

УДК 532.529.5

doi 10.26089/NumMet.v16r333

ОБРАЗОВАНИЕ ГИДРАТНОЙ ЧАСТИЦЫ ПРИ ВСПЛЫТИИ ГАЗОВОГО ПУЗЫРЬКА**О. Р. Нурисламов¹, С. А. Лепихин², М. Н. Галимзянов³**

Предложена теоретическая модель процесса миграции метановых пузырьков в воде при термобарических условиях образования гидрата. Указана возможность двух режимов образования гидратной частицы в зависимости от начальной глубины всплытия. Выведена формула зависимости пористости гидратной частицы от начальной глубины всплытия пузырька. Учтен тот факт, что гидратная оболочка растет вовнутрь по границе контакта газа и воды, поступающей снаружи через поры. Проведен анализ влияния начальных размеров и начальной глубины зарождения газовых пузырьков на динамику процесса гидратообразования. Исследовано влияние на процесс гидратообразования различных глубин, на которых расположены газовые источники: 500, 800, 1000 и 1500 м.

Ключевые слова: газовый пузырек, гидратная корка, газовый гидрат, гидратообразование.

1. Введение. Газовые гидраты — это клатратные соединения (соединения включения), образующиеся при определенных термобарических условиях из воды и газа. В настоящее время большой теоретический, а также прикладной интерес представляют газогидраты углеводородных газов, особенно метана. Это связано не только с тем, что природные гидраты метана представляют собой практически неисчерпаемый источник энергии и пресной воды, но и с тем, что они являются причиной аварийных ситуаций и экологических катастроф при добыче углеводородного сырья на шельфе и при транспорте газа по трубопроводам. Появление газовых пузырьков в воде может быть явлением как природного характера (подводные грязевые вулканы, разломы осадочных пород), так и техногенного (аварии на подводных трубопроводах, буровых установках) [1–9]. Имеющиеся экспериментальные данные показывают возможность образования гидратной корки на поверхности всплывающих пузырьков газа на больших глубинах в области высокого гидростатического давления, которое может приводить к значительному росту времени растворения газа в морской воде при их всплытии [1–7, 9–11]. Возможность образования гидратной корки также связана с тем, что в процессе всплытия пузырька к поверхности, в зависимости от глубины, могут быть созданы термобарические условия для образования и разложения гидратной оболочки на поверхности пузыря, фазовая диаграмма которых представлена на рис. 1а [2]. Теоретические исследования предлагают различные интерпретации физических явлений, например процесс миграции газовых пузырьков в воде может проходить и без образования гидрата [12]. Диффузионная же кинетика образования гидрата, предложенная в работе [13], предполагает, что образующаяся гидратная корка имеет поровую структуру. Отметим, что в большинстве случаев главный практический интерес вышеперечисленных работ связан с изучением интенсивности выброса метана в атмосферу из водоемов.

В зависимости от качества воды [14] и содержания в ней примесных частиц, солей и капиллярных добавок [15, 16], а также от “чистоты” гидратообразующего газа возможны различные лимитирующие механизмы, определяющие рост гидратной массы при контакте воды и газа при определенных термобарических условиях. В расчетах интенсивности гидратообразования принимались две предельные схемы. Согласно первой будем полагать, что газогидратная корка является достаточно рыхлой и не оказывает диффузионного влияния на процесс переноса гидратообразующих компонентов (воды или газа через нее). Следовательно, интенсивность образования гидрата определяется лишь способностью окружающей частицы воды отводить тепло, выделившееся за счет гидратообразования [17–19]. Согласно второй схеме будем считать, что интенсивность гидратообразования лимитируется диффузией воды или метана через гидратную корку [3, 12, 17–21].

В последнее время появился ряд работ по изучению миграции пузырьков в Мировом океане [22, 23]. В них получены критические значения массовых расходов газа и воды, обеспечивающие необходимые

¹ Филиал Южно-Уральского государственного университета, ул. Мира, д. 9, 628600, Ханты-Мансийский автономный округ, г. Нижневартовск; доцент, e-mail: nuris_o_r@mail.ru

² Сургутский институт нефти и газа (филиал) Тюменского государственного нефтегазового университета, ул. Энтузиастов, д. 38, 628404, Тюменская область, г. Сургут; доцент, e-mail: sg81@bk.ru

³ Институт механики им. Р.Р. Мавлютова УНЦ РАН, просп. Октября, д. 71, 450054, Башкортостан, г. Уфа; ст. науч. сотр., e-mail: monk@anrb.ru

условия полного перехода газа в состав газогидрата, на примере задачи о всплытии газовых пузырьков в реакторе. Показано, что при фиксированном массовом расходе газа со дна водоема устанавливается квазистационарная картина в виде волны типа “ступенька” для параметров всплывающей газогидратной дисперсной системы, а также для температуры несущей жидкости.

В настоящей статье рассматривается процесс образования пористой гидратной частицы при всплытии одиночного газового пузырька (схема процесса всплытия метанового пузырька представлена на рис. 1б). Поток газовых пузырей может образоваться при возникновении на дне морей или океанов трещин в породах, покрывающих газовые пустоты, при авариях на нефтегазодобывающих скважинах, а также при разгерметизации газопроводов, расположенных на дне морей.

