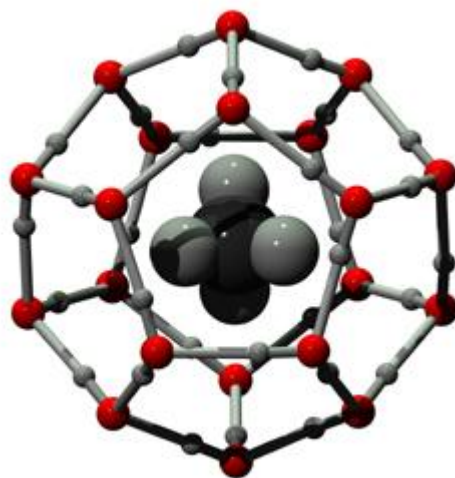


**Mladi za napredek Maribora**

**31. srečanje**



# **METAN HIDRAT: GROŽNJA ALI PRILOŽNOST**

Področje: VARSTVO OKOLJA

Raziskovalna naloga

**Maribor, 2014**

## Kazalo vsebine

POVZETEK .....	5
1 UVOD .....	6
1.1 Cilj raziskave.....	7
1.1.1 Raziskovalna vprašanja .....	7
1.2 Hipoteze .....	7
1.3 Metode raziskovanja .....	8
2 PREGLED OBJAV .....	9
2.1 Metan hidrat .....	10
2.2 Nastanek metan hidrata .....	11
2.2.1 Sinteza metan hidrata v laboratoriju.....	13
2.2.2 Količina metana v metan hidratu.....	14
2.2.3 Kristalna struktura .....	14
2.2.4 Trdnost metan hidrata.....	15
2.3 Zaloge metan hidrata.....	16
2.3.1 Metode detekcije metan hidrata (Cotič, 2010) .....	16
2.3.2 Ocene zalog metan hidrata po svetu.....	18
2.4 Okoljsko tveganje za metan hidrat .....	19
2.4.1 Vpliv metan hidrata na stabilnost morskega dna.....	19
2.5.2 Vpliv metan hidrata na globalne klimatske spremembe.....	20
2.6 Delovanje gorivnih celic .....	21
2.6.1 SOFC gorivne celice in metan hidrat .....	24
3 PRAKTIČEN DEL NALOGE .....	26
3.1.1 Formulska enota metan-hidrata .....	26
3.1.2 Preučevanje faznega ravnotežja .....	27
3.2 Študija primera .....	29
3.2 Globalno segrevanje ozračja v primeru, da se sprostijo vse trenutno ocenjene zaloge metan hidrata na Zemlji.....	30
3.3 Posledice, ki jih lahko pričakujemo ob dvigu poprečne temperature za 5.7 °C .....	31
3.4 Razgradnja metan hidrata za dvig temperature 2 °C .....	33
3.5 Uporaba metan hidrata kot goriva v visokotemperaturnih gorivnih celicah .....	34
ZAKLJUČEK.....	38
UPORABLJENA LITERATURA .....	40

ČLANKI.....	40
DIPLOMSKE NALOGE.....	41
INTERNETNI VIRI.....	41

### **Kazalo tabel**

Tabela 1: Ocenjene rezerve fosilnih goriv (Novak, 2013) .....	9
Tabela 2: Ocena življenjske dobe fosilnih goriv (Novak, 2013).....	9
Tabela 3: Čas disociacije glede na temperaturo po hitrem padcu (Durham, 1999).....	14
Tabela 4: Fizikalne lastnosti metan hidrata (Gabitto, Tsouris, 2010) .....	15
Tabela 5: Količine metan hidrata in metana po svetu .....	19
Tabela 6: Značilnosti gorivnih celic in njihove oznake (U.S. Department of Energy , 2000; Cerk, 2005).....	23
Tabela 7: Elektrokemične reakcije v gorivnih celicah (U.S. Department of Energy, 2000; Cerk, 2005) .....	24
Tabela 8: Izračun toplotnih izkoristkov v gorivnih celicah pri uporabi metana kot goriva .....	36

### **Kazalo slik**

Slika 1: Področja permafrosta na severni polobli (območje Aljaske) in poprečne temperature na 20m (b) ter 15 m (c) globine (povzeto po V. Romanovsky, 2002) .....	6
Slika 2: Plinske molekule ogljikovodikov ujete v različne kristalne kletke ledu (Kennett, 2002) .....	11
Slika 3: Tipi plinastih hidratov in njihov nastanek (Zatsepina, 1997) .....	12
Slika 4: Weaire-Phelanova struktura – 6 tetradekaedrov in 2 dodekaedra [7] .....	15
Slika 5: Primer grafičnega prikaza porazdelitve hitrosti po prerezu med profiloma po metodi mikro-seizmične tomografije (Maierhofer in sod., 2004) .....	18
Slika 6: Sestava gorivne celice (Cerk, 2005) .....	22
Slika 7: SOFC gorivna celica (povzeto po Marinšek, 2014).....	25
Slika 8: Metna hidratna kristalna struktura (Alexiades, 2009).....	27
Slika 9: Fazni diagram .....	29
Slika 10: Zeleni prehod na Arktiki (2008)( <a href="http://www.esa.int">www.esa.int</a> ).....	32
Slika 11: Shematični prikaz delovanja gorivne celice, ki kot gorivo lahko uporabi ogljikovodik (Marinšek, 2014) .....	34
Slika 12: Uporaba metan hidrata za proizvodnjo električne energije v visoko temperaturnih gorivnih celicah (povzeto po Marinšek, 2014).....	35

## **Kazalo grafov**

Graf 1: Stabilnost metan hidrata v odvisnosti od globine in temperature v sedimentih.....	12
Graf 2: Stabilnost metan hidrata v odvisnosti od temperature in globine vode. ....	13
Graf 3: Disociacija metana v odvisnosti od časa in temperature (Durham, 1999).....	14
Graf 4: Toplotni izkoristek gorivne celice .....	37

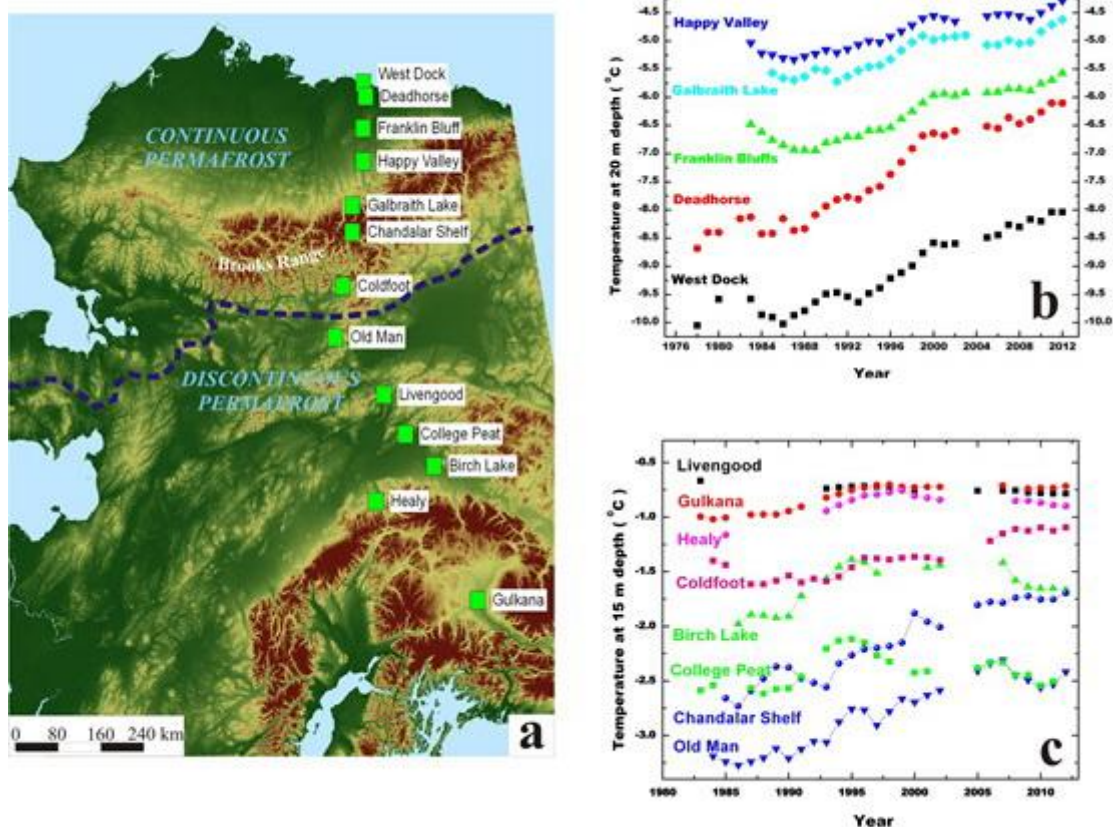
## POVZETEK

V nalogi sem preučevala metan hidrat, klatrat, ki je lahko potencialen vir energije v prihodnosti ali pa tudi izjemno tveganje za celotno življenje na Zemlji. Preučila sem trenutno ocenjene zaloge metan hidrata na Zemlji in na osnovi izračunov argumentirala različna fazna ravnotežja ter s tem stabilnost metan hidrata pri različnih temperaturah in tlakih. Ugotovila sem, da bi metan hidrat ob nekontrolirani disociaciji lahko povzročil dvig globalne temperature ozračja za 6 – 390°C, kar je apokaliptičen scenarij, vendar istočasno lahko predstavlja dragoceni vir energije za nekaj naslednjih generacij (800 let) v kolikor bi izkoristili trenutno že razvito tehnologijo visokotemperaturnih gorivnih celic, ki omogočajo izkoriščanje metan hidrata z 2,5 x manjšim izpustom CO<sub>2</sub> in vsaj dvakrat večjo energijsko učinkovitostjo na enoto goriva, kot je današnja običajna praksa (motorji z notranjim izgorevanjem).

Ključne besede: metan hidrat, globalno segrevanje, vir energije

# 1 UVOD

Eno od vprašanj, s katerimi se človeštvo že nekaj časa sooča, je, kako zagotoviti dovolj energijskih virov, ki bi lahko enakovredno nadomestili fosilna goriva. Iskanje teh, alternativnih virov, je cilj mnogih raziskovalnih ekip in vroča tema vsake nacionalne politike. V tem smislu so mojo pozornost pritegnile velike količine metan hidrata, ki so nahajajo na dnu oceanov ter v tistih predelih na Zemlji, kjer je zemlja zmrznjena tudi v času t.i. poletja (t.i. subarktična področja, ki so prikazana na sliki 1).



