

УДК 532.694:536.423

## МЕХАНИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ САМОКОНСЕРВАЦИИ ГИДРАТА МЕТАНА В ГАЗОВОЙ СРЕДЕ

© 2021 г. А. Н. Рожков<sup>а,\*</sup>

<sup>а</sup> Институт проблем механики им. А.Ю. Ишлинского РАН, Москва, Россия

\*E-mail: rozhkov@ipmnet.ru

Поступила в редакцию 13.04.2020 г.

После доработки 26.05.2020 г.

Принята к публикации 18.06.2020 г.

Статья посвящена особенностям разложения гидрата метана в газовой и водной средах в условиях термобарической фазовой неустойчивости гидратов метана. В ходе предшествующих натурных исследований установлено, что в водной среде разложение гидратов метана происходит значительно быстрее, чем в среде газообразного метана. Основная идея в том, что разложение гидрата метана протекает в трещинах гидрата метана, где имеются зародыши разложения. Замедление разложения гидрата метана обусловлено формированием ледяных пробок в локальных зонах разложения гидрата метана – трещинах. Ледяная пробка образуется в результате локального разложения гидрата метана на газ и воду и интенсивного потребления тепла. Вода замерзает, формирует пробку и тем самым блокирует разложение гидрата метана в трещине. Относительно низкая теплопроводность газообразного метана предохраняет ледяные пробки от быстрого таяния.

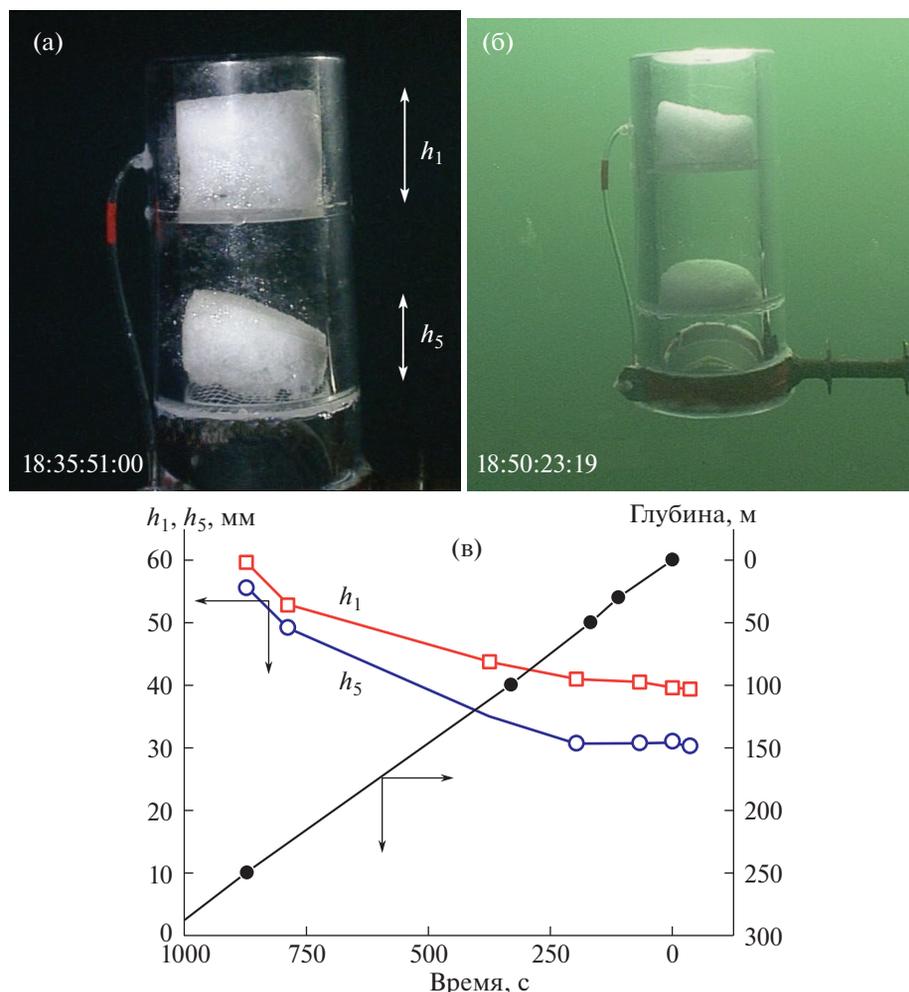
*Ключевые слова:* гидрат метана, пена, монолитный фрагмент, ледяная пробка, температура, разложение

**DOI:** 10.31857/S0568528121010114

Исследование направлено на выявление механизмов разложения гидратов метана (метангидратов) в условиях термобарической неустойчивости. Интерпретации подвергнуты данные наблюдений, накопленные ранее в ходе экспедиции РАН “Миры на Байкале” [1–3].

В работах [4–8] представлены наблюдения и температурные измерения сообщества глубоководных (1400 м) метановых пузырей, которые сначала заполняли ловушку (“перевернутый стакан”), а затем превращались в твердую метангидратную пену благодаря высокому давлению и низкой температуре на дне Байкала. Ловушка с образовавшейся пеной была поднята со дна озера Байкал на поверхность глубоководным обитаемым аппаратом (ГОО) “Мир”. В ходе движения вверх, вследствие непрерывного падения гидростатического давления, газ истек из пены и вытеснял воду из ловушки [5–8]. Условия термобарической устойчивости гидрата метана перестали выполняться, как только ловушка вышла за границу зоны устойчивости гидратов метана (ЗУГМ) на глубине 380 м [9]. К этому моменту вода была полностью вытеснена из ловушки и вся пена оказалась в газовой среде. Видеонаблюдения за пеной в ловушке [6] показали, что при движении ловушки за пределами ЗУГМ, т.е. на глубинах менее 380 м, пена деформировалась не слишком сильно, что позволило ей сохраниться до поверхности (рис. 1а, 1б). График на рис. 1в показывает, что разложение метангидратной пены замедляется по мере приближения ловушки к поверхности. Параллельно проведенные измерения температуры в ловушке показали, что температура упала до уровня порядка  $-0.25^{\circ}\text{C}$  после пересечения верхней границы ЗУГМ ( $\approx 380$  м) и слабо менялась далее вплоть до достижения поверхности [5–7], рис. 2. (Заметим, что температурный экстремум на кривой “Термо” в пределах ЗУГМ не связан с процессами разложения гидрата метана, а объясняется расширением газа пены в ходе подъема ловушки [5, 7].)

Похожее падение температуры при движении за пределами ЗУГМ на глубинах менее 380 м наблюдалось при подъеме фрагментов монолитного гидрата метана в негерметичном контейнере (вариант “Телевизор”), в котором была сформирована газовая среда [10, 11] – рис. 2. Разложение фрагментов монолитного гидрата метана при этом, так же как и в случае пены, было минимальным [10–12], в то время как, находясь в водной среде, гидрат метана разложился полностью [12].