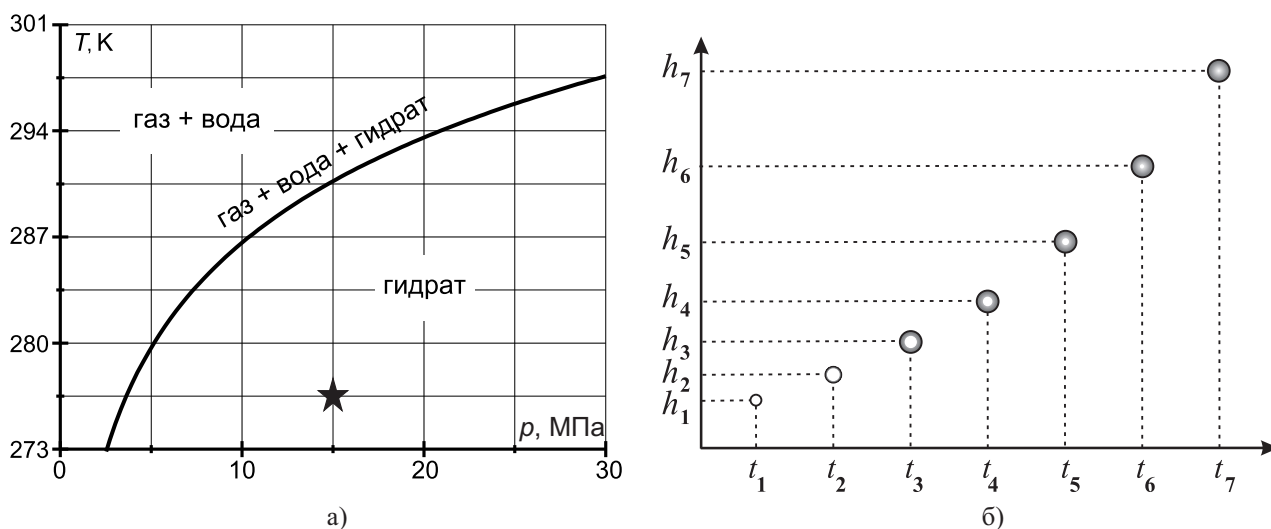


Рис. 1. Диаграмма фазового равновесия системы газ–вода–газогидрат (а) и схема всплытия газового пузырька (б). “Звездочкой” отмечены условия, когда газовый источник располагается на глубине 1500 м. Здесь h_i и t_i — некоторые глубины и время

2. Основные понятия модели. В зависимости от начальной глубины всплытия пузырька возможны различные режимы образования гидратной корки [24–26]. Критерием, разделяющим эти режимы, является глубина h^* , на которой плотность газового пузырька равна средней плотности газового включения в образующемся гидрате. Глубина h^* определяется формулой

$$h^* = \frac{G\rho_h R_g T - p_0}{\rho_w g},$$

где G — массовая доля газа в гидрате, ρ_h — плотность гидрата, R_g — газовая постоянная, p_0 — атмосферное давление, ρ_w — плотность воды, g — ускорение свободного падения. В частности, для газа метана $G = 0.12$, $\rho_h = 910$ кг/м³, $R_g = 519.6$ Дж/(кг·К). Полагая, что температура окружающей воды $T = 277$ К (т.е. 4° С), получим $h^* \approx 1594$ м.

Если всплытие пузырька начинается с глубины $h > h^*$, то уменьшение объема газовой части пузырька происходит медленнее увеличения объема образующегося при этом гидрата. Поэтому рост гидрата будет происходить на внешней поверхности пузырька, образуя непроницаемую гидратную структуру, только за счет диффузии газа через гидратную корку.

Если всплытие пузырька начинается с глубины $h < h^*$, то вследствие расхода газа на образование гидратной корки уменьшение объема газовой части пузырька происходит быстрее увеличения объема образующегося при этом гидрата. Это указывает на пористую структуру образующейся гидратной корки. Гидратная корка при этом растет внутрь за счет воды, просачивающейся через пористую структуру. Пористость образующейся гидратной корки определяется по формуле

$$m = 1 - \frac{p_0 + \rho_w g h}{G\rho_h R_g T}.$$

Для образования гидрата на границе контакта газа и воды необходимо реализовать определенные термобарические условия, при которых температура среды T должна быть ниже температуры $T_s(p)$ фа-

зового равновесия гидрата, газа и воды:

$$T_s(p) = T_{s0} + T_* \ln\left(\frac{p}{p_{s0}}\right).$$

Здесь T_s и T_{s0} — равновесные температуры при давлениях p и p_{s0} соответственно, T_* — эмпирический параметр, зависящий от газа и исследуемого интервала температур. Область, для которой температура среды T ниже температуры фазового равновесия $T_s(p)$, называется *зоной стабильности гидратов*.

3. Основные уравнения модели. Рассмотрим всплытие одиночного газового пузырька в зоне стабильности гидратов, сопровождаемое образованием пористой гидратной частицы. Для теоретического описания процесса ось координат z направим вертикально вверх с началом отсчета, совпадающим с начальным положением пузырька.

Для распределения давления по координате z примем гидростатический закон

$$p = p_0 + \rho_w g(h - z),$$

где p_0 — атмосферное давление, h — начальная глубина, с которой начинается всплытие, z — текущая координата положения частицы.

Газ будем считать калорически совершенным:

$$p = \rho_g R_g T. \tag{1}$$

Будем полагать, что интенсивность образования гидрата лимитируется интенсивностью отвода тепла от границы образования гидрата в окружающую воду. Условие теплового баланса на фазовой границе имеет вид

$$4\pi a_g^2 j_h l_h = P, \quad j_h = -(1 - m)\rho_h \frac{da_g}{dt}, \tag{2}$$

где a_g — радиус газового пузырька; j_h — интенсивность образования гидрата, отнесенная на единицу площади поверхности фазового перехода; P — тепловой поток от поверхности фазового перехода; l_h — теплота образования гидрата.