Slika 1: Področja permafrosta na severni polobli (območje Aljaske) in poprečne temperature na 20m (b) ter 15 m (c) globine (povzeto po V. Romanovsky, 2002)

Prva ideja je bila, da bi metan hidrat lahko izkoriščali kot vir energije ali kot surovino pri organskih sintezah. Vendar se v tem delu skriva tudi grožnja; pri (spontanem) razpadu teh spojin bi se sprostil zelo veliko energije v obliki toplote, kar bi pomenilo segrevanje oceanov oz. atmosfere in s tem avtokatalitični razpad še preostalih zalog metan hidrata. Zmes metana in zraka, ki bi nastala, bi lahko povzročila eksplozije in

popolno spremembo atmosfere, kar bi posledično vplivalo na celotno življenje na Zemlji. Ta apokaliptični scenarij se imenuje klatratni (metan hidratni) top (Romanovsky, 2012). V kolikor bi metan-hidrat lahko kontrolirano izkoriščali, bi to pomenilo ogromne energijske rezerve in s tem seveda veliko prednost za države, ki so lastnice teh ozemelj. Oboje skupaj pa je »scenarij«, ki lahko bistveno spremeni življenje na Zemlji in drastično spremeni življenjske pogoje tistim, ki teh spojin nimamo.

## 1.1 Cilj raziskave

Metan hidrat je eden izmed potencialnih virov energije v prihodnosti, vendar je v srednješolskih krogih slabo poznan. Z raziskovalno nalogo bi rada to temo bolje spoznala in jo približala tudi drugim. Želim izvedeti več o tveganjih in priložnostih pri pridobivanju metana iz metan hidrata, kot vira energije, in možnih posledicah za okolje (primer nekontrolirane razgradnje).

### 1.1.1 Raziskovalna vprašanja

Kolikšne so ocenjene zaloge metan hidrata na Zemlji in kako bi nenadzorovano sproščanje metana iz metan hidrata lahko vplivalo na globalno segrevanje ozračja ter atmosfero našega planeta?

Za koliko bi se lahko segrelo ozračje, če bi se iz trenutno znanih zalog metan hidrata sprostil 1/3 metana?

Na kakšen način bi metan hidrat kot vir energije lahko najbolj trajnostno uporabili?

## 1.2 Hipoteze

**Hipoteza 1:** Na zemlji je toliko metan hidrata, da bi ta z nenadzorovanim izhajanjem lahko močno vplival na globalno temperaturo celotne atmosfere in povsem spremenil trenutno podobo planeta Zemlje.

**Hipoteza 2.** Uporaba (tehnološko že razvitih) visokotemperaturnih gorivnih celic, bi lahko omogočila kontrolirano in bolj učinkovito izkoriščanje zalog metan hidrata ter zaradi manjših izpustov CO<sub>2</sub> bistveno pripomogla k zmanjšanju segrevanja ozračja na Zemlji.

Da bi lahko hipotezi preverila, bom:

- poglobila svoje znanje o metan hidratu;
- preučila ustrezno literaturo, ki vsebuje podatke o povezavi sproščanja metana in segrevanja ozračja;
- preučila znanstvene članke, ki vsebujejo podatke o svetovnih zalogah metan hidrata;
- izračunala za koliko bi se ozračje segrelo, če bi se sprostil ves metan iz trenutno znanih zalog in z izračuni podprla razumevanje o faznih ravnotežjih med ledom, tekočo vodo, metanom in metan hidratom ter na osnovi izračunov oblikovala scenarij podnebnih sprememb na Zemlji;
- vključila visokotemperaturne gorivne celice v kontrolirano izkoriščanje metan hidrata za pridobivanje električne energije ter izračunala izkoristke;
- prikazala rezultate raziskave in jih ustrezno razložila.

### 1.3 Metode raziskovanja

Uporabila bom:

- a) induktivno metodo preučevanja, kjer bom na temelju posamičnih in posebnih dejstev o metna hidratu poskušala oblikovati sklepe o učinku na celotno atmosfero ter
- b) metodo analize, kjer bom z razčlenjevanjem sestavljenih miselnih pojmov na njihove enostavnejše dele in prvine ter proučevanjem vsake prvine ločeno in v odnosu na celoto, oblikovala ustrezne zaključke (prehod v metodo sinteze). V ta namen bo nujna študija primerov (teoretične simulacije in realni primeri) ter primerjanje podatkov, pridobljenih z lastnimi izračuni ter tistimi, ki jih zasledimo v podobnih študijah.



## 2 PREGLED OBJAV

Iz preglednice 1 lahko razberemo trenutne ocene fosilnih goriv na svetu.

Preglednica 1: Ocenjene rezerve fosilnih goriv (Novak, 2013)

	premog		nafta		plin
<b>USA</b>	<b>27.5%</b>	<b>S. Arabia</b>	<b>17.7%</b>	<b>Russia</b>	<b>25.2%</b>
<b>Russia</b>	<b>18.3%</b>	<b>Venezuala</b>	<b>14.4%</b>	<b>Iran</b>	<b>15.7%</b>
<b>China</b>	<b>13.3%</b>	<b>Canada</b>	<b>11.9%</b>	<b>Qatar</b>	<b>13.4%</b>
<b>Skupaj</b>	<b>59,1%</b>		<b>44,0%</b>		<b>54,3%</b>
<b>% preb.</b>	<b>26,3</b>		<b>1,26</b>		<b>3,2</b>

8 držav ima več kot 50% rezerv fosilnih goriv in predstavljajo le 28,7 % svetovnega prebivalstva v letu 2008

V podatkih ni plina v skrilavcih in metan hidrata, niti nahajališč nafte v Azerbajdžanu.

Še bolj zgovorna je naslednja preglednica – trenutna ocena zalog fosilnih goriv.

Preglednica 2: Ocena življenjske dobe fosilnih goriv (Novak, 2013)

gorivo	Premog v Mt	Nafta v Gsodih	plin Gm <sup>3</sup>	Hydro TWh/y	Elektrika TWh/y	Ins. moč TW
Rezerve 2008	1,044.995,3	1329,847	176.109			
Raba/a 2008	8.092,8	30,855	3.140	3,564	19.103,2	4.624,77
Pričakovana življ. doba v letih	<b>129,1</b>	<b>43,1</b>	<b>56,0</b>	50		40
CO <sub>2</sub> emis. % od celote	38	79 % 41	21	-	-	-

Vir: US EIA (Energy Inf. Agency, Oct. 2011)

Ocene svetovnih zalog za metan hidrat so v razponu od 350 do 3500 let sedanje porabe (ORNL Report v U.S. Geological Survey Marine and Coastal Geology Program, 2005). Iz zapisanega in iz tabel lahko zaključimo, da trenutno naš glavni problem ni oskrba z gorivi, ampak so to klimatske spremembe, ki jih povzročamo s sedanjim prevladujočim načinom izkoriščanja ter razporeditev zalog goriv.

Metan hidrat je zelo zanimiv vir tako z vidika količine kot čistosti goriva. Pri izgorevanju oddaja za polovico manj ogljikovega dioksida, kot ga pri izgorevanju oddaja premog, saj je bistveno bogatejši z vodikom ( $w(H)=25\%$ ). Številne države zato v metan hidratu vidijo hitro in enostavno pot do zmanjšanja emisij ogljikovega dioksida. Za metan hidrat kot vir energije se najbolj zavzemajo Japonska in Indija, sledijo pa jima Kanada in Združene države Amerike, kjer so tudi zaloge tega goriva zelo velike.

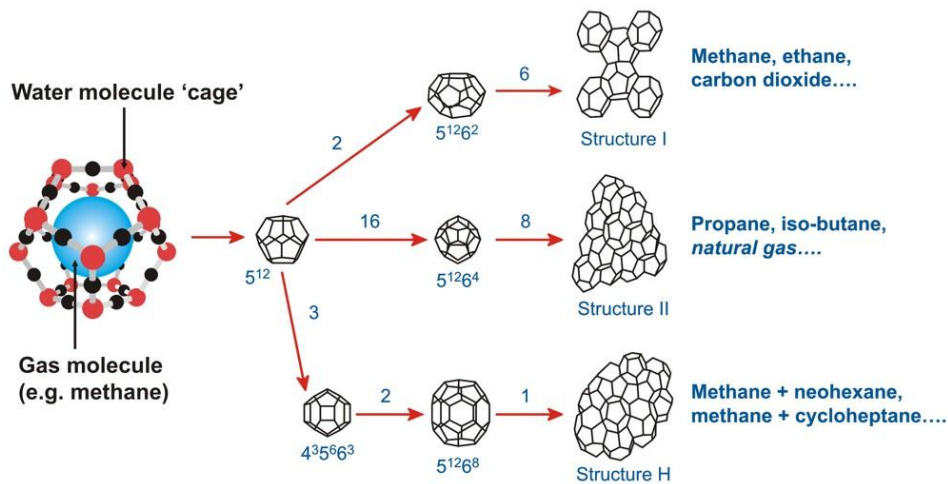
## 2.1 Metan hidrat

Methan hidrat sodi med t.i. klatrate. Prvo klatratno spojino sta odkrila Humphry Davy in Michael Faraday (Gabitto, Tsouris, 2010), ko sta po odkritju klora, leta 1810, nadaljevala raziskave s klorom. Element sta mešala z vodo in mešanico ohlajala na nizke temperature. Opazila sta, da je nastala nenavadna trdna snov - klor je bil kot plin ujet v lednih kristalih vode (Gabitto, Tsouris, 2010).

Naslednji zapisi o metan hidratu se pojavijo šele leta 1934. Delavci, ki so pridobivali zemeljski plin na severu Rusije, so opazili, da se v plinovodih, izpostavljenih nizkim temperaturam, nabira ledu podobna snov in maši cevi. Znanstveniki so ugotovili, da ne gre za čisti led, ampak za led, ovit okrog molekul metana. Od takrat v plinovode dodajajo inhibitorje, ki zavirajo nastanek metan hidrata (Gabitto, Tsouris, 2010).

Leta 1980 so znanstveniki metan hidrat odkrili v nahajališču zemeljskega plina Messoyakha v zahodni Sibiriji, kjer se je po zaprtju (1978) v praznem rezervoarju ponovno začel nabirati plin iz permafrosta nad njim. To je bilo prvo naravno nahajališče metan hidrata. Geologi in kemiki so začeli preučevati pogoje za nastanek metan hidrata in iskati nahajališča po celem svetu. Kmalu je druga skupina raziskovalcev odkrila večje nahajališče v severnem delu Aljaske (Gabitto, Tsouris, 2010).

Na podlagi teh odkritij, se je med letoma 1982 in 1992 izvedla obsežna raziskava, ki je razkrila, da se metan hidrat nahaja tudi v morskih sedimentih. Tako je ta snov postala potencialno pomemben energijski in surovinski vir. V sredini 90-ih let sta Japonska in Indija prevzeli vodilno vlogo v iskanju nahajališč metan hidrata na svetu in v razvijanju (ekonomičnih) načinov pridobivanja metana iz metan hidrata.