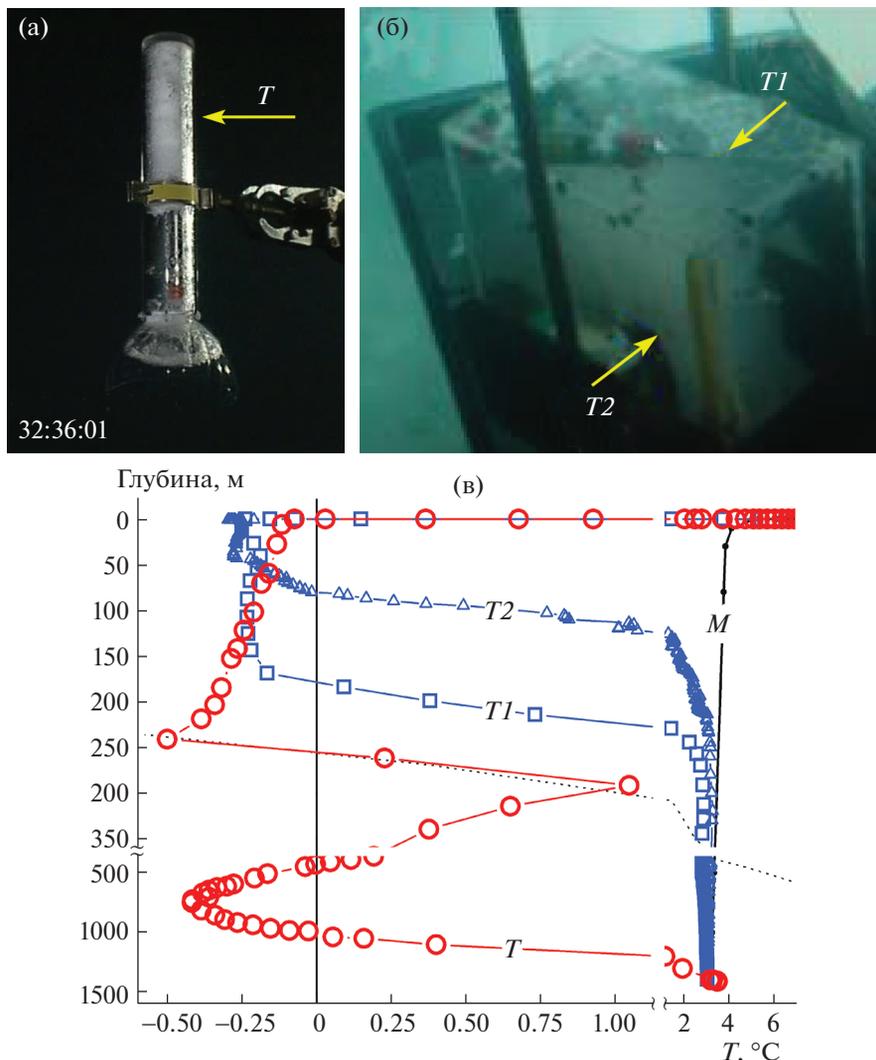


**Рис. 1.** (а, б) Метангидратная пена в ловушке “Сетка-2” [6] в процессе всплытия на глубинах  $z = 250$  м и  $z = 0$  м (кадр б получен при естественном освещении). Ловушка “Сетка-2” – цилиндр диаметром 100 мм и высотой 230 мм, разделенный на отсеки сетками 1 мм (верхняя) и 5 мм (нижняя сетка). Благодаря сеткам пузыри распределялись в отсеках ловушки. (в) Изменение размеров образцов метангидратной пены в процессе всплытия во времени и траектория всплытия. Момент достижения поверхности принят за нулевой отсчет времени. На подводных фотографиях сохранены фрагменты записи судового времени (уточненного до секунд и сотых долей секунд).

Таким образом, в опытах [6, 7, 10–12] однозначно подтверждено, что процесс разложения гидрата метана в термобарических условиях, не отвечающих условиям устойчивости гидрата метана, радикально замедляется при переносе гидрата метана (в монолитной форме или форме твердой метангидратной пены) из водной среды в газовую атмосферу.

Замедление разложение гидрата метана в газовой среде при отрицательных температурах, обычно называемого эффектом самоконсервации, связывают с образованием слоя льда на поверхности гидрата метана [13]. Среди предложенных механизмов влияния льда на скорость разложения гидрата метана [14–22], простейшим и, возможно, наиболее правдоподобным является вариант, при котором роль ледяного слоя сводится к поддержке на поверхности гидрата метана давления, обеспечивающего устойчивость гидрата метана. При температуре Байкала  $3.5^\circ\text{C}$  необходимое для устойчивости гидрата метана давление оценивается на уровне 3.8 МПа, которое достигается на глубине 380 м [9, 12].

Обычно предполагается равномерное распределение льда по поверхности гидрата метана. Для этого случая анализ данных наблюдений [10, 11] за подъемом монолитных гидратов метана в контейнере “Телевизор” позволил оценить толщину слоя льда на поверхности гидрата метана. Оказалось, что отношение толщины слоя льда и размера фрагмента гидрата, на котором слой



**Рис. 2.** (а) Ловушка “Термо” [4–7] с метангидратной пеной в ходе всплытия на глубине 200 м. (б) Контейнер “Телевизор” [10, 11] с фрагментами монолитного гидрата метана в бункере ГОА “Мир”. (в) Температура как функция глубины при выходе за пределы ЗУГМ: кривая  $T$  – температура в метангидратной пене ловушки “Термо”;  $T1$ ,  $T2$  – данные верхнего и нижнего термометров в контейнере “Телевизор” с фрагментами монолитного гидрата метана [10, 11]; кривая  $M$  – температура водоема, записанная бортовым термометром ГОА “Мир”; пунктирная кривая – верхняя граница ЗУГМ как функция температуры [9]. На фотографиях рис. 2а и 2б стрелки показывают местоположения чувствительных элементов термометров ( $T$  и  $T1$ ,  $T2$ ).

сформирован, в данном эксперименте приблизительно 0.0173, причем эта величина не зависит от размеров фрагментов гидрата метана в контейнере “Телевизор”. Для полученной оценки безразмерной толщины слоя льда можно по формулам Ламе [23] рассчитать уровень напряжений в слое льда в случае, когда слой льда затрудняет образование пузырьков газа на поверхности гидрата. Расчет показал, что необходимый для этого уровень напряжений составляет 110 МПа, что на 1–2 порядка превосходит прочность льда [24, 25]. Таким образом, оценки показывают, что слой льда в контейнере “Телевизор” не в состоянии затруднить образование пузырьков газа на поверхности гидрата в силу недостаточной толщины и прочности. Формирующийся слой льда легко разрушается образующимися пузырьками метана, не оказывая никакого влияния на консервацию гидрата метана.

Настоящая работа предпринята, чтобы ответить на вопрос, почему замедляется разложение гидрата метана в газовой среде. Ниже представлена гипотеза, объясняющая самоконсервацию гидрата метана ограниченным количеством льда, который не покрывает весь гидрат метана полностью, а формируется лишь только на «опасных» частях гидрата метана, т.е. там, где возможно его разложение.

## 1. ТРЕЩИНА В ГИДРАТЕ МЕТАНА – МЕСТО, ГДЕ ПРОИСХОДИТ РАЗЛОЖЕНИЕ

Альтернативный подход к объяснению эффекта самоконсервации гидрата метана аналогичен известному подходу, который используется при моделировании процессов разрушения жидкостей, таких как кипение, кавитация, разрыв сплошности отрицательным давлением и т.д. Утверждается, что общим элементарным актом разрушения жидкости является потеря сплошности благодаря катастрофическому росту микропузыря, когда давление внутри микропузыря оказывается выше суммы капиллярного давления Лапласа и давления окружающей среды [26–28]. Таким образом, три фактора определяют потерю сплошности жидкости из-за микропузыря на поверхности метанового гидрата. Первый фактор – давление внутри пузыря. Давление создается образованием газа при разложении поверхностного слоя гидрата внутри пузыря. Исток газа с поверхности гидрата управляется поверхностными свойствами тела или жидкости, а также термодинамическими условиями. Давление внутри микропузыря препятствует его схлопыванию. Второй фактор – это давление Лапласа, создаваемое капиллярными силами на поверхности микропузыря. Давление Лапласа направлено на схлопывание микропузыря. Схлопыванию также способствует третий фактор – давление окружающей среды. Давление окружающей среды определяется конкретной ситуацией, например, глубиной расположения гидрата в водоеме, а может контролироваться иными способами, в том числе искусственными. В целом микропузыри в процессе разрушения жидкости играют роль материальных дефектов в твердом теле, которые, в конечном счете, определяют прочность твердых материалов. Микропузыри могут оказаться в материале вследствие всевозможных предыдущих событий или образоваться в жидкости в результате благоприятных тепловых флуктуаций [28].

