Μανόμετρο

Οι μετρήσεις της πίεσης στον αντιδραστήρα έγιναν με αναλογικό μανόμετρο τύπου OMEDYNE (models PX01C0-3.5KG10T και PX10C0-5KG10T) ακρίβειας 0.01 MPa. Τα αναλογικά σήματα από τα μανόμετρα μετατράπηκαν σε ψηφιακά με κάρτα ψηφιοποίησης των δεδομένων και έπειτα εμφανίστηκαν σε ηλεκτρονικό υπολογιστή όπου και καταγράφηκαν.

3.1.8 Θερμόμετρο

Οι θερμοκρασίες του λουτρού και του αντιδραστήρα μετρήθηκαν με ψηφιακό θερμόμετρο τύπου DOSTMANN P600 που είχε ακρίβεια 0.03 για τον τύπο του RTD probe που χρησιμοποιήθηκε. Το θερμοκρασιακό εύρος που μετράει κυμαίνεται από -200°C έως +850°C. Συνδέθηκε μέσω καλωδίου με τον ηλεκτρονικό υπολογιστή.



Εικόνα 3.9: Θερμόμετρο P600.

3.1.9 Βαλβίδες

Οι βαλβίδες που χρησιμοποιήθηκαν στην πειραματική διάταξη είναι δύο ειδών, Autoclave Engineers (Εικόνα 3.11) και Nova Swiss (Εικόνα 3.10) με υψηλές προδιαγραφές αντοχής στην πίεση και τη θερμοκρασία.

	Autoclave Engineers				Nova Swiss	
Μοντέλο	10V2075		BTV 2F2P4		SN 989	SN 4793
Μέγιστη πίεση (psi)	15.000	14.385	10.000	9.600	1000	1000
Μέγιστη θερμοκρασία (°C)	65	149	65	149	-	-
Εξωτερική διάμετρος σωλήνα (inch)	1/8				1/8	

Πίνακας 3.5: Προδιαγραφές των βαλβίδων.



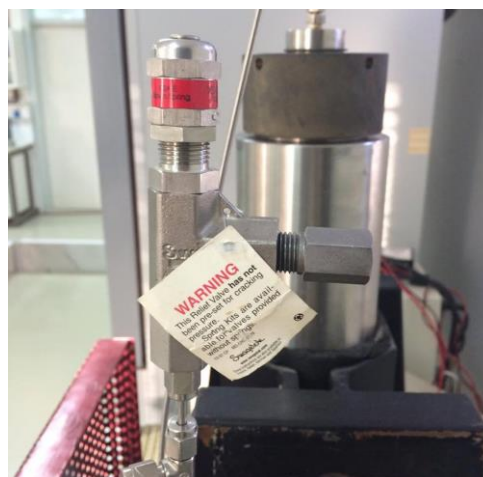
Εικόνα 3.11: Βαλβίδα Autoclave Engineers.



Εικόνα 3.10: Βαλβίδα Nova Swiss.

3.1.10 Βαλβίδα-ασφαλιστικό

Χρησιμοποιήθηκε βαλβίδα που έχει την ιδιότητα να ανοίγει για πιέσεις άνω των 200bar. Τοποθετήθηκε σε σημείο έτσι ώστε να επικοινωνεί με το μεγαλύτερο εύρος γραμμών σύνδεσης και να διασφαλίζεται ότι δεν υπερβαίνεται το ανώτατο όριο αντοχής σε πίεση των εξαρτημάτων.



Εικόνα 3.12: Ασφαλιστικό πίεσης.

3.1.11 Ηλεκτρονικός υπολογιστής

Στον ηλεκτρονικό υπολογιστή (Εικόνα 3.13) συνδέθηκε η κάρτα ψηφιοποίησης για τη συλλογή όλων των απαραίτητων πειραματικών δεδομένων. Όλες οι μετρήσεις συλλέχθηκαν στον υπολογιστή με τη βοήθεια του προγράμματος LabView.

·LabVIEW – Laboratory Virtual Engineering Workbench: Είναι μια γραφική γλώσσα προγραμματισμού που επιτρέπει τον έλεγχο των οργάνων, τη λήψη δεδομένων, και την επεξεργασία τους κατά τη διάρκεια και μετά τη λήψη.

· Η κάρτα που χρησιμοποιήθηκε στο εργαστήριο ήταν NIPCI-6035E με 16-bit ADC.



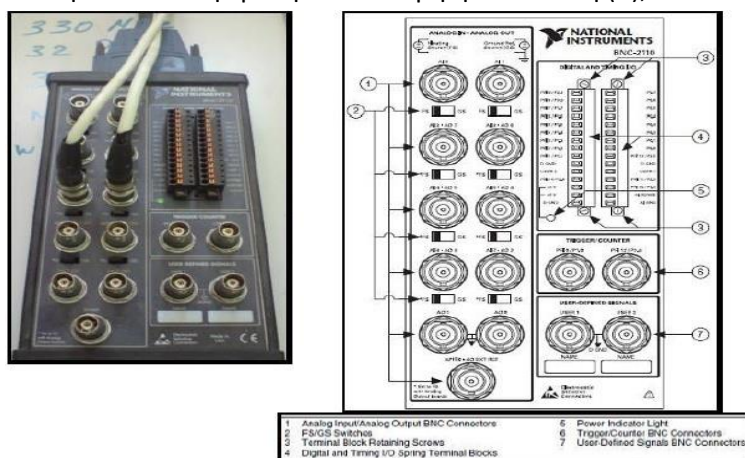
Εικόνα 3.13: Ηλεκτρονικός υπολογιστής κατά τη διάρκεια καταγραφής μετρήσεων με το πρόγραμμα LabVIEW.

3.1.12 Κάρτα ψηφιοποίησης σημάτων

Η κάρτα ψηφιοποίησης σημάτων ανήκει στη σειρά BNC-2110 (Εικόνα 3.14). Συνδέθηκε με τον ηλεκτρονικό υπολογιστή μέσω καλωδίου και μετέτρεψε το αναλογικό σήμα των μανομέτρων, που βρίσκονται πάνω και κάτω από το αυτόκλειστο, σε ψηφιακό. Η κάρτα ψηφιοποίησης σημάτων εμπεριείχε φίλτρο το οποίο μειώνει το θόρυβο των σημάτων.

Ο θόρυβος των σημάτων αυξάνεται με το μήκος του καλωδίου αλλά και από παρεμβολές που μπορεί να οφείλονται στους εξής παράγοντες:

- α) Στη θερμοκρασία, καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία αυξάνεται και η ηλεκτρική αντίσταση. Από το νόμο του Ohm $V=I \cdot R$ που συνδέει την τάση, το ρεύμα και την αντίσταση, αν διατηρηθεί σταθερό το ρεύμα (I) τότε αλλάζει η τάση (V).
- β) Στα επαγωγικά ρεύματα, τα οποία προκαλούνται από την ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία του περιβάλλοντος και επηρεάζουν το ρεύμα (I) ενώ η αντίσταση παραμένει η ίδια. Αν από το νόμο του Ohm $V=I \cdot R$ που συνδέει την τάση, το ρεύμα και την αντίσταση κρατηθεί σταθερή η αντίσταση (R), τότε αλλάζει η τάση (v).



Εικόνα 3.14: Κάρτα ψηφιοποίησης αναλογικών σημάτων BNC-211.

3.1.13 Σύνδεσμοι υψηλών πιέσεων – σωλήνες

Οι σύνδεσμοι υψηλών πιέσεων που χρησιμοποιήθηκαν στην πειραματική διάταξη ήταν των εταιριών Autoclave, Nova και Swagelok (Εικόνα 3.15).

Οι σωλήνες ήταν διαμέτρου 1/8 inch και είχαν υψηλές προδιαγραφές για αντοχή σε πίεση και θερμοκρασία και ήταν φτιαγμένες από ανοξείδωτο χάλυβα SS316.

	NOVA SWISS	SWAGELOK	AUTOCLAVE
Μέγιστη πίεση	1000 bar	720 bar	1035 bar
Μέγιστη θερμοκρασία	200°C	204°C	-

Πίνακας 3.6: Προδιαγραφές συνδέσμων υψηλών πιέσεων.



Εικόνα 3.15: Σύνδεσμοι υψηλών πιέσεων Autoclave, Nova Swiss και Swagelok.

3.2 Περιγραφή εξαρτημάτων

3.2.1 Μανοεκτονωτής – φιάλη φόρτωσης μεθανίου

Κατά τη διεξαγωγή των πειραμάτων χρησιμοποιήθηκε αέριο μεθάνιο. Η φιάλη του μεθανίου που χρησιμοποιήθηκε στο πείραμα της παρούσας εργασίας είχε αέριο καθαρότητας 99,7 % κατά mole. Το μεθάνιο βρισκόταν στη φιάλη σε μεγάλη πίεση. Προς αποφυγή ατυχημάτων χρησιμοποιήθηκε μανοεκτονωτής. Ο μανοεκτονωτής συνδέθηκε στη βαλβίδα της φιάλης για τον



Εικόνα 3.16: Φιάλη φόρτωσης μεθανίου.

έλεγχο της πίεσης.

3.2.2 Φιάλη φόρτωσης αερίου μείγματος

Χρησιμοποιήθηκε φιάλη αερίου μείγματος που διαθέτει το Εργαστήριο του Πολυτεχνείου Κρήτης. Η φιάλη ήταν αυτή της εικόνας 3.17 με περιεχόμενο μοριακής % σύστασης όπως προβάλλεται στον πίνακα 3.7. Το μοριακό βάρος του μείγματος ισούται με 20,09.

Συστατικό	%mole
CO ₂	5,07
N ₂	5,7
C ₂ H ₆	5,1
C ₃ H ₈	4,55
CH ₄	79,58

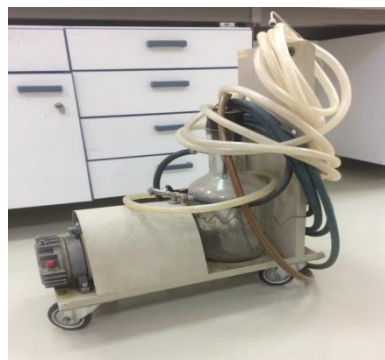
3.7: Μοριακή σύσταση αερίου μείγματος



Εικόνα 3.17: Φιάλη φόρτωσης αερίου μείγματος.

3.2.3 Συσκευή κενού

Πρόκειται για συσκευή που σκοπός της ήταν η απομάκρυνση του ατμοσφαιρικού αέρα. Είναι βεβαίως αποδεκτό ότι δεν δύναται να δημιουργήσει απόλυτο κενό.



Εικόνα 3.18: Συσκευή κενού.

3.2.4 Συσκευή τροφοδότησης του εμβολοφόρου κυλίνδρου με απιονισμένο νερό

Πρόκειται για δοχείο όγκου περίπου 300 ml με δύο εξόδους με βάνες, η μία στο ανώτερο τμήμα του δοχείου και η δεύτερη στο κατώτερο. Όταν το δοχείο πληρούταν με νερό και αέριο, εισήχθη πεπιεσμένος αέρας στο άνω τμήμα ώστε να ανέλθει η πίεση των ρευστών και κλείνοντας τη βάνα στο άνω τμήμα και ανοίγοντας αυτή στο κάτω τμήμα, το νερό διοχετεύτηκε από το κάτω τμήμα του



Εικόνα 3.19: Συσκευή τροφοδότησης εμβολοφόρου κελλιού ενός λίτρου.

δοχείου στον εμβολοφόρο κύλινδρο.

3.2.5 Παροχή πεπιεσμένου αέρα με πιστόλι.

Στον εργαστηριακό χώρο του Εργαστηρίου Ανάλυσης Ρευστών και Πυρήνων Υπόγειων Ταμιευτήρων υπήρξε συσκευή παροχής πεπιεσμένου αέρα. Διέθετε πιστόλι εκτόξευσης του αερίου, με ελαστικό καλώδιο ώστε να μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε όλο το εργαστήριο. Η μέγιστη πίεση του αερίου που εκτοξεύει είναι περίπου 8 bar.

3.2.6 Σύριγγα εκτόνωσης

Χρησιμοποιήθηκε σύριγγα όγκου 100ml που είχε τη δυνατότητα να κλείνει αεροστεγώς έτσι ώστε να μην επικοινωνεί με τον ατμοσφαιρικό αέρα. Χρησιμοποιήθηκε για τη συλλογή δείγματος αερίου για τον προσδιορισμό της διαλυτότητας των αερίων στην υδατική φάση.



Εικόνα 3.20: Σύριγγα εκτόνωσης.

3.2.7 Ηλεκτρικό αγωγιμόμετρο

Χρησιμοποιήθηκε ηλεκτρικό αγωγιμόμετρο για τον προσδιορισμό της ηλεκτρικής αγωγιμότητας που είναι πολύ σημαντική ιδιότητα γιατί μέσω αυτής προσδιορίζεται η αλατότητα του νερού.



Εικόνα 3.21: Ηλεκτρικό αγωγιμόμετρο.

3.2.8 Αέριος χρωματογράφος

Ο αέριος χρωματογράφος χρησιμοποιήθηκε για την ανάλυση της αέριας φάσης που προκύπτει από την εκτόνωση του ρευστού, στο τέλος του κάθε πειράματος. Ο αέριος χρωματογράφος έδωσε τη σύσταση του διαλυμένου αερίου της υδατικής φάσης. Χρησιμοποιήθηκε χρωματογράφος PERKIN ELMER 8700. Τα βασικά στοιχεία του συστήματος ήταν τα ακόλουθα:

- A) Εισαγωγέας του δείγματος.
- B) Κλίβανος θερμοστατούμενων στηλών.

- C) Χρωματογραφικές στήλες.
- D) Ανιχνευτές.
- E) Ηλεκτρονικός καταγραφέας - ολοκληρωτής χρωματογραφικού σήματος.

Το αναλυτικό μέρος αποτελείται από δύο χρωματογραφικές στήλες που είναι συνδεδεμένες μεταξύ τους και με το σύστημα εισαγωγής του δείγματος με τη βοήθεια δύο βαλβίδων πολλαπλών εισόδων, δύο θέσεων, μηδενικού νεκρού όγκου της VICI. Οι βαλβίδες διοχετεύουν το αέριο προς διαφορετικές κατευθύνσεις, ανάλογα με τη θέση στην οποία βρίσκονται, δίνοντας τη δυνατότητα αντιστροφής ή διακοπής της διέλευσης του από τις χρωματογραφικές στήλες. Οι βαλβίδες λειτουργούν με τη βοήθεια πνευματικού ενεργοποιητή (actuator), ο οποίος ελέγχεται από τον επεξεργαστή του χρωματογράφου και προγραμματίζεται χρονικά.



Εικόνα 3.22: Αέριος χρωματογράφος PERKIN ELMER 8700.

Στο συγκεκριμένο σύστημα υπάρχουν δύο ανιχνευτές συνδεδεμένοι σε σειρά.

- A) Ανιχνευτής θερμικής αγωγιμότητας (Thermal conductivity detector).
- B) Ανιχνευτής ιονισμού φλόγας (Flame Ionization Detector).

Ο ανιχνευτής θερμικής αγωγιμότητας αποτελείται από μία κυψελίδα, μέσω της οποίας διέρχεται το αέριο ρεύμα της χρωματογραφικής στήλης και μία από την οποία διέρχεται μόνιμα ρεύμα φέροντος αερίου. Εντός των κυψελίδων υπάρχουν αντιστάσεις που συγκροτούν μια γέφυρα Wheastone.

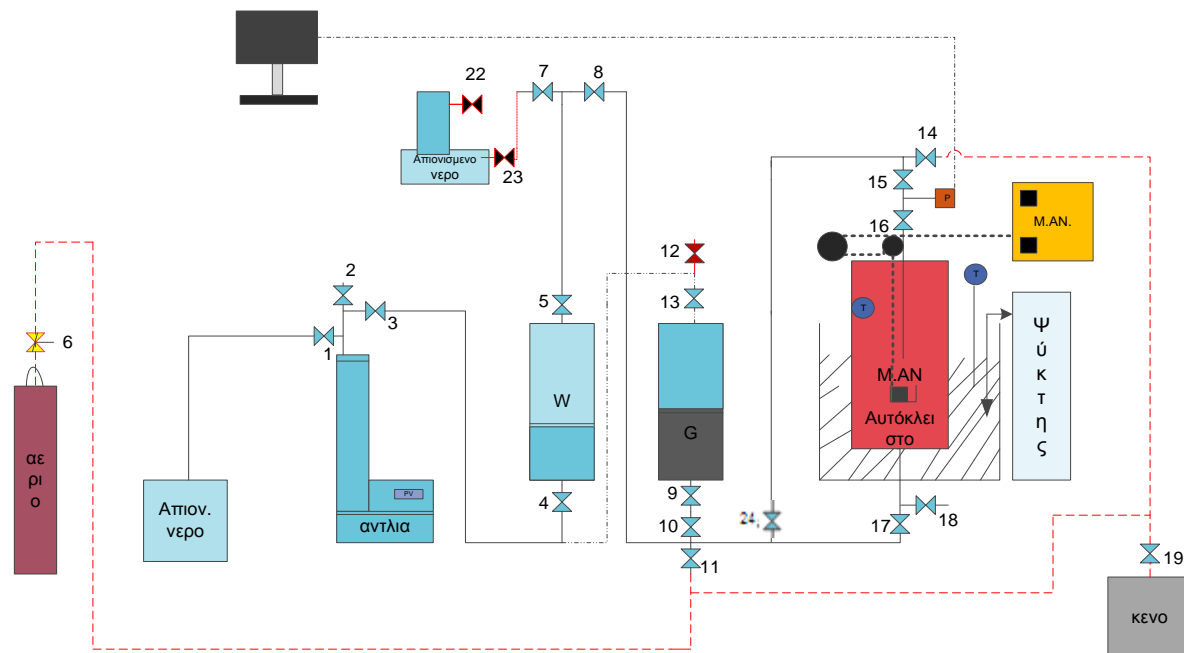
Όταν από τη στήλη του χρωματογράφου εξέρχεται μόνο φέρον αέριο, η γέφυρα βρίσκεται σε ισορροπία λόγω της σταθερής θερμοκρασίας (ίσες αγωγιμότητες αερίων ρευμάτων) που αναπτύσσεται στις αντιστάσεις και δίδει μηδενικό σήμα, δηλαδή τη γραμμή βάσης (baseline).

Με την εμφάνιση κάποιου συστατικού στο αέριο ρεύμα της στήλης, η αγωγιμότητα του ρευστού αλλάζει, άρα και η θερμοκρασία των αντιστάσεων, με αποτέλεσμα τη δημιουργία διαφοράς δυναμικού στα άκρα της γέφυρας. Το σήμα ενισχύεται και καταγράφεται.

Η λειτουργία του ανιχνευτή ιονισμού φλόγας (FID) στηρίζεται στη μέτρηση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας μίας φλόγας υδρογόνου, στην οποία καίγονται τα συστατικά του μείγματος μετά την έξοδό τους από τη στήλη. Όταν καίγεται μόνο H_2 , το ρεύμα που δημιουργείται αποτελεί τη γραμμή βάσης (baseline) η οποία είναι σταθερή με το χρόνο. Με

την είσοδο στη φλόγα οργανικών μορίων δημιουργούνται ιόντα και ελεύθερα ηλεκτρόνια. Έτσι η αγωγιμότητα της φλόγας αυξάνει. Το ρεύμα που δημιουργείται ενισχύεται και τα αποτελέσματα καταγράφονται σε ηλεκτρονικό υπολογιστή όπου ερμηνεύονται και υπολογίζεται η σύσταση του αερίου.

4. Πειραματικές διαδικασίες



Σχήμα 4.1: Πειραματική διάταξη.

4.1 Κανόνες ασφαλείας για την παρούσα εργαστηριακή μελέτη

Ο σχεδιασμός καθώς και η συναρμολόγηση της πειραματικής διάταξης διεξήχθησαν υπό αυστηρούς κανόνες ασφαλείας. Οι βασικοί παράγοντες που επέβαλλαν αυτούς τους κανόνες ήταν:

- I. Η χρήση ηλεκτρικού ρεύματος σε συνδυασμό με την παρουσία νερού εντός της πειραματικής διάταξης. Τα μέτρα τα οποία λήφθηκαν για την αποφυγή ατυχημάτων ήταν η τοποθέτηση του δοχείου του αποσταγμένου νερού σε απόσταση ασφαλείας από τα καλώδια σύνδεσης του ηλεκτρικού ρεύματος, τον ηλεκτρονικό υπολογιστή και τις κονσόλες των αντλιών. Επίσης, τοποθετήθηκαν όλα τα καλώδια στο πίσω μέρος του πάγκου εργασίας σε απόσταση ασφαλείας από τις πηγές αποσταγμένου νερού και από τον κλίβανο.
- II. Η υψηλή πίεση των ρευστών. Τα μέτρα ασφαλείας όσον αφορά την υψηλή πίεση περιελάμβαναν τον κατάλληλο σχεδιασμό της διάταξης, ελαχιστοποιώντας την πιθανότητα για διαρροές και εξασφαλίζοντας καλύτερο έλεγχο της όλης διάταξης. Επιπλέον, η ασφάλεια προς την υψηλή πίεση, επιτεύχθηκε διαμέσου της χρήσης και τοποθέτησης των βαλβίδων υψηλής πίεσης και των συνδέσμων σε απόσταση ασφαλείας από τα καλώδια παροχής ρεύματος. Τέλος, η φιάλη του μεθανίου και των άλλων αέριων υδρογονανθράκων τοποθετήθηκαν σε απόσταση ασφαλείας από την υπόλοιπη διάταξη.

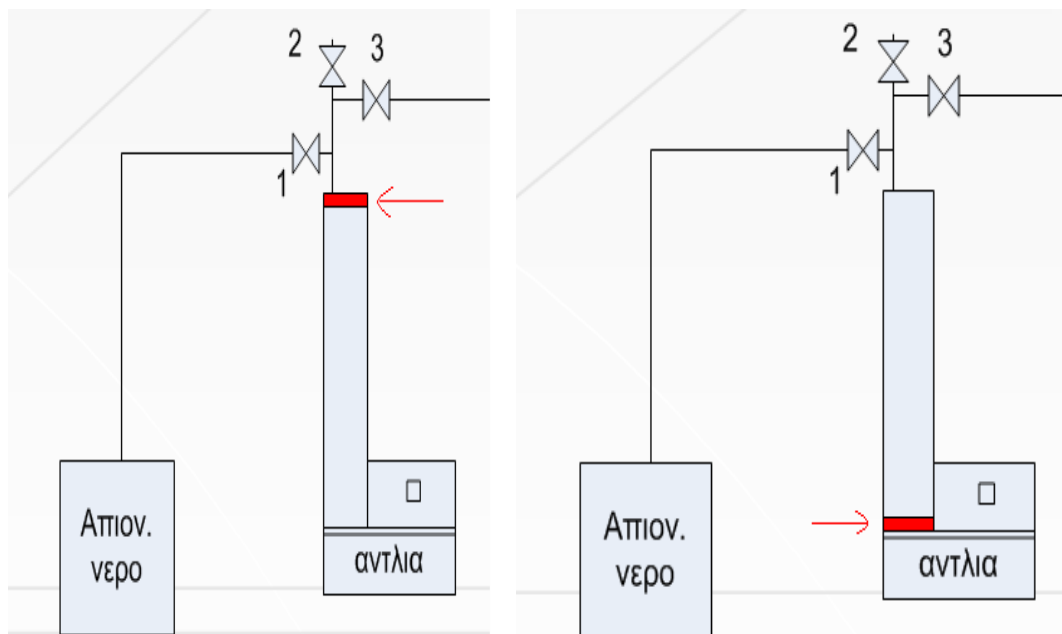
4.2 Έλεγχος λειτουργίας της πειραματικής διάταξης

Πριν την έναρξη των πειραμάτων, πραγματοποιήθηκε ο καθαρισμός της διάταξης με απιονισμένο νερό και ο έλεγχος της λειτουργίας της.

Οι περιγραφές των διαδικασιών του ελέγχου λειτουργίας της διάταξης που ακολουθούν βασίζονται στο σχήμα 4.1 .

