

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ
БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ**

**ИНСТИТУТ ПРОБЛЕМ МЕХАНИКИ им. А.Ю. ИШЛИНСКОГО
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК**



**А.В. ЕГОРОВ
Р.И. НИГМАТУЛИН**

*Институт океанологии
им. П.П. Ширшова РАН*

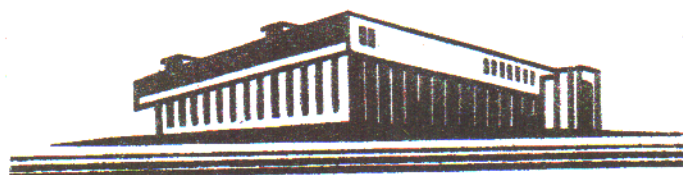


А.Н. РОЖКОВ

*Институт проблем механики
им. А.Ю. Ишлинского РАН*

ПЕРЕХОД ГЛУБОКОВОДНЫХ МЕТАНОВЫХ ПУЗЫРЕЙ В ТВЁРДЫЕ ГИДРАТНЫЕ ФОРМЫ

Препринт № 1038



Москва, 2013 г.

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ
БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ ПРОБЛЕМ МЕХАНИКИ ИМ. А.Ю. ИШЛИНСКОГО
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК**



А.В. ЕГОРОВ

Р.И. НИГМАТУЛИН

*Институт океанологии
им. П.П. Ширшова РАН*



А.Н. РОЖКОВ

*Институт проблем механики
им. А.Ю. Ишлинского РАН*

**ПЕРЕХОД ГЛУБОКОВОДНЫХ МЕТАНОВЫХ
ПУЗЫРЕЙ В ТВЁРДЫЕ ГИДРАТНЫЕ ФОРМЫ**

Препринт № 1038

Москва 2013

УДК 553.982:532.546:536.421

А.В. Егоров¹, Р.И. Нигматулин¹, А.Н. Рожков^{1,2}

Переход глубоководных метановых пузырей в твёрдые гидратные формы - Препринт ИПМех РАН № 1038, 2013, 34 с

¹ Институт океанологии им. П.П. Ширшова РАН

² Институт проблем механики им. А.Ю. Ишлинского РАН

В Препринте обсуждается механика глубоководных фазовых переходов, наблюдаемых в ходе экспедиции РАН «Миры на Байкале 2008-2010». Предметом исследования являлись пузыри метана, которые всплывали со дна озера на глубинах 405, 860 и 1400 метров. Глубины принадлежат зоне стабильности газовых гидратов (ЗСГГ) для метана. Всплывающие со дна пузыри газа тут же отбирались ловушкой, имеющей вид перевёрнутого стакана. Установлено, что поведение пузырей в ловушке определяющим образом зависит от глубины. Так на глубине 405 метров пузыри метана беспрепятственно коалесцировали друг с другом и объединялись в единый пузырь внутри ловушки подобно обычным пузырям. Опыты на глубине 860 метров показали, что, попав в стакан, пузыри покрывались твёрдой гидратной оболочкой, сохраняя свою первоначальную форму. Спустя несколько минут оболочка разрушалась на множество твёрдых гидратных фрагментов, которые демонстрировали все свойства сыпучей среды. Никаких изменений с образовавшейся гидратной сыпучей средой не наблюдалось при подъеме ловушки до глубины 380 метров, являющейся верхней границей ЗСГГ. Выше начиналось разложение гидратной сыпучей среды и превращение её в газ метан. Наконец, в экспериментах на глубине 1400 метров пузыри покрывались гидратной оболочкой, но не разрушались, а формировали в ловушке устойчивую твёрдую гидратную пену. При всплытии с глубины 1400 метров образовавшаяся пенная структура слегка расширялась, при этом из неё выходил свободный газ, заполняющий ловушку. Измерениями установлено, что массовая доля твёрдой фазы в образовавшейся твёрдой пене мала по сравнению с массовой долей газа.

ISBN 978-5-91741-071-5

055(02)2 © Федеральное государственное бюджетное учреждение

Институт проблем механики им. А.Ю. Ишлинского Российской академии наук, 2013 г.

ВВЕДЕНИЕ

Настоящей работа предпринята с целью изучения поведения глубоководных метановых пузырей на глубинах водоёма, на которых газовые гидраты термодинамически устойчивы (зона стабильности газовых гидратов – ЗСГГ [1]). В ЗСГГ возможен фазовый переход «газ - твёрдое тело», в результате которого каждая молекула газа (в данном случае метана), оказывается в «клетке» нескольких молекул воды (в случае метана их число в среднем равно шести). Сформировавшаяся таким образом конструкция оказывается твёрдой и горючей (рис. 1).

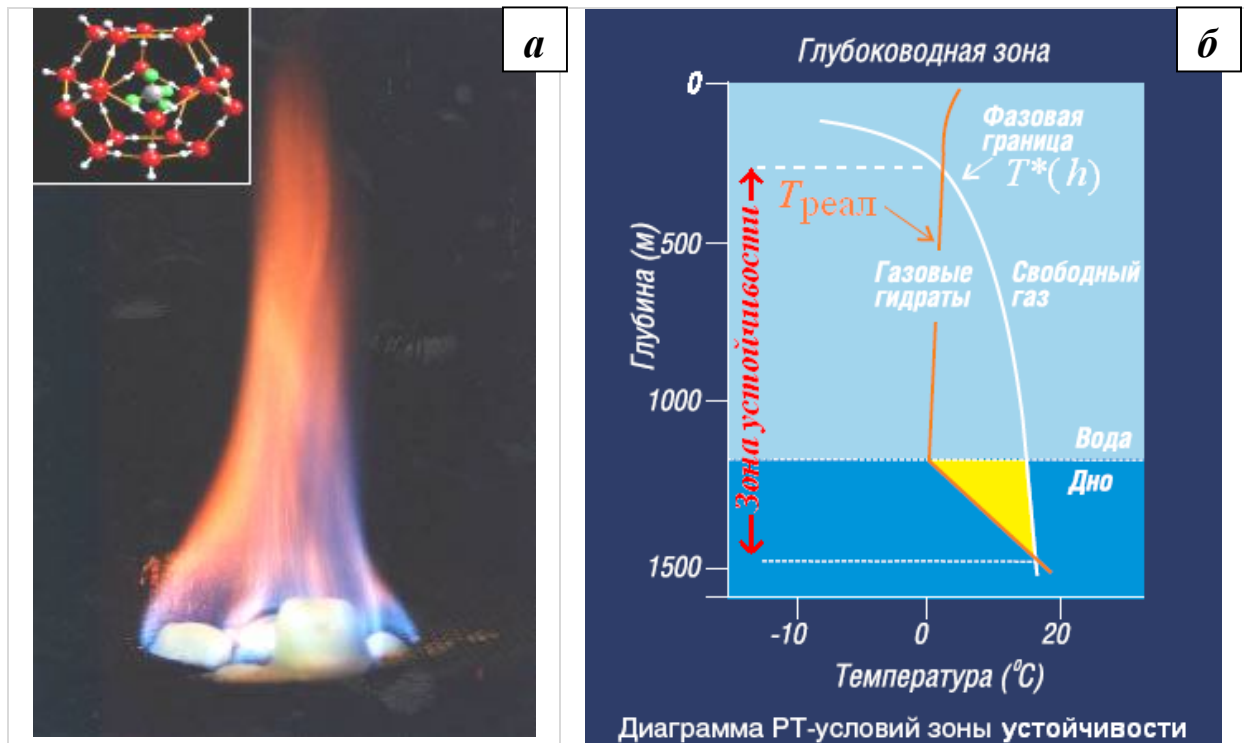


Рис. 1. (а) Взаимодействие воды и метана в определённых термодинамических условиях (см. рис. б) формирует льдоподобную горючую субстанцию. (Рисунок из источника [2]). (б) Газовый гидрат образуется при низкой температуре и высоком давлении. Граница $T^*(h)$ показывает максимальную температуру, при которой возможно образование гидрата на глубине h . Линия T_{real} показывает реальную температуру в водоёме. Гидраты могут образовываться в зоне, где $T_{real} < T^*$. (Рисунок из источника [3]).

Последняя особенность определяет актуальность исследований с

точки зрения освоения альтернативных источников энергии. В узком смысле предназначение работы - ответить на вопрос, какие твёрдые структур гидратов метана формируются в результате данного перехода.

Эксперименты проведены в ходе экспедиции РАН «Миры на Байкале 2008-2010». На озере Байкал придонные массы воды имеют низкую температуру и находятся под высоким гидростатическим давлением благодаря большой глубине озера. В ряде глубоководных мест на дне озера Байкал имеются источники выхода метана из осадка в гидросферу в виде пузырей. Таким образом, на Байкале существуют условия для перехода газа в твёрдое гидратное состояние, что было использовано для изучения возможного превращения метановых пузырей в твёрдые гидратные структуры.

МЕТОДЫ

Опыты с пузырями проводились на озере Байкал с использованием глубоководного обитаемого аппарата (ГОО) «Мир» - рис. 2.

Для сбора пузырей газа использовались несколько вариантов ловушек (рис. 3) [4-6]. Ловушка «Воронка» представляла собой перевернутый стакан, в который вставлена воронка. Отобранный газ или твёрдые гидратные образования сохранялись в такой ловушке, даже при её переворачивании. Ловушка «Сетка» представляла собой перевернутый стакан, разделённый сеткой (вариант Сетка-1) или 2 сетками (вариант Сетка-2) на отсеки. Назначение сетки – определить, есть ли у поступающего в ловушку пузыря гидратная оболочка или нет. Гидратная оболочка препятствует прохождению газа через сетку и коалесценции пузырей при их соприкосновении. В боковых стенках ловушек «Сетка» имелись небольшие отверстия ($\phi 4$ мм) для вытекания излишков воды при поступлении газа в ловушку.



Рис. 2. Полигоны исследования метановых пузырей на озере «Байкал» и ГОА «Мир» в экспедиции «Миры на Байкале. 2008-2010».

При помощи манипулятора аппарата «Мир» используемая ловушка

располагалась около дна, так, чтобы поток пузырей со дна водоёма поступал в ловушку.