В ходе экспедиции РАН “Миры на Байкале” были предприняты попытки доставить фрагмент монолитного метанового гидрата на поверхность, удерживая его в механической руке ГОА [10, 11]. Все попытки оказались неудачными, потому что при выходе за границы ЗУГМ фрагменты гидрата метана разрушались. Тем не менее удалось наблюдать процессы, предшествовавшие разрушению. Пузыри образовывались во множестве трещин образца гидрата метана, как показано на рис. 3. Видеозапись показала, что каждая трещина выбрасывает длинную последовательность крошечных пузырей, которые увлекаются набегающим потоком воды (рис. 3, 4 работы [10]). Таким образом, разложение гидратов метана происходит через трещины, откуда выходят пузыри метана.

Основополагающее утверждение заключается в том, что любой элемент плоской поверхности гидрата метана не может быть разложен на метан и воду непосредственным образом, даже в случае термобарической неустойчивости гидрата метана. Действительно, допустим, что разложение происходит в водной среде и на плоской поверхности гидрата метана появляется пузырь. Пузырь будет расти, если сумма внешнего давления  $p_0$  и давления Лапласа  $2\gamma/r$  ( $\gamma$  – поверхностное натяжение воды,  $r$  – радиус пузыря) меньше давления внутри пузыря. С другой стороны, метан наполняет пузырь вследствие разложения гидрата метана, только если давление внутри пузыря ( $2\gamma/r + p_0$ ) меньше, чем критическое давление устойчивости гидрата метана  $P_{380} = 3.8$  МПа (38 атм), которое соответствует критической глубине 380 м при температуре  $3.5^\circ\text{C}$  [9, 12]. Таким образом, на малых глубинах ( $p_0 \ll P_{380}$ ) разложение возможно, если  $2\gamma/r < p_{380}$ , где  $\gamma$  – поверхностное натяжение воды,  $r$  – радиус пузыря. Полагая  $\gamma = 0.0726$  Н/м,  $P_{380} = 3.8$  МПа, получим критический радиус пузыря  $r_c = 2\gamma/p_{380} = 38.2$  нм. Если на поверхности гидрата метана нет микропузырей с таким радиусом (или большим), то разложение такой поверхности невозможно. Учет роста давления окружающей среды с глубиной только увеличивает величину критического радиуса  $r_c$ . Замена водной среды на газовую атмосферу способствует разложению, только если поверхность гидрата метана высохнет. Однако высыхание маловероятно из-за высокой смачиваемости гидрата метана [29] и присутствия остаточной воды или воды, образовавшейся при частичном разложении гидрата метана. Таким образом, присутствие воды на гладкой поверхности гидрата метана (в виде пленки или конечного объема) предохраняет поверхность от разложения.

Отметим ничтожную роль возможного прямого растворения в воде метана, которое протекает на поверхности гидрата метана. Согласно [30] (см. также [31]) лимитирующей стадией процесса растворения является молекулярный диффузионный перенос метана через тонкий пограничный слой  $j = Dc_p/\delta_p$ , где  $D = 10^{-9}$  м<sup>2</sup>/с – коэффициент диффузии метана в воде,  $c_p = 10^{-3}$  кг/кг – равновесная концентрация растворения метана в воде,  $\delta_p$  – толщина пограничного слоя. Известны различные механизмы формирования пограничного слоя. По-видимому, самый тонкий пограничный слой (самое быстрое растворение) предсказывает модель формирования пограничного слоя в результате обтекания фрагментов гидрата метана окружающим водным потоком, ха-

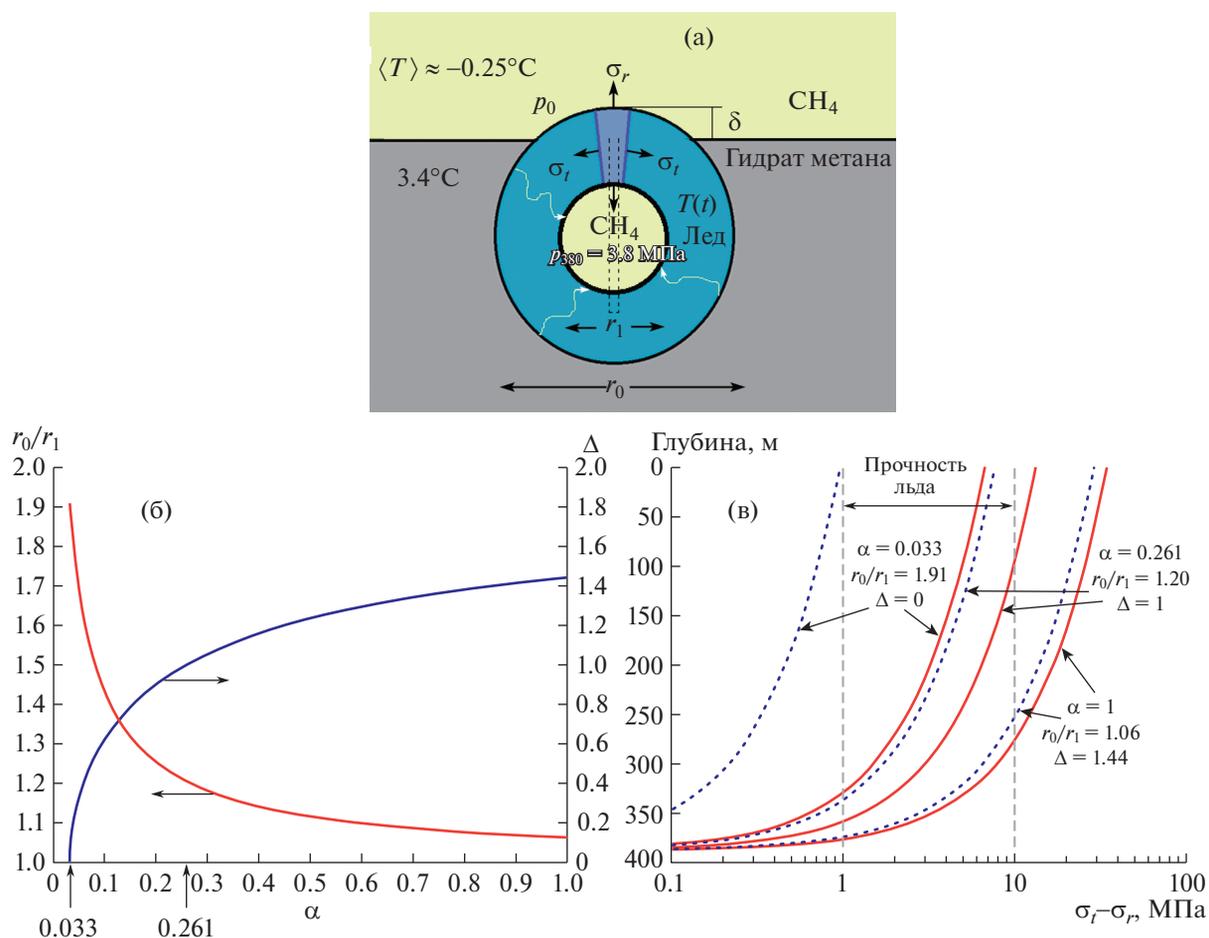


**Рис. 3.** Выход пузырей из трещин на поверхности монолитного гидрата метана, находящегося в водной среде за пределами ЗУГМ [10, 11]. Глубина 261 м, скорость подъема гидрата метана  $v_z = -0.149$  м/с. На врезке представлен монолит гидрата метана, на поверхности которого наблюдаются выходы пузырей.