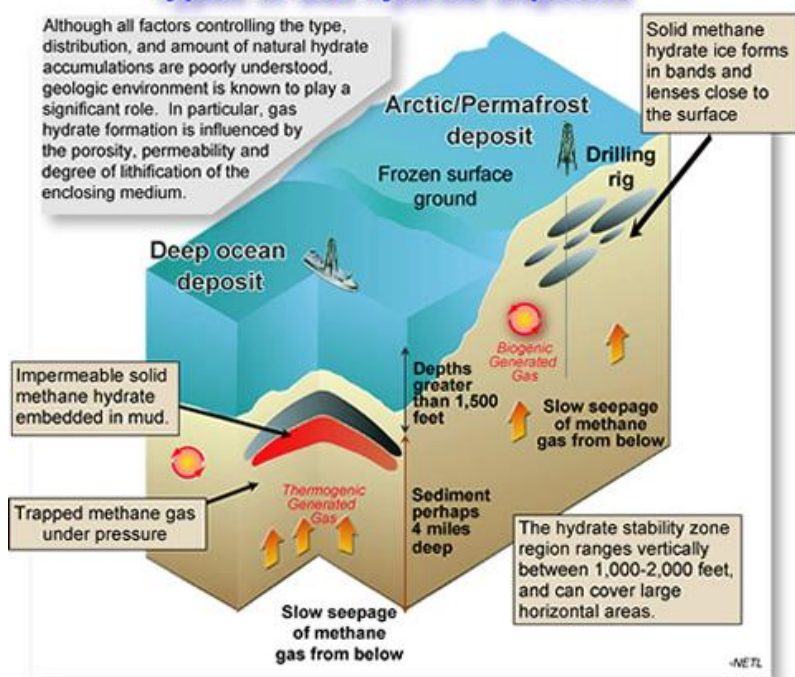
Slika 2: Plinske molekule ogljikovodikov ujete v različne kristalne kletke ledu (Kennett, 2002)

## 2.2 Nastanek metan hidrata

Metan hidrat lahko nastane pri temperaturi ledišča (273 K) in visokem tlaku. Ugodni pogoji za nastanek so na morskem dnu in na kopnem v t.i. permafrostu. Primerna globina morja za nastanek je odvisna od geografske širine oz. temperature vode. V toplejših morjih, na primer v bližini ekvatorja, metan hidrat nastaja na globini 500 m in več, v hladnejših morjih pa že 150-200 m pod morsko gladino. Na teh globinah je metan hidrat stabilen, območje stabilnosti pa se lahko nadaljuje tudi več sto metrov pod morskim dnom, kar je odvisno od temperature, tlaka, globine vode in drugih dejavnikov (Kennett, 2002).

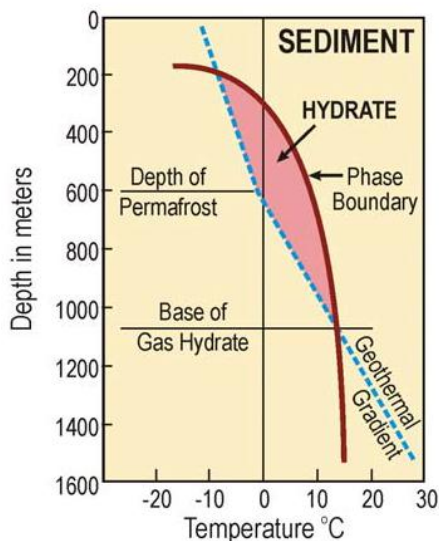
Metan nastane na enak način kot ostala fosilna goriva. Ko so odmrle morske rastline in živali na morskem dnu prekrili sedimenti, so ti nad organsko snovjo začeli ustvarjati visok tlak. Zaradi visoke temperature in tlaka so se vezi med ogljikovimi atomi razklenile in tako sta nastala nafta in zemeljski plin (Kennett, 2002). Večino metana v oceanih mikrobi proizvedejo z razgradnjo organskih ostankov, ki se posedejo na morskem dnu. V predelih globljih od 2000 do 3000 m dno doseže le 1% organskega materiala, saj se ga večina razgradi že na poti navzdol. Zato v globokih morjih, kjer so pogoji za nastanek sicer odlični, najdemo zelo majhne količine metan hidrata (World Ocean Review, 2010).

## Types of Gas Hydrate Deposits

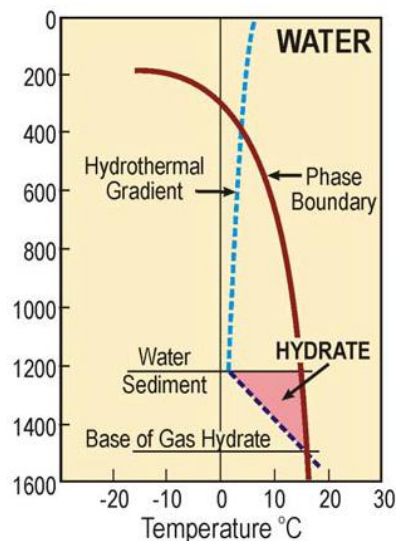


Slika 3: Tipi plinastih hidratov in njihov nastanek (Zatsepina, 1997)

Da lahko metan ostane ujet v kristalni strukturi vode so potrebni določeni pogoji. 200 m pod površjem lahko metan hidrat nastane že pri 265 K (-8.15 °C), hkrati pa lahko ostane stabilen pri temperaturi 288 K (14.85 °C), vendar mora biti pod visokim tlakom (1100 m pod površjem oz. 1500 m pod vodno gladino). Kot lahko opazimo, je pri višjih temperaturah za ohranitev stabilnosti metan hidrata potreben večji tlak, pri nižjih temperaturah pa manjši. Ravno zaradi tega metan hidrat v toplejših morjih, bliže ekvatorju, nastaja na večjih globinah (Kennett, 2002).



Graf 1: Stabilnost metan hidrata v odvisnosti od globine in temperature v sedimentih (Kennett, 2002)



Graf 2: Stabilnost metan hidrata v odvisnosti od temperature in globine vode. (Kennett, 2002)

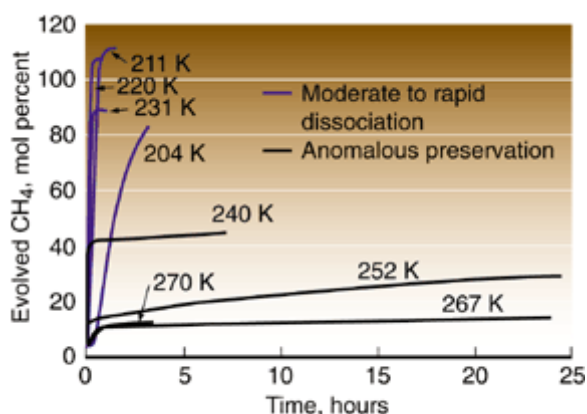
### 2.2.1 Sinteza metan hidrata v laboratoriju

Dostop do vzorca metan hidrata ni vedno mogoč saj je vrtnanje zelo zahtevno in drago, zato je za raziskave najlažje uporabiti metan hidrat sintetiziran v laboratoriju. Večina razvitih metod ne zagotavljajo sinteze čistih vzorcev, kajti le-ti še vedno vsebujejo vodo, ki ni reagirala z metanom. Geofiziki W. Durham, L. Stern in S. Kirby so zato, za potrebe svojih raziskav, razvili novo metodo sinteze metan hidrata. V hiperbarični komori s temperaturo 250 K in tlakom 25 MPa so zmešali granule ledu in metan ter počasi dvigovali temperaturo. Led in metan sta začela reagirati pri 271 K. Dobili so čiste vzorce z minimalnimi količinami proste vode (Durham, 1999). V svojih raziskavah so odkrili, da pri temperaturi 290 K metan hidrat potrebuje kar 7 ur, da popolnoma disociira. Ko so primerjali razliko v času disociacije metan hidrata, glede na hitrost zmanjšanja tlaka, so dobili presenetljive rezultate. Vsi vzorci so se disociirali v relativno kratkem času, razen vzorcev, ki so jim pri temperaturi 240-270 K hitro zmanjšali tlak. Pri teh vzorcih je disociacija trajala tudi do 25 ur (Durham, 1999).

Preglednica 3: Čas disociacije glede na temperaturo po hitrem padcu (Durham, 1999)

Temperatura vzorca [K]	240	252	267	270
Čas disociacije [h]	7	25	24	3

Pri nižjih temperaturah, do 240 K, je po hitrem zmanjšanju tlaka disociacija mnogo hitrejša. Poteče v manj kot treh urah.



Graf 3: Disociacija metana v odvisnosti od časa in temperature (Durham, 1999)

### 2.2.2 Količina metana v metan hidratu

Pri disociaciji enega kubičnega metra metan hidrata dobimo 0,8 m<sup>3</sup> vode in 170 m<sup>3</sup> metana (Kennett, 2002). Če upoštevamo, da je gostota metan hidrata 912 kgm<sup>-3</sup> (Kennett, 2002) lahko ugotovimo, da je masa metana v enem kubičnem metru metan hidrata približno 111 kg. Do enakega rezultata pridemo tudi z izračunom:

$$\frac{170 \text{ m}^3 \text{ metana}}{912 \text{ kgm}^{-3} \text{ metan hidrata}} = 111 \text{ kg metana}$$

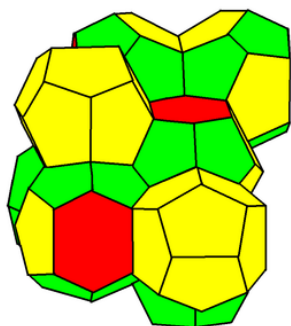
### 2.2.3 Kristalna struktura

Molekule vode, med seboj povezane z vodikovo vezjo, tvorijo kletko v obliki dodekaedra (dvanajst 5-kotnih ploskev – 5<sup>12</sup>) ali tetradekaedra (dvanajst 5-kotnih ploskev in dve 6-kotni ploskvi – 5<sup>12</sup> 6<sup>2</sup>). Dodekaedri in tetradekaedri skupaj tvorijo

kristalno strukturo, ki se imenuje Weaire-Phelanova struktura. Ena celica je sestavljena iz dveh dodekaedrov in šestih tetradekaedrov. Tetradekaedri, ki se med seboj stikajo s 6-kotnimi ploskvami, so razvrščeni v stolpce, vrstice in kolone, med njimi pa so dodekaedri, ki se dotikajo robov, ne pa tudi celotnih ploskev drugih dodekaedrov (Gabitto, Tsouris, 2010).

**Preglednica 4: Fizikalne lastnosti metan hidrata (Gabitto, Tsouris, 2010)**

	DODEKAEDER	TETRADEKAEDER
Opis	$5^{12}$	$5^{12} 6^2$
Število votlinic v celici	2	6
Povprečen polmer [nm]	0.395	0.433
Koordinacijsko število	20	24
Št. molekul vode v celici	46	
Kristalna struktura	Kubični sklad	
Gostota [ $\text{kg m}^{-3}$ ]	912	



**Slika 4: Weaire-Phelanova struktura – 6 tetradekaedrov in 2 dodekaedra [7]**

#### 2.2.4 Trdnost metan hidrata

Tudi ti poskusi so bili izvedeni z metan hidratom, sintetiziranim v laboratoriju s strani ekipe znanstvenikov W. Durham, L. Stern in S. Kirby (1999). Primerjali so trdnost ledu in metan hidrata pri različnih temperaturah in tlaku. Ugotovili so, da sta led in metan hidrat pri temperaturi okrog 180 K približno enako trdna, pri temperaturi 240 K in več pa je metan hidrat kar nekajkrat močnejši kot led.