4.2.1 Πλήρωση της αντλίας με νερό

Η αντλία που χρησιμοποιήθηκε έχει χωρητικότητα 507 ml. Ιδιαίτερη προσοχή δόθηκε στο να απομακρυνθεί ο αέρας από το θάλαμο της αντλίας κι αυτό γιατί αν παρέμενε αέρας στη διάταξη οι μετρήσεις της πίεσης θα παρουσίαζαν μεγάλο σφάλμα.



Εικόνα 4.1: Αντλία ISCO με το έμβολό στην ανώτερη και κατώτερη θέση αντίστοιχα.

Η διαδικασία πλήρωσης της αντλίας (εικόνα 4.1) που έλαβε χώρα στο εργαστήριο ακολούθησε τα παρακάτω βήματα:

1. Μέσω της βάνας (1) συνδέθηκε το δοχείο του νερού με την αντλία.
2. Η βάνα (1) ήταν ανοικτή, οι βάνες (2,3) ήταν κλειστές.
3. Μετακινήθηκε το εμβολο της αντλίας στην ανώτερη θέση.
4. Άρχισε να κατεβαίνει το εμβολο της αντλίας και δημιουργήθηκε υποπίεση έτσι ώστε να υπάρξει ροή από το δοχείο του νερού μέσα στο θάλαμο της αντλίας.
5. Αφού έφτασε στην κατώτερη θέση το εμβολο, έκλεισε η βάνα (1).
6. Άνοιξε η βάνα (2) και τέθηκε η αντλία σε λειτουργία. Απομακρύνθηκε όλος ο αέρας από το θάλαμο της αντλίας.

7. Έκλεισε η βάννα (2) όταν παρατηρήθηκε νερό στην έξοδο της.
8. Σταμάτησε η λειτουργία της αντλίας όταν έφτασε τα 10 bar.

4.2.2 Πλήρωση των εμβολοφόρων κελιών

Όσον αφορά την πλήρωση των δύο εμβολοφόρων κελιών που περιλαμβανόντουσαν στη διάταξη, ακολουθήθηκαν οι εξής ενέργειες. Αρχικά τα εμβολοφόρα κελιά αποσυνδέθηκαν από την πειραματική διάταξη και γέμισαν με νερό από πάνω ώσπου το έμβολο τους βρέθηκε στην κατώτερη θέση. Τα κελιά επέστρεψαν στη διάταξη αλλά αυτή τη φορά γεμάτα με νερό.

Ο έλεγχος της λειτουργίας της πειραματικής διάταξης περιελάμβανε τον έλεγχο της στεγανότητάς της.

4.2.3 Έλεγχος στεγανότητας

Αμέσως μετά την πλήρωση της αντλίας και των κελιών με νερό δοκιμάστηκε η αντοχή της διάταξης σε μεγάλες πιέσεις για να παρατηρηθούν τυχόν διαρροές. Ο έλεγχος για τυχόν διαρροές έγινε σταδιακά σε όλη τη διάταξη ξεκινώντας από τη γραμμή που συνδέει την αντλία με το κελί του νερού, μετά στο κελί με το απιονισμένο νερό, έπειτα στη γραμμή που συνδέει το κελί του νερού με το αυτόκλειστο του πειράματος. Στη συνέχεια, η διαδικασία του ελέγχου στεγανότητας συνεχίστηκε για το κελί του αερίου και τη γραμμή που συνδέει αυτό με το αυτόκλειστο και τέλος έγινε για το ίδιο το αυτόκλειστο. Όσες φορές χρειάστηκε, τροφοδοτήθηκε η αντλία με απιονισμένο νερό.

Αναλυτικά, η διαδικασία ελέγχου στεγανότητας που διαδραματίστηκε ήταν η εξής:

4.2.3.1 Έλεγχος στεγανότητας γραμμής αντλίας

Τα βήματα για τον έλεγχο της στεγανότητας της γραμμής που συνδέει την αντλία με τα εμβολοφόρα κελιά ήταν τα εξής:

1. Άνοιξαν οι βάνες (3,4,12) και τέθηκε η αντλία σε λειτουργία.
2. Γέμισε η γραμμή (3,4,12,13) με νερό.
3. Μόλις παρατηρήθηκε να υπάρχει ροή νερού στις βάνες (4) και (12), βιδώθηκαν οι βάνες (4) και (12).
4. Αυξήθηκε η πίεση της γραμμής στα 50 bar με εισπίεση νερού από την αντλία και παρατηρήθηκαν τυχόν μεταβολές στην ένδειξη της παροχής της αντλίας για τα επόμενα 10 λεπτά.
5. Αυξήθηκε η πίεση της αντλίας στα 200 bar και παρατηρήθηκαν πάλι τυχόν μεταβολές της ένδειξης της παροχής της αντλίας για τυχόν διαρροές.
6. Μειώθηκε η πίεση στα 10 bar και έκλεισε η βάννα (3).

4.2.3.2 Έλεγχος στεγανότητας γραμμής κελιού νερού

Τα βήματα ελέγχου της στεγανότητας της γραμμής που συνδέει το εμβολοφόρο κελί του νερού με τον αντιδραστήρα (κάτω γραμμή) ήταν τα εξής:

1. Προηγουμένως πληρώθηκε το εμβολοφόρο κελί του νερού με απιονισμένο νερό από πάνω και το έμβολο του κελιού κατέβηκε στην κατώτερη θέση.
2. Έπειτα, έκλεισαν όλες οι βάνες.
3. Άνοιξαν οι βάνες (3,4,5,7).
4. Μόλις παρατηρήθηκε έξοδος απιονισμένου νερού από τη βάνα (7) έκλεισε η βάνα (7).
5. Άνοιξαν οι βάνες (8,9,10,17).
6. Ξεκίνησε η αντλία να λειτουργεί και πληρώθηκε η γραμμή 8-17 με νερό.
7. Μόλις παρατηρήθηκε ροή καθαρού νερού στις βάνες (9,17) έκλεισαν.
8. Διατηρήθηκε η πίεση σταθερή στα 50 bar για 10 λεπτά και παρατηρήθηκαν τυχόν αλλαγές στη τιμή της παροχής που δίνεται από την αντλία. Η παροχή ήταν σταθερή και επομένως, δεν υπήρχαν διαρροές.
9. Αυξήθηκε η πίεση στα 200 bar και επαναλήφθηκε η διαδικασία.
10. Μειώθηκε η πίεση στα 10 bar και έκλεισαν όλες τις βάνες.

4.2.3.3 Έλεγχος στεγανότητας πάνω γραμμής

Τα βήματα ελέγχου της στεγανότητας της γραμμής που συνδέει τα εμβολοφόρα κελιά με την άνω έξοδο του αντιδραστήρα (άνω γραμμή) ήταν τα εξής:

1. Έκλεισαν όλες οι βάνες.
2. Τέθηκε σε λειτουργία η αντλία.
3. Άνοιξαν οι βάνες (3,4,5,8,24,14).
4. Μόλις παρατηρήθηκε έξοδος νερού από τη βάνα (14) έκλεισε η βάνα (14).
5. Αυξήθηκε η πίεση στα 50 bar με εισπίεση νερού από την αντλία και παρατηρήθηκαν τυχόν διαρροές για τα επόμενα 10 λεπτά.
6. Έπειτα, παρατηρήθηκε η τιμή της παροχής της αντλίας στα 200 bar για 10 λεπτά.
7. Μειώθηκε η πίεση στα 10 bar.
8. Έκλεισαν όλες τις βάνες.

4.2.3.4 Έλεγχος στεγανότητας αυτοκλείστου

Τα βήματα ελέγχου της στεγανότητας του αυτόκλειστου αντιδραστήρα ήταν τα εξής:

1. Έκλεισαν όλες τις βάνες.
2. Τέθηκε η αντλία σε λειτουργία και άνοιξαν οι βάνες (3,4,5,8,17,16,15,14,24).
3. Έκλεισε η βάνα (14) μόλις παρατηρήθηκε έξοδος απιονισμένου νερού.
4. Επίσης, έκλεισαν οι βάνες (15,16).
5. Αυξήθηκε η πίεση της αντλίας στα 50 bar μέσω εισπίεσης νερού και παρατηρήθηκαν μεταβολές στην τιμή της παροχής της αντλίας.

6. Αυξήθηκε η πίεση στα 200 bar και παρατηρήθηκαν τυχόν μεταβολές της παροχής.
7. Έκλεισαν όλες οι βάνες.

4.2.3.5 Έλεγχος στεγανότητας της πειραματικής διάταξης μέχρι τα 200 bar

Τα βήματα ελέγχου της στεγανότητας της πειραματικής διάταξης μέχρι τα 200 bar ήταν τα εξής:

1. Ανοίχθηκε μόνο η βάνα (3).
2. Άρχισε να λειτουργεί η αντλία αυξάνοντας την πίεση σταδιακά μέχρι τα 200 bar.
3. Έγινε καταγραφή για τυχόν διαρροές για τα επόμενα 10 λεπτά.
4. Άνοιξαν οι βάνες (4,5) και η βάνα (8).
5. Η πίεση έφτασε τα 200 bar σταδιακά λόγω εισπίεσης νερού από την αντλία.
6. Έγινε καταγραφή για τυχόν διαρροές για τα επόμενα 10 λεπτά.
7. Ανοίχθηκαν οι βάνες (10,24,15).
8. Η πίεση έφτασε τα 200 bar σταδιακά λόγω εισπίεσης νερού από την αντλία.
9. Έγινε καταγραφή για τυχόν διαρροές για τα επόμενα 10 λεπτά.
10. Ανοίχθηκε η βάνα (17).
11. Πληρώθηκε το αυτόκλειστο με νερό.
12. Η πίεση στο αυτόκλειστο έφτασε μέχρι τα 200 bar λόγω εισπίεσης νερού από την αντλία.
13. Παρατηρήθηκαν τυχόν μεταβολές της παροχής για τα επόμενα 10 λεπτά.
14. Επανήλθε η πίεση στα 10 bar.

Όταν η αντλία άδειασε από νερό, έκλεισε η βάνα (3). Πληρώθηκε η αντλία με νερό από το δοχείο του νερού και προχώρησε το πείραμα.

Η μέγιστη μεταβολή της παροχής που παρατηρήθηκε κατά τη διάρκεια που εφαρμογής της μέγιστης πίεσης (200 bar) για όλη τη διάταξη ήταν χαμηλότερη από 0,015ml/min που μπορεί να οφείλεται στη συμπίεστικότητα του εξοπλισμού ή του ρευστού.

Συνεπώς, όλα έδειξαν ότι όλη η διάταξη μπορεί να θεωρηθεί ότι παρέχει στεγανότητα.

Στη συνέχεια, εμβαπτίστηκε το αυτόκλειστο σε ψυκτικό λουτρό.

4.2.4 Βαθμονόμηση μανόμετρων

Η βαθμονόμηση του μανομέτρου δεν χρειάστηκε να πραγματοποιηθεί διότι χρησιμοποιήθηκε ηλεκτρικό μανόμετρο ακριβείας τοποθετημένο ώστε να επικοινωνεί με το εσωτερικό τμήμα του αυτοκλείστου αντιδραστήρα. Τα ενσωματωμένο μανόμετρο του αυτοκλείστου αντιδραστήρα καθώς και η ένδειξη της πίεσης της αντλίας δεν λήφθηκαν υπόψη καθώς δεν χρειάστηκε να χρησιμοποιηθούν στις πειραματικές μετρήσεις.

4.3 Φόρτωση νερού

Τα βήματα της διαδικασίας φόρτωσης νερού στον αυτόκλειστο αντιδραστήρα ήταν τα εξής:

1. Πληρώθηκε το κελί του νερού από πάνω ώσπου το εμβολο του βρέθηκε στην κατώτερη θέση.
2. Ξεκίνησε να λειτουργεί η αντλία και ανοίχθηκαν οι βάνες (3,4,5,7).
3. Όταν εξήλθε νερό από τη βάνα (7), έκλεισε η βάνα (7) και σημειώθηκε η ένδειξη της αντλίας.
4. Συνέχισε να λειτουργεί η αντλία και ανοίχθηκε η βάνα (17).
5. Η αντλία συνέχισε να λειτουργεί μέχρις ο όγκος της μειώθηκε στον όγκο που προβλεπόταν να προστεθεί στο αυτόκλειστο.
6. Έκλεισε η βάνα (17) και σταμάτησε να λειτουργεί η αντλία .
7. Γνωρίζοντας τον όγκο και την πυκνότητα του νερού υπολογίστηκαν τα mole του νερού που βρίσκονταν στο αυτόκλειστο.

$$Nh_2o = \frac{V \cdot \rho}{18} \quad (4.1)$$

Μοριακό βάρος νερού = 18

Nh_2o τα mole του νερού

V ο όγκος του νερού

ρ η πυκνότητα του νερού

4.4 Φόρτωση αερίου στο εμβολοφόρο κελί του αερίου

Για τη φόρτωση του αερίου μείγματος στο εμβολοφόρο κελί ακολουθήθηκαν τα παρακάτω βήματα:

1. Αρχικά εφαρμόστηκε κενό για να φύγει ο αέρας στη γραμμή 08-10-11-17-24.
2. Οι βάνες (11,19,10,9) ήταν ανοικτές κατά τη διαδικασία του κενού.
3. Έκλεισαν οι βάνες (19,11).
4. Το εμβολο του κελιού του αερίου βρισκόταν στην κατώτερη θέση, και η αντλία ασκούσε πίεση 10 bar με εισπίεση νερού στο άνω τμήμα του κελιού του αερίου έχοντας τις βάνες (3,13) ανοικτές.
5. Συνδέθηκε η φιάλη του αερίου με τη βάνα (11).
6. Ξεβιδώθηκε ελαφρώς ο σύνδεσμος της βάνας (11) και ακολούθησε η διοχέτευση μικρής ποσότητας αερίου από τη φιάλη στη γραμμή, ώστε να απομακρυνθεί ο εναπομείναν ατμοσφαιρικός αέρας (purge).
7. Έπειτα, βιδώθηκε εκ νέου ο σύνδεσμος της βάνας (11).
8. Ρυθμίστηκε η πίεση εξόδου από τη φιάλη του αερίου δια μέσω του μανοεκτονωτή.
9. Ανοίχθηκε η βάνα-μανοεκτονωτής του αερίου (6) και το εμβολο του κελιού του αερίου εκτοπίστηκε προς τα πάνω.

10. Έκλεισε η βάνα (11).
11. Απομακρύνθηκε η φιάλη του αερίου.
12. Έκλεισε η βάνα (13).
13. Έκλεισε η βάνα (9,10).
14. Πιέστηκε το αέριο μέσω της εισπίεσης νερού της αντλίας έτσι ώστε να κινηθεί το έμβολο προς τα κάτω.
15. Άνοιξε η βάνα (9,10,17).
16. Διοχετεύτηκε το εσωτερικό του κελιού του αερίου στο αυτόκλειστο.
17. Έκλεισαν οι βάνες (9,10,17).

4.5 Φόρτωση μεθανίου

Η φόρτωση του μεθανίου στον αυτόκλειστο αντιδραστήρα, ακολούθησε διαφορετική μεθοδολογία από αυτή που περιγράφηκε στο κεφάλαιο 4.4. Ακολουθήθηκε ένας πιο σύντομος τρόπος, απευθείας φόρτωση αερίου από τη φιάλη στο αυτόκλειστο χωρίς την παρέμβαση του εμβολοφόρου κελιού. Αναλυτικά, ακολουθήθηκαν τα παρακάτω βήματα:

1. Έκλεισαν όλες οι βάνες.
2. Συνδέθηκε η αντλία του κενού στη βάνα (14), και εφαρμόστηκε κενό για τουλάχιστον 20 λεπτά έχοντας τις βάνες (14,15,16) ανοικτές. Δημιουργώντας υποπίεση, το νερό μετέφερε μάζα στην αέρια φάση και έτσι, παρασύρθηκε προς την έξοδο ο εναπομείνας ατμοσφαιρικός αέρας.
3. Έκλεισε η βάνα (14).
4. Έπειτα, συνδέθηκε η φιάλη του μεθανίου στη βάνα (18), όμως δεν βιδώθηκε ο σύνδεσμος της βάνας (18) τόσο ώστε να φραγεί η επικοινωνία του αέρα εσωτερικά της γραμμής σύνδεσης με τον ατμοσφαιρικό αέρα.
5. Διοχετεύτηκε μικρή ποσότητα μεθανίου μέσα στη γραμμή 6-18, η οποία παρέσυρε τον ατμοσφαιρικό αέρα προς την έξοδο που βρισκόταν στη χαλαρή επαφή που έχει ο σύνδεσμος με τη βάνα (18) (purge).
6. Βιδώθηκε καλά ο σύνδεσμος της βάνας (18).
7. Απελευθερώθηκε μικρή ποσότητα μεθανίου από τη φιάλη του μεθανίου στον αντιδραστήρα έχοντας τη βάνα (18) ανοικτή.
8. Άνοιξε η βάνα (14), και μόλις παρατηρήθηκε έξοδος αερίου στη βάνα (14), έκλεισε. Οι βάνες (15,16) παρέμειναν ανοικτές.
9. Αυτή η διαδικασία ονομάζεται "huff-and-puff". Η διαδικασία "huff-and-puff" επαναλήφθηκε.
10. Εισήχθησαν στο αυτόκλειστο, μέσω της φιάλης του μεθανίου, τα mole μεθανίου που προσδιοριζόντουσαν να τροφοδοτήσουν το αυτόκλειστο.
11. Έκλεισε η βάνα (18) και αποσυνδέθηκε η φιάλη του αερίου.

4.6 Προσθήκη μείγματος αερίου στο αυτόκλειστο

Αρχικά, προστέθηκαν 60 ml νερό στο αυτόκλειστο. Εφαρμόστηκε κενό για 15 λεπτά στο αυτόκλειστο. Μετά τα 15 λεπτά, θεωρήθηκε πως η αέρια φάση του αντιδραστήρα περιείχε μόνο υδρατμούς. Προστέθηκαν στο αυτόκλειστο περίπου 2 L αερίου μετρημένο σε κανονικές συνθήκες. Καταγράφηκε η πίεση των ρευστών του αντιδραστήρα από το μανόμετρο και ο όγκος του αερίου που φορτώθηκε από τον όγκο της αντλίας.

4.7 Προετοιμασία μετρήσεων διαλυτότητας αερίου

Η μέθοδος που αναπτύχθηκε για το σχηματισμό υδριτών ήταν η ακόλουθη:

- I. Εισαγωγή στον αντιδραστήρα, της επιθυμητής ποσότητας αερίου και νερού για το σχηματισμό υδρίτη + περίσσεια ποσότητα νερού.
- II. Θερμοστάτηση του αντιδραστήρα στην επιλεγείσα θερμοκρασία σχηματισμού του υδρίτη.
- III. Ρύθμιση του μαγνητικού αναδευτήρα για ρυθμό ανάδευσης στο μέγιστο των στροφών (900 RPM).

4.8 Διαλυτότητα αερίου στην υδατική φάση

Έχοντας επιτευχθεί θερμοδυναμική ισορροπία στον αντιδραστήρα, υπολογίστηκε η διαλυτότητα των αερίων στην υδατική φάση. Για τον υπολογισμό της διαλυτότητας του αερίου στην υδατική φάση, χρειάστηκε να υπολογιστεί ο όγκος και η σύσταση της αέριας φάσης καθώς και η μάζα της υγρής φάσης της σύριγγας της δειγματοληψίας.

4.8.1 Υπολογισμός όγκου αέριας φάσης και μάζας υγρής φάσης

Αναλυτικά τα βήματα που ακολουθήθηκαν για να συλλεχθεί δείγμα ήταν τα εξής:

1. Ρυθμίστηκε η πίεση της αντλίας ίδια με αυτή του αυτοκλείστου και πατήθηκε το κουμπί 'run'.
2. Ανοίχθηκαν οι βάνες (3,4,5,8,24,15,16).
3. Τοποθετήθηκε η σύριγγα στη βάνα (18).
4. Ανοίχθηκε ελαφρώς η βάνα (18).
5. Συλλέχθηκαν περίπου 1cc νερού στη σύριγγα ώστε να γίνει έκπλυση (purge) και έκλεισε η βάνα (18).
6. Άδειασε το περιεχόμενο της σύριγγας και μετρήθηκε το βάρος της.
7. Τοποθετήθηκε η σύριγγα στη θέση της βάνας (18).
8. Ανοίχθηκε ελαφρώς η βάνα (18) και συλλέχθηκαν περίπου 30 cc ρευστών.
9. Έκλεισε η βάνα (18) και σφραγίστηκε η σύριγγα.
10. Ζυγίστηκε η σύριγγα.
11. Αφέθηκε η σύριγγα σε αδράνεια για 15 λεπτά τουλάχιστον ώστε να απελευθερωθεί το διαλελυμένο αέριο.

Επειδή τα ρευστά της σύριγγας της δειγματοληψίας βρίσκοντουσαν σε πίεση μεγαλύτερη της ατμοσφαιρικής ακολουθήθηκαν οι παρακάτω ενέργειες:

- I. Τοποθετήθηκε η σύριγγα κάθετα, με την έξοδο να κατευθύνεται προς τα κάτω.
- II. Άνοιξε η βαλβίδα της σύριγγας και τα ρευστά εκτονώθηκαν σε ατμοσφαιρική πίεση σπρώχνοντας περίπου 1-2 ml νερό προς της έξοδο χωρίς να επηρεάζεται το αέριο.
- III. Καταγράφηκε το νέο βάρος της σύριγγας που προέκυψε μέσω της ζυγαριάς, με ακρίβεια οργάνου $\pm 0,01$, και ο όγκος του αερίου οπτικά, με σφάλμα της μέτρησης της σύριγγας $\pm 1\%$.

Για τον προσδιορισμό της διαλυτότητας του αερίου στο νερό ακολουθήθηκαν τα εξής βήματα:

- I. Υπολογίστηκε η θερμοκρασία δωματίου κάθε φορά που αναλυόταν δείγμα.
- II. Υπολογίστηκε η τάση ατμών του νερού, που δημιουργείται στη θερμοκρασία του δωματίου.
- III. Υπολογίστηκε η πυκνότητα του νερού για τη θερμοκρασία του δωματίου.
- IV. Η διαφορά του βάρους που προέκυψε από τις μετρήσεις στη ζυγαριά, της σύριγγας χωρίς δείγμα και μαζί με δείγμα, έδωσε το βάρος των ρευστών, που κατά συνέπεια πρόκειται για το βάρος του νερού.
- V. Επίσης, προσδιορίστηκε ο όγκος του αερίου όταν τα ρευστά βρίσκονταν σε ατμοσφαιρική πίεση. Ο όγκος του αερίου προκύπτει οπτικά από τη διεπιφάνεια του νερού - αερίου μέχρι το έμβολο της σύριγγας.
- VI. Τα mole της αέριας φάσης μετρήθηκαν κάνοντας χρήση της καταστατικής εξίσωσης των ιδανικών αερίων ($n_{gas} = \frac{P \cdot V}{R \cdot T}$).
- VII. Τα mole του νερού που εγκλωβίστηκαν αρχικά στη σύριγγα προσδιορίστηκαν από τον τύπο των mole $N = m/M_w = m/18$.
- VIII. Γνωρίζοντας πλέον τα mole του αερίου και του νερού βρέθηκε η διαλυτότητα του αερίου, δηλαδή πόσα mole αερίου υπήρχαν για τα δεδομένα mole νερού, ($mole\ αερίου$)/($mole\ νερού$).

4.8.2 Προσδιορισμός σύστασης αερίου μείγματος

Στις περιπτώσεις που εξετάστηκε αέριο μείγμα υδρογονανθράκων, υπολογίστηκε η χημική σύσταση του αερίου από το χρωματογράφο. Από τη χημική σύσταση του αερίου, προσδιορίστηκε η διαλυτότητα των επιμέρους συστατικών του αερίου μείγματος.

4.9 Παρασκευή νερού επιθυμητής αλατότητας

Αρχικά, απομακρύνθηκε όλο το νερό του εμβολοφόρου κελιού καθώς και το νερό που βρισκόταν εντός του αντιδραστήρα. Έπειτα, παρασκευάστηκε νερό της επιθυμητής αλατότητας εντός ενός πλαστικού δοχείου και μεταφέρθηκε σταδιακά στο εμβολοφόρο κελί του νερού δια μέσω του τροφοδότη του κελιού του νερού.