рактерная скорость которого в экспериментах [10, 11] имела порядок  $|v_z| = 0.149$  м/с (рис. 3). Тогда для фрагмента гидрата метана с характерным размером  $l = 0.1$  м толщина пограничного слоя в воде (с вязкостью  $\mu = 0.001$  Па·с и плотностью  $\rho = 1000$  кг/м<sup>3</sup>) оценивается как  $\delta_p \approx l/\text{Re}^{1/2} = (\mu/\rho|v_z|)^{1/2} = 0.82 \times 10^{-3}$  м. В этом случае формула  $j = Dc_p/\delta_p$  определяет величину потока метана как  $j = 1.22 \times 10^{-9}$  кг/м<sup>2</sup>с. При таком потоке куб гидрата метана  $l \times l \times l$ ,  $l = 0.1$  м с плотностью  $\rho_h = 900$  кг/м<sup>3</sup> растворяется за время порядка  $(\rho_h l^3/6)/6j = 2.05 \times 10^7$  с = 237 сут. (Появление цифр “6” в формуле связано с тем, что метан составляет только 1/6 часть гидрата метана, а растворение идет через 6 граней куба.) Однако натурные данные говорят о разложении гидрата метана в воде за считанные минуты, что свидетельствует о незначительном вкладе растворения гладкой поверхности гидрата метана в тотальный процесс его разложения.

## 2. ФОРМИРОВАНИЕ ЛЕДЯНЫХ ПРОБОК, БЛОКИРУЮЩИХ РАЗЛОЖЕНИЕ ГИДРАТА МЕТАНА

Для моделирования самоконсервации в газовой среде, предположим, что первоначально микропузыри, контактирующие с гидратом метана, существуют, но все они расположены в трещинах внутри гидрата метана. Как только термобарические условия перестают обеспечивать устойчивость гидрата метана, микропузырь растет за счет выхода метана из разлагающегося гидрата метана. Рост пузыря выталкивает газ из трещины в окружающую воду, как это наблюдалось в экспериментах [10, 11] (рис. 3). Оставшаяся часть газа в трещине используется для формирования следующего микропузыря и продолжения выброса пузырей. Когда процесс происходит не в газовой среде, а в водной, то теплообмен с окружающей трещину водой не позволяет образовавшейся “новой” воде охладиться до уровня замерзания.



**Рис. 4.** (а) Ледяная пробка блокирует разложение гидрата метана. (б) Отношение внешнего и внутреннего радиусов ледяной оболочки  $r_0/r_1$  и безразмерная высота сферического сегмента  $\Delta = \delta/r_0$  как функции доли заблокированного метана  $\alpha$ . (в) Разность нормальных напряжений в ледяной оболочке на внутренней и внешней (сплошные и пунктирные линии соответственно) поверхностях как функции глубины. Вертикальные пунктирные линии отмечают возможный диапазон прочности льда.

В газовой среде образовавшаяся “новая” вода первоначально остается в трещине. Поглощение тепла при разложении гидрата метана при низком уровне теплообмена в газовой среде позволяет воде охладиться до точки замерзания и превратиться в лед. Образовавшийся лед может служить пробкой (или пломбой), которая блокирует выход газа из трещины. Продолжение разложения гидрата метана ведет к увеличению давления в заблокированном объеме до критического уровня  $p_{380} = 3.8 \text{ МПа}$ , при котором разложение прекращается. Таким образом, трещина с ее содержимым может быть законсервирована.

Различие в процессах разложения гидрата метана в водной и газовой средах заключается только в том, что в водной среде ледяная пробка не образуется (или крайне быстро тает) в силу интенсивного теплообмена, в то время как в газовой среде с низким теплообменом условия для формирования и существования ледяной пробки более благоприятны.

Формирование льда на поверхности гидрата метана вызывает снижение температуры в ловушке (или контейнере) до уровня, который несколько ниже температуры замерзания воды  $\approx 0^\circ\text{C}$ . Дальнейшее понижение температуры замедляется прекращением разложения гидрата метана из-за ледяного консервирования трещин. Таким образом, саморегулирующаяся система гидрата метана и газовой среды поддерживает температуру в ловушке (или контейнере) на постоянном уровне ( $\approx -0.25^\circ\text{C}$ ) как следствие баланса теплового потока от окружающей среды и тепла, расходуемого на разложение гидрата метана.

Возможны различные сценарии движения газа и замерзающей воды в трещине при разложении гидрата. В варианте [7] предположено формирование ледяного купола над трещиной, который удерживает внутри себя метан под давлением  $\sim 3.8 \text{ МПа}$ , достаточном для остановки разложения гидрата. Постулируется, что полусферический объем гидрата метана радиуса  $r_0$  трансфор-

мировался в ледяную сферическую оболочку такого же внешнего радиуса  $r_0$ . Ледяная оболочка удерживает выделившийся метан, давление которого  $P_{380} = 3.8$  МПа есть равновесное давление для системы метангидрат–метан. В такой конфигурации определенная часть метана покидает трещину. Ниже рассмотрены другие формы ледяной пробки.

Итак, предполагается, что вся образовавшаяся вода, переходящая в лед, остается в окрестности трещины, а некоторая часть образовавшегося метана в ходе формирования ледяной пробки по трещине покидает гидрат метана (рис. 4а). Процесс образования такой структуры завершается блокировкой выхода метана из трещины формирующейся сферической ледяной оболочкой. Сферичности оболочки способствует высокая смачиваемость гидрата метана [29]. Оболочка наполняется метаном, поступающим из зоны разложения гидрата метана на его границе с растущей ледяной оболочкой. Метан фильтруется внутрь оболочки по трещинам льда. Процесс наполнения оболочки метаном продолжается до тех пор, пока давление в ней не достигнет критического уровня  $p_{380} = 3.8$  МПа, после чего разложение гидрата метана прекращается. Возможны другие формы ледяных структур при разложении гидрата метана [19]. Рисунок 4а, возможно, далек от реальности, но он отражает основную черту явления – освобождающаяся при разложении гидрата метана вода при замерзании формирует ледяную структуру, которая блокирует выход газа из трещины, при этом часть газа сохраняется в трещине, а другая может быть потеряна.