Пренебрегая теплоемкостью гидратной частицы по сравнению с теплотой, выделяющейся при гидратообразовании, можно полагать, что тепловые потоки от поверхности фазового перехода и от внешней поверхности гидратной частицы одинаковы и равны P .

Интенсивность теплопередачи от границы гидратообразования через пористую гидратную оболочку определяется законом Фурье

$$P = -4\pi a_g^2 \lambda \left(\frac{dT}{dr}\right)_{r=a_g}, \tag{3}$$

где $\lambda = (1 - m)\lambda_h + m\lambda_w$ — коэффициент теплопроводности пористой гидратной оболочки.

Интенсивность теплопередачи зависит от разности температур между поверхностью частицы и водой, а также от скорости движения пузырька и определяется по формуле

$$P = 4\pi a_{hg}^2 k(T_h - T_w), \quad k = \frac{Nu_w \lambda_w}{2a_{hg}}, \tag{4}$$

где T_h — температура на поверхности гидратной частицы, T_w — температура воды, k — коэффициент теплопередачи, λ_w — теплопроводность воды, Nu_w — число Нуссельта, a_{hg} — радиус гидратной частицы. Число Нуссельта зададим в виде

$$Nu_w = 2 + 0.46 Re^{0.55} Pr^{0.33}, \quad Re = \frac{2a_{hg}\rho_w w}{\mu_w}, \quad Pr = \frac{\nu_w}{\chi_w},$$

где Re — число Рейнольдса, Pr — число Прандтля, w — скорость всплытия частицы, $\mu_w = \rho_w \nu_w$ — динамическая вязкость воды, ν_w — кинематическая вязкость воды, $\chi_w = \lambda_w / \rho_w c_w$ — коэффициент теплопроводности воды.

Уравнение для изменения массы частицы с учетом пористости образующейся гидратной оболочки запишем в форме

$$\frac{dm_{hg}}{dt} = 4\pi a_g^2 (\rho_g - m\rho_w - (1 - m)\rho_h) \frac{da_g}{dt}, \tag{5}$$

где m_{hg} — масса газового пузырька.

Уравнение импульсов для гидратной частицы примем в виде

$$\frac{d}{dt}(w(m_{hg} + \mu_{hg})) = f_A - f_T - f_c, \quad f_A = \frac{4}{3}\pi a_{hg}^3 \rho_w g, \quad f_T = m_{hg} g, \quad f_c = \xi \pi a_{hg}^2 \frac{\rho_w w^2}{2}, \quad (6)$$

где f_A , f_T и f_c — силы Архимеда, тяжести и гидродинамического сопротивления, для которых масса газогидратной частицы и присоединенная масса определяются соответственно по формулам

$$m_{hg} = \frac{4}{3}\pi(a_{hg}^3 - a_g^3)((1-m)\rho_h + m\rho_w) + \frac{4}{3}\pi a_g^3 \rho_g, \quad \mu_{hg} = \frac{2}{3}\pi a_{hg}^3 \rho_w. \quad (7)$$

В уравнении (6) для коэффициента гидродинамического сопротивления используем выражение

$$\xi = \frac{12}{R} (1 + 0.241 \text{Re}^{0.687}) + 0.42(1 + 1.902 \times 10^4 \text{Re}^{-1.16})^{-1}.$$

4. Подготовка уравнений к численным расчетам и алгоритм решения. Независимой переменной задачи является текущая координата z . Производная по времени d/dt при переходе к производной d/dz заменяется по формуле $\frac{d}{dt} = w \frac{d}{dz}$.

При всплытии пузырька рост гидратной оболочки происходит вовнутрь, поэтому $a_{hg} = \text{const}$. С учетом этого и уравнения (7), уравнение (6) можно представить в виде, удобном для численного решения:

$$\frac{dw}{dz} = \frac{1}{m_{hg} + \mu_{hg}} \left(\frac{f_A - f_T - f_c}{w} - w \frac{dm_{hg}}{dz} \right).$$

Уравнение (5) уже имеет вид, удобный для применения численных методов решения.

Уравнение (3) для сферической гидратной оболочки после интегрирования и с учетом граничных условий $T(a_{hg}) = T_h$, $T(a_g) = T_g$ принимает вид

$$P = \frac{4\pi\lambda(T_g - T_h)a_g a_{hg}}{a_{hg} - a_g}. \quad (8)$$

Совместно решая систему уравнений (2), (4) и (8), получаем уравнение

$$\frac{da_g}{dz} = - \frac{T_g - T_w}{w(1-m)\rho_h l_h \left(\frac{a_g}{\lambda} \left(\frac{a_{hg} - a_g}{a_{hg}} \right) + \frac{1}{k} \left(\frac{a_g}{a_{hg}} \right)^2 \right)}.$$

Таким образом, решение исходной задачи сводится к решению задачи Коши для системы обыкновенных дифференциальных уравнений (1), (3) и (5) при начальных условиях ($t = 0$) $z = 0$, $a_g = a_{g0}$, $w = 0$ с применением метода Рунге–Кутты.