Рис. 3. Ловушка «Воронка» (диаметр стакана 85 мм) и вариант ловушки «Сетка-2» (диаметр стакана 101 мм, размеры ячеек сетки 1 и 6 мм).

РЕЗУЛЬТАТЫ

Погружения ГОА «Мир» с целью проведения экспериментов с глубоководными метановыми пузырями проводились в озере Байкал на трёх полигонах: «Голоустное» (51°58.42 с.ш., 105°20.99 в.д. 3 июля 2010 г.), «Горевой Утёс» (53°18.35 с.ш., 108°23.57 в.д. 19 августа 2009 г.) и «Санкт-Петербург» (52°52.97 с.ш., 107°09.99 в.д. 30 июля, 9 и 11 августа 2010 г.) – рис. 2. Главное отличие полигонов – глубина. На полигонах она составляла 405, 860 и 1400 м, соответственно. Температура воды на дне в зависимости от глубины изменялась в пределах $+3.5 \div 4.0$ °С. На всех трёх полигонах в указанные даты наблюдался выход со дна метановых пузырей.

Верхняя граница ЗСГГ на Байкале проходит на глубине $z_s \sim 380$ метров [7]. Предварительные результаты исследований представлены в источниках [4-6].

Полигон «Голоустное», расположен недалеко от селения Большое Голоустное, в 50 километров северо-восточнее истока Ангары. Дата погружения - 3 июля 2010 г. Температура воды на глубине 405 м (дно) около $+4^\circ\text{C}$. Поэтому термобарические условия на дне с минимальным запасом глубины отвечают критерию устойчивости метановых гидратов. На полигоне наблюдался активный естественный выход метановых пузырей.

Отбор пузырей при помощи ловушки «Сетка» с одной 1 мм сеткой не выявил отличий от поведения обычных газовых пузырей (рис. 4).



Рис. 4. Сбор газа в ловушку «Сетка-1» на глубине 405 метра. Сначала единый пузырь (отмечен стрелкой) формируется под сеткой с ячейкой 1 мм (левая фотография), затем при встряхивании ловушки пузырь перетекает сквозь сетку в верхнюю часть ловушки (правая фотография).

Пузыри задерживались сеткой, коалесцировали друг с другом, в результате чего формировался единый плоский пузырь под сеткой. При накоплении достаточного количества газа под сеткой и/или при встряхивании ловушки часть газа, преодолевая капиллярное давление Лапласа, протекала сквозь сетку в верхний отсек ловушки, где снова

образовывался единый плоский пузырь. Отмеченное поведение пузырей в ловушке свидетельствует об отсутствии какой-либо плёнки (гидратной, и т.п.) на поверхности всплывающего пузыря.

Наблюдения за отбором пузырей при помощи ловушки «Воронка» на глубине 405 м также не выявили отклонения от поведения обычных пузырей в воде. Ловушка постепенно наполнялась газом, вытесняя воду. Следов образования твёрдых гидратов не обнаружено. Однако, при движении ГОА по рельефу дна до глубины 550 м тонкий слой гидрата сформировался на внутренней поверхности ловушки, находящейся в газовой фазе. При вращении ловушки гидрат образовывался и на поверхности воронки в то время, когда влажная поверхность воронки оказывалась в газовой фазе (рис. 5).

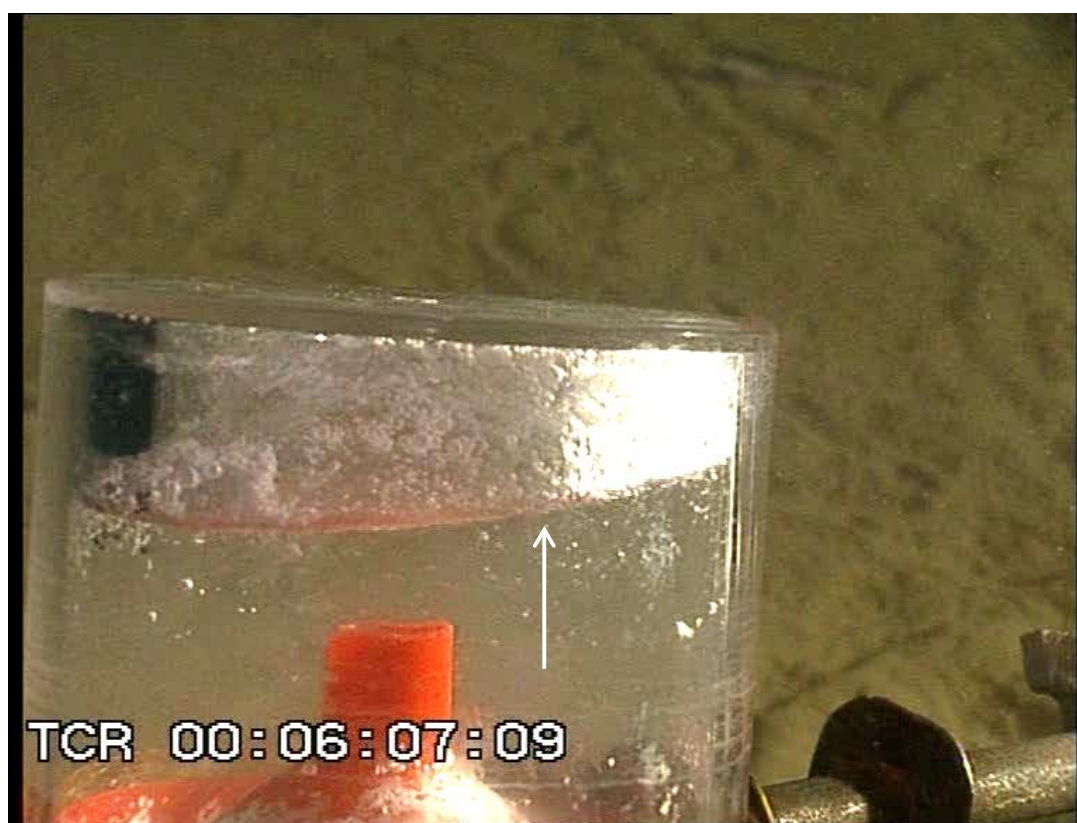


Рис. 5. Сбор газа в ловушку «Воронка». На глубине 405 метра в верхней части ловушки скопился отобранный газ (мениск отмечен стрелкой), а на глубине 550 м внутренняя поверхность ловушки, находящаяся в газовой фазе, покрылась слоем гидрата, как показано на фотографии.

Таким образом, наблюдения на полигоне «Голоустное» продемонстрировали невозможность или существенное замедление образования газовых гидратов из газа пузырьков в ЗСГГ, если термобарические условия достаточно близки к критическим. Причины такого поведения не ясны.

Отметим также, что многочисленные попытки сформировать гидрат в ёмкости с неприродным (фабричным) метаном при погружении ёмкости (рис. 6) на глубины до 1400 м, только в единичных случаях привели к формированию в ёмкости небольших фрагментов гидрата (рис. 6).

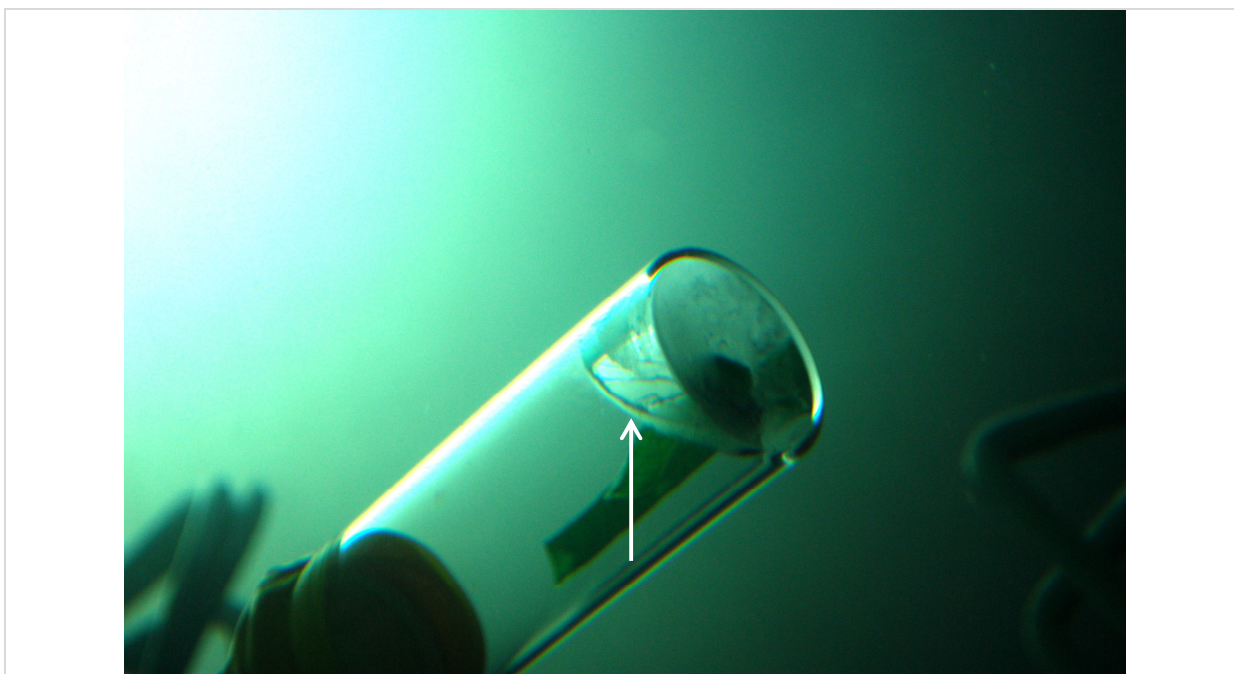


Рис. 6. Неприродный (промышленный) метан в прозрачной ёмкости (~200 мл) на глубине 1400 м. Перед погружением ёмкость была заполнена газом. Ёмкость соединена с гидросферой широким отверстием на дне ёмкости. В ходе погружения гидростатического давление растёт, газ многократно сжимается, а вода поступает в ёмкость через отверстие на дне ёмкости. После 5-ти часового пребывания на глубине 1400 м на границе воды и газа образовалась твёрдая гидратная плёнка, о чём свидетельствует отсутствие каких-либо возмущений на границе при колебании ёмкости манипулятором ГОА.