Для оценки геометрии ледяной пробки примем, что некоторый объем гидрата метана массы  $m_h$  трансформировался в ледяную сферическую оболочку с внешним радиусом  $r_0$  и сферическим пузырем метана радиуса  $r_1$  внутри. Стационарная конфигурация ледяной пробки определяется условиями сохранения массы при преобразовании гидрата метана в лед (2.1), в метан (2.2), а также уравнением состояния газа Клайперона–Менделеева (2.3)

$$m_h(1 - \kappa) = \rho_i 4/3\pi(r_0^3 - r_1^3) \quad (2.1)$$

$$\alpha m_h \kappa = \rho_m 4/3\pi r_1^3 \quad (2.2)$$

$$p_{380} = \rho_m R T_0 / \mu \quad (2.3)$$

Здесь и далее  $\kappa = 0.129$  – массовая доля метана в гидрате метана;  $\rho_h = 900$  кг/м<sup>3</sup> – плотность гидрата метана;  $\rho_i = 916$  кг/м<sup>3</sup> – плотность льда;  $p_{380} = 3.8$  МПа – равновесное давление в системе метангидрат–метан,  $\alpha$  – доля метана, заблокированного в трещине ( $\alpha \leq 1$ , так как часть метана может покинуть трещину при формировании ледяной оболочки);  $\rho_m = 26.77$  кг/м<sup>3</sup> – плотность метана, как это следует из уравнения (2.3) при  $p_{380} = 3.8$  МПа;  $T = 273.16^\circ\text{K}$ ;  $R = 8.31$  Дж/(моль·К) и  $\mu = 0.016$  кг/моль. Температура  $T_0 = 273.16^\circ\text{K}$  соответствует температуре плавления льда и лишь приблизительно описывает состояние газа внутри ледяной оболочки.

Поделив уравнения (2.1) и (2.2) друг на друга, найдем соотношение радиусов ледяной структуры

$$r_0/r_1 = (1 + (\rho_m/\rho_i)(1 - \kappa)/(\alpha\kappa))^{1/3} \quad (2.4)$$

Плотности гидрата метана и льда мало отличаются, в то время как плотность метана значительно ниже. Если потери метана не слишком велики, то тот объем гидрата метана, который подвержен разложению, не в состоянии вместить в себя сформировавшийся лед и выделившийся метан одновременно. Поэтому естественно предположить, что часть новообразовавшейся метано-ледяной структуры выходит за пределы исходного гидрата метана в виде сферического сегмента, как показано на рис. 4а. Изменение структуры описывается уравнением (2.2), если положить  $m_h = \rho_h(4/3\pi r_0^3 - \pi\delta^2(r_0 - \delta/3))$ , а величину  $r_1$  найти при помощи (2.4). В формуле выражение  $\pi\delta^2(r_0 - \delta/3)$  есть объем сферического сегмента с высотой сегмента  $\delta$  (рис. 4а). В результате преобразований формул и последующего обезразмеривания устанавливается связь между долей заблокированного метана  $\alpha$  и безразмерной высотой сферического сегмента  $\Delta = \delta/r_0$

$$\alpha = \kappa^{-1}((\rho_m/\rho_h)(1 - 3/4\Delta^2(1 - \Delta/3))^{-1} - (1 - \kappa)(\rho_m/\rho_i)) \quad (2.5)$$

Зависимости (2.4) и (2.5) представлены графически на рис. 4б. При увеличении  $\alpha$  до единицы  $\alpha \rightarrow 1$  отношение радиусов уменьшается до величины  $r_0/r_1 = (1 + (\rho_m/\rho_i)(1 - \kappa)/(1 \times \kappa))^{1/3} = 1.0619$ , а безразмерная высота сферического сегмента увеличивается до  $\Delta = 1.44$ , как это определяют уравнения (2.4), (2.5) и иллюстрирует график на рис. 4б. Что же касается увеличения отношения радиусов и уменьшения высоты сферического сегмента при малых  $\alpha$ , то имеется физический предел существования ледяной структуры при выходе большей доли метана из трещины  $\alpha \rightarrow 0$ . Действительно, как только давление метана внутри ледяной оболочки оказывается мень-

ше равновесного давления  $p_{380} = 3.8$  МПа, начинается разложение гидрата метана, образующаяся вода замерзает, а метан по трещинам наполняет объем под ледяной оболочкой. Процесс наполнения останавливается, как только давление внутри оболочки достигает равновесного давления  $p_{380} = 3.8$  МПа, а соответствующая плотность метана составит  $\rho_m = 26.77$  кг/м<sup>3</sup>. Поэтому заблокированного в трещине метана  $\alpha \kappa 3/4\pi r_0^3 \rho_h$  должно хватить, чтобы наполнить ледяную оболочку количеством метана  $4/3\pi r_1^3 \rho_m$  под давлением  $p_{380} = 3.8$  МПа. Приравнивая данные значения масс, получим соотношение для минимальной доли заблокированного метана  $\alpha_{\min}$ :  $r_0/r_1 = ((\rho_m/\rho_h)/(\alpha_{\min}\kappa))^{1/3}$ . Подставляя сюда отношения радиусов (2.4), найдем искомую минимальную долю метана  $\alpha_{\min}$  и соответствующее отношение радиусов

$$\alpha_{\min} = \kappa^{-1}(\rho_m/\rho_h - (1 - \kappa)(\rho_m/\rho_i)) = 0.033, \quad r_0/r_1 = 1.91 \quad (2.6)$$

Видно, что соотношение (2.6) точно совпадает с формулой (2.5), если в последней положить  $\Delta = 0$ . То есть при минимально возможной консервации метана  $\alpha_{\min} = 0.033$  вся новообразованная структура оказывается полностью погруженной в тот объем, который первоначально занимал гидрат метана, подверженный последующему разложению. Действительно, с пошаговым уменьшением  $\alpha$  каждая следующая стационарная структура со сферическим сегментом оказывается все более погруженной в гидрат метана, пока не погрузится в него полностью  $\Delta = 0$ . Как только это происходит, из формулы (2.5) следует результат (2.6).

Графические данные на рис. 4б подтверждают приведенные выше выводы. Примечательно, что характеристики ледяной пробки, отношение радиусов  $r_1/r_0$  и ее относительная толщина  $h/r_0 = (r_0 - r_1)/r_0$ , не зависят от размеров трещины и других геометрических характеристик гидрата метана при разрушении! На графике случай  $\Delta = 1$ ,  $r_0/r_1 = 1.2044$ ,  $\alpha = 0.261$ , очевидно, отвечает варианту метано-ледяной структуры, рассмотренной в работе [7].

### 3. НАПРЯЖЕНИЯ В ЛЕДЯНОЙ ПРОБКЕ

Образование метано-ледяной пробки – недостаточное условие для блокировки разложения гидрата метана внутри трещины. Необходимо, чтобы пробка могла удержать метан под высоким давлением в трещине. Ледяная оболочка удерживает метан внутри себя, если только внутренние напряжения в оболочке не превосходят прочность льда. В противном случае оболочка разрушается и газ устремляется прочь, а сама трещина готова для следующего акта разложения гидрата метана. Для оценки внутренних напряжений в сферическом слое льда толщиной  $r_0 - r_1 = h$  воспользуемся точным решением Ламе для напряжений в сферической оболочке, представленного, например, в [23] на стр. 397

$$\sigma_t - \sigma_r = (3p_0(r_1/r_0)^3 - p_{380}(r_1/r_0)^3(2(r_1/r_0)^3 + 1))/(2(r_1/r_0)^3((r_1/r_0)^3 - 1)) + p_{380} \quad (3.1)$$

$$\sigma_t - \sigma_r = (p_0(2 + (r_1/r_0)^3) - 3p_{380}(r_1/r_0)^3)/(2((r_1/r_0)^3 - 1)) + p_0 \quad (3.2)$$

на внутренней и на внешней поверхностях сферического слоя соответственно. Здесь  $\sigma_t$  – нормальное напряжение в окружном направлении,  $\sigma_r$  – радиальное нормальное напряжение,  $p_{380}$  – давление на внутренней поверхности слоя льда,  $p_0$  – давление на внешней поверхности слоя льда (рис. 4а).