Η επαλήθευση του υπολογισμού της αλατότητας έγινε βάσει της ηλεκτρικής αγωγιμότητας. Με το ηλεκτρικό αγωγιμόμετρο, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις ηλεκτρικής αγωγιμότητας και προσδιορίστηκε η αλατότητα του νερού. Τα βήματα για την ανάλυση της αλατότητας ήταν τα εξής:

1. Έχοντας πραγματοποιήσει χρωματογραφική ανάλυση στο αέριο, απελευθερώθηκε το εναπομείναν νερό της σύριγγας σε ένα μικρό ποτήρι.
2. Εμβαπτίστηκε ο ανιχνευτής του ηλεκτρικού αγωγιμόμετρου στο νερό και καταγράφηκε η τιμή της ηλεκτρικής αγωγιμότητας (εικόνα 4.2).
3. Από την ηλεκτρική αγωγιμότητα και τη θερμοκρασία του δωματίου υπολογίστηκε η αλατότητα του νερού.



Εικόνα 4.2: Ο ανιχνευτής του ηλεκτρικού αγωγιμόμετρου κατά την καταγραφή.

5. Αποτελέσματα πειραματικών μετρήσεων

5.1 Κατάσταση συστατικών φόρτωσης στο αυτόκλειστο

Αρχικά, προστέθηκε νερό στο αυτόκλειστο από την αντλία και η πίεση ανήλθε στα 60 bar. Ακολούθησε η εισαγωγή μεθανίου στο αυτόκλειστο της διάταξης. Εισήχθησαν περίπου 55 ml σε σταθερή πίεση 60 bar, αφαιρώντας νερό από το αυτόκλειστο, με τη θερμοκρασία δωματίου να κυμαίνεται στους 28°C. Στον πίνακα 5.1 παρουσιάζονται πληροφορίες για την κατάσταση των συστατικών που εμπεριέχονται στον αντιδραστήρα. Η πυκνότητα και ο συντελεστής Z του μεθανίου υπολογίστηκαν από το ηλεκτρονικό site http://www.peacesoftware.de/einigewerte/methan_e.html ενώ η πυκνότητα του νερού υπολογίστηκε από http://www.peacesoftware.de/einigewerte/wasser_dampf_e.html.

Συστατικό φόρτωσης στο αυτόκλειστο	Όγκος (ml)	Πίεση (bar)	Θερμοκρασία (°C)	Moles	Πυκνότητα (kg/m ³)	Συντελεστής απόκλισης Z
Μεθάνιο	52,37	60	28	0,1407	42,618	0,9047
Νερό	47,63	60	28	2,6461	1002,8	

Πίνακας 5.1: Πίνακας περιγραφής της κατάστασης των συστατικών του αντιδραστήρα μετά τη φόρτωση του μεθανίου.

5.2 Μετρήσεις ισορροπίας υδρίτη μεθανίου

Ο αντιδραστήρας απομονώθηκε από την υπόλοιπη διάταξη και το σύστημα ισορρόπησε στην επιθυμητή θερμοκρασία ως τριφασικό. Πραγματοποιήθηκαν τρεις διαδοχικές σειρές μετρήσεων, στις οποίες καταγράφηκαν οι τιμές της πίεσης στις οποίες ισορρόπησε ο υδρίτης μεθανίου για δεδομένες τιμές της θερμοκρασίας στο θερμοκρασιακό εύρος 5°-18°C. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων συγκρίθηκαν με δεδομένα από τη βιβλιογραφία καθώς και με προσομοιώσεις του λογισμικού CSMGem ώστε να διαπιστωθεί η αξιοπιστία της μεθόδου ως προς τα αποτελέσματα.

Το λογισμικό CSMGem αναπτύχθηκε από τους Ballard και Sloan (2004). Το CSMGem είναι λογισμικό σχεδιασμένο για την πρόβλεψη της θερμοδυναμικής ισορροπίας του υδρίτη, με τις υπόλοιπες φάσεις. Λειτουργεί βάσει της ελαχιστοποίησης της ελεύθερης ενέργειας Gibbs του εξεταζόμενου συστήματος. Ο χρήστης του λογισμικού, απλά θέτει τις αρχικές συνθήκες πίεσης, θερμοκρασίας και σύστασης τροφοδοσίας

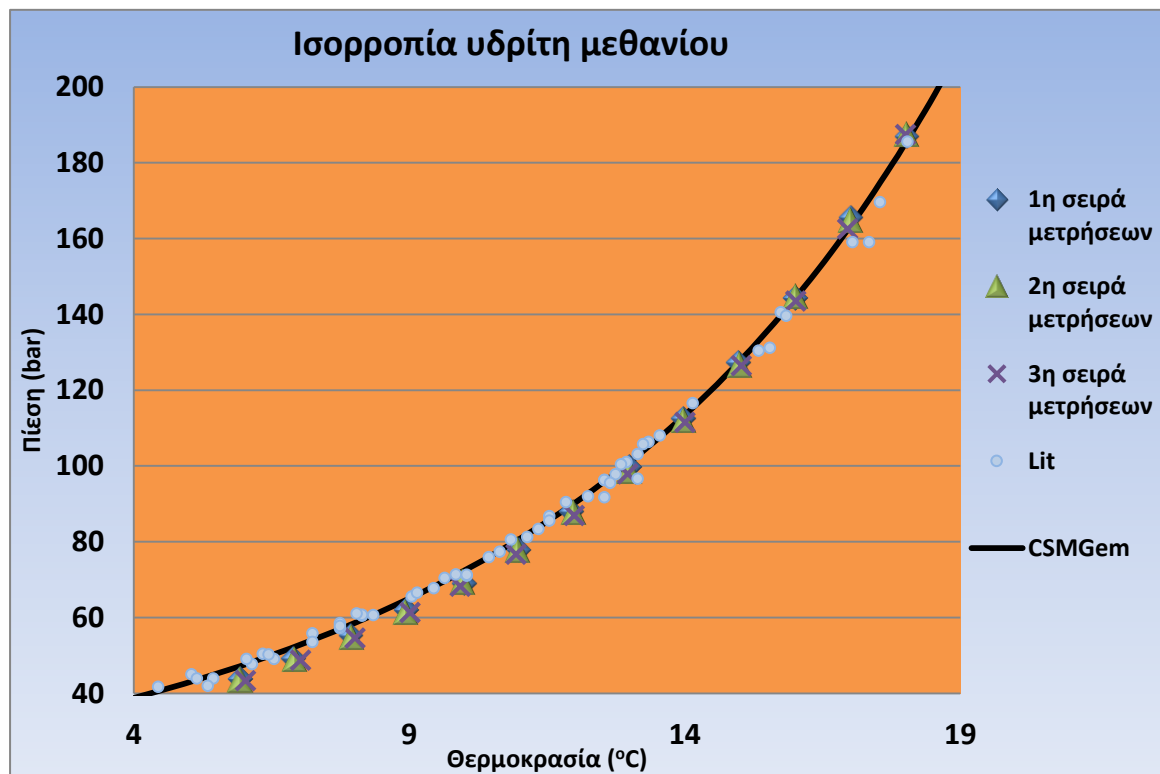
Έχοντας την ποσότητα μεθανίου για τη δημιουργία υδρίτη καθώς και περίσσεια νερού μέσα στο αυτόκλειστο, αυξήθηκε η πίεση στα 150 bar και μειώθηκε η θερμοκρασία στους 5°C ώστε να διασφαλιστεί η δημιουργία υδρίτη μεθανίου. Κατά τα 15' λεπτά, η πίεση δεν παρουσίαζε πτώση, όμως μετά την πάροδο των 15' λεπτών, και έχοντας διαρκή ανάδευση από το μαγνητικό αναδευτήρα στα 900 RPM, παρατηρήθηκε σταθερή πτώση της πίεσης. Προέκυψε το συμπέρασμα ότι ο υδρίτης δεν δημιουργείται ακαριαία αλλά χρειάζεται κάποιο χρονικό διάστημα ώστε να ισορροπήσει το σύστημα τις αλλαγές που

επήλθαν. Η πίεση σταμάτησε να μειώνεται όταν πλέον όλο το αέριο είχε δεσμευτεί στη φάση του υδρίτη καθώς και μικρή ποσότητα από αυτό, ως εν διαλύσει, στην υγρή φάση. Μετά, μειώθηκε η πίεση του συστήματος, μεταφέροντας νερό από την υδατική φάση του αντιδραστήρα πίσω στο κελί του νερού, και ανεβάζοντας τη θερμοκρασία του αντιδραστήρα ρυθμίζοντας τον ψύκτη σε υψηλότερη θερμοκρασία αποδομήθηκε ο υδρίτης εξ' ολοκλήρου. Η πίεση, έπειτα, τέθηκε στα 200 bar με την προσθήκη νερού από το κελί του νερού και η θερμοκρασία τέθηκε στους 18°C με ρύθμιση στον ψύκτη. Το σύστημα του αντιδραστήρα απομονώθηκε από την υπόλοιπη διάταξη ώστε ο υδρίτης μεθανίου να ισορροπήσει στην πίεση κορεσμού του. Ελήφθησαν τρεις σειρές μετρήσεων ακολουθώντας την ίδια διαδικασία, δηλαδή μειώνοντας τη θερμοκρασία και περιμένοντας να ισορροπήσει η πίεση (διαδικασία δημιουργίας του υδρίτη). Ελήφθησαν μετρήσεις για το θερμοκρασιακό εύρος 5-18°C με σταθερό βήμα -1°C. Τα αποτελέσματα που προέκυψαν συγκρίθηκαν με αποτελέσματα της βιβλιογραφίας και του προσομοιωτή CSMGem και προβάλλονται στον πίνακα 5.2.

1 ^η σειρά μετρήσεων		2 ^η σειρά μετρήσεων		3 ^η σειρά μετρήσεων		Βιβλιογραφία		Προσομοίωση CSMGem	
Θερμοκρασία (°C)	Πίεση (bar)	Θερμοκρασία (°C)	Πίεση (bar)	Θερμοκρασία (°C)	Πίεση (bar)	Θερμοκρασία (°C)	Πίεση (bar)	Θερμοκρασία (°C)	Πίεση (bar)
4,93	38,77	4,94	38,66	4,97	38,45	4,45	41,70	4,91	42,52
5,94	43,75	5,95	43,33	6,03	43,35	6,15	47,70	5,92	47,17
6,93	49,22	6,91	48,66	7,03	48,69	7,25	53,50	6,83	51,81
7,96	55,35	7,95	54,52	8,02	54,58	7,75	57,10	8,04	58,78
8,95	62,05	8,96	61,18	9,02	61,28	9,15	66,50	9,10	65,75
9,98	69,00	10,01	69,18	9,93	68,20	9,85	71,30	10,04	72,72
10,97	77,85	11,00	77,65	10,94	76,66	11,15	81,20	10,88	79,69
11,99	87,97	11,95	87,57	12,00	86,94	11,85	90,40	12,11	91,31
13,00	99,65	13,01	98,30	12,97	97,90	13,15	103,10	12,96	100,60
13,99	112,58	13,99	111,84	14,01	111,45	14,15	116,50	14,08	114,54
15,00	127,32	14,99	126,84	15,03	126,44	15,35	130,40	15,05	128,48
16,02	144,38	16,02	144,42	16,02	143,54	15,85	139,60	16,03	144,74
17,01	165,59	17,03	164,60	16,96	162,55	17,05	159,00	17,01	163,33
18,03	186,88	18,04	187,21	18,01	187,46	18,05	185,50	17,96	184,24

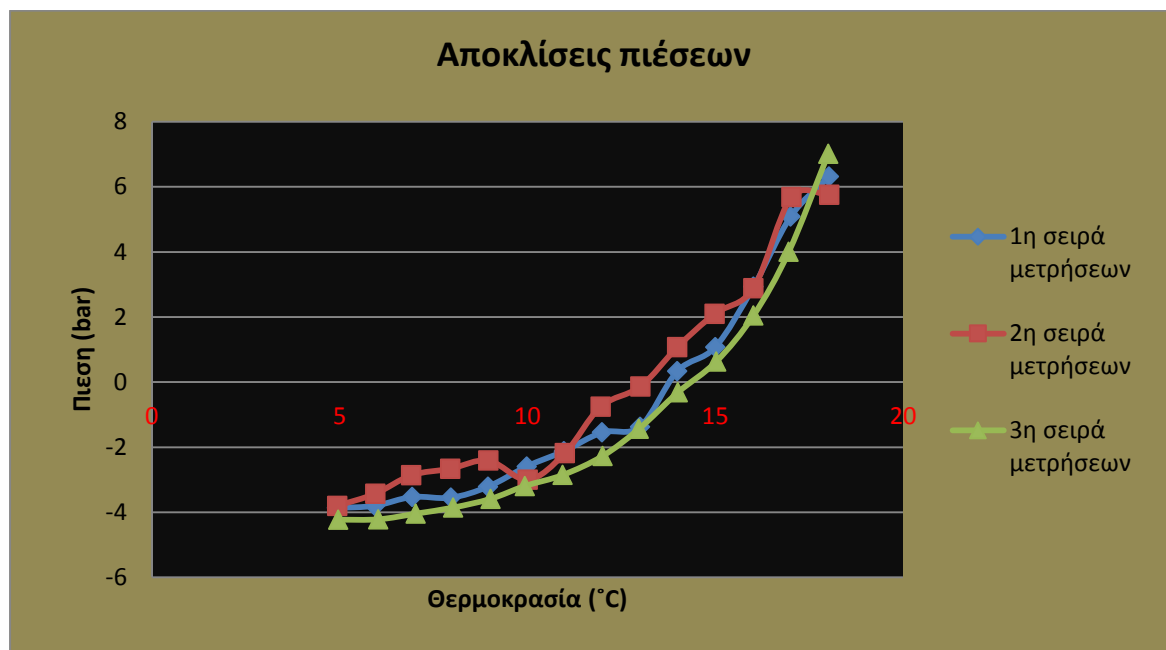
Πίνακας 5.2: Αποτελέσματα από προσομοίωση, βιβλιογραφία και μετρήσεις ισορροπίας υδρίτη μεθανίου.

Από τα αποτελέσματα των μετρήσεων ισορροπίας υδρίτη μεθανίου μαζί με τα αποτελέσματα της βιβλιογραφίας και του λογισμικού CSMGem, δημιουργήθηκε το διάγραμμα 5.1.



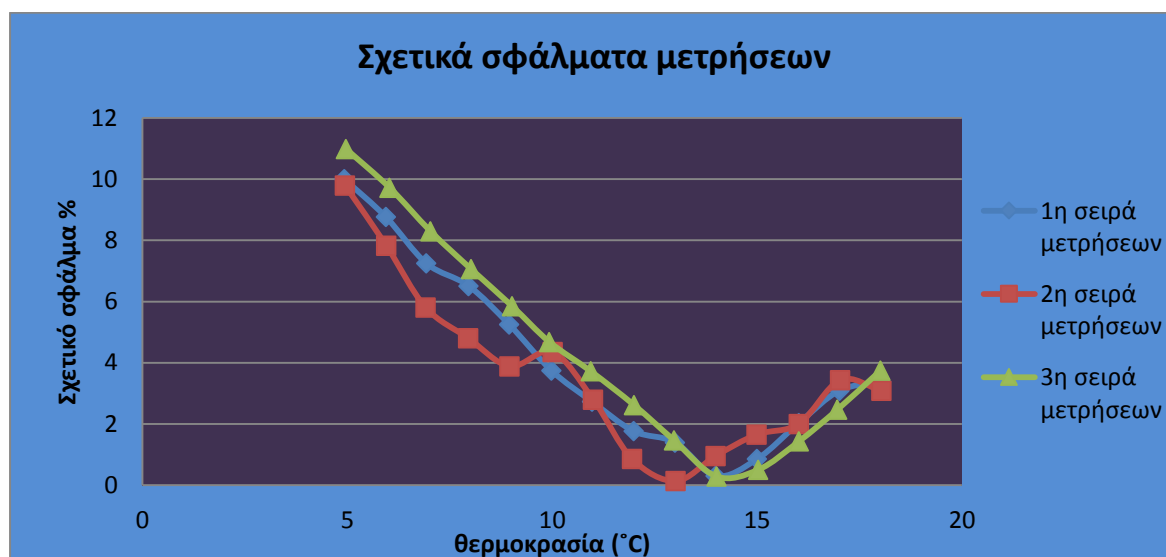
Διάγραμμα 5.1: Διάγραμμα μετρήσεων ισορροπίας μεθανίου από τις τρεις σειρές μετρήσεων και από μετρήσεις βιβλιογραφίας και προγράμματος CSMGem.

Κατά τις μετρήσεις παρατηρείται μικρό σφάλμα ως προς τις προσομοιώσεις του λογισμικού CSMGem το οποίο κυμαίνεται από τα τέσσερα bar για τις πολύ χαμηλές θερμοκρασίες μέχρι τα επτά bar για τις πολύ υψηλές. Στο διάγραμμα 5.2 που ακολουθεί, προβάλλονται οι διαφορές των πιέσεων σε σχέση με την τιμή της πίεσης που προβλέπει το πρόγραμμα CSMGem.



Διάγραμμα 5.2: Διαφορές στις πιέσεις των αποτελεσμάτων των μετρήσεων ισορροπίας υδρίτη μεθανίου με τα αποτελέσματα των προσομοιώσεων του προγράμματος CSMGem.

Από τα διάγραμμα 5.1 - 5.2, παρατηρείται η τάση της σύγκλισης των πιέσεων των πειραματικών μετρήσεων με τις πιέσεις που προβλέπει το λογισμικό CSMGem για θερμοκρασίες γύρω στους 15°C. Τα σχετικά σφάλματα που προκύπτουν συγκρίνοντας τα αποτελέσματα των μετρήσεων πίεσης με το πρόγραμμα CSMGem, προβάλλονται στο διάγραμμα 5.3 με άξονες το σχετικό σφάλμα% και τη θερμοκρασία.



Διάγραμμα 5.3: Σχετικά σφάλματα μετρήσεων ισορροπίας υδρίτη μεθανίου ως προς τις προσομοιώσεις του προγράμματος CSMGem με τη μεταβολή της θερμοκρασίας.

Είναι ξεκάθαρο ότι το σχετικό σφάλμα που υπάρχει στις χαμηλές θερμοκρασίες μειώνεται γραμμικά και οι τιμές ολοένα και πλησιάζουν την τιμή που αποδίδει το πρόγραμμα CSMGem. Για θερμοκρασίες περίπου 14°C, παρατηρείται το σχετικό σφάλμα να μηδενίζεται και τα πειραματικά αποτελέσματα να ταυτίζονται με τις προβλέψεις του

λογισμικού CSMGem. Για θερμοκρασίες υψηλότερες των 14°C, το σχετικό σφάλμα αρχίζει να αυξάνεται, επίσης, γραμμικά.

Τα αποτελέσματα των μετρήσεων ισορροπίας υδρίτη μεθανίου ενώ περιείχαν μικρές αποκλίσεις σε σχέση με τα αποτελέσματα της βιβλιογραφίας και των προσομοιώσεων του λογισμικού CSMGem κρίθηκαν αξιόπιστα.

5.3 Αποτελέσματα διαλυτοτήτων μεθανίου

Πραγματοποιήθηκαν τρεις σειρές μετρήσεων διαλυτότητας μεθανίου στην υδατική φάση για το θερμοκρασιακό εύρος 5-18°C. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν στις συνθήκες πίεσης – θερμοκρασίας που ισορρόπησε ο υδρίτης μεθανίου με την υγρή και την αέρια φάση. Τα αποτελέσματα αναγράφονται στους πίνακες 5.3 – 5.5.

5.3.1 Αποτελέσματα 1ης σειράς διαλυτοτήτων μεθανίου

Για την πρώτη σειρά μετρήσεων προέκυψαν τα εξής αποτελέσματα:

Θερμοκρασία(°C)	Πίεση (bar)	Βάρος νερού(gr)	Συνολικός όγκος ρευστών (ml)	Όγκος νερού μετά εκτόνωσης (ml)	Συνολικός όγκος-ml αερίου	Mole αερίου * 10 ⁻⁴	Μοριακό κλάσμα(αερίου/νερού) *10 ⁻³
4,93	38,77	11,17	32,20	9,72	22,48	9,10	1,41
5,94	43,75	9,95	30,00	8,66	21,34	8,63	1,50
6,93	49,22	8,75	27,20	7,64	19,56	7,92	1,57
7,96	55,35	8,19	28,00	7,49	20,51	8,30	1,76
8,95	62,05	8,11	28,00	7,38	20,62	8,35	1,78
9,98	69,00	7,49	26,40	6,49	19,91	8,06	1,86
10,97	77,85	7,99	29,80	7,18	22,62	9,15	1,98
11,99	87,97	7,93	30,00	6,69	23,31	9,43	2,06
13,00	99,65	7,07	29,60	6,46	23,14	9,37	2,29
13,99	112,58	6,57	27,90	5,82	22,06	8,93	2,35
15,00	127,32	6,61	29,80	5,77	24,03	9,73	2,55
18,03	186,88	5,13	27,10	4,25	22,85	9,25	3,12

Πίνακας 5.3: Αποτελέσματα 1ης σειράς μετρήσεων διαλυτότητας μεθανίου στο νερό σε συνθήκες ισορροπίας υδρίτη μεθανίου - υδατικής φάσης - μεθάνιο.

Οι παράγοντες που ελήφθησαν υπόψη κατά την επεξεργασία των μετρήσεων της διαλυτότητας ήταν:

1. Η θερμοκρασία εντός του εργαστηρίου ήταν αρκετά υψηλή σε σχέση με τη θερμοκρασία των κανονικών συνθηκών (293,15°K) και καταγράφονταν κατά τη διάρκεια της κάθε μέτρησης.
2. Η μερική πίεση των ατμών του νερού στην αέρια φάση της σύριγγας για τη δεδομένη θερμοκρασία του εργαστηρίου.

3. Η πυκνότητα του νερού για τη δεδομένη θερμοκρασία δωματίου.

5.3.2 Αποτελέσματα 2^{ης} σειράς διαλυτοτήτων μεθανίου

Στη συνέχεια ακολούθησε η δεύτερη σειρά δειγματοληψίας για τον προσδιορισμό διαλυτότητας μεθανίου στο νερό στις συνθήκες ισορροπίας του υδρίτη μεθανίου. Τα αποτελέσματα αναγράφονται στον πίνακα 5.4.

Θερμοκρασία(°C)	Πίεση (bar)	Βάρος νερού(gr)	Συνολικός όγκος ρευστών (ml)	Όγκος νερού μετά εκτόνωσης (ml)	Συνολικός όγκος-ml αερίου	Mole αερίου *10 ⁻⁴	Μοριακό κλάσμα(αερίου/νερού) *10 ⁻³
4,94	38,66	9,31	26,80	8,53	18,27	7,39	1,38
5,95	43,33	9,03	28,00	8,06	19,94	8,07	1,55
6,91	48,66	8,57	28,30	7,44	20,86	8,44	1,71
7,95	54,52	8,45	28,20	7,24	20,96	8,48	1,74
8,96	61,18	8,19	28,00	7,00	21,00	8,50	1,80
10,01	69,18	7,63	28,00	6,66	21,34	8,64	1,96
11	77,65	7,05	28,00	6,24	21,76	8,81	2,16
11,95	87,57	6,91	28,00	5,89	22,11	8,95	2,24
13,01	98,3	6,39	28,40	5,46	22,94	9,28	2,52
13,99	111,84	6,31	28,00	5,03	22,97	9,30	2,55
14,99	126,44	5,89	28,00	5,07	22,93	9,28	2,73
16,02	144,42	6,17	29,80	5,19	24,61	9,96	2,79
17,03	164,6	5,65	28,00	4,53	23,47	9,50	2,91
18,04	187,21	4,93	25,80	3,86	21,94	8,88	3,12

Πίνακας 5.4: Αποτελέσματα 2ης σειράς μετρήσεων διαλυτότητας μεθανίου στο νερό σε συνθήκες ισορροπίας υδρίτη μεθανίου – υδατικής φάσης - μεθάνιο.