Полигон «Горевой Утёс» находится в районе мыса «Горевой Утёс» в точке с координатами 53°18.35 с.ш., 108°23.57 в.д. Эксперименты проведены 19 августа 2009 г. Глубина дна здесь составляет 864 м,

температура воды на дне $+3.5\text{ }^{\circ}\text{C}$, т.е. термобарические условия на дне заведомо отвечают устойчивости метановых гидратов.

Опыты с ловушкой «Сетка-1» (с одной сеткой, ячейка сетки 1 мм) показали, что пузыри метана задерживались сеткой – рис. 7. Коалесценции пузырей, как на предыдущем полигоне, не происходило, что свидетельствует о покрытии всплывающего пузыря твёрдой гидратной оболочкой. Задержанные сеткой пузыри постепенно трансформировались в гидратную сыпучую среду – гидратный порошок. Гидратная сыпучая среда обладала положительной плавучестью и её частицы располагались под сеткой. При встряхивании ловушки часть сыпучей среды просеивалась через 1 мм сетку и оказывалась в верхнем отсеке ловушки. Другая часть, видимо, состоящая из более крупных частиц ($>1\text{ мм}$), оставалась в нижней части ловушки под сеткой.

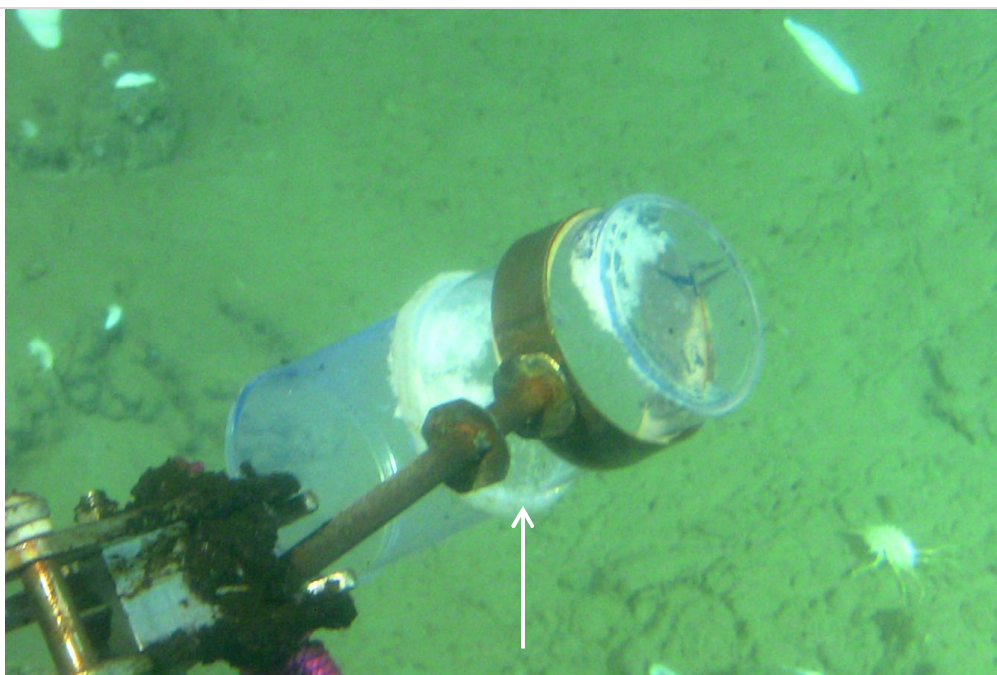


Рис. 7. Отбор метановых пузырей ловушкой «Сетка-1». Сетка с ячейкой 1 мм находится посередине цилиндрического стакана и закреплена белым пластиковым кольцом (отмечено стрелкой). Задерживаемые сеткой пузыри трансформировались в сыпучую гидратную среду, часть которой просеивалась через сетку 1 мм в верхний отсек ловушки.

При вращении ловушки относительно оси манипулятора гидратная

сыпучая среда в отсеках ловушки свободно пересыпалась в верхние части отсеков – рис. 8.



Рис. 8. Качание ловушки вокруг оси манипулятора вызывало пересыпание гидратной сыпучей среды в верхние части отсеков ловушки.

В опытах с ловушкой «Воронка» установлено, что, попав в ловушку, пузырь в течение нескольких минут сохранялся в первоначальном виде, теряя прозрачность и становясь матовым. Происходило формирование твёрдой гидратной оболочки пузыря. Спустя несколько минут затвердевший пузырь разрушался на более мелкие гидратные фрагменты. Последовательные разрушения пузырей формировали таким образом

белую сыпучую среду – порошок гидратных частиц разного размера – рис. 9. Обладая положительной плавучестью, образовавшаяся сыпучая среда скапливалась в верхней части ловушки.



Рис. 9. Поступавшие в ловушку «Воронка» пузыри метана постепенно формировались в гидратную сыпучую среду – гидратный порошок. Тайм-код на фотографиях представляет мин : сек : сек100.

При покачивании ловушки сыпучая среда свободно пересыпалась из одного края ловушки в другой – рис. 10.



Рис. 10. При покачивании ловушки «Воронка» гидратная сыпучая среда свободно пересыпается из одного края в другой.

В процессе нахождения на глубине 860 метров и последующего

всплытия до глубины 387 метров изменений в сформировавшихся сыпучих гидратных структурах замечено не было. Выход свободного газа из гидратной среды не наблюдался. Это свидетельствует об отсутствии газовой фазы внутри структуры и полном превращении исходного метанового пузыря в гидрат. При всплытии выше глубины 387 метров, т.е. за границей ЗСГГ, гидратная сыпучая среда разлагалась, превращаясь в свободный газ метан, который заполнял ловушку – рис. 11.

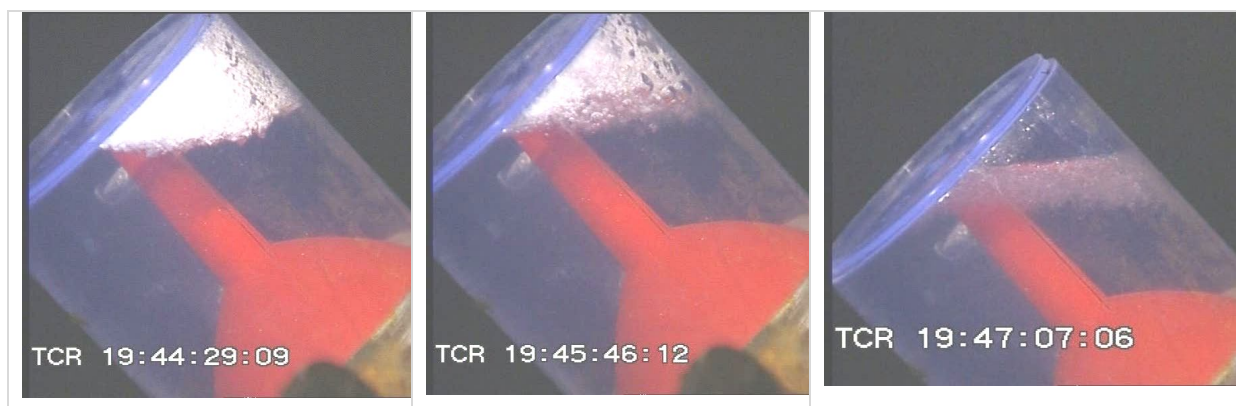


Рис. 11. Разложение гидратной сыпучей среды при равномерном всплытии ГОА за пределами ЗСГГ. На photographиях показано текущее местное время. На глубине 387 м отмечена деформация гидратной сыпучей среды в ловушке. На глубине 325 м произошёл переход в другую фазу. Местное время начала всплытия ГОА с глубины 860 м – 19:13, время достижения поверхности - 20:00.

Полигон «Санкт-Петербург» - это район глубоководного грязевого вулкана «Санкт-Петербург». Координаты вулкана 53°52.97 с.ш., 107°09.99 в.д. Глубина здесь 1400 ± 10 метров. Исследования пузырей метана на полигоне проведены летом 2010 года в ходе нескольких погружений.

Попадая в ловушку, «Сетка» или «Воронка», пузыри не коалесцировали друг с другом (как на глубине 405 метра), не разрушались (как на глубине 860 метров), а формировали твёрдую гидратную пену. Очевидно отличие гидратной пены от гидратной сыпучей средой, наблюдаемой на полигоне «Горевой Утёс». Пена оставалась устойчивой в течение всего времени погружения. Формирование пены однозначно свидетельствует о существовании гидратной оболочки на поверхности

исходного всплывающего пузыря.

На начальном этапе заполнения пеной ловушки «Воронка» пена выглядела достаточно эластичной (рис. 12). При покачивании ловушки пена слегка деформировалась, сохраняя, однако, одну и ту же конфигурацию (напоминая пену в канале переменного сечения [8]). Сильным покачиванием можно было добиться отрыва всей пены от стенок ловушки, но только в форме одного или нескольких макро-кусков. Если оставить куски пены в покое, то с течением времени они опять прикреплялись к стенкам ловушки и лишь сильным покачиванием могли быть оторваны от стенок ловушки вновь. Пена была относительно прозрачна. Внутри пены наблюдались пузыри, размер которых соответствовал размерам поступающих в ловушку пузырей. Вместе с тем внутри пены видны и большие объёмы газа, превосходящие размеры исходных пузырей. Такие объёмы, видимо, сформировались в периоды очень интенсивных потоков пузырей в ловушку. Сильно возмущённый поток пузырей и конвергентный характер их движения в воронке способствовал коалесценции части пузырей, несмотря на противодействие гидратного слоя на поверхности пузырей.



По истечении некоторого времени гидратная пена становилась всё более монолитной, теряя эластичность – рис. 12. Твёрдая ячеистая структура занимала практически всё пространство пены.