Полагая  $p_{380} = 3.8$  МПа и считая, что давление на глубине  $z$  равно гидростатическому  $p_0 = p_{\text{атм}} + \rho gz$  (где  $p_{\text{атм}} = 0.1$  МПа,  $\rho = 1000$  кг/м<sup>3</sup>,  $g = 9.81$  м/с<sup>2</sup>), рассчитаем по формулам (3.1) и (3.2) зависимости изменения напряжений в ледяной оболочке для различных метано-ледяных конфигураций, каждой из которых соответствует свое отношение  $r_0/r_1$  (рис. 4в).

Из расчетов, в частности, следует, что напряжения в ледяной оболочке растут по мере приближения гидрата метана к поверхности (рис. 4в). Естественно, что разность напряжений равна нулю на верхней границе ЗУГМ  $z = 380$  м, когда внешнее и внутренние давления внутри ледяной оболочки компенсируют друг друга. При дальнейшем подъеме разность нормальных напряжений растет, и условия для разрушения ледяной оболочки становятся все более благоприятными.

Согласно теории максимального напряжения сдвига Треска [32] разность нормальных напряжений определяет порог разрушения в твердом материале. Таким образом, для поддержания давления внутри слоя льда на уровне 3.8 МПа прочность льда должна быть порядка 1–10 МПа.

С другой стороны, в соответствии с имеющимися экспериментальными данными [24, 25], прочность льда оценивается на уровне 1–10 МПа (диапазон отмечен вертикальными пунктирными линиями на рис. 4в). Следовательно, наши оценки показывают, что для ряда метано-ледя-

ных конфигураций прочности льда может оказаться достаточно для удержания давления в ледяной оболочке, которая локально блокирует разложение гидрата метана.

Таким образом, нет необходимости покрывать льдом всю поверхность гидрата метана, чтобы подавить его разложение, как это обсуждалось в работах [10, 11]. За пределами ЗУГМ ледяные пробки сами формируются в “слабых” местах гидрата метана, т.е. в трещинах, где происходит разложение гидрата метана на воду и метан. Представленная модель подавления разложения гидрата метана с помощью локальных пробок льда согласуется с визуальными наблюдениями частично разложившихся образцов монолитного гидрата метана, доставленных на борт судна с глубины 1400 м (см. работы [10, 11]). Распавшиеся на гранулы метангидратные фрагменты, оказавшись на воздухе, генерируют специфический шум, похожий на треск или щелчки. Время от времени шум сопровождается спонтанными передвижениями и скачками метангидратных частиц в контейнере. Предполагается, что такая нестабильность гранулированной метангидратной материи на воздухе вызвана взрывными выходами сжатого до 3.8 МПа (38 атм) метана из заблокированных трещин по мере таяния ледяных пробок в трещинах.

#### 4. ТЕМПЕРАТУРА В КОНТЕЙНЕРЕ

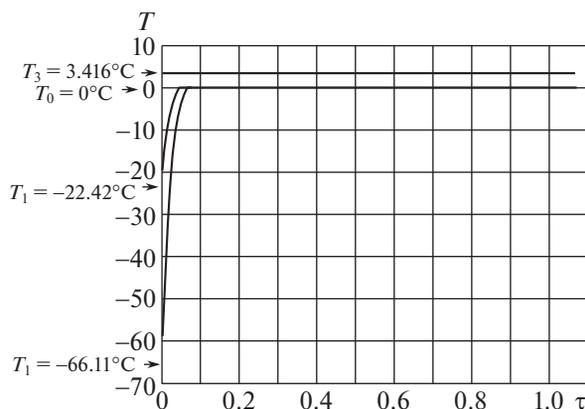
Ниже рассматривается вопрос – почему в контейнерах с различными формами гидрата метана (такими как твердая пена, либо монолиты) за пределами ЗУГМ измеряется одна и та же температура, порядка  $-0.25^{\circ}\text{C}$ ?

Рассматривается стадия, когда контейнер с метангидратной пеной или монолитами гидрата метана вышел за пределы ЗУГМ, и вода из контейнера вытеснена расширяющимся метаном пены или метаном, выделившимся при разложении гидрата метана [5–7, 10, 11]. Как предположено ранее, на поверхности гидрата метана имеются выходы льда в виде ледяных пробок. Ледяные пробки блокируют выход метана из трещин, в которых было инициировано разложение гидрата метана. Контейнер окружен забортовой водой с практически постоянной температурой на основной траектории движения. Согласно данным бортового термометра ГОА “Мир” (рис. 2) в диапазоне глубин 1400–10 м температура составляла  $3.416 \pm 0.366^{\circ}\text{C}$ , где величина после знака  $\pm$  есть стандартное отклонение. Такая же температура у основной массы гидрата метана в контейнере, так как приблизительно такую же температуру  $T_3 \approx 3.416^{\circ}\text{C}$  имел монолитный гидрат метана или метангидратная пена перед началом подъема со дна на поверхность (рис. 2). Температура каждой отдельной ледяной пробки все время изменяется. В момент формирования пробки ее температура минимальна ( $T_1$ ). После образования ледяная пробка нагревается за счет потока тепла от окружающего пробку гидрата метана и потока тепла от стенок контейнера через газовую атмосферу. Пробка нагревается до тех пор, пока ее температура не достигнет температуры плавления льда  $T_0 = 0^{\circ}\text{C}$ . После этого происходит таяние льда, и пробка исчезает. Заблокированный в трещине метан выходит в контейнер и весь процесс в каждой отдельной трещине повторяется снова. В контейнере сосуществует множество ледяных пробок, каждая со своей собственной температурной историей. Благодаря суперпозиции тепловых потоков от стенок контейнера и поверхности гидрата метана к различным ледяным пробкам в газовом пространстве контейнера формируется некоторая усредненная температура  $\langle T \rangle$ . Предполагается, что именно эта усредненная температура записывается термометрами, помещенными в контейнер.

Разложение некоторого объема гидрата метана массы  $m_h$  в окрестности трещины требует тепла в количестве  $m_h L_1$ , где  $L_1$  – удельная теплота разложения гидрата метана на газ и переохлажденную воду. В первую очередь это количество тепла поступает от процессов охлаждения воды  $\approx m_h c_w (T_3 - T_1)$  и ее замерзания  $\approx m_h \lambda$ , где  $c_w$  – удельная теплоемкость воды,  $\lambda$  – удельная теплота замерзания воды, масса льда (воды)  $m_l$  приблизительно равна массе разложившегося гидрата метана  $m_l \approx m_h$  в силу условия  $\kappa \ll 1$ . Тепловой баланс оценивает минимальную температуру ледяной пробки  $T_1$ , как

$$T_1 = T_3 - (L_1 - \lambda)/c_w \quad (4.1)$$

Примем, что удельная теплота разложения метанового гидрата метана на газ и воду составляет  $L_1 = 437.02$  кДж/кг [33]. Близкая величина  $L_1 = 416$  кДж/кг использовалась ранее в работах [34, 35]. Согласно данным [36] удельная теплота замерзания воды имеет порядок  $\lambda = 330$  кДж/кг, удельная теплоемкость воды  $c_w \approx 4.18$  кДж/(кг · К), для сравнения – удельная теплоемкость льда  $c_l \approx 2.11$  кДж/(кг · К), удельная теплоемкость газообразного метана  $c_m \approx 2$  кДж/(кг · К). Здесь и далее используем приблизительные значения, которые не учитывают слабые зависимости теплотфизических величин от температуры и давления. Подстановка численных значений дает оценку минимальной температуры льда (4.1)  $T_1 = -22.42^{\circ}\text{C}$ . Вероятно, можно предложить другие



**Рис. 5.** Температура сформировавшейся отдельной ледяной пробки  $T$  как функция времени  $\tau = t/t_2$  в процессе последовательного нагрева и таяния для значений начальной температуры  $T_1 = -22.42$  и  $-66.11^\circ\text{C}$ ;  $T_3 = 3.416^\circ\text{C}$  – температура окружающей среды (показаны на графике).