Ti poskusi kažejo, da so plasti metan hidrata pod površjem in na morskem dnu bolj stabilne kot so sprva domnevali.

## 2.3 Zaloge metan hidrata

### 2.3.1 Metode detekcije metan hidrata (Cotič, 2010)

S pravilno izbranimi metodami t.i neporušnih preiskav (angl. *Non-Destructive Testing methods- NDT*) je mogoče pridobiti informacije, ki pripomorejo k zbiranju podatkov o količini in obsegu plinastih kristalohidratov v sedimentih jezer in oceanov. Glavna prednost neporušnih preiskav pred porušnimi in delno porušnimi preiskavami je v tem, da predmet preskušanja ostane nepoškodovan; preiskave je tako mogoče tudi večkrat ponoviti. Neporušne metode razvrščamo glede na to, kakšnemu vplivu je izpostavljen material med izvedbo preiskav s posamezno metodo. Delimo jih na:

- Elektromagnetne metode (EM),
- Akustične metode (AM),
- Mikro-seizmične metode (MSM),
- Fotogrametrične metode (FGM) in
- Jedrske metode (JM)

Za določanje horizontalne zgradbe zemeljskih plasti, zaznavanje in prepoznavanje značilne morfologije se trenutno uporabljajo meritve z georadarjem (GPR), več slikovna metoda slikovne fotogrametrije, aktivna infrardeča termografija in seizmična procesna tehnika, ki temelji na različni prepustnosti oz. odboju zvoka skozi plasti vode, trdnega sedimenta in sedimenta v katerem je ujet plin (t.i. BSR – Bottom-Simulating Reflector). Ta metoda je izjemno uspešna v primerih, ko so v plasteh sedimenta ali pod njim večje količina plina.

#### 2.3.1.1 Metoda prostega elektromagnetnega sevanja

Metoda temelji na zaznavanju signalov elektromagnetnega sevanja. Poznamo dve vrsti signalov – aktivne in pasivne. Medtem ko aktivne signale predmeti oddajajo, kadar so umetno vzbujeni, pasivne signale predmeti oddajajo brez dodatnega vzbujanja. Po metodi prostega elektromagnetnega sevanja se zaznata obe vrsti signalov, tako aktivni



kot tudi pasivni, zato omogoča tudi odkrivanje linijskih elementov, ki niso nujno prevodniki, na primer v kristalu ujeti plin.

#### *2.3.1.2 Akustične metode*

Izmed vseh metod neporušnih preiskav so akustične metode najstarejše. Temeljijo na generiranju, širjenju in odboju zvočnega mehanskega valovanja v trdnih snoveh, ki je odvisno od gostote in elastičnih lastnosti preiskovanega materiala ter frekvence uporabljenega valovanja. Slednje pogojuje tudi atenuacijo oz. dušenje valovanja in resolucijo oz. ločljivost. Višja frekvenca namreč vpliva na večjo resolucijo, a obenem tudi na večjo atenuacijo valovanja. Na podlagi zvočnega odziva preiskovanega materiala metode omogočajo določitev votlin in razpok. V primeru homogenih materialov, za katere velja teoretična povezava med elastičnimi lastnosti materiala in hitrostjo longitudinalnih valov, omogočajo akustične metode določitev tlačne trdnosti in gostote.

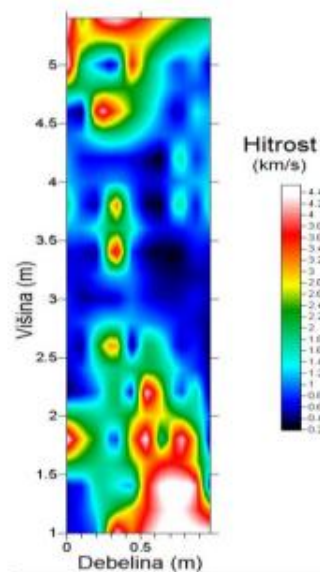
#### *2.3.1.3 Mikro-seizmične metode*

Mikro-seizmične metode temeljijo na širjenju in zaznavanju vzdolžnega oz. longitudinalnega valovanja (p-valovi) ali prečnega oz. transverzalnega seizmičnega valovanja (s-valovi). Valovanje se oddaja v obliki impulzov, ki nato potujejo skozi material do sprejemnika oz. skupine sprejemnikov v profilu. Metode se med seboj razlikujejo predvsem glede na postavitev sprejemnikov, pri vseh pa se določa čas, ki je potreben, da valovanje pripotuje od generatorja valovanja do posameznega sprejemnika. Na podlagi izmerjenega časa, se lahko določi hitrost mikro-seizmičnih valov.

V kolikor je namen preiskave le določitev debeline plasti v preizkušani strukturi, zadostuje meritev hitrosti longitudinalnega valovanja (p-valov). Kadar pa se želi določiti tudi mehanske lastnosti plasti v preizkušani strukturi, je potrebno izmeriti hitrosti longitudinalnega valovanja (p-valov) in transverzalnega valovanja (s-valov). Hitrost mikro-seizmičnih valov v homogenem materialu je namreč odvisna od njegovih elastičnih lastnosti in gostote. Določitev hitrosti mikro-seizmičnega valovanja posredno omogoča tudi detekcijo anomalij v materialu in s tem odkrivanje plinastih kristalohidratov. S posameznimi sprejemniki izmerjeni časi potovanja valov, po metodi mikro-seizmičnega profiliranja, so predstavljeni na diagramu v odvisnosti od razdalje

posameznega sprejemnika od generatorja. Takšni diagrami se imenujejo dromokroni (*angl. dromochrones*). Na njih se kažejo posledice različnih diskontinuitet, omogočajo pa tudi določitev hitrosti seizmičnega valovanja. Hitrost seizmičnega valovanja se določi na podlagi naklonov linearnih odsekov diagrama (Maierhofer in sod., 2004).

S procesom obdelave časov potovanja valovanja, izmerjenih po metodi mikro-seizmične tomografije, se pridobi numerične rezultate hitrosti valovanja. Ti se prikažejo na grafični sliki porazdelitve hitrosti po prerezu med profiloma, kot kaže slika spodaj.



Slika 5: Primer grafičnega prikaza porazdelitve hitrosti po prerezu med profiloma po metodi mikro-seizmične tomografije (Maierhofer in sod., 2004)

### 2.3.2 Ocene zalog metan hidrata po svetu

Obstaja več različnih podatkov o količinah metan hidrata po svetu, ki med seboj zelo variirajo. Največje zaloge metan hidrata so na morskem dnu, v bližini kontinentov, saj so tam najugodnejši pogoji za nastanek.

**Preglednica 5: Količine metan hidrata in metana po svetu**

Vir podatka	V(metana), [m <sup>3</sup> ]	m(metana), [t]	m(metan hidrata), [t]	m(C), [t]
Kennett, J. P. 2002	1.87 10 <sup>15*</sup>	1.22 10 <sup>12*</sup>	<b>10<sup>13</sup></b>	9.15 10 <sup>11*</sup>
World ocean review, 2010 – min. ocena	2.05 10 <sup>15*</sup>	1.33 10 <sup>12*</sup>	1.10 10 <sup>13*</sup>	<b>10<sup>12</sup></b>
Boswell in Collett, 2011	<b>2.83 10<sup>15</sup></b>	1.84 10 <sup>12*</sup>	1.51 10 <sup>13*</sup>	1.38 10 <sup>12*</sup>
Gabitto, J. F., Tsouris, C. 2010	<b>10<sup>16</sup></b>	6.50 10 <sup>12*</sup>	5.35 10 <sup>13*</sup>	4.88 10 <sup>12*</sup>
World ocean review, 2010 – max. ocena	1.03 10 <sup>16*</sup>	6.70 10 <sup>12*</sup>	5.51 10 <sup>13*</sup>	<b>5 10<sup>12</sup></b>
Dickens, 2001 – min. ocena	1.05 10 <sup>16*</sup>	6.80 10 <sup>12*</sup>	5.62 10 <sup>13*</sup>	<b>5.1 10<sup>12</sup></b>
Dickens, 2001 – max. Ocena	4.31 10 <sup>16*</sup>	2.80 10 <sup>13*</sup>	2.31 10 <sup>14*</sup>	<b>2.1 10<sup>13</sup></b>

\*preračunan podatek iz vira

Kot lahko vidimo v preglednici 5, že najbolj skromne ocene predstavljajo ogromne količine metana in sicer kar 1.22 bilijonov ton metana, najvišja ocena pa predstavlja kar 23 večjo količino metana – 28 bilijonov ton. Za primerjavo: masa zemeljske atmosfere je 5 10<sup>15</sup> ton oz. 5000 bilijonov ton (Trenberth in Smith, 2005).

## 2.4 Okoljsko tveganje za metan hidrat

### 2.4.1 Vpliv metan hidrata na stabilnost morskega dna

Pod plastmi stabilnega metan hidrata na morskem dnu se zelo pogosto nahajajo pasovi sedimentov, ki vsebujejo večje količine nesintetiziranega oz. neujetega metana. Če se temperatura vode spremeni, lahko del, prej stabilnega metan hidrata, postane nestabilen in metan, ki je ujet pod to plastjo, lahko uide v atmosfero. Metan hidrat lahko postane nestabilen tudi zaradi vrtnanja, kar lahko vodi v izgubo kontrole nad celotno situacijo, kar se je že zgodilo. 20 aprila 2010 so delavci na oljni ploščadi *Deepwater Horizon* zmanjšali tlak v vrtnem stebru in nato dovajali toploto, da bi namestili cementno tesnilo na naftni vrelec. V tem trenutku se je nenadoma proti površju začel dvigati

mehur metana, ki se je zelo hitro širil in eksplodiral na ploščadi. Zaradi nestabilnosti plasti metan hidrata požara niso mogli pogasiti, ploščad pa je po dveh dneh potonila (Sassoon, 2010).

### 2.5.2 Vpliv metan hidrata na globalne klimatske spremembe

Trenutna koncentracija metana v atmosferi je 1.8 ppm (0.00018%). V primerjavi s CO<sub>2</sub>, katerega koncentracija v atmosferi je 370 ppm, se to zdi malo. Če pa bi se v ozračje naenkrat sprostil 1.22 bilijonov ton metana, kolikor bi ga naj bilo po najskromnejših ocenah, bi se koncentracija metana v atmosferi povečala na 244 ppm (0.02440%), kar je skoraj 140 več. Temu moramo dodati še dejstvo, da je metan 25 bolj učinkovit toplogredni plin kot CO<sub>2</sub>. Tako velika sprememba v atmosferi bi drastično vplivala na klimatske spremembe (Kennett, 2002).