При попадании пузырей в ловушку «Сетка-2» пузыри задерживались, как верхней сеткой с ячейкой 1 мм, так и нижней с ячейкой 6 мм. Однако с течением времени и при увеличении интенсивности потока часть пузырей преодолевала сетки, перемещаясь в верхние части ловушки. В конце концов, на сетке 6 мм оставались пузырей не оставалось, а основная часть пузырей сосредотачивалась в средней и верхней частях ловушки (рис. 13).

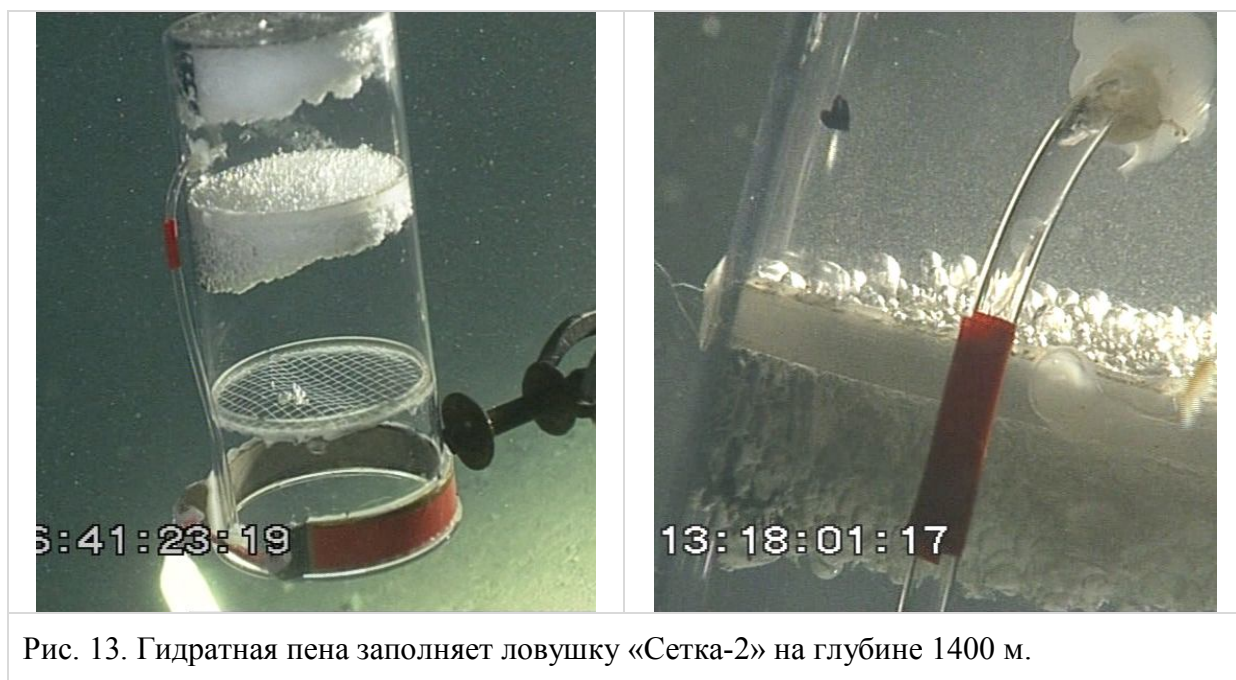


Рис. 13. Гидратная пена заполняет ловушку «Сетка-2» на глубине 1400 м.

Наблюдения за ловушками при всплытии выявило радикальное отличие поведения гидратной пены, образовавшейся на глубине 1400 метров, от поведения при всплытии гидратного порошка, образовавшегося на глубине 860 метров. Если гидратный порошок оставался без изменений при подъёме до глубины 380 метров (границы ЗСГГ), то гидратная пена с началом подъёма ловушки сразу начала выделять свободный газ. С уменьшением глубины, т.е. при падении гидростатического давления,

объём свободного газа увеличивался, о чём свидетельствует перемещение мениска вниз - рис. 14.

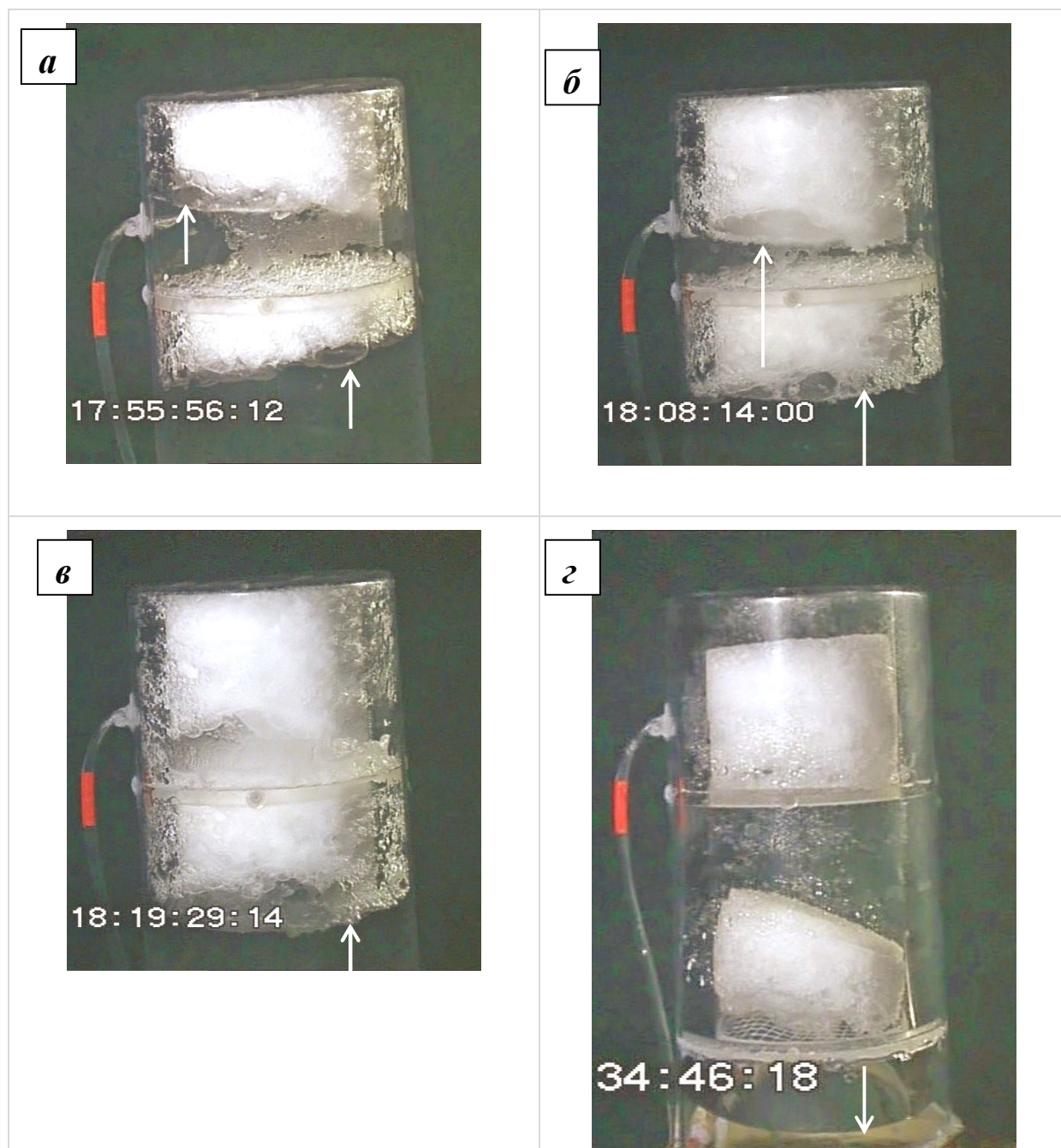


Рис. 14. (а) При всплытии газ выходит из твёрдой пены и вытесняет воду из верхнего и нижнего отсеков ловушки. Фотографии (а-г) показывают верхнюю часть ловушки «Сетка-2» в процессе всплытия на глубине 1029 метров в 17:55 (а), на глубине 776 метров в 18:08 (б), на глубине 561 метр в 18:19 (в). На глубине 245 метров в 18:34 (г) вся вода вытеснена из ловушки газом и куски пены упали на нижележащие сетки. Стрелки показывают границу между водой и свободным газом.

Фотографии также показывают некоторое увеличение объёма твёрдой пены.

Очевидно, в верхнем отсеке перемещение мениска возможно только вниз, так как сверху отсек ограничен пластмассовой стенкой. Вода из верхнего отсека вытеснялась в окружающую гидросферу через пластиковую трубку (рис. 13, 14).

В среднем отсеке расширение газа протекало в основном путём перемещения мениска вниз, хотя некоторое незначительное количество газа в виде пузырей выходило из пенного объёма вверх, преодолевая сетку 1 мм. Преимущественное движение газа вниз свидетельствует о более низкой проницаемости верхних слоёв пены по сравнению с нижними. Верхние слои пены сформировались раньше, поэтому у них было больше времени для формирования более прочной гидратной структуры.

Анализ видеозаписи процесса перемещения мениска в верхнем и среднем отсеках ловушки «Сетка-2» при всплытии ГОА позволил восстановить зависимости изменения объёма, занятого газом и твёрдой гидратной фазой в верхнем и среднем отсеках – рис. 15. Здесь же представлены аналогичные данные, полученные с использованием ловушки «Термо» [5]. Используются обозначения: $V=v/v_0$, где v – суммарный объём, занятый газом и гидратной пеной, v_0 – объём, занятый гидратной пеной в момент начала подъёма ГОА, $Z=z/z_0$, $z_0=1400$ м – начальная глубина, z – текущая глубина.