сценарии образования ледяной пробки и получить несколько другие оценки температуры  $T_1$ . Так, в частности, если допустить прямой переход гидрата метана в лед и газ метан с теплотой разложения  $L_2 = 146.2$  кДж/кг [33], без промежуточной фазы образования воды, то по формуле  $T_1 = T_3 - L_2/c_i$  получим оценку начальной температуры ледяной пробки  $T_1 = -66.11^\circ\text{C}$ .

Как только пробка сформировалась, она заблокировала выход метана из трещины, продолжающееся разложение гидрата метана вокруг трещины довело давление в трещине до критического уровня 3.8 МПа, после чего разложение гидрата метана прекратилось, также как и потребление тепла гидратом метана. В свою очередь, тепло начинает потребляться сильно охлажденным льдом пробки для своего нагрева от температуры  $T_1$  до температуры таяния (плавления)  $T_0$ , а после ее достижения для таяния льда при постоянной температуре  $T_0$  (см. рис. 5). Тепло для разложения гидрата метана, также как и для нагрева и плавления льда пробки, забирается из окружающей трещину среды – гидрата метана (монолитного или в форме твердой пены) и газообразного метана в контейнере.

Примем, что поток тепла от окружающей среды к ледяной пробке  $q$  пропорционален разности температур среды и ледяной пробки  $q \propto T_3 - T$ , где  $T$  – текущая температура пробки на стадии нагрева и  $T = T_0$  на стадии плавления ледяной пробки. В рамках данного предположения теплообмен ледяной пробки и окружающей среды на стадии нагревания описывается уравнением

$$\beta(T_3 - T) = m_i c_i (dT/dt) \tag{4.2}$$

а на стадии таяния

$$\beta(T_3 - T_0) = -\lambda(dm/dt) \tag{4.3}$$

где  $\beta$  – коэффициент пропорциональности между потоком тепла и разностью температур,  $m_i \approx m_h$  и  $m$  – начальная масса и текущая масса ледяной пробки,  $c_i$  – удельная теплоемкость льда,  $\lambda$  – удельная теплота таяния льда,  $t$  – время.

Разделив одно уравнение на другое, и посчитав, что  $dm/dt = -m_i/t_2$  ( $t_2$  – время таяния ледяной пробки при постоянной температуре  $T_0$ ), получим уравнение изменения температуры ледяной пробки в процессе нагрева ( $T < T_0$ )

$$(T_3 - T)/(T_3 - T_0) = (c_i/\lambda)t_2(dT/dt) \tag{4.4}$$

интегрирование которого с начальным условием  $t = 0, T = T_1$  дает описание изменения температуры ледяной пробки с начала нагрева  $t = 0$  до момента начала таяния  $t = t_1$

$$T = T_3 - (T_3 - T_1) \exp(-\tau(c_i/\lambda)^{-1}/(T_3 - T_0)) \tag{4.5}$$

где  $\tau = t/t_2$ .

Положив в уравнении (4.5)  $T = T_0$ , найдем время начала таяния  $t_1$  как

$$\tau_1 \equiv t_1/t_2 = (T_3 - T_0)(c_i/\lambda) \ln((T_3 - T_1)/(T_3 - T_0)) \tag{4.6}$$

После достижения температуры  $T_0$  в момент времени  $t_1$  пробка начинает таять, а ее температура не меняется в интервале времени  $t_2$ . Таким образом, время жизни ледяной пробки составля-

ет  $t_1 + t_2$ , по истечению которого ледяная пробка исчезает. Пробка, однако, может разрушиться и раньше в результате потери прочности пробки из-за таяния и действия давления заблокированного газа, но это не меняет качественную картину явления.

Построенное описание (4.1)–(4.6) теплообмена в ледяной пробке с физическими параметрами  $T_0 = 0^\circ\text{C}$ ,  $T_1 = -22.42^\circ\text{C}$  и  $T_1 = -66.11^\circ\text{C}$ ,  $T_0 = 0^\circ\text{C}$ ,  $T_3 = 3.416^\circ\text{C}$ ,  $c_i = 2$  кДж/(кг·К),  $\lambda = 330$  кДж/кг представлено графически на рис. 5. Наблюдается быстрый нагрев ледяной пробки и достаточно медленное ее таяние. Такой характер зависимости объясняет, почему усредненная температура в контейнере, измеряемая находящимися здесь термометрами, оказывается близка к температуре таяния льда.

Действительно, средняя температура в контейнере рассчитывается как

$$\langle T \rangle = (t_1 + t_2)^{-1} \left[ \int_0^{t_1} T dt + T_0 t_2 \right] = (\tau_1 + 1)^{-1} \left[ \int_0^{\tau_1} T d\tau + T_0 \right] \quad (4.7)$$

где  $\tau = t/t_2$ ,  $\tau_1 = t_1/t_2$ . Использование соотношения (4.5) при вычислении интеграла в выражении (4.7) позволяет найти среднюю температуру в пробке

$$\langle T \rangle = (\tau_1 + 1)^{-1} [T_3 \tau_1 - (T_3 - T_1)(T_3 - T_0)(c_i/\lambda) \{1 - \exp(-\tau_1(c_i/\lambda)^{-1}/(T_3 - T_0))\}] \quad (4.8)$$

Подставляя в (4.6) и (4.8) ранее приведенные физические параметры  $T_0 = 0^\circ\text{C}$ ,  $T_1 = -22.42^\circ\text{C}$ ,  $T_0 = 0^\circ\text{C}$ ,  $T_3 = 3.416^\circ\text{C}$ ,  $c_i = 2$  кДж/(кг·К),  $\lambda = 330$  кДж/кг, найдем, что

$$\tau_1 = 0.0442, \quad \langle T \rangle = -0.324^\circ\text{C} \quad (4.9)$$

Если в качестве начальной температуры использовать значение  $T_1 = -66.11^\circ\text{C}$ , то расчет дает следующие результаты

$$\tau_1 = 0.0658, \quad \langle T \rangle = -1.144^\circ\text{C} \quad (4.10)$$

т.е. в обоих случаях получена средняя температура, величина которой близка к температуре, экспериментально измеряемой в натуральных условиях  $\approx -0.25^\circ\text{C}$  (рис. 2). Главной особенностью полученного результата является то, что температура оказывается отрицательной и близкой к температуре таяния льда. Из-за того, что основная жизнь ледяной пробки протекает в режиме таяния, начальная температура пробки  $T_1$  слабо влияет на среднюю температуру ледяной пробки  $\langle T \rangle$  (рис. 5). Поэтому оценка температуры в контейнерах с гидратом метана в ЗУГМ инвариантна к выбору того или иного сценария формирования блокирующих ледяных структур.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных теоретических оценок показано, что для проявления эффекта самоконсервации нет необходимости в покрытии всей поверхности гидрата метана льдом. Достаточно сформировать ледяные пробки (пломбы) в самых слабых (с точки зрения разложения) местах поверхности гидрата метана, а именно вокруг трещин. В целом отличие альтернативной модели самоконсервации от традиционной заключается только в том, что лед, который консервирует гидрат метана, не распределяется равномерно по всей поверхности гидрата метана, а локализуется только там, где возможно разложение гидрата метана.