5. Результаты численных расчетов. С использованием предложенных уравнений были проведены численные расчеты при следующих значениях теплофизических параметров:

$$\begin{aligned} \rho_h &= 910 \text{ кг/м}^3, & l_h &= 5 \times 10^5 \text{ Дж/кг}, & \lambda_w &= 2.1 \text{ Вт/(м·К)}, \\ T_{s0} &= 280 \text{ К}, & p_{s0} &= 5.5 \text{ МПа}, & T_* &= 10 \text{ К}, & \nu_w &= 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}, \\ \rho_w &= 10^3 \text{ кг/м}^3, & c_w &= 4200 \text{ Дж/(кг·К)}, & \lambda_w &= 0.556 \text{ Вт/(м·К)}, \\ R_g &= 519 \text{ Дж/(кг·К)}, & g &= 9.81 \text{ м/с}^2, & G &= 0.12, & p_0 &= 0.1 \text{ МПа}. \end{aligned}$$

На рис. 2 представлена динамика изменения радиуса газового ядра a_g , толщины гидратной оболочки δ , скорости всплытия пузырька w и массы гидрата m_h в пузырьке при всплытии с начальной глубины $h = 1000$ м. Были рассмотрены следующие значения начального радиуса газового пузырька: $a_{g0} = 10^{-3}$, 1.5×10^{-3} и 2×10^{-3} м, данные по которым соответствуют на рис. 2 цифрам 1, 2 и 3. Вследствие большой начальной положительной плавучести пузырек газа в начале всплытия резко увеличивает скорость до максимально возможного значения, а в процессе образования гидратной оболочки, вследствие увеличения массы, скорость постепенно уменьшается и начинает стабилизироваться к концу процесса образования гидратной частицы. Согласно рис. 2е, скорость синтеза гидрата сильно зависит от исходного радиуса пузырька. Так, например, время полного образования гидратной частицы для газового пузырька с начальным радиусом 10^{-3} м составляет около 10 секунд, а для 2×10^{-3} м — 40 секунд. Массы гидрата

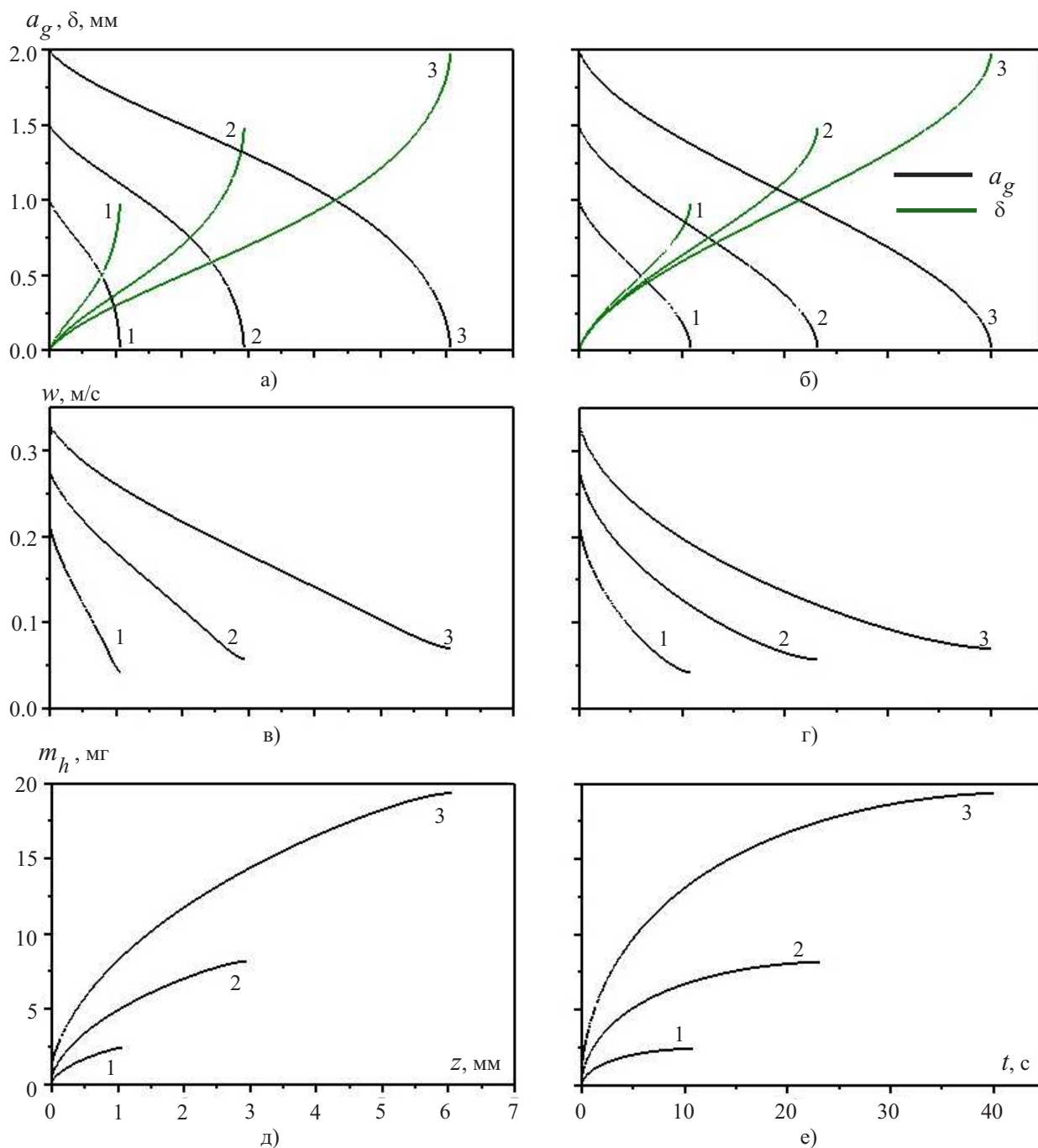


Рис. 2. Динамика изменения радиуса газового ядра a_g и толщины гидратной оболочки δ ((а) и (б)), скорости всплытия пузырька w ((в) и (г)) и массы гидрата m_h в пузырьке ((д) и (е)) при различных значениях начального радиуса газового пузырька a_{g0}

в образующихся гидратных частицах при этом соответственно равны 2.5 и 20 мг. Это говорит о том, что средние скорости образования гидрата отличаются в 2 раза. Объясняется это тем, что с увеличением исходного радиуса пузырька увеличивается и средняя скорость всплытия, что напрямую влияет на интенсивность теплопередачи и, как следствие, на интенсивность гидратообразования.