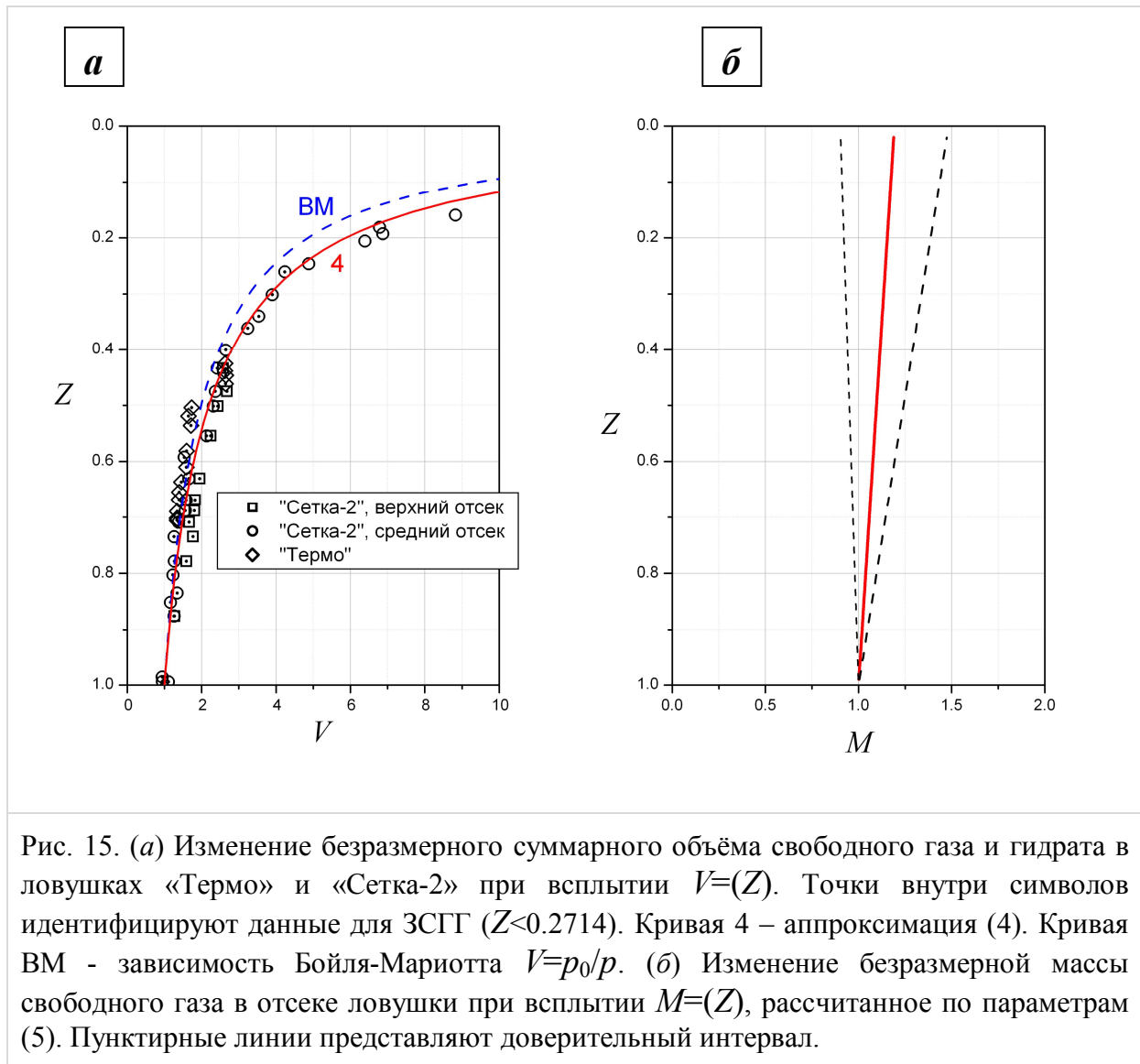


Рис. 15. (а) Изменение безразмерного суммарного объёма свободного газа и гидрата в ловушках «Термо» и «Сетка-2» при всплытии $V=(Z)$. Точки внутри символов идентифицируют данные для ЗСГГ ($Z<0.2714$). Кривая 4 – аппроксимация (4). Кривая BM – зависимость Бойля-Мариотта $V=p_0/p$. (б) Изменение безразмерной массы свободного газа в отсеке ловушки при всплытии $M=(Z)$, рассчитанное по параметрам (5). Пунктирные линии представляют доверительный интервал.

Для анализа данных предложена следующая модель явления: Предполагается, что при всплытии может происходить изменение массы газа в отсеке ловушки

$$m=m_0+m_a(1-z/z_0) \quad (1)$$

за счёт потребления газа на образование новой порции гидрата ($m_a<0$) или выхода газа при разложении части исходного гидрата ($m_a>0$). В качестве первого приближения использовано линейное уравнение изменения массы, в котором m_0 и z_0 – масса газа и глубина в момент начала всплытия.

При всплытии газ и твёрдая гидратная фаза занимают в отсеке объём

v , который складывается из объёма свободного газа v_g и объёма твёрдой гидратной фазы v_{gh} : $v=v_g+v_{gh}$. В момент начала всплытия $v=v_0$, $v_g=\phi_0 v_0$, $v_{gh}=(1-\phi_0)v_0$, ϕ_0 - начальная пористость пены.

Изменение объёма газа в отсеке при всплытии описывается законом Клайперона-Менделеева:

$$v_g=(m/\mu)R_g T/p, \quad (2)$$

где μ - молярная масса метана, R_g - универсальная газовая постоянная, T - абсолютная температура, p - гидростатическое давление. Объём газа изменяется за счёт изменения массы m и гидростатического давления p .

Изменение объёма гидрата в отсеке при всплытии происходит за счёт образования новой порции гидрата или разложения части исходного гидрата:

$$v_{gh}=(1-\phi_0)v_0-m_a(1-z/z_0)/(\rho_{gh}\kappa), \quad (3)$$

где ρ_{gh} - плотность метанового гидрата, которая считается независимой от давления, $\kappa=16/(16+6\times 18)=0.129$ - массовая доля метана в газовом гидрате, в котором на одну молекулу метана (молекулярная масса 16) приходится в среднем 6 молекул воды (молекулярная масса воды 18).

Решение алгебраической системы уравнений (1)-(3) имеет вид:

$$V=\phi_0(p_0/p)+(1-\phi_0)+M_a(1-Z)(\phi_0(p_0/p)-1/A), \quad (4)$$

где $V\equiv v/v_0$, $p_0=p_a+\rho g z_0$ - гидростатическое давление в момент начала подъёма, $p_a+\rho g z$ - текущее гидростатическое давление, p_a - атмосферное давление, ρ - плотность воды, g - ускорение свободного падения, $p_0/p=(1+P_a)/(Z+P_a)$, $P_a=p_a/\rho g z_0$, $M_a=m_a/m_0$, $Z=z/z_0$, $A=\rho_{gh}\kappa R_g T/\mu p_0$. Полагая $R_g=8.31$ Дж/(моль·°К), $\rho_{gh}=900$ кг/м³, $\rho=1000$ кг/м³, $T=273$ °К, $\kappa=0.129$, $\mu=0.016$ кг/моль, $p_a=10^5$ Па, $g=9.81$ м/с², $z_0=1400$ м, найдём, что для данной глубины 1400 метров $P_a=0.0073$, $A=1.19$.

Уравнение (4) представляет закон Бойля-Мариотта с добавкой, учитывающей образование/потребление газа в отсеке ловушки. Уравнение

(4) использовано для аппроксимации экспериментальных данных рис. 15. Искомые параметрами аппроксимации служили величины ϕ_0 и M_a . Аппроксимации подвергнуты экспериментальные точки, лежащие в пределах ЗСГГ $z < z_s = 380$ м ($Z < Z_s = 0.2714$) – отмечены точками внутри символов. Аппроксимация осуществлялась методом наименьших квадратов с использованием пакета графических программ Origin 6.1. Вычисления проведены в режиме “No weighting”. Никаких ограничений на значения параметров ϕ_0 и M_a не накладывалось. Результаты аппроксимации следующие:

$$\phi_0 = 1.08404 \pm 0.18128, M_a = 0.19296 \pm 0.29101. \quad (5)$$

Аппроксимация (4) с параметрами (5) удовлетворительно согласуется с экспериментальными данными – рис. 15. Согласие сохраняется и за пределами ЗСГГ.

На рис. 15 также показана в безразмерном виде зависимость (1) изменения массы газа в ловушке $M(\equiv m/m_0) = M_a(1-Z)$ с параметрами (5). Пунктирные линии, обозначающие доверительный интервал, выделяют область возможного изменения массы газа в ловушке M .

Если принять формальное ограничение $\phi_0 < 1$, то в рамках решения (5) выделяется диапазон возможного изменения пористости $\phi_0 \in (0.9028, 1)$.

Если допустить невозможность разложения гидрата на воду и свободный газ в ЗСГГ $M_a < 0$ (хотя имеется альтернативная точка зрения [9]), то диапазон возможного изменения M_a сужается до $M_a \in (-0.0980, 0)$. На рис. 15 остаётся чрезвычайно узкий сектор для возможного изменения M .

Если указанные ограничения $\phi_0 < 1$, $M_a < 0$ наложить априори, то аппроксимация (4) с помощью Origin 6.1 определяет параметры аппроксимации как:

$$\phi_0 = 1^{+0}_{-0.07927}, M_a = 0^{+0}_{-0.00835}, \quad (6)$$

что не противоречит предыдущему решению (5). Следовательно, результаты обоих подходов аппроксимации экспериментальных данных свидетельствуют о чрезвычайно высокой пористости образовавшейся в ловушках пены $\phi_0 \cong 1$ и сохранении массы газа в ловушке при её движении от дна к поверхности $M \cong 1$. Построенная физическая картина явления отвечает закону Бойля-Мариотта, который обеспечивает удовлетворительное описание экспериментальных наблюдений – рис. 15.

Таким образом, прямыми измерениями установлено, что объём свободного газа при всплытии изменяется в соответствии с законом Бойля-Мариотта, в котором в качестве исходного объёма принят суммарный объём пены, сформированной на начальной глубине.

ОБСУЖДЕНИЕ

Основной вопрос, который возникает при анализе представленных результатов наблюдений, - это вопрос о том, почему при отборе метановых пузырей на полигоне «Горевой Утёс» формируется однофазная гидратная сыпучая среда, а на полигоне «Санкт-Петербург» высокопористая гидратная пена. На данный момент нашей рабочей гипотезой является утверждение, что два фактора управляют тем, во что превратятся метановые пузыри при их отборе ловушками в ЗСГГ.

Первый фактор – это снижение давления внутри пузыря за счёт потребления газа на образование гидратной оболочки, и, как следствие, формирование внутренних напряжений в оболочке, способных её разрушить.