5.3.3 Αποτελέσματα 3^{ης} σειράς διαλυτοτήτων μεθανίου

Κρίθηκε αναγκαία η διεξαγωγή τρίτης σειράς μετρήσεων διαλυτότητας μεθανίου στο νερό έτσι ώστε να εκτιμηθεί με ασφάλεια η επαναληψιμότητα που παρέχει ο τρόπος προσδιορισμού της διαλυτότητας.

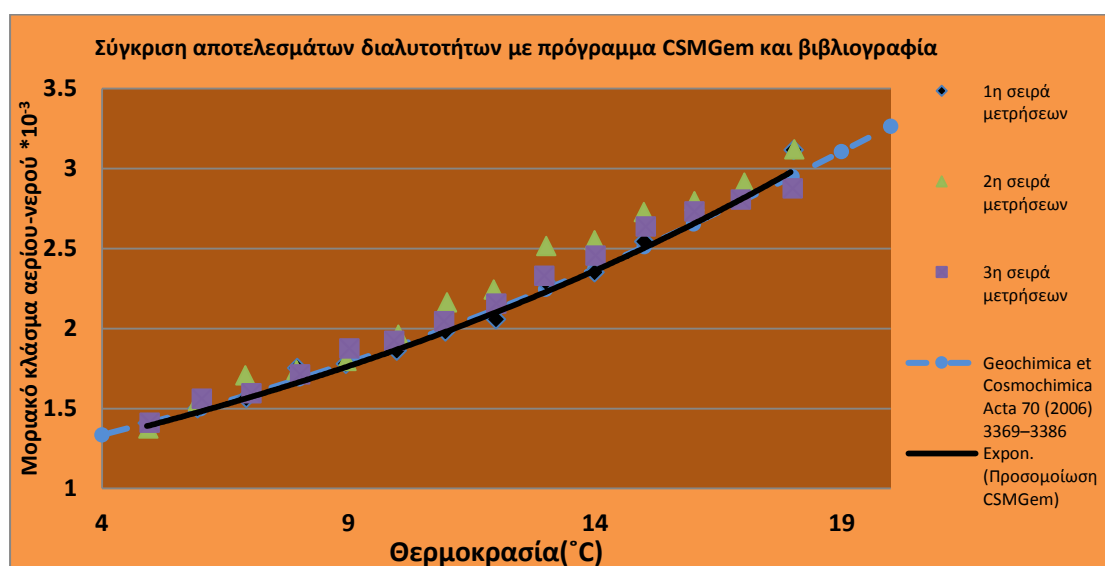
Τα αποτελέσματα από την τρίτη σειρά μετρήσεων ακολουθούν στον πίνακα 5.5.

Θερμοκρασία(°C)	Πίεση (bar)	Βάρος νερού(gr)	Συνολικός όγκος ρευστών (ml)	Όγκος νερού μετά εκτόνωσης (ml)	Συνολικός όγκος-ml νερού	Mole αερίου * 10 ⁻⁴	Μοριακό κλάσμα(αερίου/νερού) *10 ⁻³
4,97	38,45	9,61	27,90	8,54	19,36	7,83	1,41
6,03	43,35	9,07	28,30	8,10	20,20	8,17	1,56
7,03	48,69	8,83	27,80	7,71	20,09	8,13	1,59
8,02	54,58	8,39	28,00	7,49	20,51	8,30	1,71
9,02	61,28	7,83	27,70	6,76	20,94	8,48	1,87
9,93	68,20	7,77	28,20	6,88	21,32	8,63	1,92

10,94	76,66	7,41	27,90	6,28	21,62	8,75	2,05
12,00	86,94	7,15	28,00	6,00	22,00	8,90	2,16
12,97	97,90	6,59	27,60	5,70	21,90	8,86	2,33
14,01	111,45	6,37	27,60	5,29	22,31	9,03	2,45
15,03	126,44	5,79	26,50	4,71	21,79	8,82	2,64
16,02	143,54	5,65	26,40	4,38	22,02	8,91	2,73
16,96	162,55	5,47	26,20	4,31	21,89	8,86	2,80
18,01	187,46	5,43	26,40	4,13	22,27	9,01	2,87

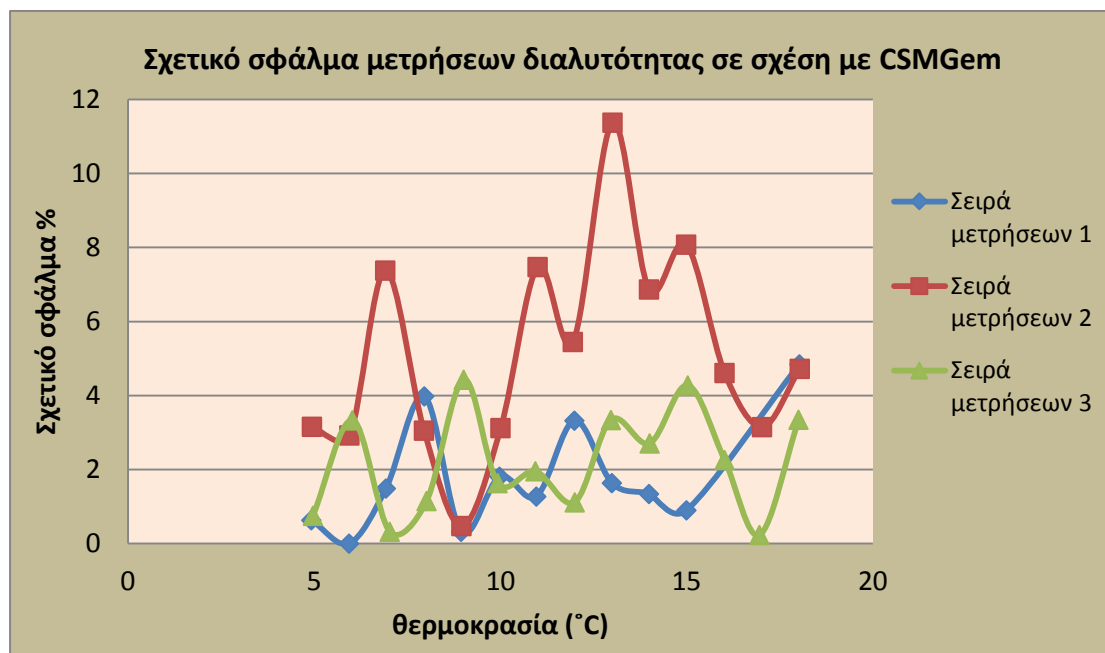
Πίνακας 5.5: Αποτελέσματα 3ης σειράς μετρήσεων διαλυτότητας μεθανίου στο νερό σε συνθήκες ισορροπίας υδρίτη μεθανίου – υδατικής φάσης – αέριας φάσης.

Στη συνέχεια τα αποτελέσματα που προέκυψαν συγκρίθηκαν με αντίστοιχα αποτελέσματα από τη βιβλιογραφία καθώς και με τα αποτελέσματα που προέρχονται από το πρόγραμμα CSMGem, δημιουργώντας το διάγραμμα 5.4.



Διάγραμμα 5.4: Διάγραμμα σύγκρισης μετρήσεων διαλυτοτήτων μεθανίου στην υγρή φάση σε συνθήκες ισορροπίας αερίου-υδρίτη-νερού με αποτελέσματα βιβλιογραφίας και προσομοίωσης λογισμικού CSMGem.

Οι μετρήσεις των διαλυτοτήτων, από τις τρεις σειρές μετρήσεων, παρουσιάζουν καλή συσχέτιση με τις μετρήσεις της βιβλιογραφίας και τα αποτελέσματα των προσομοιώσεων του λογισμικού CSMGem. Πιο αναλυτικά, ακολουθεί το διάγραμμα 5.5 που απεικονίζει τα σχετικά σφάλματα του μοριακού κλάσματος των σειρών των πειραματικών μετρήσεων από το μοριακό κλάσμα που προβλέπει το πρόγραμμα CSMGem.



Διάγραμμα 5.5: Σχετικά σφάλματα μετρήσεων διαλυτότητας μεθανίου στο νερό σε σχέση με τις προσομοιώσεις του προγράμματος CSMGem.

Η πρώτη σειρά μετρήσεων έδειξε ότι τα αποτελέσματα συμπίπτουν με τις προσομοιώσεις του λογισμικού CSMGem ικανοποιητικά. Η δεύτερη σειρά μετρήσεων παρουσίασε το μεγαλύτερο σφάλμα καθώς αρκετές μετρήσεις φαίνονται να βρίσκονται άνωθεν της καμπύλης του προγράμματος CSMGem. Παρ' όλα αυτά, το σχετικό σφάλμα, όπως φαίνεται στο διάγραμμα 5.5, δεν ξεπερνάει σε κανένα σημείο το 12%. Η διεξαγωγή της τρίτης σειράς μετρήσεων έδωσε αποτελέσματα ανάλογα της πρώτης σειράς μετρήσεων καθώς οι μετρήσεις δεν παρουσιάζουν σχετικό σφάλμα μεγαλύτερο του 5%.

Συνοψίζοντας, τα σφάλματα θεωρούνται ως επί το πλείστο μικρά και εντός του πλαισίου του αναμενόμενου εργαστηριακού σφάλματος. Το εύρος των σφαλμάτων που παρουσιάστηκαν στις μετρήσεις, ανταποκρίνεται στις απαιτήσεις της παρούσης διπλωματικής διότι κατά τη διεξαγωγή αυτού του πειράματος αναζητήθηκε κυρίως ο προσδιορισμός της τάσης μεταβολής της συγκέντρωσης των διαλελυμένων αερίων συστατικών κατά τη μεταβολή της θερμοκρασίας.

Το αξιοσημείωτο που συμβαίνει με τα μείγματα αερίων που σχηματίζουν υδρίτη είναι ότι μπορούν να σταθεροποιούν τριφασική ισορροπία υδρίτη σε εύρος πιέσεων για σταθερές θερμοκρασίες. Αυτό συμβαίνει διότι οι βαθμοί ελευθερίας του Gibbs, στο σύστημα που δημιουργεί υδρίτες, έχουν πλέον αυξηθεί και μπορούν να μεταβληθούν περισσότερες εντατικές μεταβλητές. Οι βαθμοί ελευθερίας μπορούν να υπολογιστούν από τον τύπο:

$$F = C - P + 2$$

όπου 'F' είναι οι βαθμοί ελευθερίας

'C' είναι ο αριθμός των συστατικών

‘Ρ’ είναι ο αριθμός των φάσεων

Το μείγμα αερίου που επιλέχθηκε για την παρασκευή υδριτών είχε σύσταση, βάσει της ένδειξης της ετικέτας της φιάλης, κατά mole%:

Αρχική σύσταση	Mole%
Διοξείδιο του άνθρακα (CO_2)	5,07
Αζωτο (N_2)	5,70
Μεθάνιο (CH_4)	79,58
Αιθάνιο (C_2H_6)	5,10
Προπάνιο (C_3H_8)	4,55

Πίνακας 5.6: Πίνακας συγκεντρώσεων αερίων συστατικών στο αέριο μείγμα κατά mole%.

Το συγκεκριμένο μείγμα περιέχει 5 συστατικά. Τα συστατικά του μείγματος της μοριακής συγκέντρωσης του πίνακα 5.6 δημιούργησαν αποκλειστικά υδρίτη δομής II διότι τα μόρια του προπανίου είναι αρκετά μεγάλα και αδυνατούν να εγκλωβιστούν στα διαθέσιμα κελία της δομής I.

Αρχικά, προστέθηκαν περίπου 178 ml αερίου μείγματος στο εμβολοφόρο κελί του αερίου. Η πίεση ανήλθε στα 24 bar και για το δεδομένο όγκο του κελιού προέκυψε ότι υπήρχαν περίπου 4,25 L όγκο αερίου σε κανονικές συνθήκες. Το αυτόκλειστο τροφοδοτήθηκε με περίπου 2,2 L όγκο αερίου σε κανονικές συνθήκες. Μειώθηκε η θερμοκρασία του αντιδραστήρα στους 5°C και ανήλθε η πίεση του στα 169 bar έτσι ώστε να διασφαλιστεί η δημιουργία υδρίτη εντός του αυτόκλειστου. Απομονώθηκε το αυτόκλειστο από την υπόλοιπη διάταξη και μόλις εντοπίστηκε απότομη πτώση πίεσης, λόγω της δημιουργίας υδρίτη, συνδέθηκε η πάνω γραμμή του αντιδραστήρα με την τροφοδοσία του εμβολοφόρου κελιού που εμπεριείχε απιονισμένο νερό έτσι ώστε να διατηρηθεί υψηλή πίεση εντός του αυτόκλειστου και να υπάρξει διαρκής δημιουργία υδρίτη μέχρις εξαντλήσεως των αποθεμάτων αερίου.

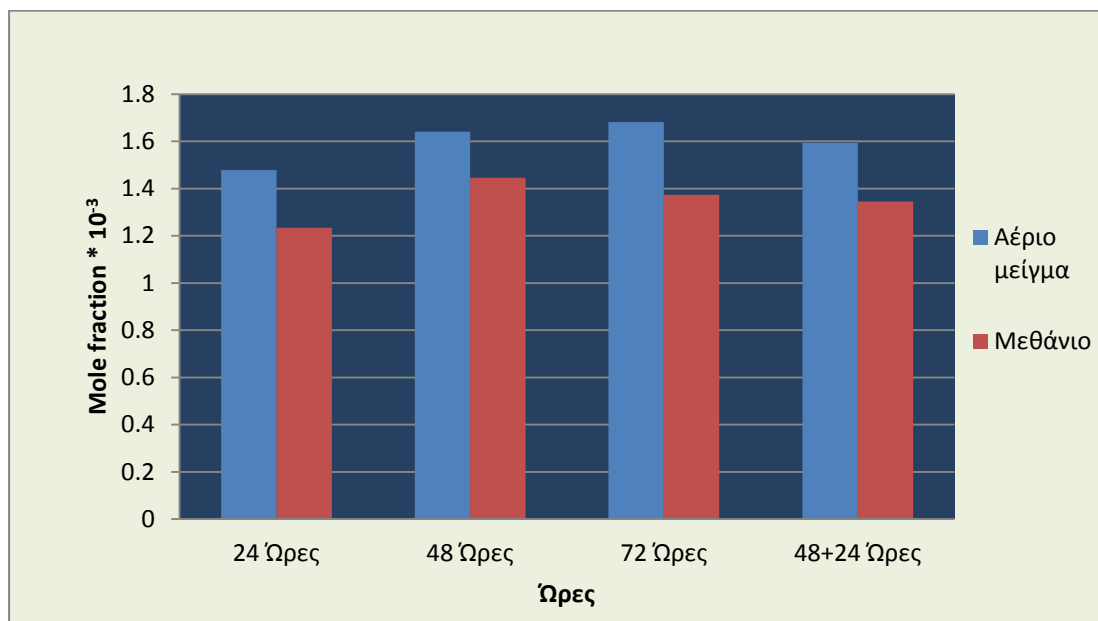
5.4 Προσδιορισμός απαιτούμενου χρόνου ώστε η υδατική φάση να αποκτήσει ομοιογενή σύσταση

Πριν από τις μετρήσεις διαλυτότητας του μείγματος αερίου, κρίθηκε αναγκαίος ο εντοπισμός του χρόνου που χρειάζεται ώστε να δημιουργηθεί υδρίτης και να μπορέσουν να διαχυθούν ομοιόμορφα τα συστατικά του αερίου ως εν διαλύσει στην υγρή φάση εντός του αυτόκλειστου. Τα ρευστά παρέμειναν εντός του αυτόκλειστου με διαρκή ανάδευση στο μέγιστο των στροφών σε συνθήκες που επικρατεί διφασική ισορροπία υδρίτη – υδατικής φάσης, σταθερή θερμοκρασία 5°C και πίεση 169 bar. Ελήφθησαν μετρήσεις διαλυτότητας αερίου μετά από 24, 48 και 72 ώρες με αποσύνθεση του υδρίτη έπειτα από κάθε μέτρηση. Πραγματοποιήθηκε επιπλέον μία μέτρηση διαλυτότητας αερίου έπειτα από 72 ώρες, έχοντας μεσολαβήσει δειγματοληψία μετά από 48 ώρες, ώστε να εξεταστεί εάν η δειγματοληψία υγρής φάσης επηρεάζει την ομοιογένεια της σύστασης του διαλυμένου αερίου στην υδατική φάση. Τα αποτελέσματα συγκρίθηκαν μεταξύ τους και προβάλλονται στον πίνακα 5.7.

Όρες	24	48	72	48+24
CO ₂ %	9,17	4,91	9,93	9,00
N ₂ %	5,67	5,87	7,04	5,70
CH ₄ %	83,52	88,14	81,67	84,40
C ₂ H ₆ %	1,19	0,92	0,97	0,77
C ₃ H ₈ %	0,45	0,17	0,40	0,13
Όγκος ρευστών σύριγγας(ml)	36,00	33,00	34,00	33,50
Όγκος νερού(ml)~	11,00	9,50	9,5	10,00
Βάρος ρευστών(γρ.)	10,93	9,44	9,34	9,84
Θερμοκρασία δωματίου(°C)	28,47	25,85	28,47	25,00
Πυκνότητα νερού(gr/cm ³)	0,996	0,997	0,996	0,997
Μερική πίεση ατμών(atm) *10 ⁻²	3,72	3,20	3,72	3,12
mole water*10 ⁻¹	6,59	5,66	5,70	5,88
Όγκος αερίου(ml)	24,10	22,78	23,71	22,89
Mole αερίου*10 ⁻⁴	9,74	9,29	9,59	9,36
Mole fraction*10 ⁻³	1,48	1,64	1,68	1,59
CO ₂ *10 ⁻⁵	13,56	8,05	1,67	1,43
N ₂ *10 ⁻⁵	8,38	9,63	11,84	9,08
CH ₄ *10 ⁻³	1,23	1,45	1,37	1,34
C ₂ H ₆ *10 ⁻⁵	1,76	1,51	1,63	1,23
C ₃ H ₈ *10 ⁻⁶	6,62	2,73	6,70	2,07
H ₂ O*10 ⁻²	99,85	99,84	99,83	99,84

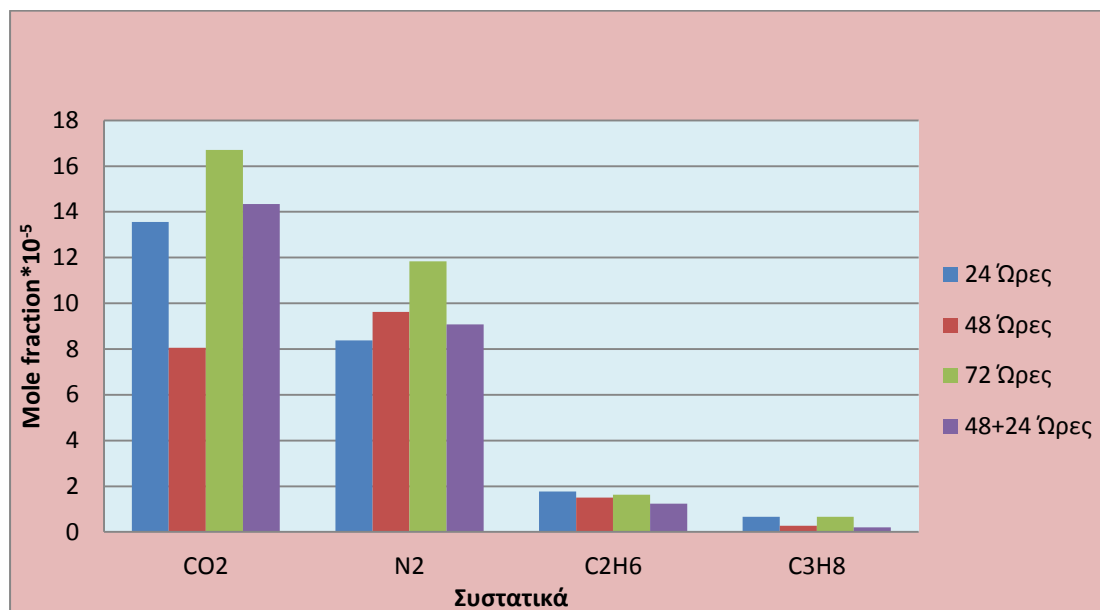
Πίνακας 5.7: Συγκριτικός πίνακας αποτελεσμάτων μετρήσεων διαλυτοτήτων αερίου στην υδατική φάση κατά τη διφασική ισορροπία υδρίτη – υδατικής φάσης για τον προσδιορισμό του απαιτούμενου χρόνου που τα συστατικά του αερίου θα έχουν ομοιογενή σύσταση ως διαλυμένα στην υγρή φάση (P=169 bar, T=5 °C).

Στον πίνακα 5.7, με κίτρινο χρώμα είναι τα αποτελέσματα που προέκυψαν από την αέρια χρωματογραφία του δείγματος του αερίου που συλλέχθηκε στη σύριγγα. Στη συνέχεια, ακολουθούν δεδομένα από διάφορες παραμέτρους που χρησιμοποιήθηκαν για τον υπολογισμό των διαλυτοτήτων των εκάστοτε συστατικών του αερίου μείγματος. Με μωβ χρώμα, είναι οι λόγοι των mole των εκάστοτε συστατικών αερίου ως προς τα mole του νερού (mole fraction).



Διάγραμμα 5.6: Μετρήσεις διαλυτοτήτων αερίου στο νερό (P=169 bar).

Από τα διαγράμματα 5.6 – 5.7 παρατηρείται ότι υπάρχει ικανοποιητική ομοιογένεια στην υδατική φάση, έπειτα από 72 ώρες παραμονής του ρευστού στο αυτόκλειστο. Το μοριακό κλάσμα αερίου προς το νερό (mole fraction) αυξήθηκε περισσότερο κατά το διάστημα των 24 ωρών προς 48 ωρών από ότι μεταξύ 48 ωρών και 72 ωρών. Αυτό συμβαίνει επειδή, μετά την πάροδο 48 ωρών, ο υδρίτης έχει δημιουργηθεί και το σύστημα πλησιάζει όλο και περισσότερο προς την ισορροπία. Η αύξηση της διαλυτότητας μεταξύ 48 ώρες και 72 ώρες είναι αρκετά μικρή και δεν θεωρήθηκε αναγκαίο η δειγματοληψία να επαναληφθεί έπειτα από περισσότερες ώρες. Τα αποτελέσματα από τη δειγματοληψία στις 72 ώρες, έχοντας ήδη λάβει δείγμα υγρού στις 48 ώρες, έδειξαν ότι μειώνει τη συγκέντρωση των αερίων στην υδατική φάση. Η μείωση της συγκέντρωσης των αερίων στην υδατική φάση για τις 72 ώρες, με δειγματοληψία στις 48 ώρες, θεωρείται πως οφείλεται στην απομάκρυνση ποσότητας αερίου κατά τη δειγματοληψία που βρισκόταν ως εν διαλύσει στην υδατική φάση καθώς και η αντικατάσταση του νερού της δειγματοληψίας με φρέσκο νερό το οποίο δεν προλαβαίνει να δεσμευτεί με τη μέγιστη ποσότητα αερίου που μπορεί να διαλύσει στη δεδομένη πίεση της μέτρησης. Επίσης, παρατηρήθηκε η διαλυτότητα του διοξειδίου του άνθρακα να μειώνεται αισθητά από τις 24 στις 48 ώρες. Η εξήγηση του φαινομένου αυτού οφείλεται στο ότι το διοξείδιο του άνθρακα είναι πιο ευδιάλυτο συστατικό και χρειάζεται περισσότερο χρόνο από τα υπόλοιπα συστατικά ώστε να απελευθερωθεί από την υδατική φάση.



Διάγραμμα 5.7: Μετρήσεις διαλυτοτήτων αερίων συστατικών στο νερό (P=169 bar).