Če se ozremo v preteklost, lahko opazimo, da je že prihajalo do velikih klimatskih sprememb, katerih vzrok bi lahko bil izpust metana. Pred 15.000 leti, ob koncu zadnje ledene dobe<sup>1</sup>, se je temperatura atmosfere strmo dvignila za kar 17 °C. Preučevanja sestave ledu iz Grenlandije in Antarktike nakazujejo, da je v tistem času prišlo do strmega naraščanja metana v zraku. Tudi če je naraščanje koncentracije metana posledica povišane temperature ozračja, to ne pomeni, da višja koncentracija metana ni pripomogla k nadaljnjemu segrevanju ozračja. Vse kaže, da količina metana v ozračju igra zelo pomembno vlogo v klimatskih spremembah (Kennett, 2002).

Raziskave za zadnjih 50 let so pokazale segrevanje oceanov, ki je najverjetneje posledica globalnega segrevanja. To predstavlja veliko grožnjo, saj metan hidrat pri višjih temperaturah postane nestabilen in se lahko začne sproščati v ozračje (Kennett, 2002). Ker so napovedi porabe energijskih virov v prihodnje še manj optimistične<sup>2</sup>, je nujno razmišljanje v smeri bolj ekonomičnega izkoriščanja obstoječih virov goriv, torej

---

<sup>1</sup>Za primerjavo: skozi 20. stoletje se je globalna temperatura dvignila za 0.3 - 0.6 °C (opomba avtorice).

<sup>2</sup>Po ocenah Mednarodne Agencije za energijo se bo poraba energije do leta 2030 povečala za 60% (Agencija republike Slovenije za okolje, 2005) pri čemer so zaloge fosilnih goriv omejene, ostali alternativni viri (energija sončnega sevanja, energija vetra, energija valov, plime in oseke, uporaba bioplina in geotermalne energije) skupaj pa ne zmorejo pokriti teh potreb.

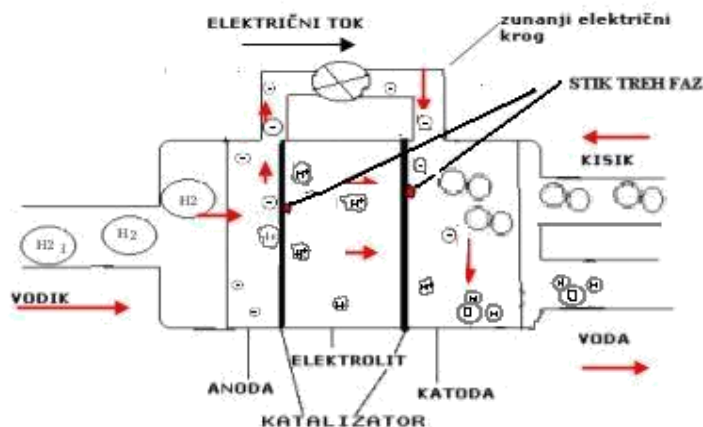
procesu z večjim izkoristkom. V zadnjih petnajstih letih je največ upanja dano v razvoj gorivnih celic, ki imajo bistveno boljši izkoristek kot motorji z notranjim izgorevanjem. Slabost gorivnih celic, ki kot gorivo uporabljajo vodik, je relativno visoka cena ter problemi s skladiščenjem in transportom vodika. Za namene te naloge sem preučila trdno oksidne gorivne celice (*Solid oxygen fuel cell – SOFC*), ki kot gorivo lahko uporabljajo tudi ogljikovodike.

## 2.6 Delovanje gorivnih celic

Vsi motorji na notranje izgorevanje, termoelektrarne, jedrske elektrarne ipd., proizvajajo energijo posredno preko toplote, ki jo nato pretvorijo v električno oz. mehansko energijo. Sam izkoristek teh strojev je omejen z entropijskim zakonom. V idealni Carnotovi krožni spremembi izkoristek toplotnega stroja ne more preseči vrednosti  $1 - T_2/T_1$ , kjer je  $T_2/T_1$  razmerje med izhodno in vhodno temperaturo. Gorivne celice pa ne delujejo kot toplotni stroji, saj električno energijo proizvajajo neposredno preko kemične reakcije. Vendar je kljub dejstvu, da niso neposredno podvržene entropijskemu zakonu, izkoristek omejen ravno na račun toplote. Izkoristek idealne gorivne celice znaša okoli 83%. Realni izkoristki se gibljejo med 30 in 60%. Če pa uspemo izkoristiti tudi nastalo toploto, celokupni izkoristki dosežejo vrednosti do 85%, kar je seveda mnogo več kot trenutno dosežejo najboljši bencinski motorji, ki imajo izkoristke slabih 30% (Jazbec, 2013).

Tipične vrednosti napetosti, ki jo gorivna celica proizvede so med 0.6 V in 0.7 V. Napetost z večanjem električnega toka pada. Torej je sam izkoristek celice zelo odvisen od bremena, ki je na celico priključen. Da sistem lahko proizvede zaželeno moč lahko več gorivnih celic združimo v ti. skupke. Če želimo višjo napetost, jih vežemo zaporedno, če želimo višje tokove, pa vzporedno. Prav tako lahko večamo reakcijsko površino posameznih celic in s tem dosežemo večje tokove (Belšak, 2003).

Gorivna celica je v osnovi elektrokemična naprava, ki pretvarja kemično energijo ( $W$ ) v električno delo ( $A$ ) in toploto ( $Q$ ):  $\Delta W = A + Q$ . Sestavljena je iz anode in katode, med katerima je elektrolit in katalizator. Na anodo dovajamo gorivo, ki je običajno vodik (ali plin z visoko vsebnostjo vodika) in na katodo kisik. Na sliki spodaj je označen stik treh faz (plina, elektrolita in katalizatorja), kjer potekajo kemične reakcije, ki omogočajo pretvorbo proste entalpije v električni tok.



Slika 6: Sestava gorivne celice (Cerk, 2005)

Gorivne celice lahko delimo glede na:

- uporabljen elektrolit,
- delovno temperaturo,
- uporabljeno gorivo

**Delovna temperatura**, pri kateri je elektrolit prevoden, je lahko od 65 °C do 1000 °C.

Tako lahko gorivne celice delimo na:

- visoko temperaturne (temperatura je višja kot 260 °C); te za potek reakcij na elektrodah ne potrebujejo katalizatorjev.
- srednje temperaturne (120 °C do 260 °C) in
- nizkotemperaturne celice (temperatura je nižja kot 120 °C), ki zahtevajo uporabo dragih kovinskih katalizatorjev.

Naslednji kriterij, po katerem lahko delimo celice, je **uporabljen elektrolit**, ki določa, kakšen katalizator potrebujemo. Od izbire katalizatorja je odvisna tudi cena celice.

**Uporabljeno gorivo** in oksidant sta lahko v plinastem ali v tekočem agregatnem stanju (kot vidimo v tabeli 1), izjemoma tudi v trdnem agregatnem stanju (npr. premog).

Vsekakor pa morajo vsa goriva vsebovati velik delež vodika.

Preglednica 6: Značilnosti gorivnih celic in njihove oznake (U.S. Department of Energy, 2000; Cerk, 2005)

OZNAKA	KRATICA	DELOVNA temperatura	ELEKTROLIT	GORIVO	OKSIDANT	UPORABA
alkalne g.c.	AFC	65 - 220 °C	kalijev hidroksid (KOH)	vodik	kisik	vesoljska plovila
g.c. z trdnimi polimeri	PEFC	80 °C	trden polimer	vodik, metanol	kisik/zrak	vozila, elektrarne majhnih moči
fosfor kislinske g.c.	PAFC	200 °C	fosforjeva kislina	zemeljski plin, metanol	zrak	toplarne
g.c. s staljenim karbonatom	MCFC	650 °C	litijev in kalijev karbonat	zemeljski plin	zrak	elektrarne, toplarne
g.c. s trdnimi oksidi	SOFC	1000 °C	cirkonijev oksid (ZrO <sub>2</sub> ) keramika	zemeljski plin, alkoholi	zrak	elektrarne, toplarne
g.c. s trdnimi oksidi (pri nižjih temperaturah)	ITSOFC	600 - 800 °C	cirkonijev oksid (ZrO <sub>2</sub> ) keramika	zemeljski plin, alkoholi	zrak	elektrarne

Preglednica 7: Elektrokemične reakcije v gorivnih celicah (U.S. Department of Energy, 2000; Cerk, 2005)

OZNAKA	Nosilci naboja	Reakcija na anodi	Reakcija na katodi	Izkoristek
alkalne g.c.	OH <sup>-</sup>	$H_2 + 2 OH^- \rightarrow 2 H_2O + 2 e^-$	$\frac{1}{2} O_2 + H_2O + 2 e^- \rightarrow 2 OH^-$	60%
g.c. z trdnimi polimeri	H <sup>+</sup>	$H_2 \rightarrow 2 H^+ + 2 e^-$	$\frac{1}{2} O_2 + 2 H^+ + 2 e^- \rightarrow H_2O$	45 - 60%
fosfor kislinske g.c.	H <sup>+</sup>	$H_2 \rightarrow 2 H^+ + 2 e^-$	$\frac{1}{2} O_2 + 2 H^+ + 2 e^- \rightarrow H_2O$	40%
g.c. s staljenim karbonatom	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	$H_2 + CO_3^{2-} \rightarrow H_2O + CO_2 + 2 e^-$	$\frac{1}{2} O_2 + CO_2 + 2 e^- \rightarrow CO_3^{2-}$	65%
<b>g.c. s trdnimi oksidi (SOFC)</b>	O <sup>2-</sup>	<b><math>H_2 + O^{2-} \rightarrow H_2O + 2 e^-</math></b>	<b><math>\frac{1}{2} O_2 + 2 e^- \rightarrow O^{2-}</math></b>	60%
g.c. s trdnimi oksidi n.t.	O <sup>2-</sup>	$CO + O^{2-} \rightarrow CO_2 + 2 e^-$ $CH_4 + 4 O^{2-} \rightarrow 2 H_2O + CO_2 + 8 e^-$	$\frac{1}{2} O_2 + 2 e^- \rightarrow O^{2-}$	60%

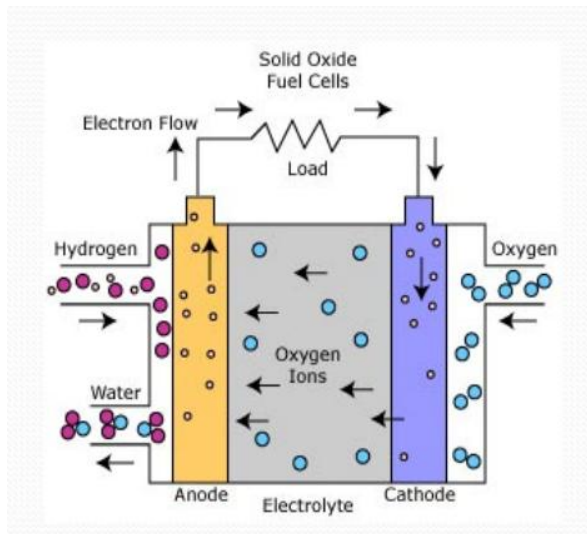
### 2.6.1 SOFC gorivne celice in metan hidrat

Ta celica se lahko uporablja za zadostitev visoko-energijskih porabnikov, kot so industrijski obrati in večnamenske energijske postaje, namenjene širši preskrbi z energijo. SOFC se poskušajo uporabiti tudi v prevoznih sredstvih (kot pomožne energijske pogone ali *auxiliary power units* - APU).