Второй фактор – интенсивность потока газовых пузырей в ловушку, от которой зависит, как долго поступивший в ловушку пузырь находится в водной фазе, прежде чем он окажется в окружении других пузырей.

Если одиночный пузырь (или его часть) достаточно долго находится в водной среде, то развитие внутренних напряжений в оболочке может разрушить пузырь, т.е. доминирует первый фактор. Если же пузырь в

ловушке достаточно быстро окружается другими пузырями и теряется его контакт с водой, то образование гидратной оболочки останавливается и такой пузырь становится устойчивым элементом формируемой пены. Таким образом, что будет с глубоководными метановыми пузырями в ловушке, определяется конкуренцией двух указанных факторов.

Формирование гидратной оболочки пузыря и соответствующий расход газа описывается уравнениями сохранения массы метана и уравнения состояния идеального газа Клайперона-Менделеева (рис. 16)

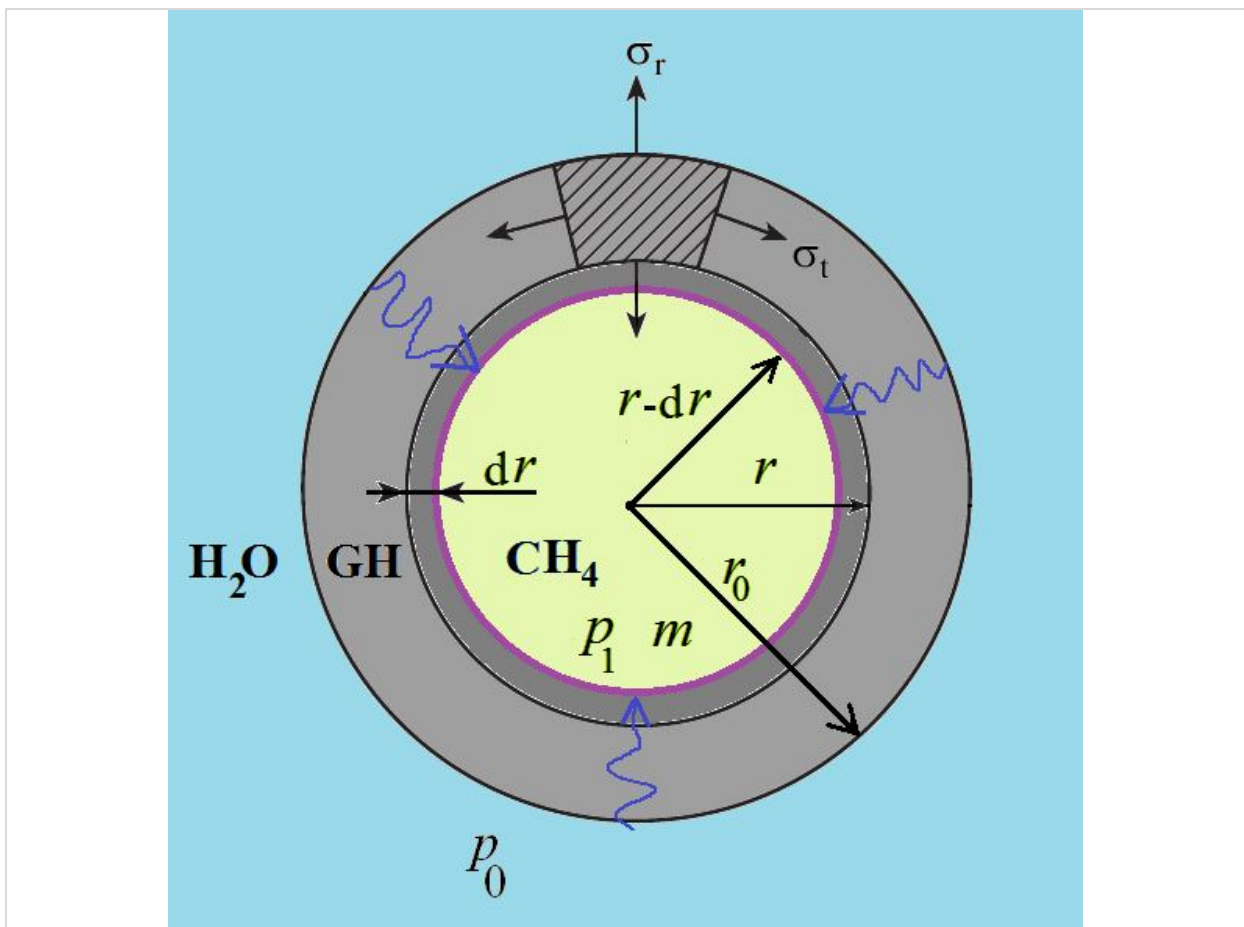


Рис. 16. Вода из внешней среды фильтруется внутрь пузыря, где вступает с метаном в реакцию гидратации и формируется твёрдая гидратная оболочка. За счёт расхода давление газа падает, и возникающий перепад давления создаёт внутренние напряжения в оболочке.

$$dm/dr = 4\pi r \rho_{gh} \kappa, \quad (7)$$

$$p_1 (4/3 \pi r^3) = (m/\mu) R_g T, \quad (8)$$

где, как и прежде, m – масса свободного газа внутри пузыря, $\kappa=0.129$ – массовая доля метана в газовом гидрате, ρ_{gh} – плотность метанового гидрата, μ – молярная масса метана, R_g – универсальная газовая постоянная, T – абсолютная температура и введены новые величины p_1 – давление внутри пузыря, r – радиус внутренней гидратной оболочки пузыря. Предполагается, что вода может фильтроваться внутрь пузыря через микротрещины и микроканалы в гидратной оболочке [10]. Если в результате образования гидрата давление внутри пузыря снижается, то фильтрация поддерживается возникающим перепадом давления и гидрат откладывается на внутренней поверхности пузыря.

Интегрирование уравнений (7), (8) с учётом начальных условий $p_1=p_0$, $r=r_0$ (p_0 – гидростатическое давление на данной глубине, r_0 – начальный радиус пузыря) определяет изменение давления внутри пузыря с ростом гидратной оболочки внутри пузыря

$$P_1=A+(1-A)/R^3, \quad (9)$$

где $P_1=p_1/p_0$, $A=\rho_{gh}\kappa R_g T/\mu p_0$, $R=r/r_0$.

Формула (9) имеет физический смысл при $P_1>0$. Существует предельный радиус $R_f=(1-A^{-1})^{1/3}$, при достижении которого гидратация прекращается, так как весь метан к этому моменту уже израсходовался.

Для глубин ЗСГГ вклад атмосферного давления в гидростатическое давление относительно мал ($P_a \ll 1$), поэтому $p_0 \cong \rho g z_0$. В этом случае величина A может быть представлена, как отношение двух глубин $A=z^*/z_0$, актуальной глубины z_0 и некоторой критической глубины $z^*=\rho_{gh}\kappa R_g T/\mu \rho g$. Полагая $\rho_{gh}=900$ кг/м³, $\kappa=0.129$, $\rho=1000$ кг/м³, $R_g=8.31$ Дж/(моль·°К), $T=273$ °К, $\mu=0.016$ кг/моль, $g=9.81$ м/с², найдём, что $z^*\approx 1678$ м. На этой глубине плотность метана ρ_m ($\rho_m=p^*/(R_g T/\mu)$, $p^*=\rho g z^*$) отличается от плотности метанового гидрата ρ_{gh} ровно в κ раз $\rho_m=\kappa \rho_{gh}$. Реакция метана с водой здесь происходит таким образом, что объём вступившего в реакцию метана точно совпадает с объёмом

образовавшегося гидрата. Например, на формирование слоя гидрата dr (рис. 16) с массовой долей метана K будет потрачен только тот метан, который заполнял этот слой прежде. Поэтому рост гидрата никак не влияет на состояние газа в середине пузыря до тех пор, пока оболочка не прорастёт до данных внутренних точек пузыря.

При $z_0 < z_*$ ($A < 1$) нарастание гидратной оболочки вызывает падение давления внутри пузыря, как описывается уравнением (9). Падение давления тем заметнее, чем актуальная глубина z_0 ближе к верхней границе ЗСГГ z_s (управляется параметром A) и чем толще становится гидратная оболочка (параметр R).

В рассматриваемой модели рост оболочки возможен до тех пор, пока не израсходуется весь газ в пузыре $P_1 = 0$. Согласно (9) это происходит при радиусе оболочки

$$R_f = (1 - z_0/z_*)^{1/3}.$$

Для глубин $z_0 = 405, 860$ и 1400 м предельный радиус составляет $R_f = 0.9120, 0.7870$ и 0.5492 . Чем больше глубина, тем более толстая оболочка может образоваться. Действительно, на большей глубине в пузыре содержится больше газа, который может быть потрачен на формирование более массивной оболочки.

Для реального газа метана вышеизложенные модельные предсказания ограничиваются термодинамической неустойчивостью гидрата при понижении давления. Действительно, как только давление внутри пузыря p_1 упадёт до уровня давления p_s , отвечающего фазовому переходу газ-гидрат (при данной температуре), дальнейший рост гидратной оболочки прекратится. При давлении p_s дополнительно образующиеся гидраты оказываются термодинамически неустойчивыми и в тот же момент разлагаются. Для температуры глубинных вод Байкала $T = 3.5$ °C [5] давление фазового перехода p_s , очевидно, равно $p_s = p_a + \rho g z_s = 3.8278$ МПа, где $z_s = 380$ м – глубина верхней границы ЗСГГ. Подстановка $p_s = \rho g z_s$

$(p_a \ll \rho g z_s)$ в формулу (9) определяет радиус оболочки R_s , при котором рост гидрата в пузыре заканчивается в силу возникновения термодинамической неустойчивости:

$$R_s = ((1 - z_0/z_*) / (1 - z_s/z_*))^{1/3},$$

т.е. $R_s = R_f / (1 - z_s/z_*)^{1/3} = R_f / 0.9180$ для условий Байкала. Для глубин $z_0 = 405, 860$ и 1400 м радиус возникновения термодинамической неустойчивости составляет $R_s = 0.9935, 0.8573$ и 0.5983 .