Ακολούθησαν μετρήσεις της διαλυτότητας του αερίου μείγματος στο νερό για διάφορες τιμές της θερμοκρασίας διατηρώντας την πίεση σταθερή στα 169 bar και αφήνοντας το σύστημα να ισορροπήσει για 72 ώρες πριν την εκάστοτε μέτρηση. Οι τιμές της θερμοκρασίας του αντιδραστήρα ήταν 5, 7.5, 10, 12.5 και 15°C. Στον Πίνακα 5.8 προκύπτουν τα αποτελέσματα από τις δειγματοληψίες.

72 ώρες σε θερμοκρασία αντιδραστήρα (°C)	5,23	7,5	10,13	12,55	15,15
CO2%	9,93	6,65	4,16	3,46	4,75
N2%	7,04	6,84	6,04	5,40	5,85
CH4%	81,67	85,17	88,50	89,52	87,13
C2H6%	0,97	0,99	1,02	1,27	1,81
C3H8%	0,40	0,35	0,28	0,34	0,47
Όγκος ρευστών σύριγγας(ml)	34,00	34,30	36,00	36,00	26,20
Όγκος νερού(ml)~	9,50	8,80	9,50	8,00	6,20
Βάρος ρευστών(γρ.)	9,34	9,14	8,70	8,36	5,84
Θερμοκρασία δωματίου(°C)	28,47	26,54	25,00	25,17	27,05
Πυκνότητα νερού(gr/cm3)*10 ⁻²	99,61	99,66	99,70	99,70	99,65
Μερική πίεση ατμών(atm)*10 ⁻²	3,72	3,31	3,12	3,12	3,51
Mole water*10 ⁻¹	5,72	5,56	5,31	5,13	3,66
Βάρος νερού εκτόνωσης(γρ.)	1,27	0,83	0,03	0,52	0,78
Όγκος αερίου(ml)	24,93	25,10	26,45	27,26	20,38
Mole gas*10 ⁻⁴	10,08	10,22	10,82	11,14	8,28
Mole fraction*10 ⁻³	1,76	1,84	2,04	2,17	2,26
CO2*10 ⁻⁵	17,48	12,23	8,49	7,52	10,76

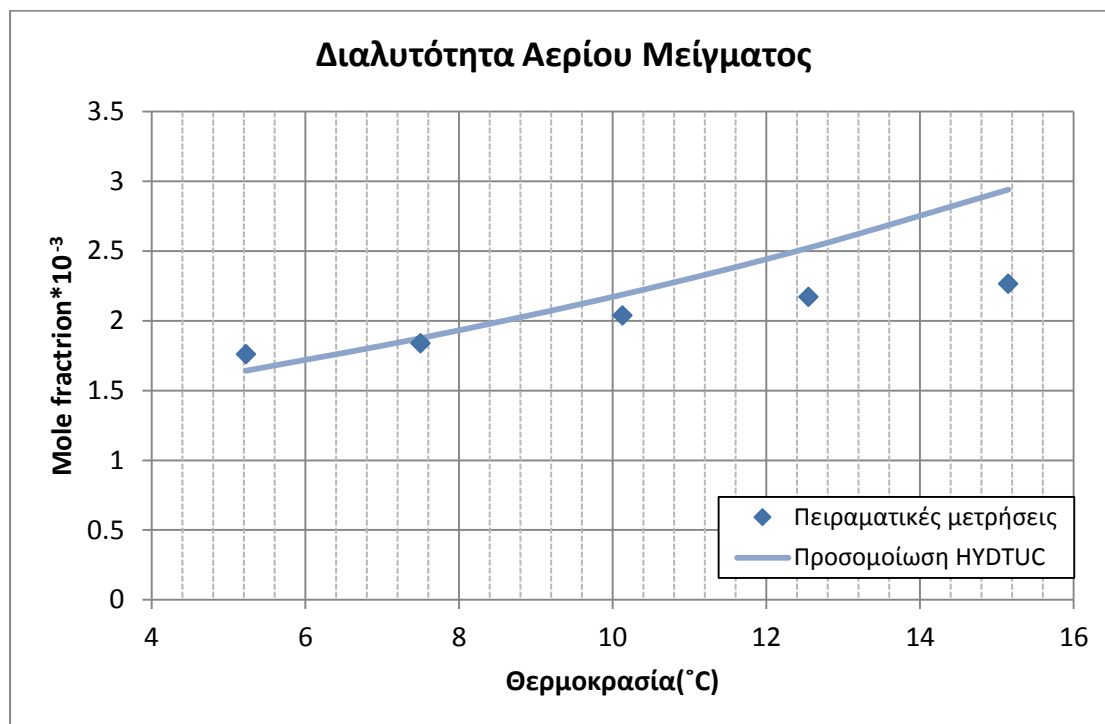
$N_2 \cdot 10^{-4}$	1,24	1,26	1,23	1,17	1,32
$CH_4 \cdot 10^{-3}$	1,44	1,57	1,80	1,94	1,97
$C_2H_6 \cdot 10^{-5}$	1,71	1,81	2,07	2,75	4,10
$C_3H_8 \cdot 10^{-6}$	7,02	6,52	5,76	7,46	1,05
$H_2O \cdot 10^{-2}$	99,82	99,82	99,80	99,78	99,77

Πίνακας 5.8: Συγκεντρωτικός πίνακας αποτελεσμάτων μετρήσεων διαλυτοτήτων (P=169 bar).

Στον πίνακα 5.8 με κίτρινο χρώμα είναι τα αποτελέσματα που προέκυψαν από την αέρια χρωματογραφία του δείγματος του αερίου που ελήφθη με σύριγγα. Στη συνέχεια, ακολουθούν δεδομένα από διάφορους παραμέτρους που χρησιμοποιήθηκαν για τον υπολογισμό των διαλυτοτήτων των εκάστοτε συστατικών του αερίου μείγματος. Τέλος, με μωβ χρώμα, προβάλλονται οι διαλυτότητες των εκάστοτε συστατικών αερίου ως μοριακά κλάσματα (mole fraction).

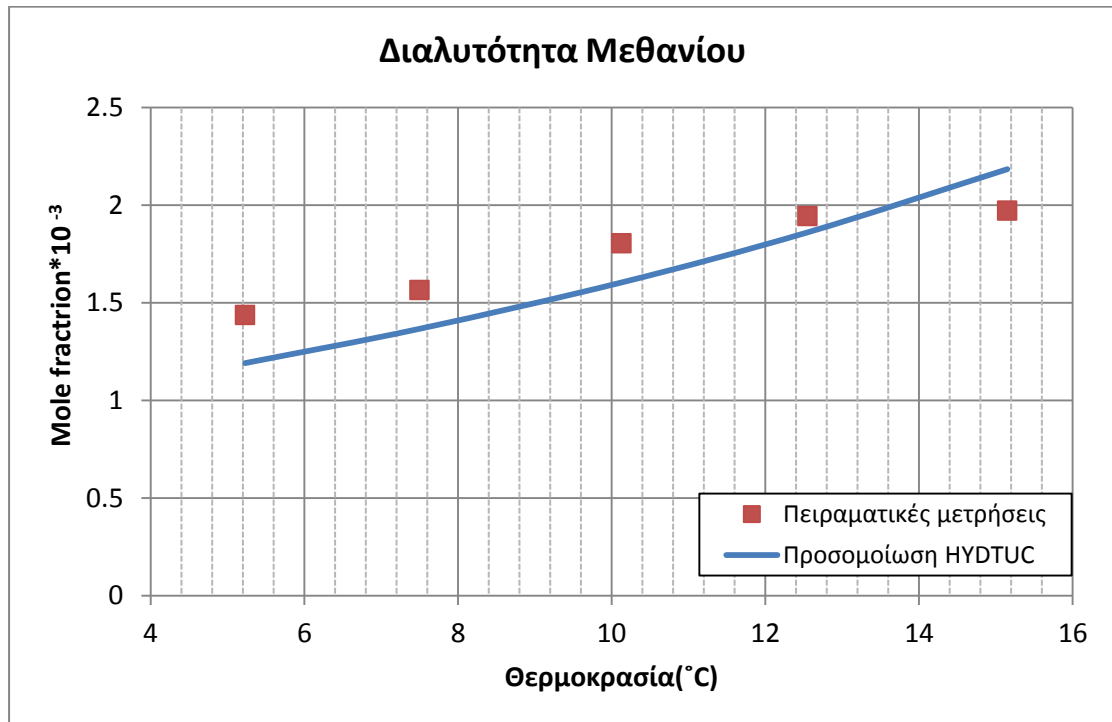
Τα διαγράμματα 5.8 – 5.13 δείχνουν τις αλλαγές της διαλυτότητας που υφίσταται το κάθε αέριο συστατικό στην υγρή φάση κατά την αύξηση της θερμοκρασίας καθώς και τη συνολική διαλυτότητα του αερίου. Επίσης, στα διαγράμματα προβάλλονται οι προσομοιώσεις του λογισμικού HYDTUC για τις ίδιες συνθήκες του πειράματος.

Το λογισμικό HYDTUC αναπτύχθηκε από τον Μαρινάκη (2011). Βασίζεται στην ίδια λογική δημιουργίας προβλέψεων με το λογισμικό CSMGem, χρησιμοποιώντας όμως τροποποιημένους αλγόριθμους σύγκλισης. Χρησιμοποιήθηκε στη παρούσα διπλωματική για τη προσομοίωση της διαλυτότητας των αερίων στην υδατική φάση διότι το λογισμικό CSMGem παρουσίασε αδυναμία σύγκλισης και παραγωγής αποτελεσμάτων.

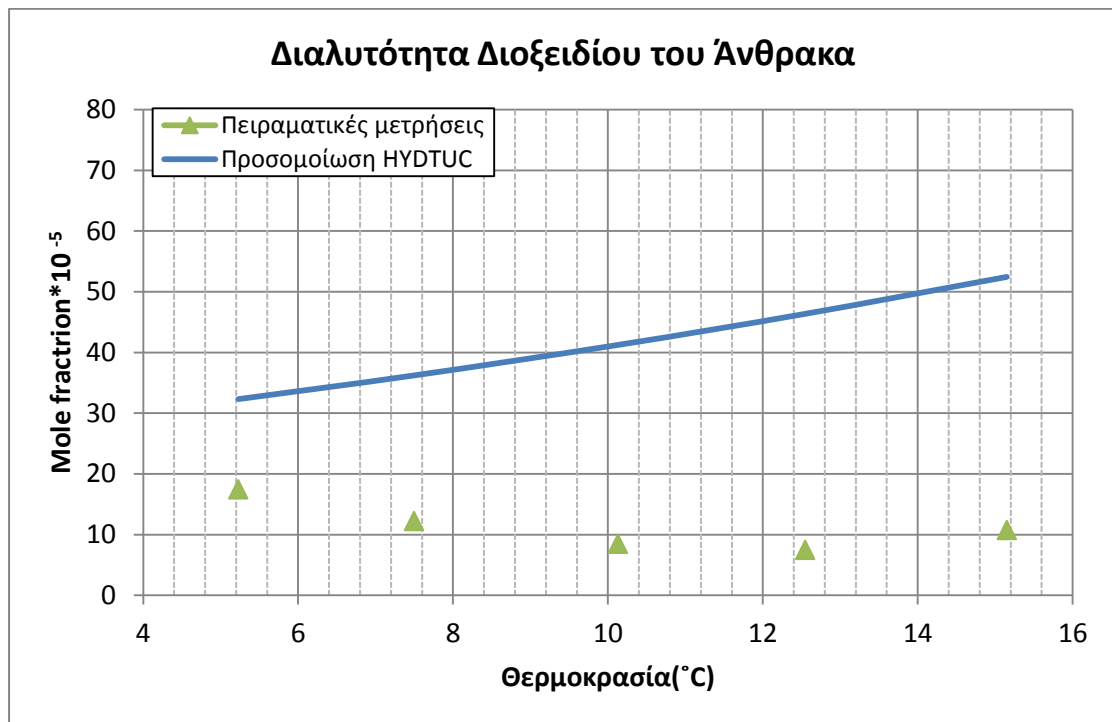


Διάγραμμα 5.8: Mole fraction διαλυτότητας αερίου μείγματος στην υγρή φάση κατά τη διφασική ισορροπία υδρίτη – υδατικής φάσης (P=169 bar).

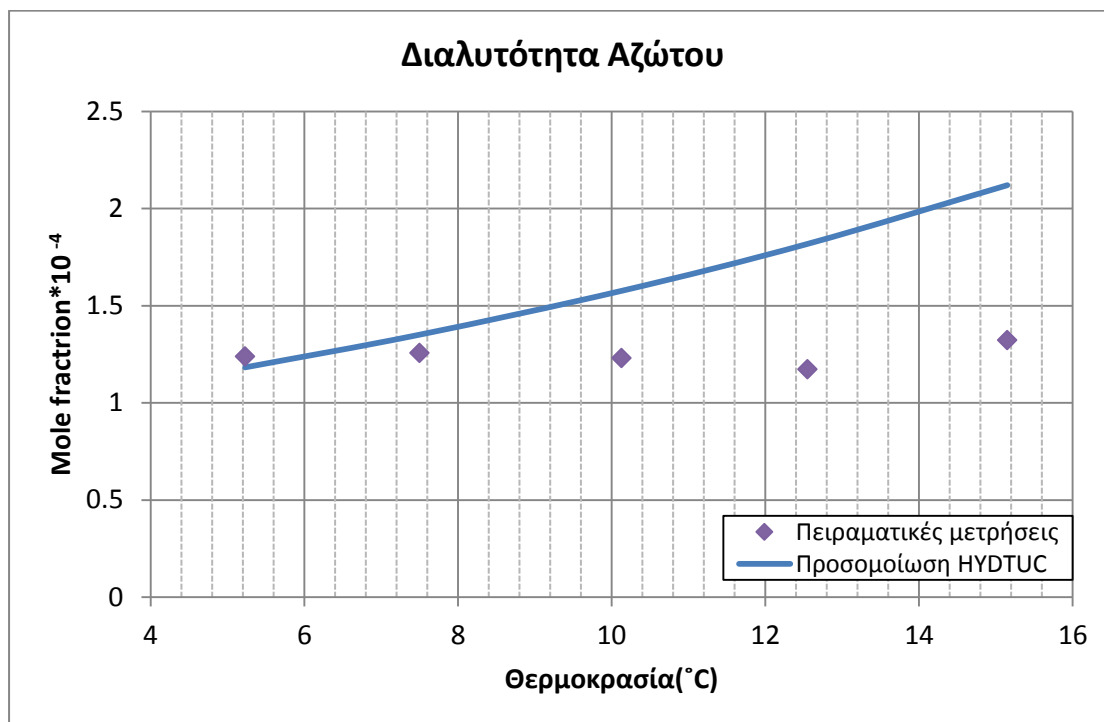
Παρατηρείται πώς η διαλυτότητα του αερίου μείγματος στην υγρή φάση αυξάνεται καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία. Η ερμηνεία είναι ότι με την αύξηση της θερμοκρασίας το χημικό δυναμικό του νερού στη φάση του υδρίτη γίνεται μεγαλύτερο από το χημικό δυναμικό του νερού στην υδατική φάση. Κατά συνέπεια, υδρίτης αποδομείται και τα αέρια συστατικά μεταφέρονται στην υγρή φάση καθώς το σύστημα παραμένει διφασικό.



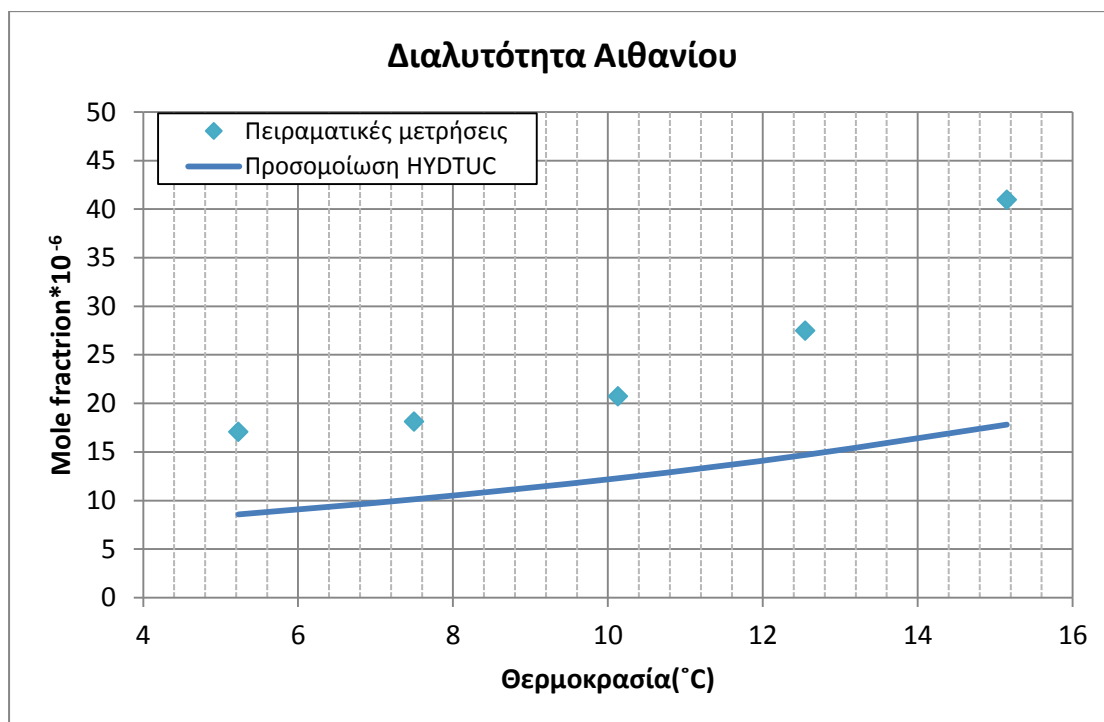
Διάγραμμα 5.9: Mole fraction διαλυτότητας του μεθανίου του αερίου μείγματος στην υγρή φάση κατά τη διφασική ισορροπία υδρίτη – υδατικής φάσης (P=169 bar).



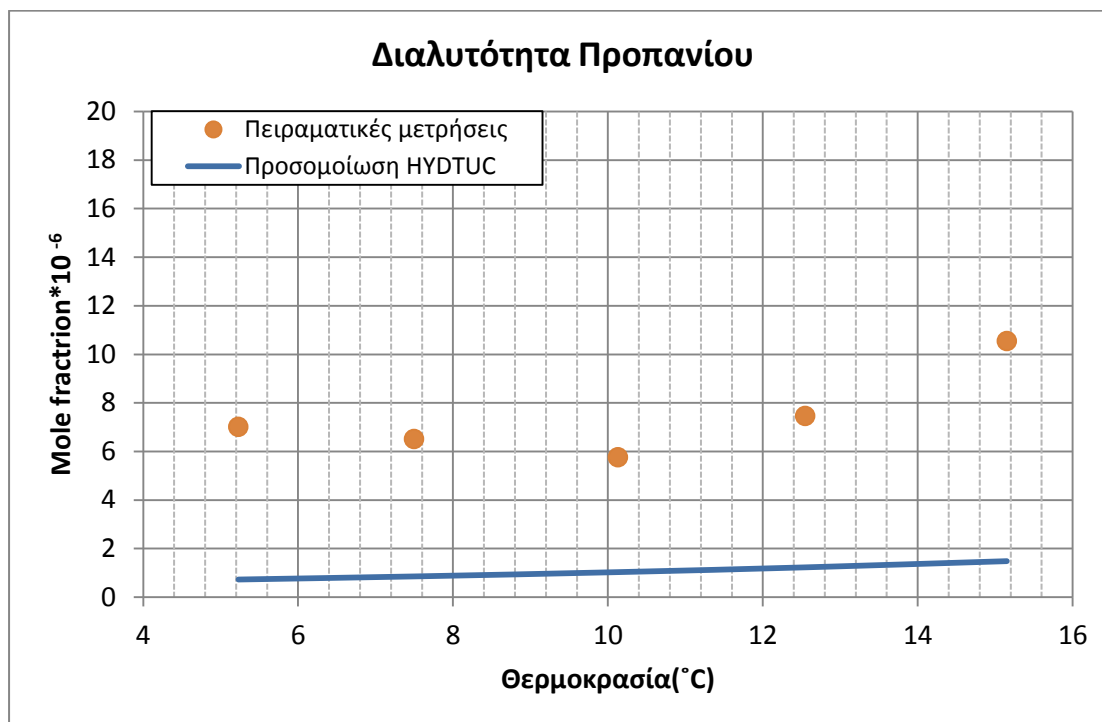
Διάγραμμα 5.10: Mole fraction διαλυτότητας του διοξειδίου του άνθρακα του αερίου μείγματος στην υγρή φάση κατά τη διφασική ισορροπία υδρίτη – υδατικής φάσης (P=169 bar).



Διάγραμμα 5.11: Mole fraction διαλυτότητας του αζώτου του αερίου μείγματος στην υγρή φάση κατά τη διφασική ισορροπία υδρίτη – υδατικής φάσης (P=169 bar).



Διάγραμμα 5.12: Mole fraction διαλυτότητας του αιθανίου του αερίου μείγματος στην υγρή φάση κατά τη διφασική ισορροπία υδρίτη – υδατικής φάσης (P=169 bar).



Διάγραμμα 5.13: Mole fraction διαλυτότητας του προπανίου του αερίου μείγματος στην υγρή φάση κατά τη διφασική ισορροπία υδρίτη – υδατικής φάσης (P=169 bar).

Παρατηρείται αύξηση της συγκέντρωσης του μεθανίου στην υγρή φάση με την αύξηση της θερμοκρασίας. Παρατηρείται να υπάρχει σχετικά καλή σύγκλιση των πειραματικών τιμών με αυτές των προσομοιώσεων για το μεθάνιο. Για τα υπόλοιπα συστατικά, παρατηρούνται αξιοσημείωτες διαφοροποιήσεις με τις προβλέψεις του λογισμικού HYDTUC. Αξιοσημείωτα, στις πειραματικές μετρήσεις το συστατικό του διοξειδίου του άνθρακα παρουσιάζει μείωση στη συγκέντρωση του κατά την αύξηση της θερμοκρασίας ενώ κατά την προσομοίωση αύξηση.

5.5 Αποτελέσματα μετρήσεων διαλυτοτήτων μείγματος αερίου στο νερό για αλατότητα νερού 3%

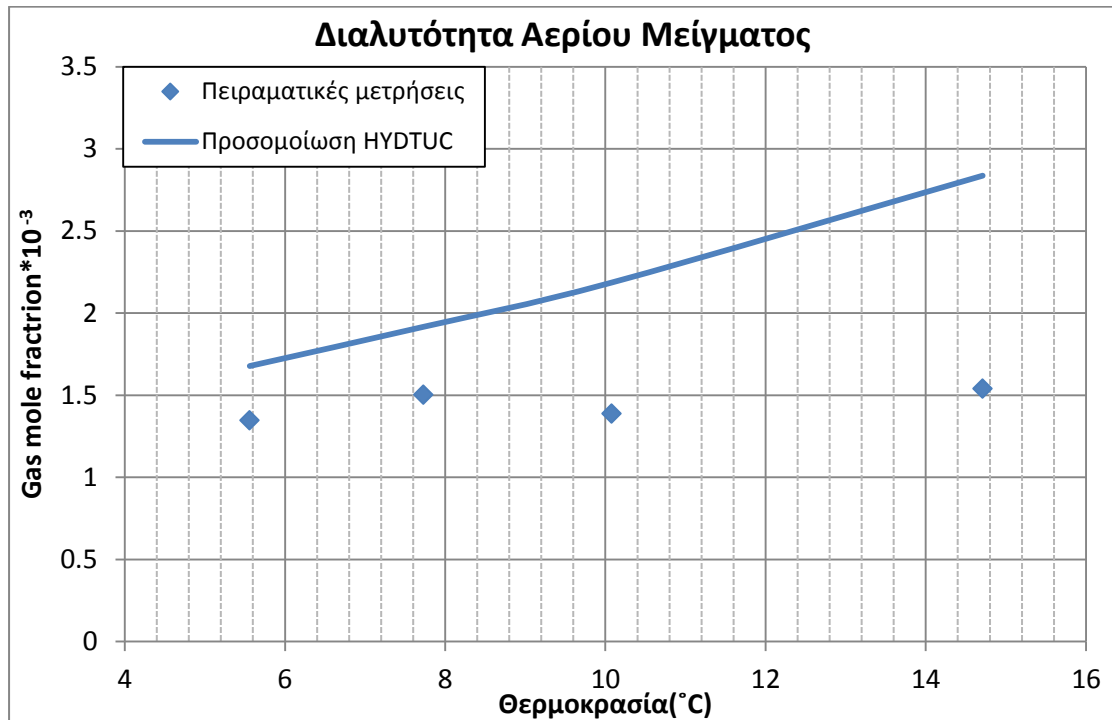
Στη συνέχεια παρασκευάστηκε αλατόνερο περιεκτικότητας σε χλωριούχο νάτριο 3% κατά βάρος και τοποθετήθηκε στη διάταξη. Ακολούθησαν μετρήσεις διαλυτότητας του αερίου μείγματος στην υδατική φάση για το θερμοκρασιακό εύρος 5-15°C και πίεση 169 bar. Ακολούθησε η ανάλυση του δείγματος αερίου στο χρωματογράφο (κίτρινο χρώμα στον πίνακα 5.9) καθώς και η καταγραφή της μάζας και της ηλεκτρικής αγωγιμότητας του νερού. Στη συνέχεια προσδιορίστηκαν οι διαλυτότητες των εκάστοτε συστατικών του αερίου μείγματος στην υγρή φάση (μωβ χρώμα πίνακα 5.9). Στον πίνακα 5.9 προβάλλονται τα αποτελέσματα.