На рис. 3 представлена динамика изменения радиуса газового ядра a_g , толщины гидратной оболочки δ , скорости всплытия пузырька w и массы гидрата в гидратной частице m_h при всплытии газового пузырька радиуса $a_{g0} = 10^{-3}$ м при различных значениях начальной глубины $h = 500, 800$ и 1500 м, обозначенных на рисунках цифрами 1, 2 и 3 соответственно. Из рис. 3б видно, что время полного образования гидратной частицы тем меньше, чем больше начальная глубина всплытия. Масса гидрата в гидратных

частицах, вследствие различной пористости частиц, будет различной (см. рис. 3д и 3е). Так, для частицы, всплывающей с глубины 1500 м, величина пористости составляет 0,1, а для глубины 800 м — 0,5.

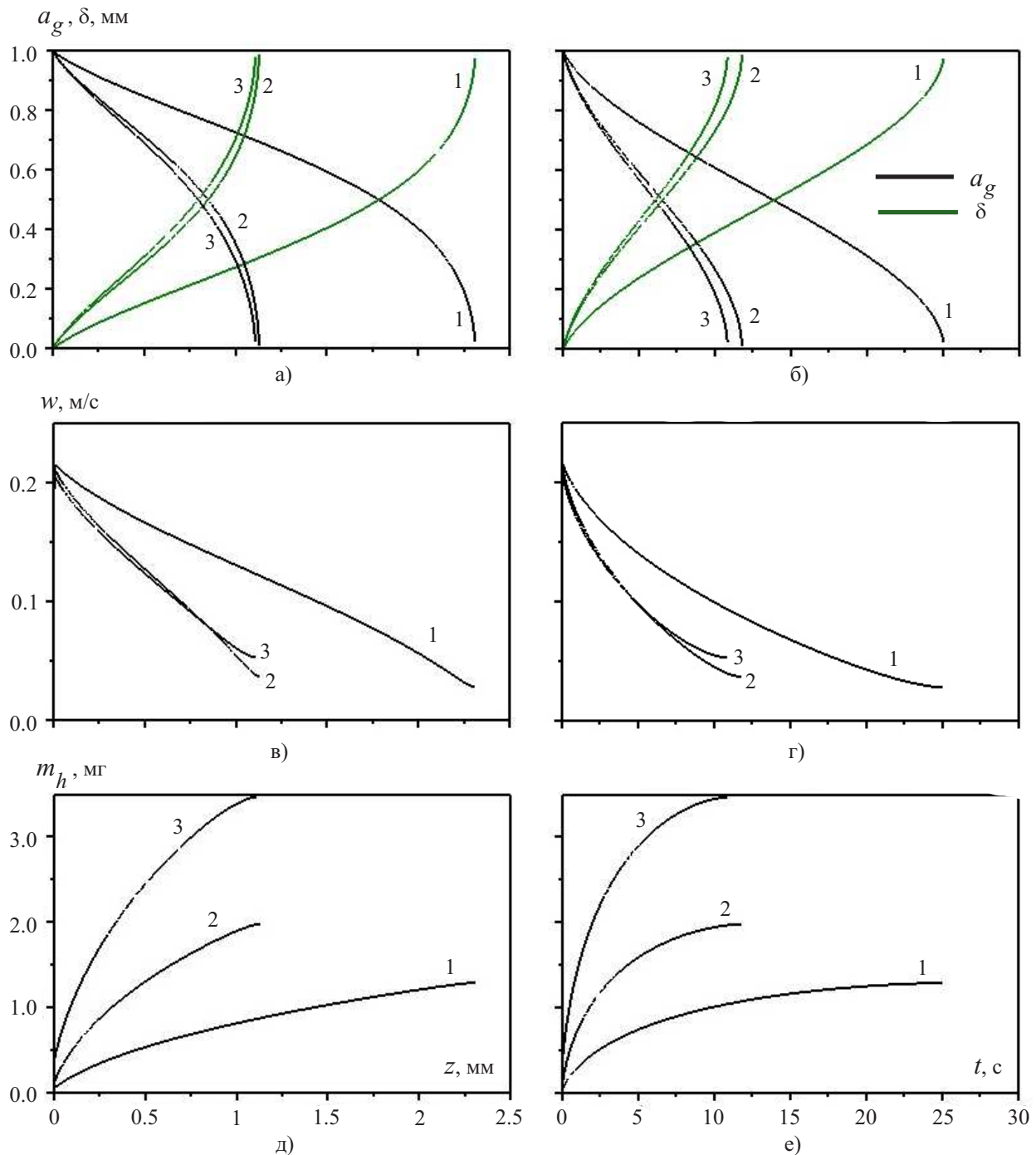


Рис. 3. Динамика изменения радиуса газового ядра a_g и толщины гидратной оболочки δ ((а) и (б)), скорости всплытия пузырька w ((в) и (г)) и массы гидрата m_h в пузырьке ((д) и (е)) при различных значениях начальной глубины h

На основе рис. 3д и 3е можно сделать вывод о том, что скорость образования гидрата в пузырьке, всплывающем с глубины 1500 м, более чем в 2 раза превышает скорость образования гидрата в пузырьке, всплывающем с глубины 800 м, и в 6 раз превышает скорость образования гидрата в пузырьке, всплывающем с глубины 500 м.