SOFC običajno namesto tekočega elektrolita uporabljajo trden keramičen material, kot je recimo trden cirkonij (skupaj z majhnim deležem natrija), kar omogoča, da delovne temperature dosežejo temperature okoli 1000°C. Izkoristek je okoli 60%, če pa upoštevamo še kogenerativni izkoristek, ta naraste na okoli 70%. Zaradi visokih delovnih temperatur lahko te celice iz goriva same izločajo vodik. Ioni, ki potujejo iz



ene strani celice na drugo (iz katode k anodi) so oksidni ioni,  $O_2^-$ . Japonska trenutno že uporablja dve takšni 25 kW postaji, 100 kW pa trenutno testirajo v Evropi (Jazbec, 2013).



Slika 7: SOFC gorivna celica (povzeto po Marinšek, 2014)

### 3 PRAKTIČEN DEL NALOGE

#### 3.1.1 Formulska enota metan-hidrata

Vse slike metan hidrata prikazujejo molekulo metana ujeto v kristalno kletko vode, vendar nikjer nisem zasledila, kakšna je dejanska formula metan hidrata, oz. ali obstaja morda tudi več možnih formulskih enot. V literaturi (Chuvilin e tal., 2005) sem našla podatek, da se lahko iz 1g metan hidrata sprosti 0.205 L metana. Na tej osnovi sem izračunala število molov vode ( $n$ ) v formuli  $\text{CH}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ .

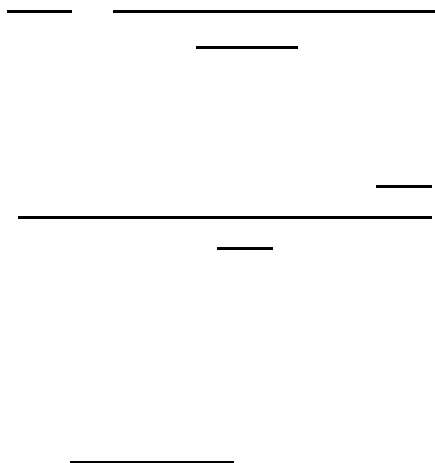
-----

$$m(\text{metan hidrata}) = 1.00 \text{ g}$$

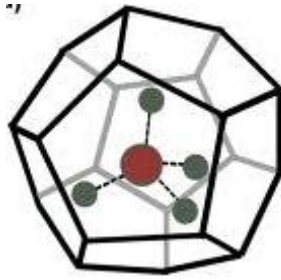
$$T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$P = 101.3 \text{ kPa}$$

$$V (\text{CH}_4) = 0.205 \text{ L metana.}$$



Ta izračun precej dobro podpira običajni prikaz molekule metan hidrata, ki ga vidimo na sliki 8, kjer se zdi, da je minimalno 6 molekul vode, ki obdajajo eno molekulo metana:



Slika 8: Metna hidratna kristalna struktura (Alexiades, 2009)

### 3.1.2 Preučevanje faznega ravnotežja

Če privzamemo, da je realni metan hidrat s formulo  $\text{CH}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , le-ta pri atmosferskem tlaku razpade pri  $-81\text{ }^\circ\text{C}$  (Alexiades, 2009). V oceanih je zelo visok tlak, zato je metan hidrat stabilen tudi pri višjih temperaturah. Z razpadanjem metan hidrata dobimo plinast metan in ledeno ali tekočo vodo (odvisno od temperature). Predvidimo lahko naslednje ravnotežje:

$$\Delta H_r = 17.47 \text{ kJ/mol (Alexiades, 2009)}$$

Poprečna temperatura v permafrostu (glej sliko 1) se giblje med  $-0,5$  do  $-10,5\text{ }^\circ\text{C}$  (odvisno od globine). Zanimalo me je pri kakšnem zunanem tlaku bi prišlo do razpada metan hidrata v metan in vodo pri temperaturi, ki je poprečje temperatur v permafrostu, torej pri  $-5,5\text{ }^\circ\text{C}$  ( $267.65\text{ K}$ ). Pri tem sem predvidevala, da razpad metan hidrata lahko opišemo kot fazno spremembo, ki jo opisuje Clausius-Clapeyronova enačba:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_r}{T(\Delta V)}$$

Če poenostavimo, dobimo enačbo:

$$\ln \left( \frac{P_2}{P_1} \right) = \frac{\Delta H_r}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

Odvisnost tlaka od temperature je podana z enačbo:

$$\ln P = \frac{\Delta H_r}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) + \ln P_0$$

Če privzamemo, da je:

in

ter

To je seveda pričakovano zelo visok tlak, zato me je zanimalo, kolikšna bi teoretično še lahko bila globina (čiste) tekoče vode, pri kateri je metan hidrat še lahko stabilen. To pomeni, da iščemo fazno ravnotežje, pri katerem je metan hidrat še v faznem ravnotežju s tekočo vodo. Predpostavljala sem, da je pri minimalni možni globini vsota atmosferskega tlaka in tlaka vodnega stolpca enaka temperaturi, pri kateri metan hidrat disociira. Temperatura mora biti zelo nizka, vendar ne nižja od tališča vode pri tem tlaku. Predpostavila sem, da je ta temperatura blizu 273,15 K (0 °C).

Temperatura in tlak morata ustvariti točke v faznem diagramu, ko koeksistirajo vse zvrsti: , ,  $\text{CH}_4 \times 6\text{H}_2\text{O}(\text{s})$  in . Če v spodnjo enačbo za temperaturo  $T$  vzamemo 272.9 K, dobimo naslednji izračun:

— —

Zdaj lahko izračunam višino vodnega stolpca:

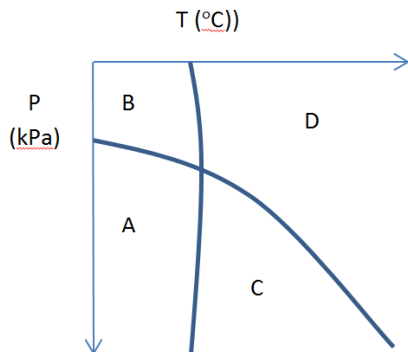
————— —

Ti izračuni omogočajo izris faznega diagrama:

- led in metan hidrat sta obstojna/stabilna pri nizkih temperaturah in visokih tlakih (A);
- voda kot led in metan kot plin sta v ravnotežju pri nizkih temperaturah in nizkih tlakih (B)
- tekoča voda in metan hidrat sta lahko v ravnotežju tudi pri temperaturah okoli ledišča, vendar morajo biti tlaki visoki (C)

- tekoča voda in metan kot plin prevladujeta pri visokih temperaturah in običajnem tlaku (D).

Na tej osnovi lahko izrišemo fazni diagram za metan hidrat:



Slika 9: Fazni diagram

Izračune sem preveril na primeru Bajkalskega jezera.

### 3.2 Študija primera

Na dnu Baltskega morja in Bajkalskega jezera, največjega sladkovodnega jezera v Rusiji, so leta 2009 na globini 1400 m našli velike količine metan hidrata, ki se razkraja na globini 372 m. Če privzamemo, da je talilna entalpija ledu 6.01 kJ/mol (Stark in Wallace, 1998) in energija za disociacijo metan hidrata 17.47 kJ/mol, lahko izračunamo temperaturo v jezeru. Pri tem uporabimo Hessov zakon:

je enako:

\_\_\_\_\_

Če privzamemo, da je \_\_\_\_\_ in \_\_\_\_\_, lahko izračunamo temperaturo, pri kateri pride do razkranja metan hidrata v jezeru.

Z uporabo enačbe:

— — — —

— — — —  
—

Izračunana temperatura vode bi lahko bila povsem pravilna, saj je pri tej temperaturi voda tudi najgostejša, kar je pri 1400 m globine tega jezera pričakovano. Metna hidrat je pri tej relativno visoki temperaturi lahko zelo stabilen, saj so tlaki izjemno visoki.

### 3.2 Globalno segrevanje ozračja v primeru, da se sprostijo vse trenutno ocenjene zaloge metan hidrata na Zemlji

Najmanjša skupna količina metana v metan hidratu na Zemlji je ocenjena na  $1.22 \cdot 10^{12}$  ton (stran 20, Preglednica 5). Zanimivo vprašanje je, za koliko bi se segrela zemeljska površina, če bi samo tretjina metana ( $4.07 \cdot 10^{11}$  ton) iz metan hidrata po razgradnji reagirala s kisikom. Sežigna ( $\text{CH}_4$ ) je  $-889 \text{ kJ/mol}$  (Stark in Wallace, 1998). Skupna specifična toplotna kapaciteta ocenjena za zemeljsko atmosfero je  $4 \cdot 10^{21} \text{ J/K}$  (Alexiades, 2009).

—

—

—————

—————

Skupne ocene metan hidrata in metana, ki je ujet v njem, so zelo različne. Ena izmed ocen ocenjuje, da se na Zemlji nahaja kar  $2.8 \cdot 10^{13}$  ton metan hidrata (Alexiades, 2009). Če bi to bilo res, bi se Zemljina atmosfera segrela za kar  $390 \text{ }^\circ\text{C}$ , kar prikazuje spodnji izračun:



V teh pogojih seveda življenje, kot ga poznamo danes, ne bi bilo več mogoče.

Pa vendar – kaj lahko pričakujemo, če se bi se Zemljina atmosfera v zelo kratkem času segrela za izračunanih  $5,7 \text{ }^\circ\text{C}$ ?

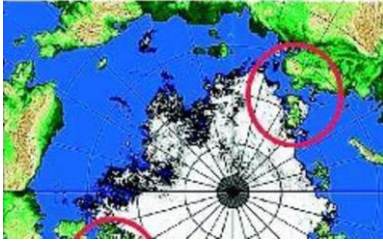
### 3.3 Posledice, ki jih lahko pričakujemo ob dvigu poprečne temperature za $5,7 \text{ }^\circ\text{C}$

Sprememba temperature za  $5,7 \text{ }^\circ\text{C}$  se morda ne zdi velika, saj na vsakodnevni ravni doživljamo še večja nihanja temperature. Gledano s stališča zemljine atmosfere pa že razlika  $6 \text{ }^\circ\text{C}$  lahko predstavlja razliko med današnjim svetom in ledeno dobo. V naslednjih odstavkih so opisane možne posledice ob globalnem dvigu temperature za  $1 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $2 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $3 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $4 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $5 \text{ }^\circ\text{C}$  in  $6 \text{ }^\circ\text{C}$ , kot jih napoveduje dokumentarni film *National Geographic: Six Degrees Could Change the World* (Bowman, R. 2008).