Перепад давления $p_0 - p_1$ между окружающей средой и газовой фазой внутри пузыря (уравнение (9)) формирует внутренние напряжения в оболочке, величины которых описываются точным решением задачи Ламе [11]

$$\sigma_t - \sigma_r = 3/2 \rho g z_0 (1 - z_*/z_0) \quad (10)$$

для внутренней поверхности оболочки, и

$$\sigma_t - \sigma_r = 3/2 \rho g z_0 (1 - z_*/z_0) / R^3 \quad (11)$$

для внешней поверхности оболочки. В формулах σ_r – радиальное нормальное напряжение, σ_t – нормальное напряжение в окружном направлении (рис. 16). Множитель $\rho g z_0 (1 - z_*/z_0)$, очевидно, есть перепад гидростатического давления между актуальной глубиной z_0 и критической глубиной z_* .

Мы представляем разности нормальных напряжений, так как в первом приближении именно разности нормальных напряжений описывают переход к разрушению при сжатии материала (см., например, теорию наибольших касательных напряжений Треска [12]).

Рисунки 17 и 18 показывает в 2D и 3D представлениях напряжения в оболочке $\sigma_t - \sigma_r$ в зависимости глубины z_0 и толщины оболочки (параметр R). Расчёты выполнены по формулам (10), (11) в рамках ЗСГГ (параметр z_s) с учётом предельных радиусов оболочки R_f и R_s .

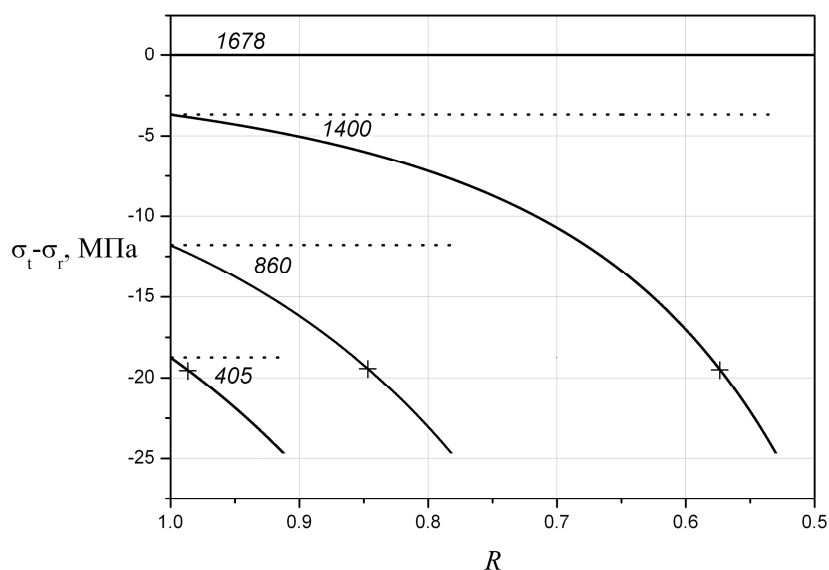


Рис. 17. Внутренние напряжения в гидратной оболочке $\sigma_t - \sigma_r$, как функции радиуса оболочки $R=r/r_0$ для глубин $z_0=405, 860, 1400$ и 1678 м. Данные для внутренней поверхности оболочки показаны сплошными линиями, для внешней - пунктирными. Линии показывают протекание процесса вплоть до расхода всего газа (радиус R_f). Крестики отмечают возникновение термодинамической неустойчивости (радиус R_s).

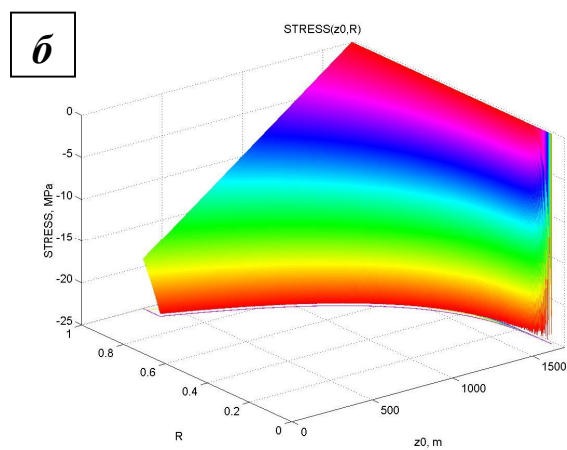
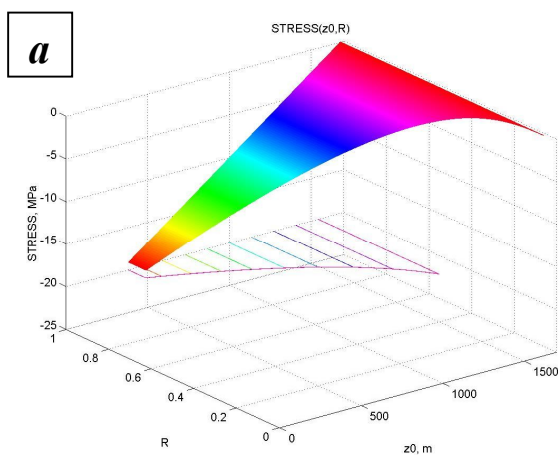


Рис. 18. Внутренние напряжения в гидратной оболочке $\Sigma \equiv \sigma_t - \sigma_r$, как функции радиуса оболочки $R=r/r_0$ и глубины z_0 для внутренней поверхности (а) и внешней (б) вплоть до расхода всего газа (радиус R_f).

Уровень напряжений в оболочке $|\sigma_t - \sigma_r|$ тем больше, чем актуальная глубина z_0 ближе к границе ЗСГГ $z_s = 380$ м. В момент зарождения гидратной оболочки напряжения на внешней и внутренней поверхностях оболочки совпадают между собой. Последующий рост оболочки на фиксированной глубине z_0 не меняет уровень напряжений на внешней поверхности оболочки (рис. 18a), но увеличивает нагрузку на внутренней поверхности (рис. 18b). Нагрузка здесь растёт тем быстрее, чем меньше глубина. Тем не менее, на всех глубинах может быть достигнута только одна и та же максимальная величина разности напряжений $|\sigma_t - \sigma_r| \sim 25$ МПа или $|\sigma_t - \sigma_r| \sim 19$ МПа в зависимости от того, какой механизм окончания процесса принят. Максимальные напряжения достигаются в тот момент, когда в пузыре заканчивается газ или возникает термодинамическая неустойчивость. Действительно, подстановка $R = R_f = (1 - z_0/z_*)^{1/3}$ в уравнение (11) приводит к предельному значению напряжений $\sigma_t - \sigma_r = -3/2 \rho g z_* = -24.69$ МПа, а подстановка $R_s = ((1 - z_0/z_*)/(1 - z_s/z_*))^{1/3}$ – к предельному значению напряжений $\sigma_t - \sigma_r = -3/2 \rho g (z_* - z_s) = -19.10$ МПа.

Таким образом, расчёты свидетельствуют, что при переходе от глубины 1400 м к глубине 860 м напряжения в оболочке заметно возрастают, причём, с ростом толщины оболочки дополнительно происходит заметное увеличение нагрузки на внутренней поверхности оболочки. Если сжимающая нагрузка в состоянии превысит предел прочности гидратного материала, то материал разрушается на отдельные фрагменты. Оставшийся при этом газ снова формирует пузырь, далее снова разрушающийся по тому же механизму.

Согласно представленным расчётам, значительно более благоприятные условия для разрушения гидратной оболочки реализуются на глубине 860 м, чем на глубине 1400 м. Сжимающие нагрузки в оболочке на этих глубинах отличаются в несколько раз. Сами значения напряжений на глубине 860 м (см. данные рис. 17) заметно превосходят, например,

прочность льда на сжатие. (Прочность льда на сжатие оценивается на уровне ~ 10 МПа [13].) Видимо, поэтому, происходит хрупкое разрушение гидратной оболочки на глубине 860 метров, в то время, как на глубине 1400 м реализуемый уровень напряжений оказывается недостаточным для разрушения, и процесс превращения метана в гидрат здесь протекает по другому сценарию. Что касается глубины 405 м, то образование гидрата здесь не наблюдалось и, следовательно, в настоящее время нет данных о возможных гидратных формах на этой глубине.

Механика формирования и возможного разрушения гидратной оболочки в пузыре на глубинах ниже критической глубины $z^*=1678$ м не ясна. В рамках рассматриваемой модели на этих глубинах давление растёт в пузыре и препятствует фильтрации воды в пузырь сквозь оболочку. С другой стороны, предположение о росте гидрата на внешней поверхности оболочки ведёт к выводу о падении давления внутри пузыря, что также не способствует миграции газа через оболочку к её внешней поверхности, где предположено гидратообразование. Возможно, в данной ситуации только экспериментальные наблюдения могут прояснить физическую картину явления.

Второй фактор, задающий ту или иную форму перехода газа в гидрат, - это интенсивность потока пузырей в ловушку. При низкой интенсивности потока попавший в ловушку пузырь достаточно долго находится в одиночестве. У него достаточно времени, чтобы покрыться гидратной оболочкой конечной толщины и разрушиться по представленной выше схеме, если на данной глубине уровень внутренних напряжений превосходит прочность гидрата. Другая возможность для одиночного пузыря с конечной гидратной оболочкой – это дожидаться прихода следующих редких пузырей, и принять участие в формировании, так называемой, сферической пены [14]. Газовые пузыри в такой пене разделены довольно толстыми гидратными плёнками с возможными

вкраплениями капель воды – рис. 19. Уровень внутренних напряжений недостаточен для разрушения оболочки.