Настоящая статья продолжает исследования, результаты которых опубликованы в [27]. Отличие от работы [27] заключается в том, что в настоящей статье указывается на возможность двух режимов образования гидратной частицы в зависимости от начальной глубины всплытия. Кроме того, более подробно

рассматривается случай образования пористой гидратной оболочки и несколько модифицированы уравнения тепломассопереноса. Выведена формула зависимости пористости гидратной частицы от начальной глубины всплытия пузырька. Существенным отличием является также то, что учитывается образование гидратной оболочки вовнутрь. В статье [27] гидратная частица растет наружу, “набухает”.

6. Заключение. В работе предложена теоретическая модель процесса миграции метанового пузырька в воде при термобарических условиях образования гидрата, когда скорость фазовых переходов определяется из условия теплового баланса. Принятая в работе схема течения является предельной и соответствующей наиболее интенсивному процессу гидратообразования на поверхности пузырьков.

Предполагается, что образование гидратной оболочки возможно в двух режимах: в диффузионном режиме, если начальная глубина всплытия больше $h^* \approx 1594$ м, и в режиме фильтрационного проникновения воды через пористую гидратную оболочку, если начальная глубина всплытия меньше h^* . Установлено, что скорость образования гидрата во втором режиме существенно зависит от начальной глубины и радиуса пузырька: например, скорость образования гидрата в пузырьке, всплывающем с глубины 1500 м, более чем в 2 раза превышает скорость образования гидрата в пузырьке, всплывающем с глубины 800 м, и в 6 раз превышает скорость образования гидрата в пузырьке, всплывающем с глубины 500 м. Данный вывод связан с тем, что интенсивность теплопередачи между гидратной поверхностью пузыря и водой снижается вследствие уменьшения перепада температуры.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ (проект 14-01-97004-р_поволжье_а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sauter E.J. et al. Methane discharge from a deep-sea submarine mud volcano into the upper water column by gas hydrate-coated methane bubbles // *Earth and Planetary Science Letters*. 2006. **243**, N 3–4. 354–365.
2. Maksimov A.O., Sosedko E.V. Dynamics of sea bubbles covered by a hydrate skin // *Proc. XVI Session of the Russian Acoustical Society, Moscow, November 14–18, 2005*. M.: Acoustics Inst., 2005. 459–462.
3. Haeckel M., et al. Rising methane gas bubbles form massive hydrate layers at the seafloor // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2004. **68**, N 21. 4335–4345.
4. Егоров А.В., Нигматуллин Р.И., Рожков А.Н. Переход глубоководных метановых пузырей в твердые гидратные формы. Препринт ИПМех РАН. № 1038. М.: Институт проблем механики РАН, 2013.
5. Greinert J. et al. 1300-m-high rising bubbles from mud volcanoes at 2080m in the Black Sea: Hydroacoustic characteristics and temporal variability // *Earth and Planetary Science Letters*. 2006. **224**, N 1–2. 1–15.
6. Römer M. et al. Geological control and magnitude of methane ebullition from a high-flux seep area in the Black Sea—the Kerch seep area // *Marine Geology*. 2012. **319–322**. 57–74.
7. Römer M. et al. The role of gas bubble emissions at deep-water cold seep systems: an example from the Makran continental margin, offshore Pakistan // *Proc. of the 7th International Conference on Gas Hydrates (ICGH 2011)*. URL: http://www.researchgate.net/profile/Miriam_Roemer/publication/259082630.
8. Skarke A. et al. Widespread methane leakage from the sea floor on the northern US Atlantic margin // *Nature Geoscience*. 2014. **7**. 657–661.
9. Gentz T. et al. A water column study of methane around gas flares located at the West Spitsbergen continental margin // *Continental Shelf Research*. 2014. **72**. 107–118.
10. Rehder G. et al. Enhanced lifetime of methane bubble streams within the deep ocean // *Geophysical Research Letters*. 2002. **29**, N 15. 21–21-4.
11. Smith A.J. et al. Thermogenic methane injection via bubble transport into the upper Arctic Ocean from the hydrate-charged Vestnesa Ridge, Svalbard // *Geochemistry Geophysics Geosystems*. 2014. **15**, N 5. 1945–1959.
12. McGinnis D.F. et al. Fate of rising methane bubbles in stratified waters: how much methane reaches the atmosphere? // *Journal of Geophysical Research Oceans*. 2006. doi:10.1029/2005JC003183.
13. Власов В.А. Диффузионно-феноменологическая теория образования гидрата из ледяного порошка // *Теоретические основы химической технологии*. 2012. **46**, № 6. 576–582.
14. Истомина В.А., Якушев В.С. Газовые гидраты в природных условиях. М.: Недра, 1992.
15. Мельников В.П., Нестеров А.Н. Применение ПАВ в технологиях транспорта и хранения природного газа в форме газогидратов // *Фундаментальные проблемы разработки нефтегазовых месторождений, добычи и транспортировки углеводородного сырья. Материалы межд. конф. М.: ГЕОС, 2004. 98–99.*
16. Нестеров А.Н. Применение поверхностно-активных веществ для интенсификации процессов образования гидратов в технологиях транспорта и хранения газа // *Современное состояние газогидратных исследований в мире и практические результаты для газовой промышленности. М.: ООО ИПЦ Газпром, 2004. 66–76.*
17. Gumerov N.A., Chahine G.L. Dynamics of bubbles in conditions of gas hydrate formation. URL: http://www.dynaflow-inc.com/Publications/pdf_documents/1990s/web_hydrates.pdf.
18. Zheng L., Yapa P.D., Chen F. A model for simulating deepwater oil and gas blowouts. Part I: theory and model formulation // *Journal of Hydraulic Research*. 2003. **41**, № 4. 339–351.
19. Гумеров Н.А. Автомодельный рост слоя газового гидрата, разделяющего газ и жидкость // *Известия РАН. Механика жидкости и газа*. 1992. № 5. 78–85.