Конкуренция образования и разложения ледяных пробок контролирует поддержание температуры в ловушке на постоянном уровне. Характерный шелкающий шум, генерируемый поднятыми на поверхность гидрата метана, объясняется разрушением ледяных пробок и взрывным выходом газа из заблокированных трещин.

Предлагаемый механизм самоконсервации гидратов метана, возможно, будет играть определенную роль в будущих технологиях извлечения газообразного метана из природных залежей гидратов метана.

Статья подготовлена в рамках Программы РАН № 1.2.49 и государственного задания № АААА-А20-120011690131-7. Автор благодарен Р.И. Нигматулину и А.В. Егорову за полезные обсуждения, а пилоту ГОА “Мир” Е.С. Черняеву за видеозапись процессов разложения глубоководных гидратов метана.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Sagalevitch A.M., Rimski-Korsakov N.A.* MIR submersibles explore the bottom of Russia's Lake Baikal // *Sea Technology*. 2009. Т. 50. № 12. С. 15–19.
2. *Сагалевиц А.М.* Глубоководные обитаемые аппараты “Мир” на Байкале // *Природа*. 2013. № 5 (1173). С. 38–46.

3. Тулохонов А.К., Слипенчук М.В. Итоги экспедиции “Миры” на Байкале” на конференции ЮНЕСКО // Изв. РАН. Серия географическая. 2013. № 6. С. 138–140.
4. Егоров А.В., Нигматулин Р.И., Рожков А.Н. Натурные исследования теплообмена в газогидратной пене на Байкале. Часть I. Формирование газогидратной пены // Процессы в геосредах. 2019. № 3 (21). С. 319–327.
5. Егоров А.В., Нигматулин Р.И., Рожков А.Н. Натурные исследования теплообмена в газогидратной пене на Байкале. Часть II. Пена в зоне стабильности газовых гидратов // Процессы в геосредах. 2019. № 3 (21). С. 328–335.
6. Егоров А.В., Нигматулин Р.И., Рожков А.Н. Натурные исследования теплообмена в газогидратной пене на Байкале. Часть III. Разложение пены за пределами зоны стабильности газовых гидратов // Процессы в геосредах. 2019. № 4 (22). С. 466–470.
7. Egorov A.V., Nigmatulin R.I., Rozhkov A.N. Temperature effects in deep-water gas hydrate foam // Heat and Mass Transfer. 2019. V. 55. № 2. P. 235–246.
8. Egorov A.V., Nigmatulin R.I., Rozhkov A.N. Transformation of deep-water methane bubbles into hydrate // Geofluids. 2014. V. 14. № 4. P. 430–442.
9. Katz D.L., Cornell D., Kobayashi R., Roettmann F.G., Vary J.A., Elenbaas J.R., Weinang C.F. Water Hydrocarbon-System. In: Handbook of Natural Gas Engineering (eds. D.L. Katz). 1959. McGraw-Hill, New York. P. 189–221.
10. Егоров А.В., Нигматулин Р.И., Рожков А.Н. Глубоководные опыты с природным газовым гидратом // Процессы в геосредах. 2016. № 4 (9). С. 304–317.
11. Egorov A.V., Nigmatulin R.I., Rozhkov A.N. Heat and mass transfer effects during displacement of deepwater methane hydrate to the surface of Lake Baikal // Geo-Marine Letters. 2016. V. 36 (3). P. 223–233.
12. 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.
13. Истомин В.А., Якушев В.С., Махонина Н.А., Квон В.Г., Чувилин Е.М. Эффект самоконсервации газовых гидратов // Газовая промышленность. 2006. № 3. С. 36–46.
14. Истомин В.А., Квон В.Г. Модели процессов разложения газовых гидратов // Газовая промышленность. 2008. № 8. С. 78–82.
15. Davidson D.W., Garg S.K., Gough S.R., Handa Y.P., Ratcliffe C.I.; Ripmeester J.A., Tse J.S., Lawson W.F. Laboratory analysis of a naturally occurring gas hydrate from sediment of the Gulf of Mexico // Geochimica et Cosmochimica Acta. 1986. V. 50 (4). P. 619–623.
16. Istomin V.A., Yakushev V.S. Gas-hydrates self-preservation phenomenon. In: Physics and Chemistry of Ice. Sapporo: Hokkaido University Press. 1992. P. 136–140.
17. Uchida T., Sakurai T., Hondoh T. Ice-shielding models for self-preservation of gas hydrates // J. Chem. Chem. Eng. 2011. V. 5. P. 691–705.
18. Шагапов В.Ш., Тазетдинов Б.И. К теории разложения метастабильного газогидрата // Теоретические основы химической технологии. 2013. Т. 47. № 4. С. 454.
19. Nakoryakov V.E., Misyura S. The features of self-preservation for hydrate systems with methane // Chemical Engineering Science. 2013. V. 104. P. 1–9.
20. Накоряков В.Е., Мисюра С.Я. Кинетика диссоциации гидрата метана // Доклады Академии наук. 2015. Т. 464. № 6. С. 693–695.
21. Misyura S.Y., Donskoy I.G. Dissociation of natural and artificial gas hydrate // Chemical Engineering Science. 2016. V. 148. P. 65–77.
22. Манаков А.Ю., Пеньков Н.В., Родионова Т.В., Нестеров А.Н., Фесенко (мл.) Е.Е. Кинетика процессов образования и диссоциации газовых гидратов // Успехи химии. 2017. Т. 86. № 9. С. 845–869.
23. Тимошенко С.П., Гудьер Дж. Теория упругости / Пер. с англ. М.: Наука, 1979. 560 с.
24. Епифанов В.П. Механика разрушения льда в зависимости от температуры и скорости нагружения // Изв. АН СССР. МТТ. 1984. № 2. С. 188–196.
25. Petrovic J.J. Review Mechanical properties of ice and snow // Journal of Materials Science. 2003. V. 38(1). P. 1–6.
26. Несис Е.И. Кипение жидкостей // УФН. 1965. Т. 87. Вып. 4. С. 615–653.
27. Кнэпп Р., Дейли Дж., Хэммит Ф. Кавитация. М.: Мир, 1974. 688 с.
28. Корнфельд М. Упругость и прочность жидкостей. М.–Л.: Государственное издательство технико-теоретической литературы, 1951. 108 с.
29. 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.
30. Егоров А.В., Рожков А.Н. Разрушение подводных залежей газовых гидратов // Изв. РАН. МЖГ. 2014. № 5. С. 93–103.
31. Егоров А.В., Цыпкин Г.Г. О диффузионном рассеивании природных газовых гидратов в осадках дна Мирового океана // Изв. РАН. МЖГ. 1999. № 1. С. 170–173.
32. Седов Л.И. Механика сплошной среды. Т. 2. М.: Наука, Гл. ред. физ.-мат. лит., 1967. 576 с.
33. Истомин В.А., Якушев В.С. Газовые гидраты в природных условиях. М.: Недра, 1992. 237 с.
34. Цыпкин Г.Г. Влияние разложения газового гидрата на добычу газа из пласта, содержащего гидрат и газ в свободном состоянии // Изв. РАН. МЖГ. 2005. № 1. С. 132–142.
35. Егоров А.В., Рожков А.Н. Формирование залежей газовых гидратов в подводных грязевых вулканах // Изв. РАН. МЖГ. 2010. № 5. С. 103–113.
36. Таблицы физических величин. Справочник / под ред. И.К. Кикоина. М.: Атомиздат, 1976. 1008 с.