72 ώρες σε θερμοκρασία αντιδραστήρα (°C)	5,56	7,73	10,08	14,71
CO2%	3,74	3,08	3,42	1,17
N2%	7,27	6,79	4,36	3,90

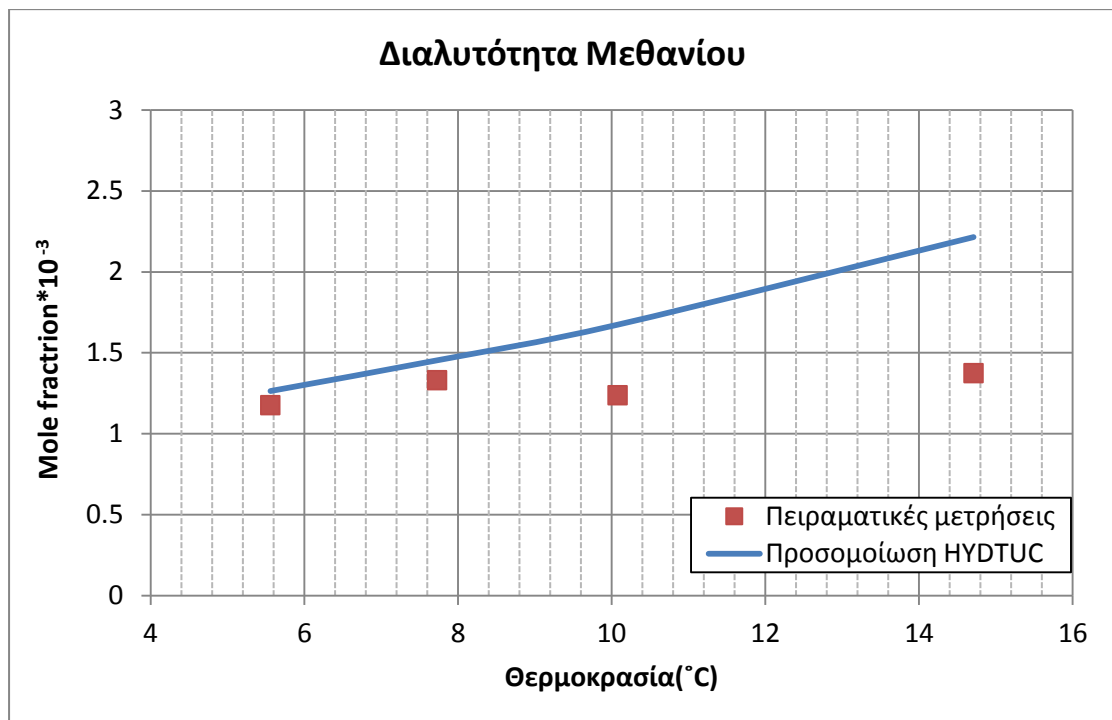
CH ₄ %	87,19	88,52	89,17	89,25
C ₂ H ₆ %	1,34	1,28	2,44	4,24
C ₃ H ₈ %	0,47	0,32	0,61	1,43
Όγκος ρευστών σύριγγας(ml)	33,20	34,20	36,00	34,50
Όγκος νερού(ml)~	9,20	9,90	10,00	9,50
Βάρος ρευστών(γρ.)	10,90	10,50	11,94	10,84
Θερμοκρασία δωματίου(°C)	32,53	29,10	29,03	26,97
Πυκνότητα νερού(gr/cm ³)	1,03	1,03	1,03	1,03
Μερική πίεση ατμών(atm)*10 ⁻²	4,90	4,03	4,01	3,50
Αλατότητα %	2,36	2,95	2,89	2,74
Mole water*10 ⁻¹	6,70	6,39	7,21	6,52
Βάρος νερού εκτόνωσης(γρ.)	1,28	0,80	1,46	1,68
Όγκος αερίου(ml)	22,66	23,80	24,81	24,71
Mole gas*10 ⁻⁴	9,04	9,60	10,01	10,04
Mole fraction*10 ⁻³	1,35	1,50	1,39	1,54
CO ₂ *10 ⁻⁵	5,04	4,63	4,75	1,80
N ₂ *10 ⁻⁵	9,80	10,21	6,05	6,01
CH ₄ *10 ⁻³	1,18	1,33	1,24	1,37
C ₂ H ₆ *10 ⁻⁵	1,80	1,92	3,40	6,53
C ₃ H ₈ *10 ⁻⁶	6,31	4,88	8,46	2,21
H ₂ O*10 ⁻²	99,87	99,85	99,86	99,85

Πίνακας 5.9: Συγκεντρωτικός πίνακας αποτελεσμάτων μετρήσεων διαλυτοτήτων για αλατότητα 3% (P=169 bar).

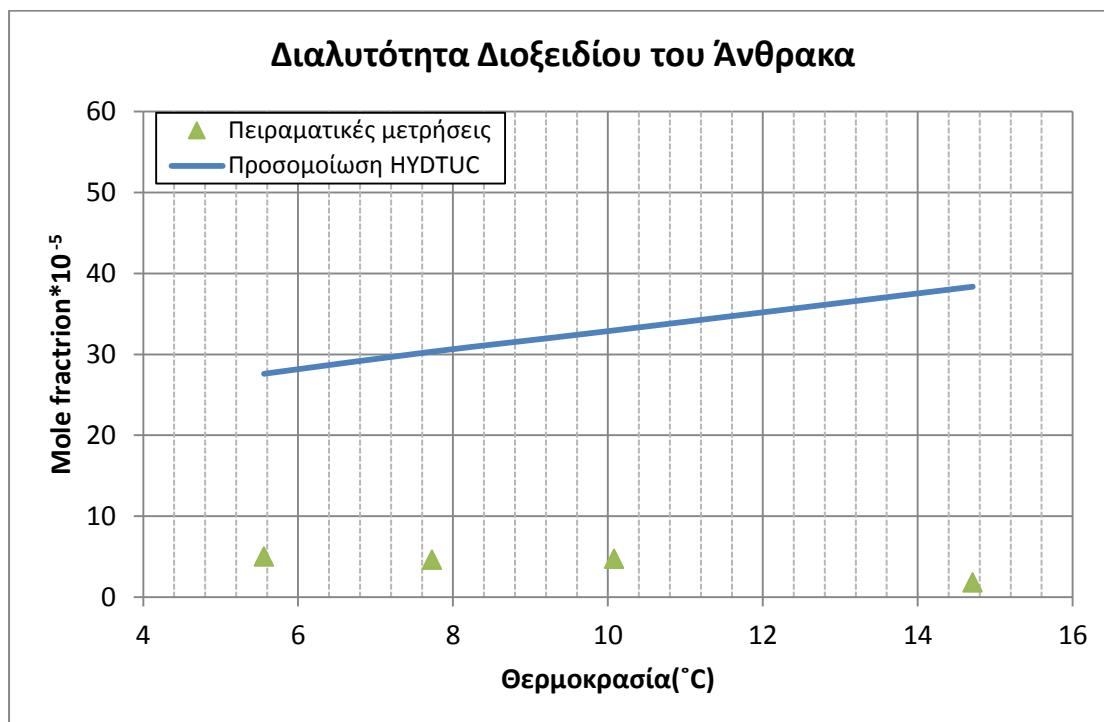
Ακολουθούν τα διαγράμματα 5.14 – 5.19 που απεικονίζουν τη σύγκριση των πειραματικών μετρήσεων με τις προβλέψεις των προσομοιώσεων του λογισμικού HYDTUC.



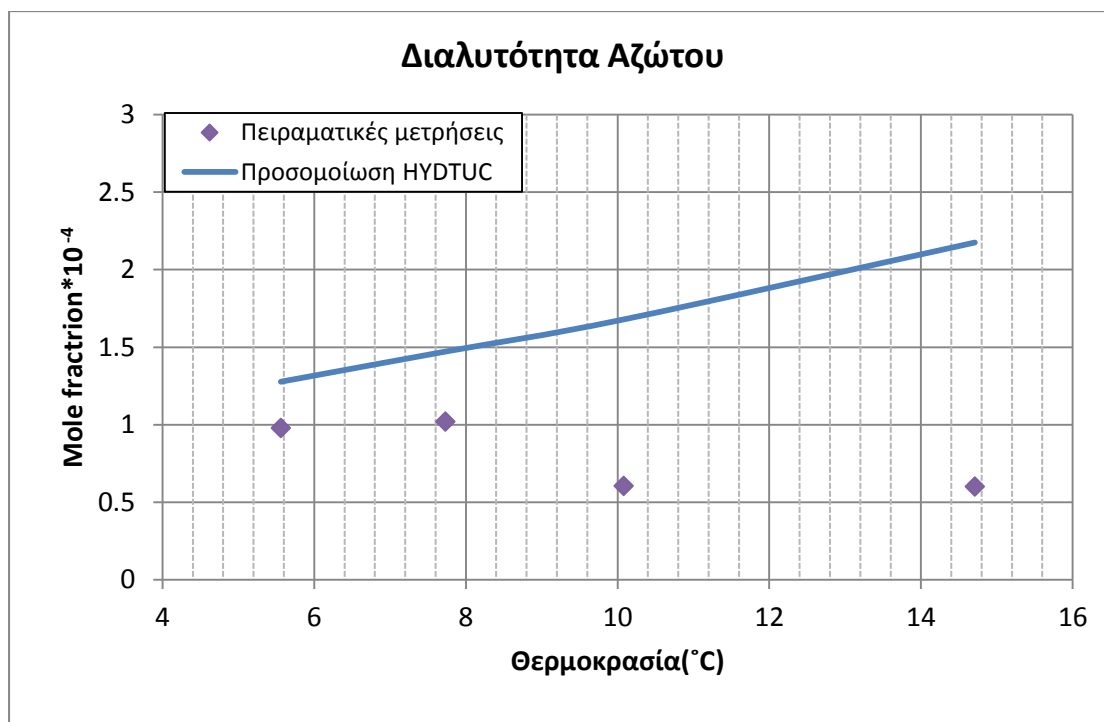
Διάγραμμα 5.14: Mole fraction διαλυτότητας αερίου μείγματος στην υγρή φάση κατά τη διφασική ισορροπία υδρίτη – υδατικής φάσης για αλατότητα υδατικής φάσης 3% (P=169 bar).



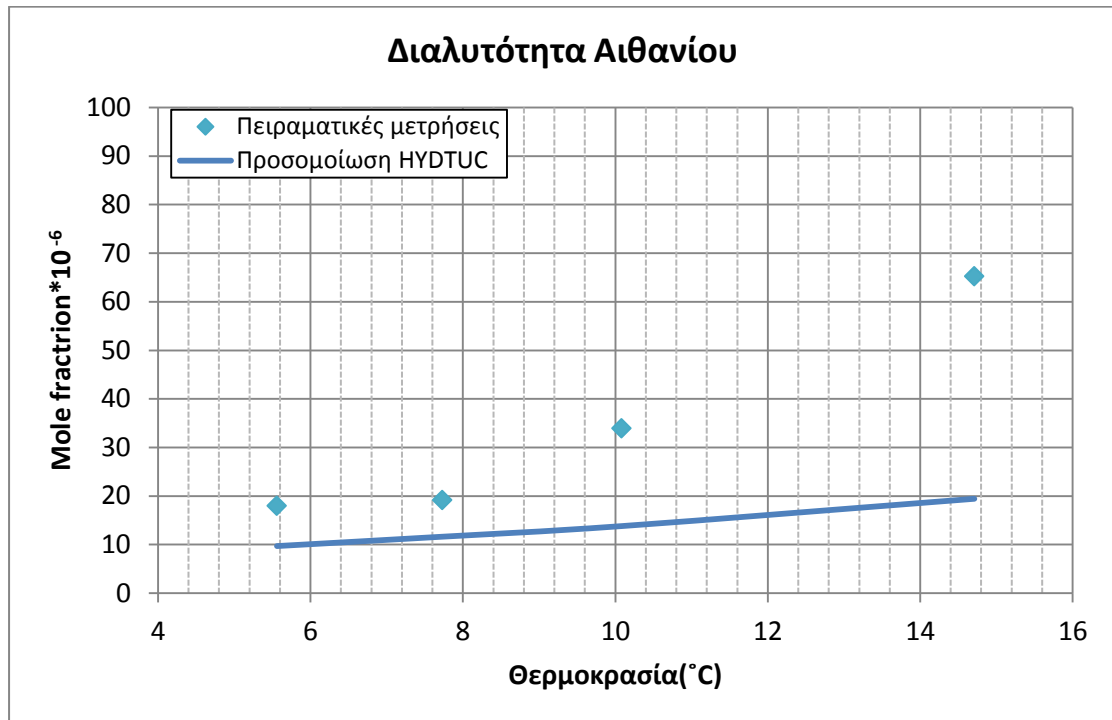
Διάγραμμα 5.15: Mole fraction διαλυτότητας του μεθανίου του αερίου μείγματος στην υγρή φάση κατά τη διφασική ισορροπία υδρίτη – υδατικής φάσης για αλατότητα υδατικής φάσης 3% (P=169 bar).



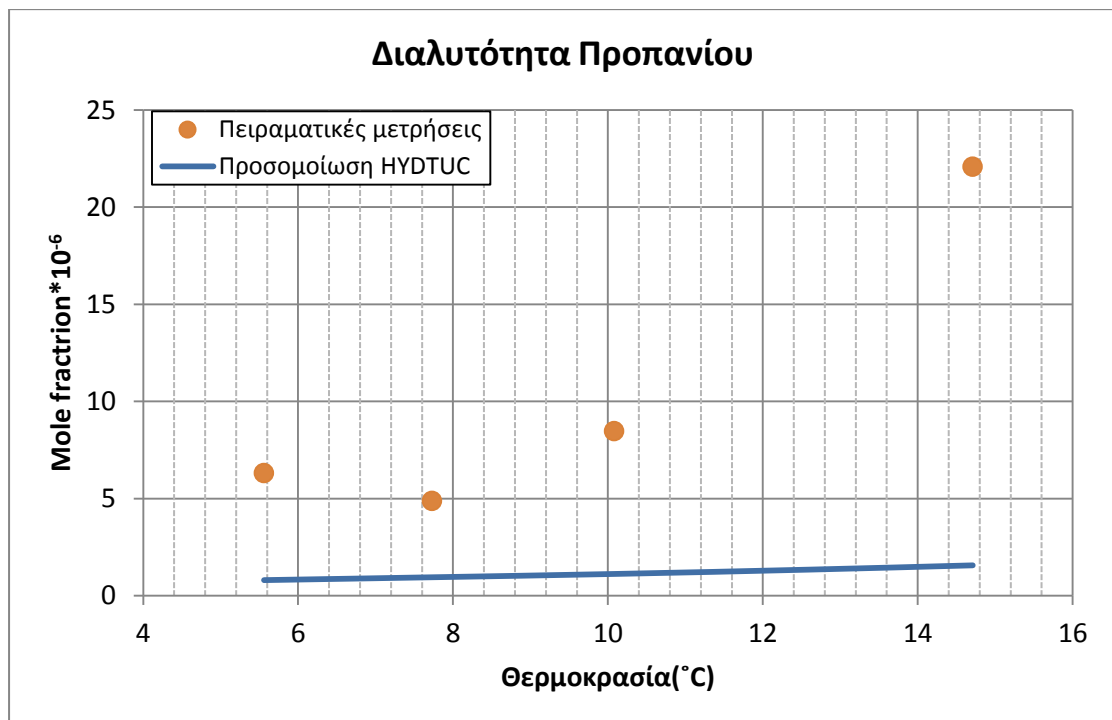
Διάγραμμα 5.16: Mole fraction διαλυτότητας του διοξειδίου του άνθρακα του αερίου μείγματος στην υγρή φάση κατά την ισορροπία υδρίτη – υδατικής φάσης για αλατότητα υδατικής φάσης 3% (P=169 bar).



Διάγραμμα 5.17: Mole fraction διαλυτότητας του αζώτου του αερίου μείγματος στην υγρή φάση κατά τη διφασική ισορροπία υδρίτη – υδατικής φάσης για αλατότητα υδατικής φάσης 3% (P=169 bar).



Διάγραμμα 5.18: Mole fraction διαλυτότητας του αιθανίου του αερίου μείγματος στην υγρή φάση κατά την ισορροπία υδρίτη – υδατικής φάσης για αλατότητα υδατικής φάσης 3% (P=169 bar).



Διάγραμμα 5.19: Mole fraction διαλυτότητας του προπανίου του αερίου μείγματος στην υγρή φάση κατά την ισορροπία υδρίτη – υδατικής φάσης για αλατότητα υδατικής φάσης 3% (P=169 bar).

Από τα διαγράμματα 5.14 – 5.19 προκύπτει ότι η συγκέντρωση του διαλυμένου αερίου στην υγρή φάση αυξάνεται ελαφρώς κατά την αύξηση της θερμοκρασίας. Εξαιρέση αποτελούν τα συστατικά του διοξειδίου του άνθρακα και του αζώτου, καθώς η διαλυτότητα

τους στην υδατική φάση παρουσιάζει ελαφριά μείωση κατά την αύξηση της θερμοκρασίας. Κατά τη σύγκριση των πειραματικών μετρήσεων με τις προβλέψεις των προσομοιώσεων του λογισμικού HYDTUC παρατηρούνται μεγάλες διαφοροποιήσεις για τα συστατικά αιθάνιο, προπάνιο, άζωτο και διοξείδιο του άνθρακα. Η παρουσία διαλυμένου άλατος στην υδατική φάση διεύρυνε τις διαφορές των πειραματικών μετρήσεων διαλυτότητας των συστατικών του αερίου στην υδατική φάση με τις προβλέψεις του λογισμικού HYDTUC. Αυτό συνέβηκε διότι κατά τις πειραματικές μετρήσεις η παρουσία διαλυμένου άλατος στην υδατική φάση μείωσε τις συγκεντρώσεις των αερίων στην υδατική φάση ενώ κατά την προσομοίωση η συγκέντρωσή τους αυξήθηκε.

5.6 Αποτελέσματα μετρήσεων διαλυτοτήτων μείγματος αερίου για αλατότητα νερού 8%

Ακολούθησε η παρασκευή αλατόνευρου περιεκτικότητας σε χλωριούχο νάτριο 8% κατά βάρος και η αντικατάσταση του υπάρχοντος αλατόνευρου της διάταξης με το αλατόνευρο της νέας σύστασης. Νέο αέριο εισήλθε από την τροφοδοσία και ακολούθησαν μετρήσεις διαλυτότητας αερίου στην υγρή φάση για τις ίδιες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας με τα προηγούμενα πειράματα ($P=169 \text{ bar}$, $T=5-15 \text{ }^{\circ}\text{C}$). Τα αποτελέσματα συγκεντρώνονται στον πίνακα 5.10.

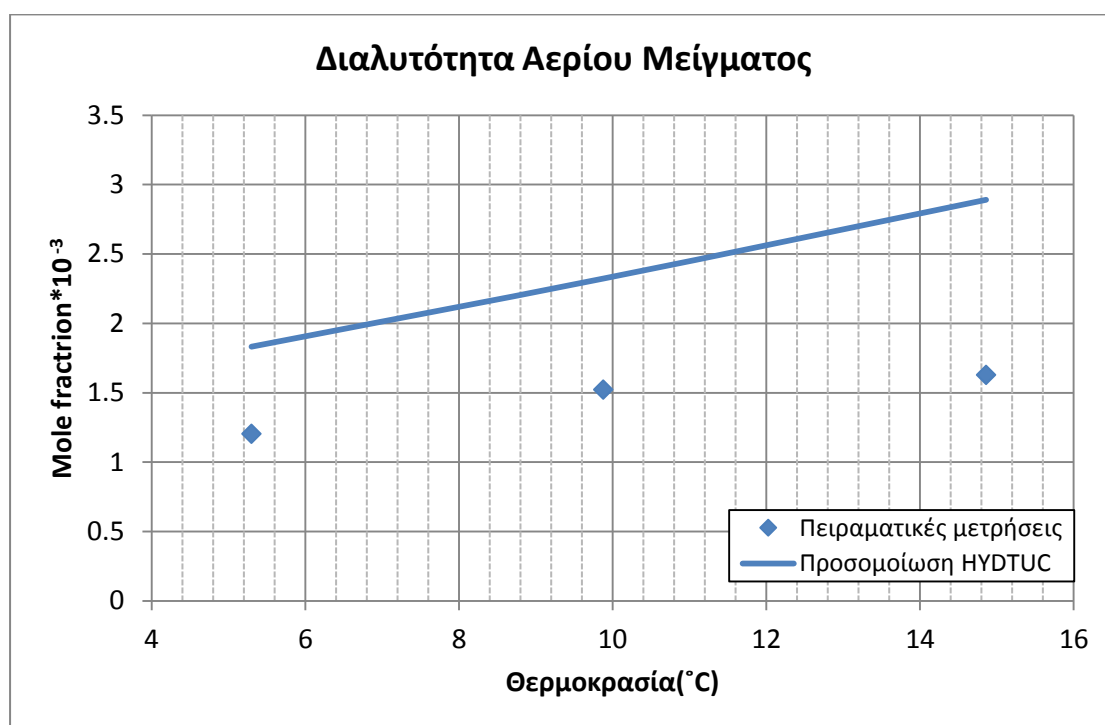
72 ώρες σε θερμοκρασία αντιδραστήρα ($^{\circ}\text{C}$)	5,30	9,88	14,96
CO2%	4,16	3,56	2,86
N2%	6,87	6,24	4,54
CH4%	87,21	87,58	89,69
C2H6%	1,26	1,59	2,14
C3H8%	0,50	1,03	0,77
Όγκος ρευστών σύριγγας(ml)	33,80	31,20	35,00
Όγκος νερού(ml)~	10,80	9,20	9,00
Βάρος ρευστών(γρ.)	12,94	10,38	10,56
Θερμοκρασία δωματίου($^{\circ}\text{C}$)	26,90	26,60	28,00
Πυκνότητα νερού(gr/cm3)	1,09	1,09	1,09
Μερική πίεση ατμών(atm)* 10^{-2}	3,50	3,31	3,63
Αλατότητα %	7,92	7,80	7,90
Mole water* 10^{-1}	7,65	6,21	6,41
Βάρος νερού εκτόνωσης(γρ.)	1,68	2,54	1,54
Όγκος αερίου(ml)	22,66	23,23	25,77
Mole gas* 10^{-4}	9,21	9,45	10,44
Mole fraction* 10^{-3}	1,20	1,52	1,63
CO2* 10^{-5}	5,01	5,42	4,66
N2* 10^{-5}	8,28	9,50	7,40
CH4* 10^{-3}	1,05	1,33	1,46
C2H6* 10^{-5}	1,51	2,42	3,49
C3H8* 10^{-6}	5,98	1,57	1,25

$H_2O \cdot 10^{-2}$	99,88	99,85	99,84
----------------------	-------	-------	-------

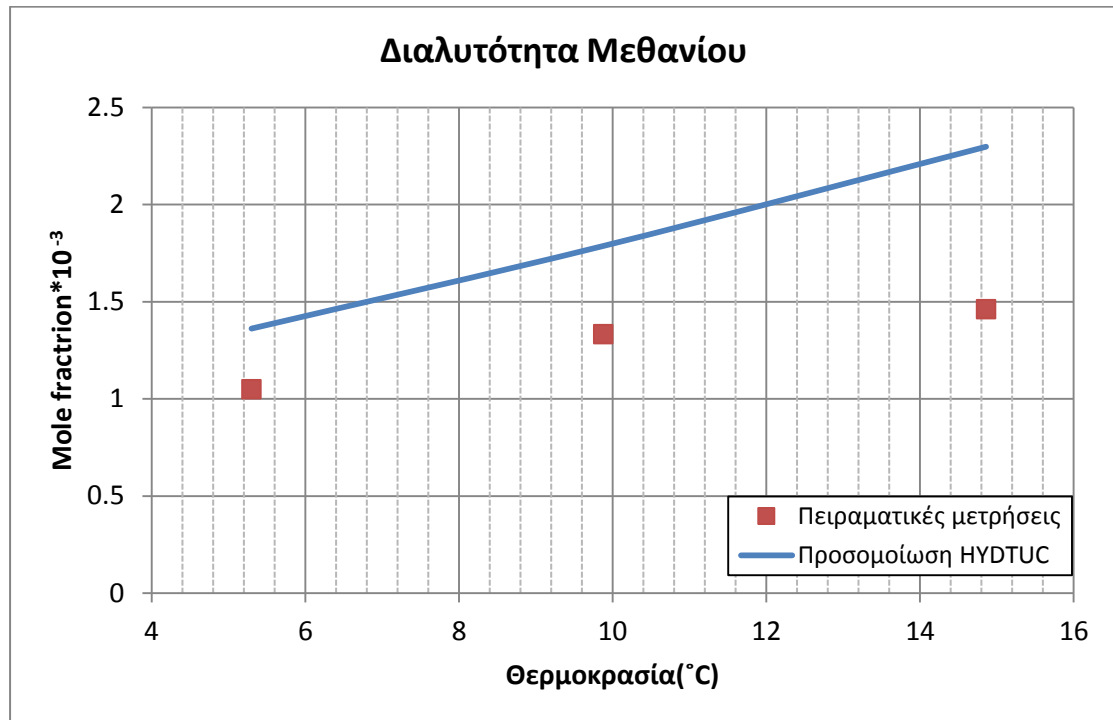
Πίνακας 5.10: Συγκεντρωτικός πίνακας αποτελεσμάτων μετρήσεων διαλυτοτήτων για αλατότητα 8% (P=169 bar).