20. *Макогон Ю.Ф.* Гидраты природных газов. М.: Недра, 1974.
21. *Luo Y.-T. et al.* Study on the kinetics of hydrate formation in a bubble column // *Chemical Engineering Science*. 2007. **62**, N 4. 1000–1009.
22. *Русинов А.А., Чиглинцева А.С., Шагапов В.Ш.* К теории миграции метановых пузырьков в условиях образования гидрата // *Вестник Самарского государственного университета. Естественно-научная секция*. 2013. № 6. 116–125.
23. *Шагапов В.Ш., Чиглинцева А.С., Русинов А.А.* О миграции пузырьков в условиях образования гидрата // *Прикладная механика и техническая физика*. 2015. № 2 (в печати).
24. *Егоров А.В., Нигматуллин Р.И., Римский-Корсаков Н.А., Рожков А.Н., Сагалевиц А.М., Черняев Е.С.* Разрушение глубоководных метановых пузырей // *Океанология*. 2010. **50**, № 4. 505–514.
25. *Егоров А.В., Нигматуллин Р.И., Рожков А.Н., Сагалевиц А.М., Черняев Е.С.* О превращениях глубоководных метановых пузырей в гидратный порошок и гидратную пену // *Океанология*. 2012. **52**, № 2. 213–225.
26. *Егоров А.В., Нигматуллин Р.И., Рожков А.Н., Черняев Е.С.* Тепловые эффекты при транспорте глубоководных гидратов метана в негерметичном контейнере. Препринт ИПМех РАН № 1009. М.: Институт проблем механики РАН, 2012.
27. *Шагапов В.Ш., Тазетдинов Б.И., Нурисламов О.Р.* К теории образования и разложения газогидратных частиц в процессе их всплытия в воде // *Вестник Томского государственного университета. Математика и механика*. 2013. № 6. 106–113.

Поступила в редакцию
27.04.2015

Formation of Hydrate Particles in the Process of Gas Bubble Rising

O. R. Nurislamov¹, S. A. Lepikhin², and M. N. Galimzyanov³

¹ *Nizhnevartovsk Branch of South Ural State University, ulitsa Mira 9, Nizhnevartovsk, 628600, Russia; Ph.D., Associate Professor, e-mail: nuris_o_r@mail.ru*

² *Surgut Institute of Oil and Gas, Tyumen State Oil and Gas University, ulitsa Entuziastov 38, Surgut, 628404, Russia; Ph.D., Associate Professor, e-mail: sg81@bk.ru*

³ *Mavlutov Institute of Mechanics, Ufa Branch of Russian Academy of Sciences; prospekt Oktyabrya 71, Ufa, 450054, Russia; Ph.D., Senior Scientist, e-mail: monk@anrb.ru*

Received April 27, 2015

Abstract: A theoretical model for the process of methane bubble migration in water under the thermobaric conditions of hydrate formation is proposed. It is shown that two modes of hydrate particle formation are possible depending on the initial depth of bubble rising. A formula relating the hydrate particle porosity on this initial depth is derived. It is taken into account that the hydration shell grows inward along the contact surface between the gas and water penetrating through the pores. The effect of the initial size and depth of bubble formation on the dynamics of the hydrate formation process is analyzed. The dynamics of the hydrate formation process is studied for the following depths of gas sources: 500, 800, 1000, and 1500m.

Keywords: gas bubble, hydrated crust, gas hydrate, hydrate formation.

References

1. E. J. Sauter, S. I. Muyakshin, J.-L. Charlou, et al., “Methane Discharge from a Deep-Sea Submarine Mud Volcano into the Upper Water Column by Gas Hydrate-Coated Methane Bubbles,” *Earth Planet. Sci. Lett.* **243** (3–4), 354–365 (2006).
2. A. O. Maksimov and E. V. Sosedko, “Dynamics of Sea Bubbles Covered by a Hydrate Skin,” in *Proc. XVI Session of the Russian Acoustical Society, Moscow, Russia, November 14–18, 2005* (Andreyev Acoustics Inst., Moscow, 2005), pp. 459–462.
3. M. Haekel, E. Suess, K. Wallmann, and D. Rickert, “Rising Methane Gas Bubbles Form Massive Hydrate Layers at the Seafloor,” *Geochim. Cosmochim. Acta* **68** (21), 4335–4345 (2004).
4. A. V. Egorov, R. I. Nigmatulin, and A. N. Rozhkov, *Going Deep-Sea Methane Bubbles in the Solid Hydrate Forms*, Preprint No. 1038 (Institute for Problems in Mechanics, Moscow, 2013).