#### **Sprememba temperature v atmosferi za $1 \text{ }^\circ\text{C}$**

Arktični led bi trajal le 6 mesecev, kar pomeni, da bi se za obdobje 6 mesecev popolnoma odprl severozahodni prehod in omogočil plovbo ladij po njem. Satelitski posnetki so to sliko prvič pokazali leta 2008 (zaledeneli severni morski prehod med Arktiko in Rusijo ter Kanado je postal prehod, kar se, odkar je človek na Zemlji, še ni zgodilo).<sup>3</sup>

<sup>3</sup> Povzeto po: <http://www.delo.si/clanek/66655>, 5.2. 2014



Slika 10: Zeleni prehod na Arktiki (2008)( [www.esa.int](http://www.esa.int))

Zaradi dviga gladine vode bi bilo poplavljenih na deset tisoče hiš ob Bengalskem zalivu, nad južnim Atlantikom pa bi, zaradi povišane temperature oceanov, nastajali hurikani. Hude suše na zahodu ZDA bi povzročile primanjkljaj žita in mesa na svetovnem trgu, velika agrikolturna območja pa bi se začela spreminjati v puščave. Medtem ko bi v ZDA trpeli hudo pomanjkanje vode, bi imela Anglija odlične pogoje za gojenje vinske trte, oljk in drugih sredozemskih rastlin. Otočje Maldivi bi izginilo.

### **Sprememba temperature v atmosferi za 2 °C**

Nekatere spremembe v biosferi ne bi bile več postopne. Grenlandski ledeniki bi hitro izginjali, severni medvedi pa bi bili resno ogroženi zaradi taljenja ledu in bi se borili za preživetje. Zaradi temperaturnih sprememb in premikanja severnega pasu bi se insekti, hrošči, ptice, itd. selili v ugodnejša območja, v kanadski tundri bi začeli poganjati korenine novi gozdovi. Pacifiško otočje Tuvalu z maksimalno nadmorsko višino petih metrov bi bilo preplavljeno. Morski sistemi bi bili hudo prizadeti, večina tropskih koralnih grebenov bi bila izgubljena. Po dvigu temperature za več kot 2 °C bi se globalno segrevanje pospešeno nadaljevalo brez nadzora.

### **Sprememba temperature v atmosferi za 3 °C**

Arktika bi bila celo poletje brez ledu, snežni vrhovi Alp pa bi izginili. Amazonski deževni gozd bi se začel sušiti, ekstremni vremenski pojavi (npr. El Niño) pa bi se še naprej vztrajno pojavljali. Vročinski val, ki je zajel Evropo leta 2003 in 2013 bi predstavljal običajne temperature; temperature v centralni Evropi bi bile enake današnjim temperaturam na Srednjem Vzhodu ali v Severni Afriki.

Amazonski deževni gozd, ki proizvaja kar 20 % vsega kisika, bi se spremenil v puščavo in nagnil tehnico na stran nenadzorovanega stopnjevanja segrevanja.

Do sedaj smo imeli za ocenjevanje moči hurikanov lestvico s petimi kategorijami toda super nevihte, ki bi postajale vse pogostejše in močnejše, bi pomenile, da bi lestvici



morali dodati še šesto kategorijo. Življenje, kot ga poznamo na Zemlji, se bi drastično spremenilo. Popolnoma spremenjena Zemlja bi postala nerazpoznavna z današnje perspektive.

#### **Sprememba temperature v atmosferi za 4 °C**

Oceani bi narastli in poplaveli gosto naseljena območja, ki predstavljajo dom več kot milijardi ljudi. Ledeniki bi izginili in prekinili dotok sveže vode milijonom ljudi, nekatere največje reke, kot npr. Ganges, pa se bi popolnoma izsušile.

Severne Kanada bi postala eno najbogatejših agrikulturnih območij, obala Skandinavije pa bi postala nova Sredozemska obala.

Celotna snežna odeja, ki prekriva zahodno Antarktiko, se bi lahko stopila in povzročila še večji dvig gladine morja.

#### **Sprememba temperature v atmosferi za 5 °C**

Območja v severnem in južnem zmernem pasu (ZDA, Amazonija, Kongovska kotlina) se bi spremenila v puščavo. Zadnje zaloge sveže vode v gorah bi začele izginjati, po svetu pa se bi za preživetje borilo stotine milijonov klimatskih beguncev.

#### **Sprememba temperature v atmosferi za 6 °C**

Puščave bi se hitro širile. Če se Zemlja segreje za 6 °C v manj kot v stoletju, lahko pričakujemo nič manj kot globalno izkoreninjenje življenja večine živih bitih na Zemlji. Po dvigu temperature za več kot 2 °C se bo globalno segrevanje pospešeno nadaljevalo brez nadzora.

### **3.4 Razgradnja metan hidrata za dvig temperature 2 °C**

2 °C predstavlja mejo med svetom kot ga poznamo danes in nam popolnoma tujim scenarijem za planet, na katerem živimo. Koliko metan hidrata mora disociirati, da se globalna temperatura dvigne za 2 °C?

---

Kolikšen delež ta masa predstavlja v svetovnih zalogah?

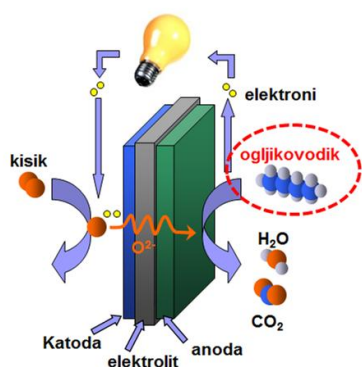
\_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

Če je na Zemlji \_\_\_\_\_ metan hidrata, ga mora disociirati 12 %. Če pa ga je na Zemlji kar \_\_\_\_\_, ta številka pomeni le 0.5 % vseh zalog - vsekakor vredno pozornosti, da apokaliptični scenarij spremenimo v bolj optimistično različico.

### 3.5 Uporaba metan hidrata kot goriva v visokotemperaturnih gorivnih celicah

Metan hidrat bi lahko zaradi njegove velike energetske vrednosti izkoristili drugače – kot dragocen vir energije v prihodnosti. V ta namen bi bile zelo primerne t.i. visoko temperaturne gorivne celice, ki kot gorivo lahko uporabijo tudi ogljikovodike (slika 11).

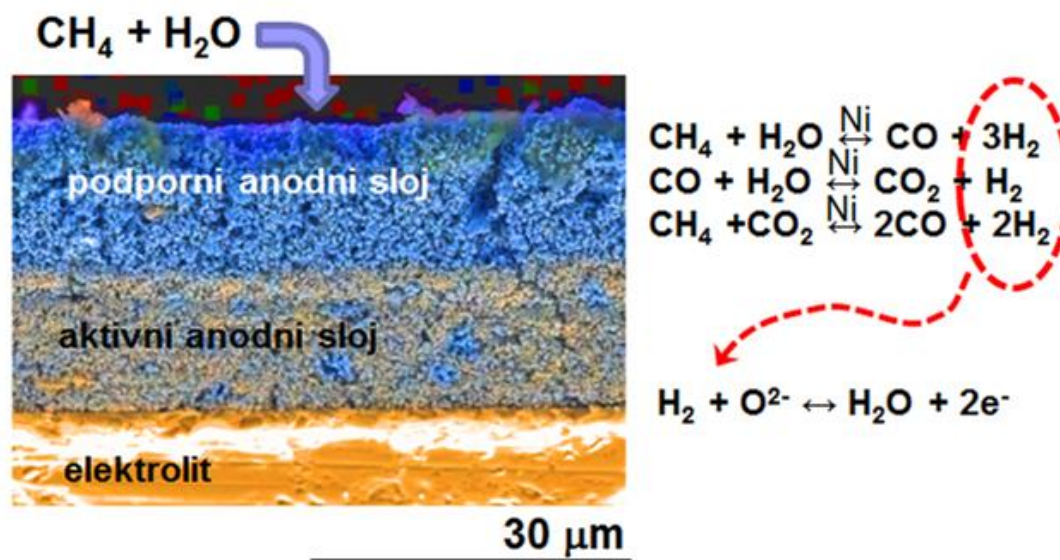


Slika 11: Shematični prikaz delovanja gorivne celice, ki kot gorivo lahko uporabi ogljikovodik (Marinšek, 2014)

Problem visokotemperaturnih gorivnih celic je možnost poogliččenja anode, kar prikazuje spodnja enačba:

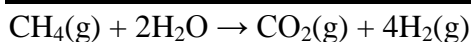
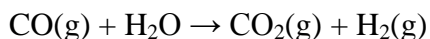
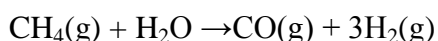


Rešitev, ki jo predlagajo vodilni znanstveniki na tem področju (Marinšek, 2014) je uporaba mešanice metana in vode, kar metan hidrat dejansko tudi je. Minimalno razmerje, ki se priporoča, je 2:1. Prisotnost vode prepreči odlaganje saj (ogljika) na anodi. Delovanje take gorivne celice prikazuje slika 12.



Slika 12: Uporaba metan hidrata za proizvodnjo električne energije v visoko temperaturnih gorivnih celicah (povzeto po Marinšek, 2014)

Iz enačb:



vidimo, da na mol metana res potrebujemo dva mola vode, pri tem pa se sprosti 4 mol vodika. Ti štirje moli so odlično gorivo. Ob upoštevanju, da je celotni (vključno s toplotnim) izkoristek take gorivne celice v literaturi opisan  $\approx 90\%$ , to pomeni, da na enoto metan hidrata lahko pričakujemo naslednje toplotne izkoristke:

$\eta = \frac{W}{Q_{in}}$

$\Delta G$ ....skupna koristna (električna) energija Sistema

$\Delta H$  ----skupna termična energija (vsa energija)

$T\Delta S$ ....toplota, ki jo proizvaja celica

Za reakcijo:  $\text{H}_2(\text{g}) + 1/2\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}$

Velja, da je:

$$\Delta G^\circ = - 273.13\text{kJ/mol}$$

$$\Delta H^\circ = -285.84\text{kJ/mol}$$

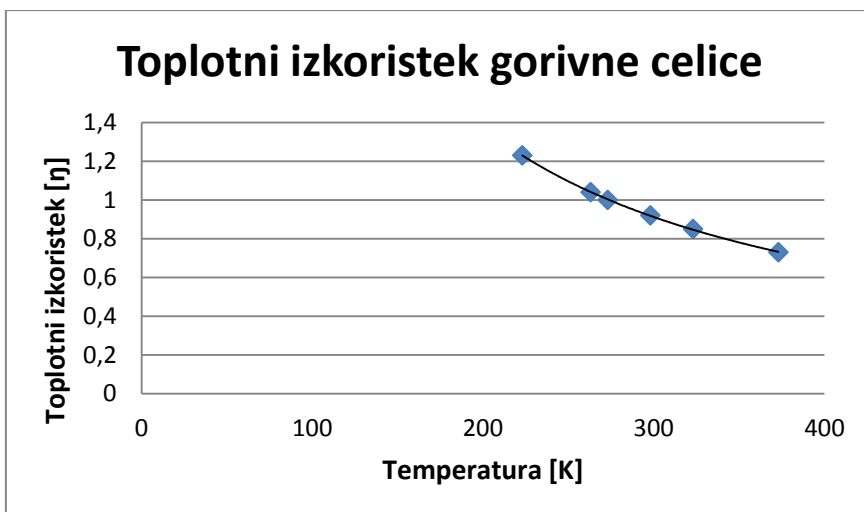
To pomeni, da je toplotni izkoristek:

$$\eta = \frac{\Delta G^\circ}{\Delta H^\circ}$$

Pri različnih temperaturah to pomeni:

**Preglednica 8: Izračun toplotnih izkoristkov v gorivnih celicah pri uporabi metana kot goriva**

<b>Temperatura (°C/K)</b>	<b>Toplotni izkoristek (<math>\eta</math>)</b>
-50.0 (223 K)	1.23
-10.0 (263 K)	1.04
0.0 (273 K)	1.00
25.0 (298 K)	0.92
50.0 (323 K)	0.85
100.0 (373 K)	0.73



Graf 4: Toplotni izkoristek gorivne celice, ki kot gorivo uporablja metan hidrat

Če iz 1 kg čistega ogljika (83.33 mol) s sežigom lahko dobimo 7.2 kWh elektrike (Novak, 2013), potem bi lahko iz 1 kg metan hidrata (11.4 mol) s pomočjo gorivnih celic pridobili precej več energije - (nastanek 4 mol H<sub>2</sub>) s približno 2.5-krat večjim izkoristkom, torej vsaj 18 kWh električne energije. Pri tem bi bil izpust CO<sub>2</sub> primerljiv. Ocena Novaka (2013), da je končna potreba energije na prebivalca ocenjena z 108.16 GJ/leto, pomeni, da bi potrebovali:

1 prebivalec porabi \_\_\_\_\_ električne energije na leto. Iz tega sledi:

Za zadovoljitev energijskih potreb enega prebivalca bi potrebovali 1670 kg metan hidrata. Če upoštevamo, da je na Zemlji 7.2 milijarde ljudi:

Za zadovoljitev svetovnih energijskih potreb bi zadostovalo \_\_\_\_\_ metan hidrata.

Če bi energijske potrebe ostale iste:

\_\_\_\_\_

Po najnižjih ocenah zalog metan hidrata, bi ta zadostoval za več kot 800 let!

## ZAKLJUČEK

Zaloge metan hidrata na svetu so zelo različno ocenjene. Gibljejo se med 10 in 231 bilijoni ton metan hidrata. Zaradi velikih količin ujetega metana lahko te zaloge predstavljajo hudo grožnjo življenju na Zemlji, v kolikor bi prišlo do nekontrolirane razgradnje plasti, kjer se nahaja metan hidrat. Izračuni, ki so bili narejeni, kažejo, da je metan zelo stabilen klatrat, če so temperature nizke (pod 0 °C) in tlak visok. Njegova disociacija postane problematična, če se temperatura poviša ali tlak zniža. Kot rezultat uvodnih izračunov je bil izrisan fazni diagram.

Izračunala sem, da če bi se trenutno ocenjene zaloge metan hidrata nekontrolirano sprostile v ozračje, bi to pomenilo segretje za cca. od 6 °C do neverjetnih 390 °C. Že dvig temperature za 6 °C bi po scenariju iz dokumentarnega filma *Six Degrees Could Change the World* pomenil zaton življenja na Zemlji, kot ga poznamo danes. Dejansko se apokaliptičen scenarij lahko začne že pri segretju za 2 °C. Ocenila sem, da mora v ta namen disociirati od 0,5 – 12 % danes znanih zalog metan hidrata na Zemlji. V kolikor pa bi te iste zaloge lahko uporabili kot gorivo za visokotemperaturne gorivne celice, izračuni pokažejo, da so to zaloge energije za naslednjih 800 let (pri trenutnem številu prebivalcev na zemlji in trenutni porabi energije).

Čeprav so izračuni preprosti in ne upoštevajo vseh okoljskih dejavnikov ter zavedanja, da večina naravnih sistemov ni linearnih, upam, da sem z nalogo, ki je v praktičnem delu poskušala uporabiti čim več srednješolskega znanja kemije in fizike, uspela tematiko podnebnih sprememb prikazati drugače in iz novega zornega kota.

Z izračuni sem ugotovila, da se na Zemlji nahaja dovolj metan hidrata, da bi ob nenadzorovanem izhajanju metana prišlo do velikih temperaturnih sprememb na globalni ravni in posledično tudi do velikih sprememb v vseh zemeljskih ekosistemih. Prvo hipotezo, ki sem jo postavila na začetku, sem potrdila.

Izračunala sem tudi izkoristek energije pri uporabi visokotemperaturni gorivnih celic za pridobivanje energije iz metan hidrata. Izkoristki energije z uporabo tehnologije gorivnih celic so več kot 2-krat večji. To pomeni, da za pridobitev iste količine energije porabimo več kot 2-krat manj goriva in nastane več kot 2-krat manj ogljikovega dioksida. Tako lahko metan hidrat bolj učinkovito izkoristimo in zmanjšamo emisije ogljikovega dioksida ter tako pripomoremo k zmanjšanju segrevanja ozračja.

Tudi drugo zastavljeno hipotezo sem potrdila.

Podnebne spremembe so zmeraj bile prisotne, a v dovolj velikih časovnih intervalih, da so se organizmi spremembam prilagajali. Globalno segrevanje, ki ga doživljamo danes pa je nekaj drugega. Poteka tako hitro, da nekateri organizmi ne morejo vzdržati tempa in če se bo tako nadaljevalo, bomo kmalu zaostali tudi ljudje.

Tega procesa ne moremo zaustaviti, lahko pa ga upočasnimo. Če bomo znali etično in ekonomsko trajnostno ravnati z viri, ki nam jih narava daje, si lahko zagotovimo precej lepo in dolgo življenje na našem planetu. Ves trud in napore je potrebno usmerjati v razvoj tehnologij z nizkimi izpusti ogljika, ki so varne in dostopne vsem, ne le tisti peščici držav, ki ima danes monopol nad fosilnimi gorivi. Gorivne celice so le ena izmed možnosti, vendar so morda že predolgo »velika priložnost in obet«. Metan hidrat predstavlja veliko nevarnost, vendar hkrati tudi izziv in priložnost.

## UPORABLJENA LITERATURA

### ČLANKI

Alexiades, V., Methane Hydrate Formation and Decomposition. Seventh Mississippi State - UAB Conference on Differential Equations and Computational Simulations, Electronic Journal of Differential Equations, Conference 17 (2009), pp. 1–11. (dostopno na: <http://ejde.math.txstate.edu> or <http://ejde.math.unt.edu>ftp ejde.math.txstate.edu)

Bollmann, M. et al. 2010. Climate Change Impacts on Methane Hydrates. V: World Ocean Review. Maribus. Str. 48-53.

Chuvilin, E., M. Kozlova, E. V., Skoletneva, T.S., Experimental simulation of frozen hydrate-containing sediments formation. Proceedings of the Fifth international Conference of Gas Hydrates, Trondheim, Norway, 2005.

Durham, W. 1999. Methane Hydrate: A Surprising Compound. V: Science and Technology Review. Marec 1999.

Gabitto, J. F., Tsouris, C. 2010. Physical Properties of Gas Hydrates: A Review. V: Journal of Thermodynamics. Article ID 271291

Kennett, J. P. 2002. Report of the Methane Hydrate Advisory Committee on Methane Hydrate Issues and Opportunities Including Assessment of Uncertainty of the Impact of Methane Hydrate on Global Climate. December 2002.

Maierhofer, Ch., Wendrich, A., Köpp, Ch., Mittag, K., Krause, M., Effner, U., Johansson, B., Marchisio, M. 2004. European Research Project – On-site investigation techniques for the structural evaluation of historic masonry buildings, Deliverable D7.1 – D7.4, NDT system modifications and optimisations. <http://www.onsiteformasonry.bam.de>. (Pridobljeno 3.1.2013)

Romanovsky, V., M. Burgess, S. Smith, K. Yoshikawa, and J. Brown, Permafrost Temperature Records: Indicators of Climate Change, EOS, AGU Transactions, Vol. 83, No. 50, 589-594, December 10, 2002.

Rupell, C. 2011. Natural Gas Report, Supplementary Paper on Methane Hydrates, Woods Hole, MA, U. S. Geological Survey.



Tremberth, K. E., Smith, L. 2005. The Mass of the Atmosphere: A Constraint on Global Analyses. V: Journal of Climate, 18, str. 1.

Zatsepina, O.Y., Buffett, B.A. "Phase equilibrium of gas hydrate: implications for the formation of hydrate in the deep sea floor", Geophys. Res. Lett. 24: 1567-1570, 1997.

## DIPLOMSKE NALOGE

Cotič, P. 2010. Eksperimentalno podprta parametrična nelinearna seizmična analiza kamnite zidane stavbe. Diplomaska naloga. Ljubljana, Fakulteta za gradbeništvo in geodezijo, Oddelek za gradbeništvo, Konstrukcijska smer.

## INTERNETNI VIRI

[1] Harris, W. *How Frozen Fuel Works* [Online]. Dostopno na URL naslovu:

<http://science.howstuffworks.com/environmental/green-tech/energy-production/frozen-fuel2.htm> [Povzeto 28. 11. 2013]

[2] *Gaz hidrat nedir? Nerede bulunur? Geleceğin yakiti olabilir mi?* [Online]. Dostopno na URL naslovu:

<http://www.bilgilazim.com/bilim/bilimteknoloji/gaz-hidrat-nedir-nerede-bulunur-gelecegin-yakiti-olabilir-mi/> [Povzeto 26. 01. 2014]

[3] *Methane and Methane Hydrates, Section 2* [Online]. Dostopno na URL naslovu:

<http://www.killerinourmidst.com/methane%20and%20MHs2.html> [Povzeto 13. 10. 2013]

[3] *Did Deepwater Methane Hydrates Caused the BP Gulf Explosion?* [Online]. Dostopno na URL naslovu:

<http://www.theguardian.com/environment/2010/may/20/deepwater-methane-hydrates-bp-gulf> [Povzeto 30. 01. 2014]

[4] Novak, P. *GV posvet 09.2013.: Nosilci energije v prihodnosti* [Online]. Dostopno na URL naslovu:

[http://www.planetgv.si/upload/htmlarea/images/prezentacije/2013/gospodarsko\\_energetski\\_forum/Novak\\_Peter.pdf](http://www.planetgv.si/upload/htmlarea/images/prezentacije/2013/gospodarsko_energetski_forum/Novak_Peter.pdf) [Povzeto 30. 01. 2014]

[5] *World Population Clock* [Online]. Dostopno na URL naslovu:

<http://www.worldometers.info/world-population/> [Povzeto 03. 02. 2014]

[6] <http://www.homepages.ucl.ac.uk/~ucfbanf/images/clathrate.jpg>

[Povzeto 03. 02. 2014]

[7] [http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/1/18/12-14-hedral\\_honeycomb.png/280px-12-14-hedral\\_honeycomb.png](http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/1/18/12-14-hedral_honeycomb.png/280px-12-14-hedral_honeycomb.png)

[Povzeto 03. 02. 2014]