Στον πίνακα 5.10, με κίτρινο χρώμα είναι τα αποτελέσματα που προέκυψαν από την αέρια χρωματογραφία του δείγματος του αερίου που συλλέχθηκε στη σύριγγα. Στη συνέχεια, ακολουθούν δεδομένα από διάφορους παραμέτρους που χρησιμοποιήθηκαν για τον υπολογισμό των διαλυτοτήτων των εκάστοτε συστατικών του αερίου μείγματος. Με μωβ χρώμα, είναι οι λόγοι των mole των εκάστοτε συστατικών αερίου ως προς τα mole του νερού (mole fraction).

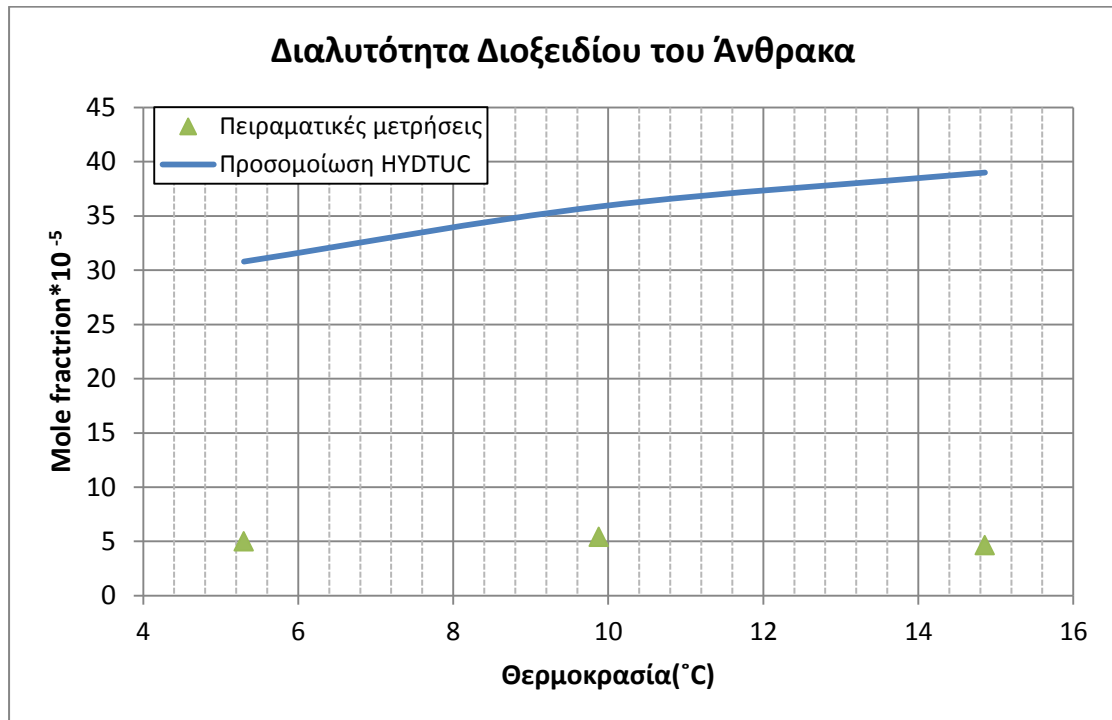
Ακολουθούν τα διαγράμματα 5.20 – 5.25 που παρουσιάζουν τις συγκρίσεις των πειραματικών μετρήσεων με τις προβλέψεις των προσομοιώσεων του λογισμικού HYDTUC.



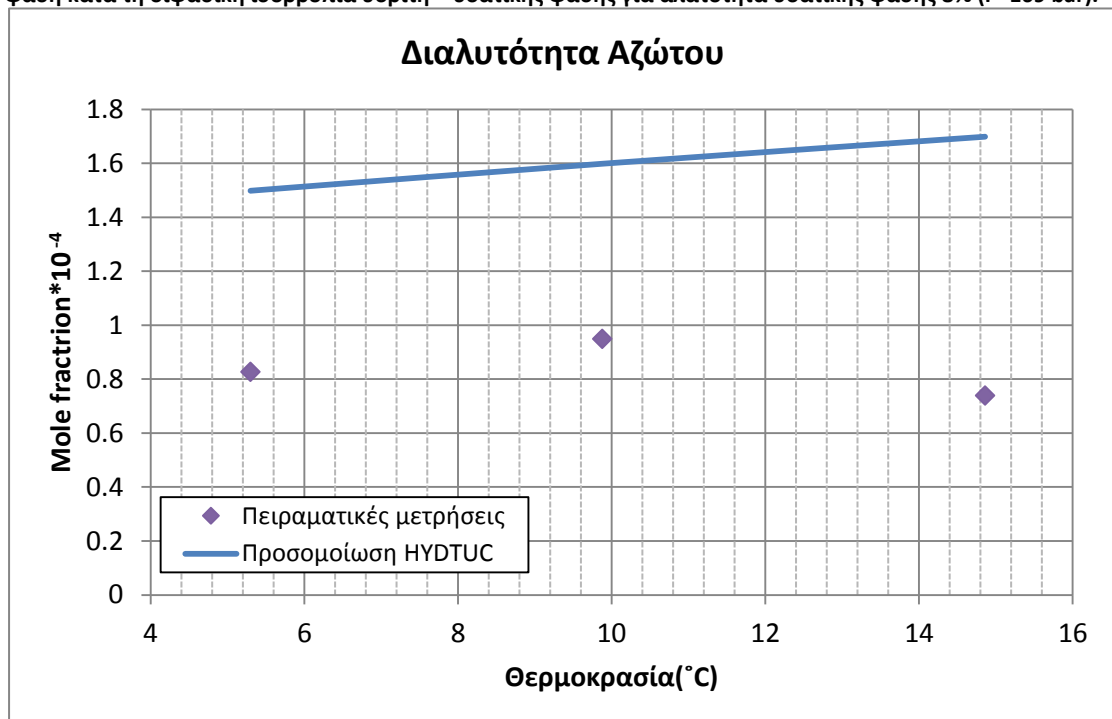
Διάγραμμα 5.20: Mole fraction διαλυτότητας αερίου μείγματος στην υγρή φάση κατά τη διφασική ισορροπία υδρίτη – υδατικής φάσης για αλατότητα υδατικής φάσης 8% (P=169 bar).



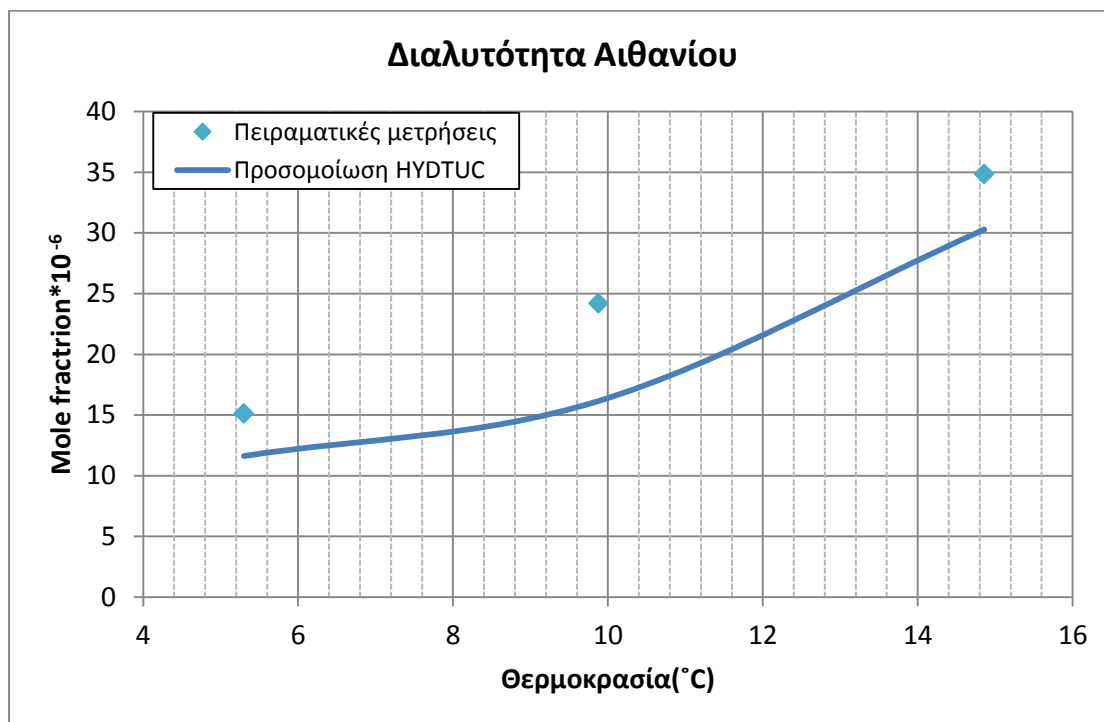
Διάγραμμα 5.21: Mole fraction διαλυτότητας του μεθανίου του αερίου μείγματος στην υγρή φάση κατά τη διφασική ισορροπία υδρίτη – υδατικής φάσης για αλατότητα υδατικής φάσης 8% (P=169 bar).



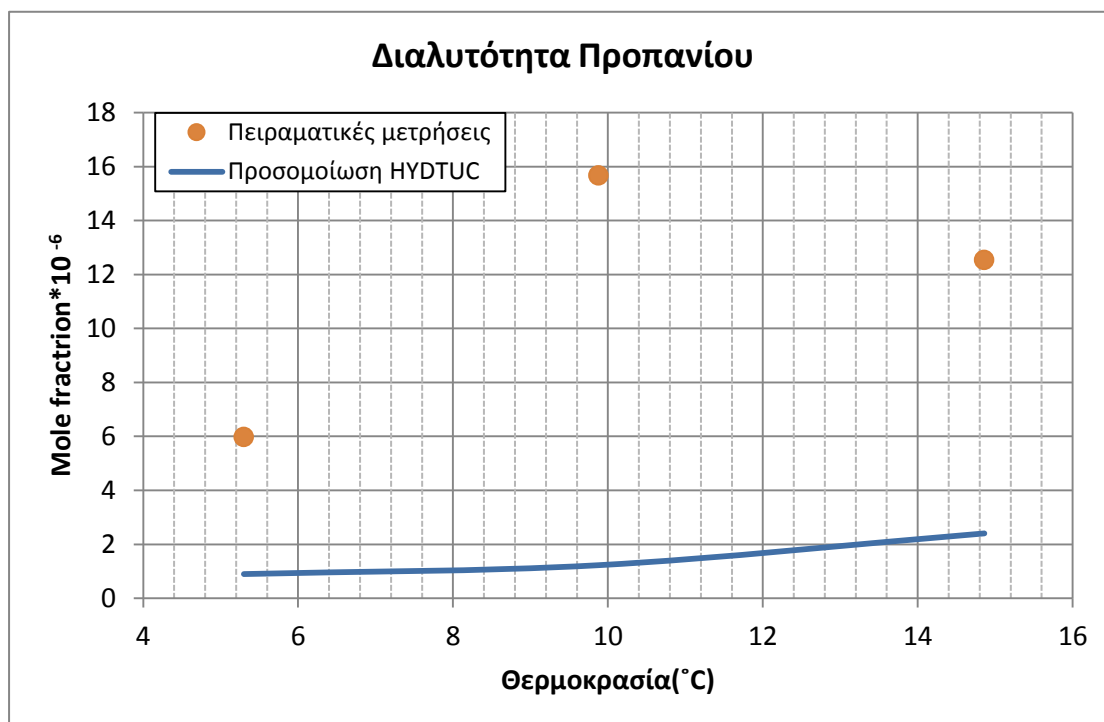
Διάγραμμα 5.22: Mole fraction διαλυτότητας του διοξειδίου του άνθρακα του αερίου μείγματος στην υγρή φάση κατά τη διφασική ισορροπία υδρίτη – υδατικής φάσης για αλατότητα υδατικής φάσης 8% (P=169 bar).



Διάγραμμα 5.23: Mole fraction διαλυτότητας του αζώτου του αερίου μείγματος στην υγρή φάση κατά τη διφασική ισορροπία υδρίτη – υδατικής φάσης για αλατότητα υδατικής φάσης 8% (P=169 bar).



Διάγραμμα 5.24: Mole fraction διαλυτότητας του αιθανίου του αερίου μείγματος στην υγρή φάση κατά τη διφασική ισορροπία υδρίτη – υδατικής φάσης για αλατότητα υδατικής φάσης 8% (P=169 bar).



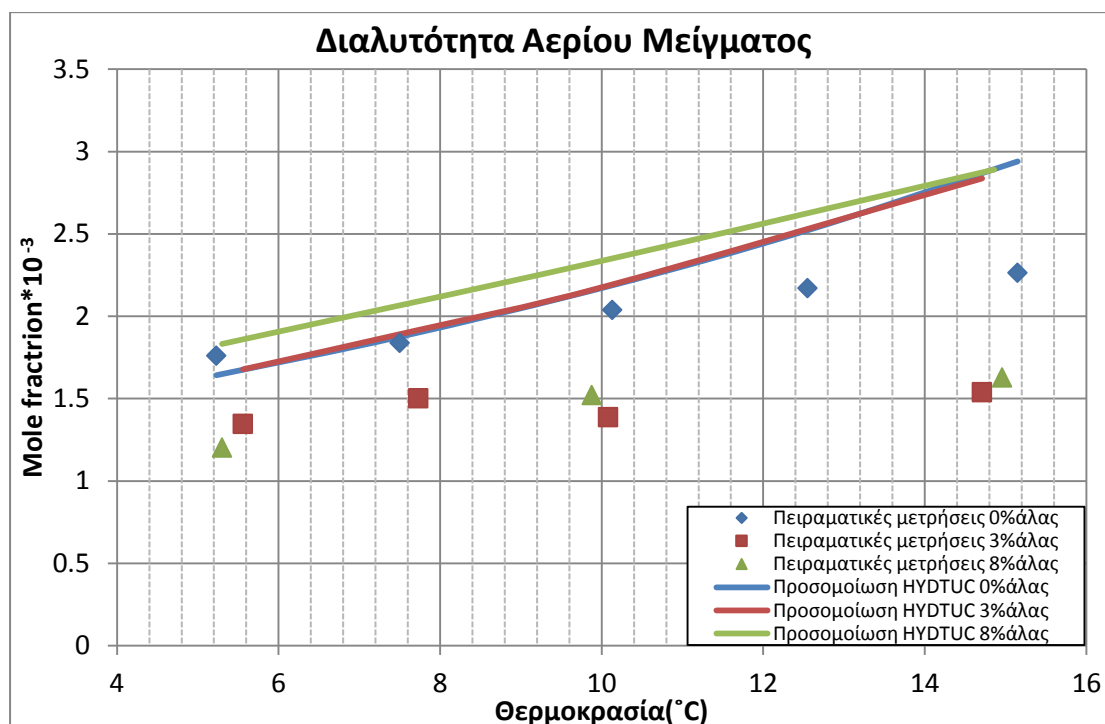
Διάγραμμα 5.25: Mole fraction διαλυτότητας του προπανίου του αερίου μείγματος στην υγρή φάση κατά τη διφασική ισορροπία υδρίτη – υδατικής φάσης για αλατότητα υδατικής φάσης 8% (P=169 bar).

Από τα διαγράμματα 5.20 – 5.25 παρατηρείται αύξηση της συγκέντρωσης των αερίων που βρίσκονται εν διαλύσει στην υγρή φάση με την αύξηση της θερμοκρασίας στον αντιδραστήρα. Παρατηρούνται σημαντικές διαφορές από τη σύγκριση των προβλέψεων των προσομοιώσεων του λογισμικού HYDTUC με τις πειραματικές μετρήσεις για τα αέρια

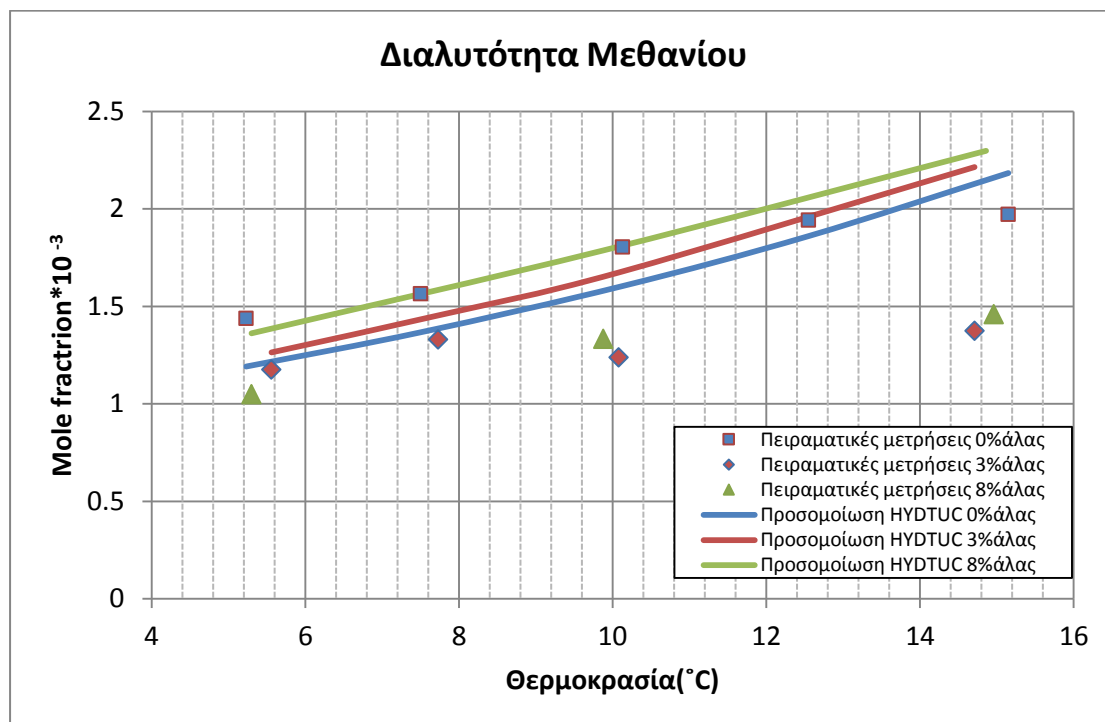
προπάνιο, διοξείδιο του άνθρακα και άζωτο. Η αύξηση της συγκέντρωσης διαλυμένου άλατος στην υδατική φάση από 3% σε 8% κατά βάρος διεύρυνε τις διαφορές των πειραματικών μετρήσεων διαλυτότητας των συστατικών του αερίου στην υδατική φάση με τις προβλέψεις του λογισμικού HYDTUC.

5.7 Συγκεντρωτικά αποτελεσμάτων μετρήσεων διαλυτοτήτων μείγματος αερίου για τους βαθμούς αλατότητας 0%,3% και 8%.

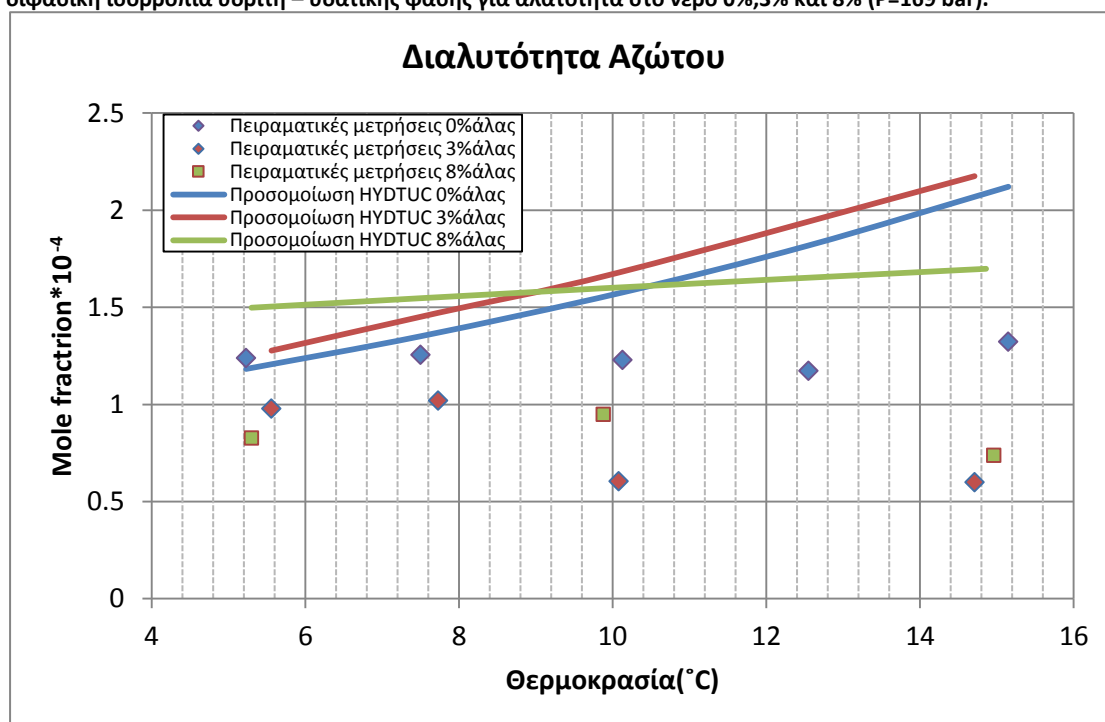
Στα διαγράμματα 5.26 – 5.31 προβάλλεται η επίδραση της αλατότητας επί της διαλυτότητας του αερίου μείγματος στην υδατική φάση σε διφασική ισορροπία με τον υδρίτη. Τα δεδομένα των πειραματικών μετρήσεων συγκρίνονται με τα δεδομένα των προβλέψεων του λογισμικού HYDTUC. Αρχικά, προβάλλεται το διάγραμμα της συνολικής διαλυτότητας του αερίου μείγματος και στη συνέχεια ακολουθούν τα διαγράμματα των επιμέρους συστατικών που αποτελούν το αέριο μείγμα.