5. J. Greinert, Yu. Artemov, V. Egorov, et al., “1300-m-High Rising Bubbles from Mud Volcanoes at 2080 m in the Black Sea: Hydroacoustic Characteristics and Temporal Variability,” *Earth Planet. Sci. Lett.* **244** (1–2), 1–15 (2006).
6. M. Römer, H. Sahling, T. Pape, et al., “Geological Control and Magnitude of Methane Ebullition from a High-Flux Seep Area in the Black Sea—the Kerch Seep Area,” *Mar. Geol.* **319–322**, 57–74 (2012).
7. M. Römer, H. Sahling, V. Spiess, and G. Bohrmann, “The Role of Gas Bubble Emissions at Deep-Water Cold Seep Systems: An Example from the Makran Continental Margin, Offshore Pakistan,” in *Proc. 7th Int. Conf. on Gas Hydrates (ICGH 2011), Edinburgh, Scotland, United Kingdom, July 17–21, 2011*. http://www.researchgate.net/profile/Miriam_Roemer/publication/259082630. Cited June 2, 2015.
8. A. Skarke, C. Ruppel, M. Kodis, et al., “Widespread Methane Leakage from the Sea Floor on the Northern US Atlantic Margin,” *Nat. Geosci.* **7**, 657–661 (2014).
9. T. Gentz, E. Damma, J. S. von Deimling, et al., “A Water Column Study of Methane around Gas Flares Located at the West Spitsbergen Continental Margin,” *Cont. Shelf Res.* **72**, 107–118 (2014).
10. G. Rehder, P. W. Brewer, E. T. Peltzer, and G. Friederich, “Enhanced Lifetime of Methane Bubble Streams within the Deep Ocean,” *Geophys. Res. Lett.* **29** (15), 21-1–21-4 (2002).
11. A. J. Smith, J. Mienert, S. Bünz, and J. Greinert, “Thermogenic Methane Injection via Bubble Transport into the Upper Arctic Ocean from the Hydrate-Charged Vestnesa Ridge, Svalbard,” *Geochem. Geophys. Geosystem.* **15** (5), 1945–1959 (2014).
12. D. F. McGinnis, J. Greinert, Y. Artemov, et al., “Fate of Rising Methane Bubbles in Stratified Waters: How Much Methane Reaches the Atmosphere?,” *J. Geophys. Res. Oceans* **111** (2006). doi:10.1029/2005JC003183
13. V. A. Vlasov, “Phenomenological Diffusion Theory of Formation of Gas Hydrate from Ice Powder,” *Theor. Found. Chem. Eng.* **46** (6), 576–582 (2012).
14. V. A. Istomin and V. S. Yakushev, *Gas Hydrates under Natural Conditions* (Nedra, Moscow, 1992) [in Russian].
15. V. P. Mel’nikov and A. N. Nesterov, “The Use of Surfactants in the Technologies of Transportation and Storage of Natural Gas in the Form of Gas Hydrates,” in *Proc. Int. Conf. on Fundamental Problems of Oil and Gas Development, Production and Transportation of Hydrocarbons, Moscow, Russia, November 24–26, 2004* (GEOS, Moscow, 2004), pp. 98–99.
16. A. N. Nesterov, “The Use of Surfactants for the Intensification of the Processes of Formation of Hydrates in the Technologies of Transportation and Storage of Gas,” in *The current State of Gas Hydrate Research in the World and the Practical Results for the Gas Industry* (Gazprom, Moscow, 2004), pp. 66–76.
17. N. A. Gumerov and G. L. Chahine, “Dynamics of Bubbles in Conditions of Gas Hydrate Formation,” http://www.dynaflo-inc.com/Publications/pdf_documents/1990s/web_hydrates.pdf. Cited June 2, 2015.
18. L. Zheng, P. D. Yapa, and F. Chen, “A Model for Simulating Deepwater Oil and Gas Blowouts — Part I: Theory and Model Formulation,” *J. Hydraul. Res.* **41** (4), 339–351 (2003).
19. N. A. Gumerov, “Self-Similar Growth of Gas Hydrate Layer Separating the Gas and Liquid,” *Izv. Akad. Nauk, Mekh. Zhidk. Gaza*, No. 5, 78–85 (1992) [*Fluid Dyn.* **27** (5), 664–669 (1992)].
20. Yu. F. Makagon, *Hydrates of Natural Gases* (Nedra, Moscow, 1974) [in Russian].
21. Y.-T. Luo, J.-H. Zhu, S.-S. Fan, and G.-J. Chen, “Study on the Kinetics of Hydrate Formation in a Bubble Column,” *Chem. Eng. Sci.* **62** (4), 1000–1009 (2007).
22. A. A. Rusinov, A. S. Chiglintseva, and V. Sh. Shagapov, “On the Theory of Migration of Methane Bubbles in the Condition of Hydrate Formation,” *Vestn. Samara State Univ. Natural Science*. No. 6, 116–125 (2013).
23. V. Sh. Shagapov, A. S. Chiglintseva, and A. A. Rusinov, “On the Migration of Bubbles in the Hydrate Formation Conditions,” *Zh. Prikl. Mekh. Tekh. Fiz.* No. 2, 2015 (in press).
24. A. V. Egorov, R. I. Nigmatulin, N. A. Rimskii-Korsakov, et al., “Breakup of Deep-Water Methane Bubbles,” *Okeanologiya* **50** (4), 505–514 (2010) [*Oceanology* **50** (4), 469–478 (2010)].
25. A. V. Egorov, R. I. Nigmatulin, A. N. Rozhkov, et al., “About Transformation of the Deep-Water Methane Bubbles into Hydrate Powder and Hydrate Foam,” *Okeanologiya* **52** (2), 213–225 (2012) [*Oceanology* **52** (2), 194–205 (2012)].
26. A. V. Egorov, R. I. Nigmatulin, A. N. Rozhkov, and E. S. Chernyaev, *Thermal Effects in the Transport of Deep-Sea Methane Hydrates in a Leaky Container*, Preprint No. 1009 (Institute for Problems in Mechanics, Moscow, 2012).
27. V. S. Shagapov, B. I. Tazetdinov, and O. R. Nurislamov, “A Contribution to the Theory of Gas Hydrate Particle Formation and Decomposition in the Process of Their Ascent in Water,” *Vestn. Tomsk. Gos. Univ. Mat. Mekh.*, No. 6, 106–113 (2013).