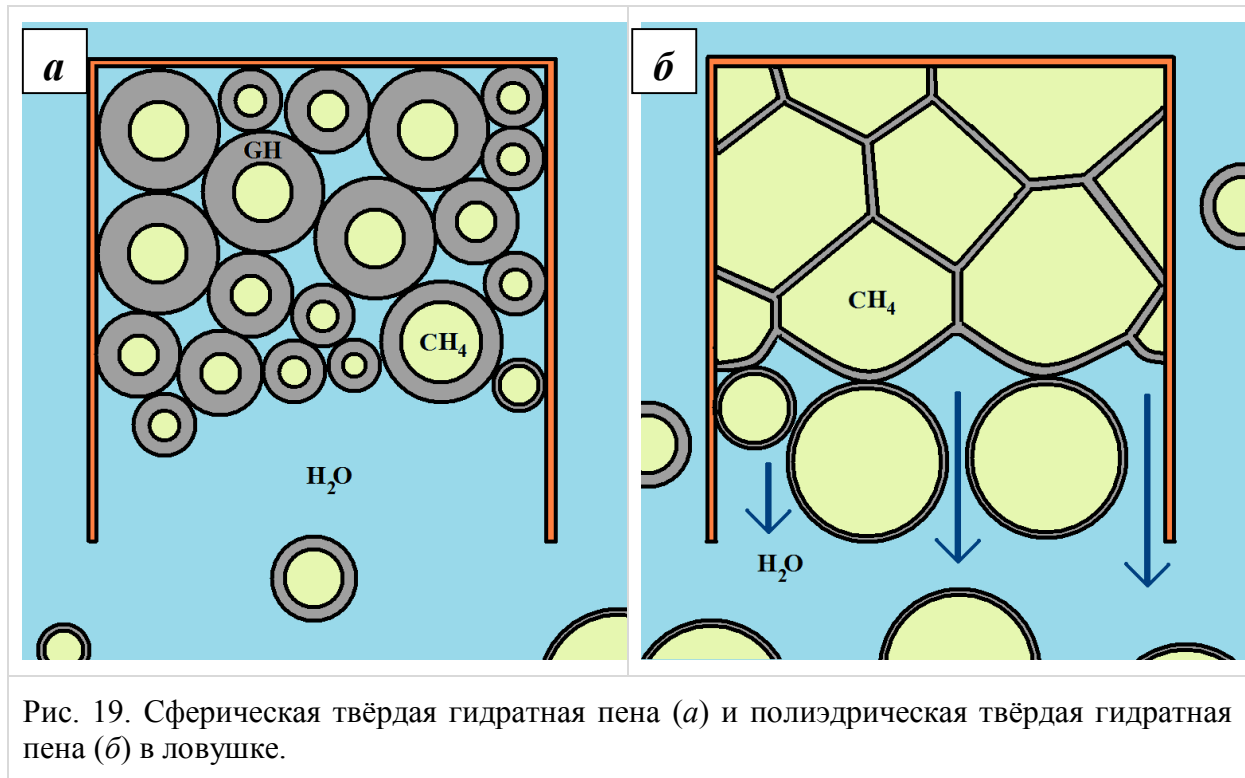


Рис. 19. Сферическая твёрдая гидратная пена (а) и полиэдрическая твёрдая гидратная пена (б) в ловушке.

Сферическая твёрдая гидратная пена не наблюдалась в наших экспериментах на полигонах «Голоустное», «Горевой Утёс» и «Санкт-Петербург» (глубины 405, 860 и 1400 м). Мы зафиксировали превращение метановых пузырей или в сыпучую гидратную среду, или в высокопористую твёрдую гидратную пену (полиэдрическую пену, см. далее) с минимальным содержанием твёрдой фазы. Настоящие наблюдения, однако, не исключают возможность формирования сферической твёрдой гидратной пены в несколько других экспериментальных условиях.

Исследованная в работе высокопористая твёрдая гидратная пена, на качественном уровне может быть охарактеризована, как пример полиэдрической пены [14] – рис. 19. В такой пене ячейки разделены тонкими перегородками, а сами ячейки похожи на многогранники. Предполагается, что полиэдрическая твёрдая гидратная пена образуется

вследствие высокой интенсивности потока пузырей, согласно следующей гипотезе. Поступающие в ловушку метановые пузыри наталкиваются на уже имеющиеся там и сдавливают их под действием силы Архимеда. При высоких интенсивностях потока пузыри не успевают покрыться достаточно толстой гидратной оболочкой, поэтому она легко деформируется (изгибается, но не рвётся) при соприкосновении пузырей друг с другом. Деформируясь, эластичная оболочка выдавливает воду из межгазового пространства, подобно тому, как это происходит при дренаже обычной пены [15]. Если формирование и существование полиэдрической жидкой пены обеспечивается расклинивающим давлением в тонких ламеллах пены [16], то формирование и существование полиэдрической твёрдой гидратной пены обеспечивается тонкой гидратной оболочкой на границе газовой фазы. В данном случае тонкий гидратный слой играет роль расклинивающего давления, не позволяя пузырям колесцировать друг с другом. Представленная выше качественная схема формирования полиэдрической твёрдой гидратной пены, очевидно, не учитывает ряд других особенностей процесса, среди которых, например, влияние интенсивности потока на размер пузырей [17].

Таким образом, суммируя вышесказанное, можно принять следующий предварительный вывод о возможных путях трансформации метановых пузырей в ловушках. При низкой интенсивности потока пузырей на относительно малых глубинах в ЗСГГ существует тенденция превращения метановых пузырей в гидратную сыпучую среду. При интенсивных потоках пузырей на относительно больших глубинах возникает тенденция к формированию высокопористой твёрдой гидратной пены. Возможно, будущие экспериментальные наблюдения выявят другие формы фазовых переходов для глубоководных метановых пузырей, а теоретические исследования позволят построить количественные критерии реализации того, или иного режима трансформации метановых пузырей.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе глубоководных погружений установлено, что в зависимости от глубины метановые пузыри могут трансформироваться в сыпучую гидратную среду, или формировать твёрдую гидратную пену, или оставаться обычными пузырями газа в воде. Обнаруженные фазовые превращения, происходящие с метановыми пузырями, в состоянии оказывать существенное влияние на эксплуатацию глубоководных сооружений. Знания о механике фазовых трансформаций глубоководных метановых пузырей имеют решающее значение для оптимального и безопасного выбора той или иной технологии при проведении глубоководных работ в водах Мирового океана.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы фундаментальных исследований Президиума РАН № 23, Подпрограммы «Природа Мирового океана» ФЦП «Мировой океан» (проект 0013), Фонда содействия сохранению озера Байкал и гранта РФФИ 12-08-00067а. Авторы благодарят В.Е. Фортова за участие в глубоководных экспериментах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Гинсбург Г.Д., Соловьев В.А.* Субмаринные газовые гидраты. СПб.: ВНИИОкеанология, 1994. 199 с.
2. Гидрат метана. Материал из Википедии — свободной энциклопедии.
3. *Клеркс Ян, Де Батист М., Гранин Н., Земская Т., Хлыстов О.* Газогидраты пресноводного «Океана» // НАУКА из первых рук. 2004. Т. 2. № 3. С. 82-91.
4. *Егоров А.В., Нигматулин Р.И., Римский-Корсаков Н.А., Рожков А.Н., Сагалевиц А.М., Черняев Е.С.* Разрушение глубоководных метановых пузырей // Океанология. 2010. Т. 50. № 4. С. 505–514.
5. *Егоров А.В., Нигматулин Р.И., Рожков А.Н., Черняев Е.С.* Тепловые эффекты при транспорте глубоководных гидратов метана в негерметичном контейнере // Препринт ИПМех РАН № 1009. 2012. 25 с.
6. *Егоров А.В., Нигматулин Р.И., Рожков А.Н., Сагалевиц А.М., Черняев Е.С.* О превращениях глубоководных метановых пузырей в гидратный порошок и гидратную пену // Океанология. 2012. Т. 52. N 2. С. 213-225.
7. *Егоров А.В., Римский-Корсаков Н.А., Рожков А.Н., Черняев Е.С.* Первый опыт транспорта глубоководных гидратов метана в негерметичном контейнере // Океанология. 2011. Т. 51. № 2. С. 376–382
8. *Bazilevsky A.V., Rozhkov A.N.* // Motion of a foam lamella in a circular channel under a relaxing small pressure jump. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 2012. V. 414. P. 457–465.
9. *Khlystov O.M., Poort J., Chernayev E.S.* Hydrate growth, dissolution and dissociation in water column: a Mir monitoring experiment at the

- “Gorevoy Utes” oil seep in lake // Abstracts. 10th International Conference on Gas in Marine Sediments. Listvyanka (Lake Baikal). Russia. 6-12 September, 2010. P. 114-115.
10. *Ribeiro C.P., Lage P.L.C.* Modelling of hydrate formation kinetics: State-of-the-art and future directions // *Chemical Engineering Science*. 2008. V. 63. P. 2007–2034.
 11. *Тимошенко С.П., Гудьер Дж.* Теория упругости / Пер. с англ. М.: Наука, 1979. 560 с.
 12. Сопротивление материалов. Материал из Википедии — свободной энциклопедии.
 13. *Епифанов В.П.* Механика разрушения льда в зависимости от температуры и скорости нагружения // *Изв. АН СССР. Механика твердого тела*. 1984. № 2. С. 188-196.
 14. *Адамсон А.* Физическая химия поверхностей. Пер. с английского И.Г.Абидора, под ред. З.М.Зорина и В.М.Муллера. М.: Мир, 1979. 568 с.
 15. *Jun S., Pelot D.D., Yarin A.L.* Foam Consolidation and Drainage // *Langmuir*. 2012. V. 28. P. 5323–5330.
 16. *Kornev K.G., Neimark A.V., Rozhkov A.N.* Foam in porous media: thermodynamic and hydrodynamic peculiarities // *Advances in Colloid and Interface Sciences*. 1999. V. 82. P. 127-187.
 17. *Leifer I., Culling D.* Formation of seep bubble plumes in the Coil Oil Point seep field // *Geo-Marine Letters*. 2010. V. 30. No 3-4. P. 339-353.

Александр Владимирович Егоров
Роберт Искандерович Нигматулин
Алексей Николаевич Рожков

Переход глубоководных метановых пузырей в твёрдые
гидратные формы

ISBN 978-5-91741-071-5



9 785917 410715

Подписано к печати 19.02.2013 Заказ № 5-2013 Тираж - 30 экз.

Отпечатано на ризографе Института проблем механики
им. А.Ю. Ишлинского РАН
119526 Москва, проспект Вернадского 101, к.1