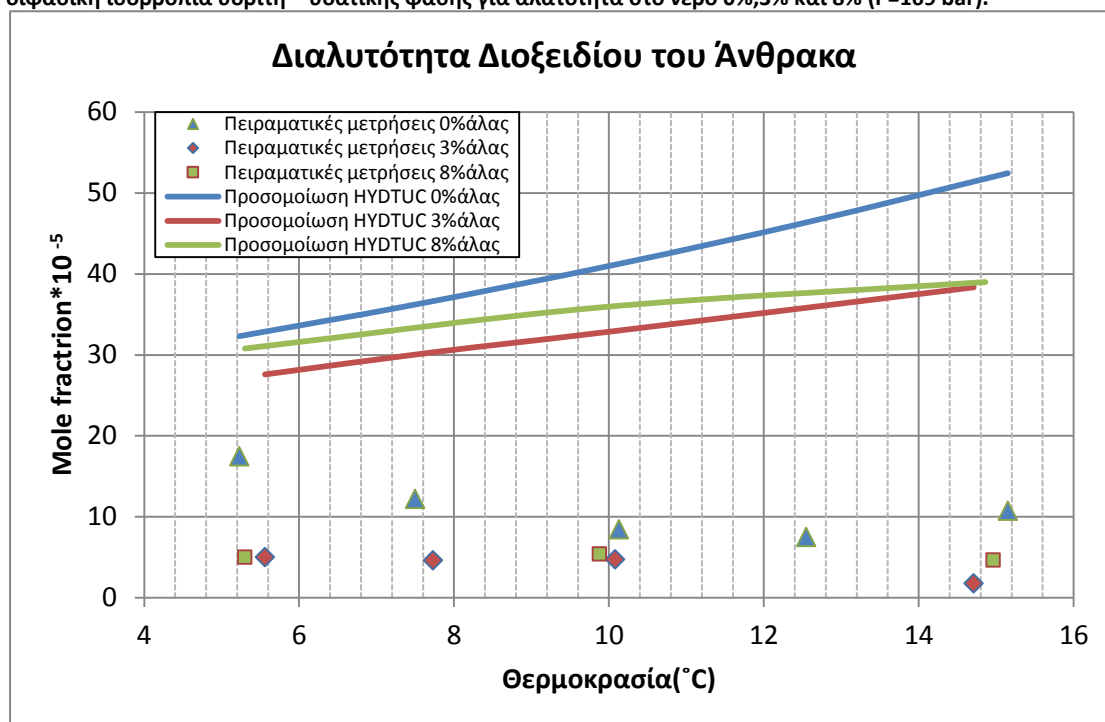
Διάγραμμα 5.26: Mole fraction διαλυτότητας αερίου μείγματος στην υγρή φάση κατά τη διφασική ισορροπία υδρίτη – υδατικής φάσης για αλατότητα στο νερό 0%,3% και 8% (P=169 bar).



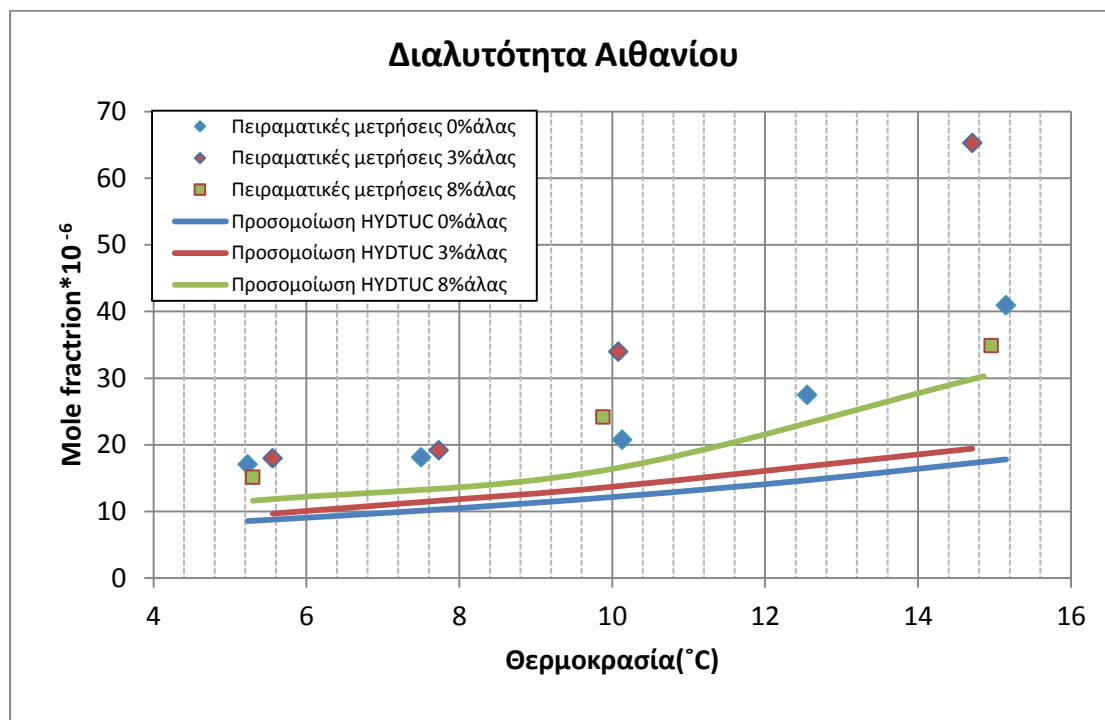
Διάγραμμα 5.27: Mole fraction διαλυτότητας του μεθανίου του αερίου μείγματος στην υγρή φάση κατά τη διφασική ισορροπία υδρίτη – υδατικής φάσης για αλατότητα στο νερό 0%,3% και 8% (P=169 bar).



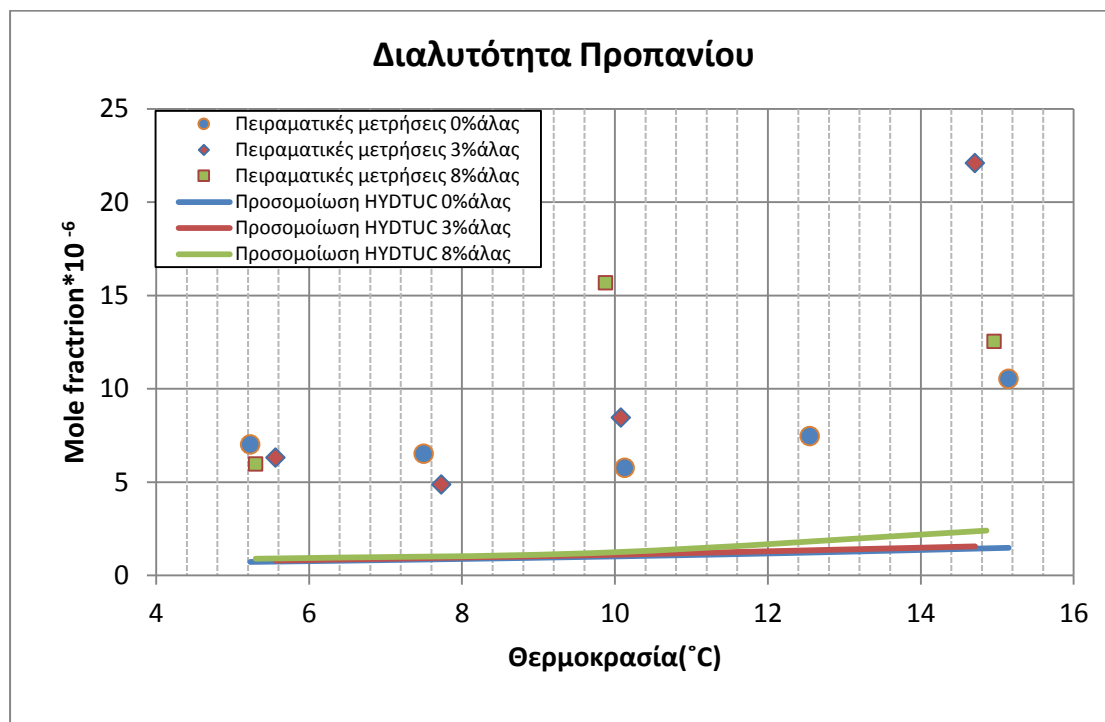
Διάγραμμα 5.28: Mole fraction διαλυτότητας του αζώτου του αερίου μείγματος στην υγρή φάση κατά τη διφασική ισορροπία υδρίτη – υδατικής φάσης για αλατότητα στο νερό 0%,3% και 8% (P=169 bar).



Διάγραμμα 5.29: Mole fraction διαλυτότητας του διοξειδίου του άνθρακα του αερίου μείγματος στην υγρή φάση κατά τη διφασική ισορροπία υδρίτη – υδατικής φάσης για αλατότητα στο νερό 0%, 3% και 8% (P=169 bar).



Διάγραμμα 5.30: Mole fraction διαλυτότητας του αιθανίου του αερίου μείγματος στην υγρή φάση κατά τη διφασική ισορροπία υδρίτη – υδατικής φάσης για αλατότητα στο νερό 0%,3% και 8% (P=169 bar).



Διάγραμμα 5.31: Mole fraction διαλυτότητας του προπανίου του αερίου μείγματος στην υγρή φάση κατά τη διφασική ισορροπία υδρίτη – υδατικής φάσης για αλατότητα στο νερό 0%,3% και 8% (P=169 bar).

Από τις πειραματικές μετρήσεις παρατηρήθηκε μείωση της συγκέντρωσής του διαλελυμένου αερίου στην υδατική φάση υπό την παρουσία διαλυμένου άλατος στην υδατική φάση (salting out effect). Το λογισμικό HYDTUC, αντιθέτως, προβλέπει πως η συγκέντρωση του διαλυμένου άλατος στην υδατική φάση αυξάνει τη διαλυτότητα των αερίων στην υδατική φάση (salting in effect). Οι πειραματικές μετρήσεις συμφωνούν με τη διατύπωση του Handa (1990), ότι η παρουσία διαλυμένου άλατος στην υδατική φάση σε διφασικό σύστημα υδρίτη – υδατικής φάσης μειώνει τη συγκέντρωση του διαλυμένου αερίου στην υδατική φάση. Εξαίρεση αποτέλεσαν τα συστατικά που εγκλωβίζονται στα μεγάλα κελιά της δομής II, αιθάνιο και προπάνιο. Η μεταβολή της συγκέντρωσης του διαλυμένου άλατος στην υδατική φάση από 3% σε 8% κατά βάρος, άλλαξε τη διαλυτότητα των αερίων στην υδατική φάση πολύ λιγότερο σε σχέση με τη μεταβολή της συγκέντρωσης του διαλυμένου άλατος στην υδατική φάση από 0% σε 3% κατά βάρος.

6. Συμπεράσματα & Προτάσεις

Από την παρούσα διπλωματική εργασία προέκυψαν αξιοσημείωτα συμπεράσματα. Τα συμπεράσματα ήταν:

- Η δημιουργία του υδρίτη μεθανίου κρίθηκε ως περισσότερο ευαίσθητη στις αλλαγές της θερμοκρασίας παρά στις αλλαγές της πίεσης. Μικρή μεταβολή της θερμοκρασίας αλλάζει κατά πολύ την πίεση ισορροπίας του υδρίτη μεθανίου.
- Κατά τη διφασική ακόρεστη ισορροπία με συστατικά το αέριο μείγμα και το νερό, έχοντας σταθερή την πίεση και αυξάνοντας τη θερμοκρασία, αυξήθηκε η διαλυτότητα των αερίων στο νερό. Τα πειραματικά αποτελέσματα συμφώνησαν με τη σχετική θεωρία που έχουν αναπτύξει οι Zatsepina και Buffett (1997). Τα συστατικά, αιθάνιο και προπάνιο, αποδεσμεύτηκαν πιο δύσκολα, σε σχέση με το μεθάνιο, από τη φάση του υδρίτη καθώς ανέβηκε η θερμοκρασία του συστήματος. Τα συστατικά αυτά είναι τα μόνα που δεν μπορούν να εγκλωβιστούν στα μικρά κελιά της δομής II.
- Η παρουσία διαλυμένου άλατος στην υδατική φάση στη διφασική ισορροπία υδρίτη - υδατικής φάσης μειώνει τη διαλυτότητα των αερίων στην υδατική φάση (salting out effect) ευνοώντας τη δημιουργία υδρίτη. Η αύξηση της συγκέντρωσης του διαλυμένου άλατος από 3% σε 8% κατά βάρος επιφέρει μικρές διαφοροποιήσεις στη διαλυτότητα των αερίων στην υδατική φάση σε σχέση με την αύξηση της συγκέντρωσης του διαλυμένου άλατος στην υδατική φάση από 0% σε 3%. Οι πειραματικές μετρήσεις συμφώνησαν με το θεωρητικό μοντέλο για την επίδραση της αλατότητας της υδατικής φάσης σε διφασική ισορροπία υδρίτη – υδατικής φάσης που υποστήριξαν στη μελέτη τους πολλοί ερευνητές όπως ο Handa το 1990, οι Zatsepina και Buffett το 1998, οι Davie et al. το 2004, ο Yang το 2007 καθώς και αρκετοί άλλοι ερευνητές. Αντιθέτως, οι προσομοιώσεις του λογισμικού HYDTUC έδειξαν ότι η διαλυτότητα των αερίων στην υδατική φάση αυξάνεται με την ύπαρξη αλατότητας, γεγονός που αντιβαίνει με τα πειραματικά και βιβλιογραφικά δεδομένα.

6.1 Προτάσεις

Βάσει των παρατηρήσεων και συμπερασμάτων που προέκυψαν στη παρούσα διπλωματική θα μπορούσαν να προταθούν τα εξής θέματα για περαιτέρω μελέτη.

- Η εξέταση της συμπεριφοράς του συστατικού του διοξειδίου του άνθρακα προτείνεται για περαιτέρω μελέτη. Η συγκέντρωση που παρουσίασε το συστατικό του διοξειδίου του άνθρακα, ως διαλυμένο στην υδατική φάση κατά τη διφασική ισορροπία υδρίτη – υδατικής φάσης, μεταβλήθηκε διαφορετικά σε σχέση με τα υπόλοιπα συστατικά κατά την αύξηση της θερμοκρασίας. Το διοξείδιο του άνθρακα είναι αρκετά ευδιάλυτο στο νερό και θα ήταν αρκετά ενδιαφέρον να εξεταζόταν περαιτέρω ο μηχανισμός δημιουργίας του υδρίτη διοξειδίου του άνθρακα κατά τη διφασική ισορροπία του με την υδατική φάση υπό την παρουσία αλατότητας ή μη.

Επιπρόσθετα, το διοξείδιο του άνθρακα παρουσιάζει ενδιαφέρον καθώς είναι συστατικό που επιβαρύνει το φαινόμενο του θερμοκηπίου και οι υδρίτες διοξειδίου του άνθρακα έχουν προταθεί ως τρόπος επίλυσης της ατμοσφαιρικής ρύπανσης. Η δημιουργία υδρίτη διοξειδίου του άνθρακα αποτελεί τεχνική πρόκληση καθώς η πυκνότητα του είναι μεγαλύτερη της πυκνότητας του νερού.

- Επιπλέον, προτείνεται η εξέταση της επίδρασης της αλατότητας για τις ίδιες συνθήκες της παρούσας διπλωματικής, για βαθμούς αλατότητας χαμηλότερους του 1% κατά βάρος, ώστε να εξεταστεί η επίδραση της αλατότητας επί της διαλυτότητας των αερίων συστατικών στην υδατική φάση. Σύμφωνα με τη μελέτη των Zatssepina και Buffett (1998), όταν η συγκέντρωση άλατος στην υδατική φάση είναι στο εύρος 0-1% κατά βάρος, σημειώνεται η μεγαλύτερη πτώση στη συγκέντρωση των αερίων στην υδατική φάση για διφασικά συστήματα υδρίτη – υδατικής φάσης.

Βιβλιογραφία

Βαρότσης, Ν., 2014. Μηχανική Ταμειυτήρων, Σχολή Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Πολυτεχνική Σχολή Πολυτεχνείου Κρήτης, 2.

Μαρινάκης, Δ., Βαρότσης, Ν., 2011. Μελέτη των συνθηκών σχηματισμού και αποδόμησης των υδριτών πολυσυστατικού φυσικού αερίου εντός ιζημάτων σε περιβάλλον βαθυπελαγικής ζώνης: Η περίπτωση του υποθαλάσσιου όρους «Αναξίμανδρος», Σχολή Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Πολυτεχνική Σχολή Πολυτεχνείου Κρήτης, 63-65.

Ballard, A. L., Sloan, E. D., Jr. The Next Generation of Hydrate Prediction IV. A Comparison of Available Hydrate Prediction Programs, Fluid Phase Equilibria, 216, 257-270, (2004).

CrashCourse. "Water and Solutions – for Dirty Laundry: Crash Course Chemistry #7." Online video clip. YouTube. YouTube, 25 Mar 2013. Web. 12 May 2016.

Davie, M.K., Buffett, B.A., 2001. A numerical model for the formation of gas hydrate below the seafloor. J. Geophys. Res. 106 (B1), 497-514

Davie, M.K., Buffett, B.A., 2003. Sources of methane seepage gas hydrate: inferences from a comparison of observations and numerical models. Earth Planet. Sci. Lett. 206, 51-63

Davie M K, Zatsepina O Y, Buffett B A. Methane solubility in marine hydrate environments. Mar Geol, 2004, 203: 177-184.

Duan, Z., Mao, S., 2006. A thermodynamic model for calculating methane solubility, density and gas phase composition of methane-bearing aqueous fluids from 273 to 523 K and from 1 to 2000 bar. Geochim. Cosmochim. Acta 70, 3369-3386.

Ginsburg, G.D., Guseinov, R.A., Dadashev, A.A., Ivanova, G.A., Kazantsev, S.A., Soloviev, V.A., Telepnev, Ye.V., Askery-Nasirov, R.E., Yesikov, A.D., Mal'tseva, V.I., Mashirov, Yu.G. & Shabayeva, I.Yu. 1992. Gas hydrate in the southern Caspian Sea: Izvestiya Akademii Nauk SSSR Geologicheskaya 7, 5-20.

Ginsburg, G.D., Guseynov, R.A., Dadashev, A.A., Telepnev, E.V., Askery-Nasirov, P.Ye., Yesikov, A.A., Mal'tseva, V.I., Mashirov, Yu. G. & Shabayeva, I.Yu. 1992. Gas hydrates of the southern Caspian. International Geology Review 43, 765-782.

Gornitz, V. & Fung, I. 1994. Potential distribution of methane hydrates in the world's ocean: Global Biogeochemical Cycles 8, 335-347.

Handa, Y.P., 1990. Effect of hydrostatic pressure and salinity on the stability of gas hydrates. J. Phys. Chem. 94, 2652-2657.

Harvey, L.D.D. & Huang, Z. 1995. Evaluation of potential impact of methane clathrate destabilization on future global warming: Journal of Geophysical Research 100, 2905-2926.

Heriot-Watt University. Pressure versus temperature phase diagram for simple methane hydrates. Institute of Petroleum Engineering – Heriot-Watt University. Web. 1 Feb 2017.

Jaeger, J. C. (1958), The measurement of thermal conductivity and diffusivity with cylindrical probes, *Eos Trans. AGU*, 39(4), 708-710.

Kvenvolden, K.A. 1993. Gas hydrates - Geological perspective and global change: *Reviews of Geophysics* 31, 173-187.

Kvenvolden, K.A. 1995. A review of the geochemistry of methane in natural gas hydrate: *Organic Geochemistry* 23, 997-1008.

Kvenvolden, K.A. 1988. Methane hydrates and global climate. *Biogeochemical Cycles* 2, 221-229.

Kvenvolden, K.A. 1988. Methane hydrate-A major reservoir of carbon in the shallow geosphere? *Chemical Geology* 71, 41-51.

Kvenvolden, K.A. & Claypool, G.E. 1988. Gas hydrate in oceanic sediment: U.S. Geological Survey Open- File Report 88-216, 50pp.

Larson, T. H. (1988). THERMAL MEASUREMENT OF SOILS USING MULTINEEDLE PROBE WITH A PULSED POINT SOURCE. *Geophysics*, 53(2), 266-270.

MacDonald, G.T. 1990. The future of methane as an energy resource: *Annual Reviews of Energy* 15, 53-83.

Max, M.D., John, V.T. & Pellenbarg, R.E. 1999. Methane hydrate fuel storage for all-electric ships: an opportunity for technological innovation. *Anal. of the New York Academy of Sciences*, Special publication of papers from the Third International Conference on gas hydrates (in press).

P. Servio, P. Englezos, Measurement of dissolved methane in water in equilibrium with its hydrate, *J. Chem. Eng. Data* 47 (2002) 87–90.

S.O. Yang, S.H. Cho, H. Lee, C.S. Lee, Measurement and prediction of phase equilibria for water + methane in hydrate forming conditions, *Fluid Phase Equilib.* 185 (2001) 53–63.

Sander, B., A. Fredenslund, and P. Rasmussen, Calculation of vapor-liquid equilibria in mixed solvent/salt systems using an extended UNIQUAC equation, *Chem. Eng. Sci.*, 41, 1171-1183, 1986.

Sassen, R. & MacDonald, L.R.. 1994. Evidence of structure H hydrate, Gulf of Mexico continental slope: *Organic Geochemistry* 22, 1029-1032.

Sloan, E.D., *Clathrate Hydrates of Natural Gases*, 641 pp., Marcel Dekker, New York, 1990

Sloan, E.D. 1998. Gas Hydrates: Review of Physical/Chemical Properties. *Energy & Fuels* 12, 191-196.

Sloan, E.D., 1998. *Clathrate Hydrates of Natural Gases*. Marcel Dekker, Inc, New York.

Sloan, E.D.Jr, Fundamental principles and applications of natural gas hydrates, Nature, 426, doi:10.1038/nature02135, (2003).

Sloan, E.D., Koh, C.A., Clathrate hydrates of natural gases Jr-3rd ed., CRC Press, Taylor & Francis Group, ISBN 978-0-8493-9078-4, (2007).

Y.S. Kim, B.D. Lim, J.E. Lee, C.S. Lee, Solubilities of carbon dioxide, methane, and ethane in sodium chloride solution containing gas hydrate, J. Chem. Eng.Data 53 (2008) 1351–1354.

Y.S. Kim, S.K. Ryu, S.O. Yang, C.S. Lee, Liquid water–hydrate equilibrium measurements and unified predictions of hydrate–containing phase equilibria for methane, ethane, propane, and their mixtures, Ind. Eng. Chem. Res. 42 (2003)2409–2414.

Sun, R., Duan, Z., An accurate model to predict the thermodynamic stability of methane hydrate and methane solubility in marine environments, Chemical Geology, 244, 248-262, (2007).

Yang,D. & Xu, W. SCI CHINA SER D (2007) 50: 1733. doi:10.1007/s11430-007-0126-5.

Yefremova, A.G. &Gritchina, N.D. 1981. Gas hydrates in sediments beneath seas and the problem of their exploitation: GeologiyaNeftii Gaza 2, 32-35.

Zatsepina, O.Y., Bullett, B.A., 1997. Phase equilibrium of gas hydrate: Implications for the formation of hydrate in the deep seafloor, Geophys. Res. Lett., 24, 1567-1570, 1997.

Zatsepina, O.Y., Bullett, B.A., 1998. Conditions for the stability of gas hydrate in the seafloor. J. Geophys. Res. 103, 24127^24139.

http://www.peacesoftware.de/einigewerte/methan_e.html

http://www.peacesoftware.de/einigewerte/wasser_dampf_e.html