文章编号：1001-4888(2022)05-0731-14

基于室内实验的海底渗漏甲烷气泡运动行为及吸附回收研究*

苏丹仪[1,2,3]，梁前勇[1,2,3]，郭斌斌[1,2,3]，夏真[3]，夏志东[4]，董一飞[1,2,3]，蒋苏梦[1]，吴学敏[1,2,3]，肖曦[1,2,3]，张亭亭[1,2,3]，杨林[1,2,3]，贺会策[1,2,3]，钟超[1,2,3]，吴晓钰[1,2,3]

(1. 南方海洋科学与工程广东省实验室(广州)，广东广州 511458；2. 天然气水合物勘查开发国家工程研究中心，广东广州 510075；3. 自然资源部中国地质调查局 广州海洋地质调查局，广东广州 510075；4. 北京工业大学 材料与制造学部，北京 100124)

摘要：海底甲烷渗漏可能会影响海洋环境，乃至影响全球气候和碳循环，但目前人们对渗漏甲烷在海水中的运动行为了解有限。本文基于水体甲烷释放室内实验，研究了不同甲烷渗漏条件下的甲烷气泡行为及其运动特征。结果显示，甲烷气泡在上浮过程中发生合并、分离和破碎，运动轨迹呈“S”形；气泡尺寸及上浮速度随释放气体流量增大而增大；气泡运动还受水中障碍物影响，具体作用与释放气体流量、障碍物表面粗糙度及形态有关。采用日本水合物试采数据开展甲烷喷发式释放模拟实验发现，短期释放大量甲烷会引起水流速度和动压力显著增大。此外，水体甲烷吸附实验表明，经白炭黑疏水处理后，活性炭吸附甲烷能力可提高 5%。

关键词：甲烷气泡；室内实验；运动；吸附

中图分类号：P731 **文献标识码**：A DOI：10.7520/1001-4888-21-109

0 引言

天然气水合物是一种不稳定的复杂晶体化合物，富含温室气体甲烷，在海底特定的水深和严格的温压条件下存在。前人研究表明，海洋蕴藏着上万亿吨的水合物，还有超过一万亿吨的甲烷以气泡形式存在[1-3]。当环境温度和压力等因素变化时，水合物可能会分解释放大量甲烷，富含甲烷的流体沿着海底通道渗漏到水体会引发一系列生物地球化学过程，从而影响海洋生态环境[4-6]；还可能会诱发海底滑坡、地形沉降等严重地质灾害，导致海底地形地貌特征的改变[7-9]。甲烷气体在海水和大气中的溶解扩散涉及多相介质，海水中的甲烷会以气泡形式向海水表面传输，运移过程中伴随溶解作用，部分气体可能会扩散到大气环境中[10-14]。甲烷是重要的温室气体，其温室效应比二氧化碳强 20 倍以上[15,16]。即使深海释放的甲烷不会扩散到大气环境中，然而其在海水中溶解发生的厌氧和有氧氧化作用也会释放大量的二氧化碳和水蒸气，从而对全球碳循环和海洋-大气环境产生显著影响，甚至加剧海洋酸化和全球变暖[17-19]。而全球变暖引起的海洋温度升高和海底压力变化又将反过来影响海洋天然气水合物的稳定性[20,21]，导致其失稳分解、释放甲烷。同时，近年来人类对于天然气水合物的开发活动也可能进一步加剧甲烷渗漏活动，造成生态破坏和环境威胁[22,23]。由此可见，海底渗漏甲烷的溶解扩散对全球生态平衡和气候变化的影响不可忽视。

* **收稿日期**：2021-05-06；**修回日期**：2021-12-01

基金项目：南方海洋科学与工程广东省实验室(广州)重大专项创新团队项目(No. GML2019ZD0307)；广东省重点领域研发计划项目(No. 2020B1111510001)；中国地质调查局海洋地质调查项目(No. DD20190218，No. GZH201100311)

通信作者：梁前勇(1983－)，男，高级工程师，主要从事天然气水合物环境影响研究。Email：tomlqy@163.com

我国海域天然气水合物试采工程已分别于 2017 年和 2020 年成功实施[24,25],但这只是水合物开发进程的第一步。为推进水合物产业化开发,迫切需要充分了解海底泄漏甲烷的运动行为及其对环境的影响[26]。目前对于海洋甲烷溶解扩散行为的研究手段主要有 2 种,一是基于数值模拟和实验研究甲烷气泡的运动和溶解[18,27-29]。Yapa 等[30]利用 MEGADEEP 模型,探讨了理想水动力背景下甲烷气体在水体中的扩散路径。Li 等[31]基于 Computational Fluid Dynamics 模型追踪了甲烷气体通过水气界面进入大气的过程。Alves 等[32]设置了一个水柱实验,通过输入流速向下的水流固定气泡位置,观察气泡行为。二是基于长期原位观测或声学方法探测甲烷渗漏,结合历史考察资料,量化甲烷气体渗漏量,研究渗漏机制及时空变异特征[14,33-35]。气泡作为水合物分解后在水体中的重要存在形式,其运动涉及复杂的物理、化学和生物过程。然而,受观测技术和成本所限,现场观测只能捕捉到一些甲烷渗漏现象,难以得到普适的相关参数和结论。数值模型也还不能很好地模拟大量甲烷渗漏和多气泡行为。

除了研究甲烷渗漏现象及其运动行为特征外,为保障水合物绿色安全开发,还需要针对甲烷渗漏问题提出有效的防治措施。吸附回收水合物开发过程中渗漏的甲烷气体,既有利于安全生产和生态环境保护,也可以避免造成资源浪费。目前的甲烷吸附回收技术研究主要针对煤层气、化工排放气和沼泽地带排气等富甲烷混合气体,且多采用气体变压吸附法[36-38]。针对海水中游离甲烷气体的吸附回收,目前只是概念性地提出“通过超疏水多孔材料定向吸附引导甲烷气体运动聚集,然后利用抽吸设备回收游离甲烷”,尚未形成很好的技术方案,尤其是多孔材料的实际吸附能力和效果还未得到验证。而倘若甲烷逃逸到大气中,想要在极低浓度环境下进行经济性吸附回收则更为困难。

为充分了解海底渗漏甲烷气泡的运动行为特征,并探索吸附回收渗漏甲烷的可能性,本文将构建室内实验装置,开展甲烷气体释放实验,以观察不同渗漏条件下的甲烷气泡行为,分析其在水体中的上浮运动过程及影响因素,并研究多孔材料对甲烷的吸附能力。

1 室内实验方法与装置

1.1 矩形装置

为探究甲烷气体在水体中释放后的基础运动特征,本文采用 288mm×118mm×130mm 的矩形装置进行观察实验,注水高度为 130mm(图 1)。实验中通过装置底部的针孔将甲烷气体从底部中心以一定流速注入,并利用高速相机记录甲烷气体在水中的运动过程,拍摄速度为 200fps。针孔内径不同,产生气泡的直径不同,实验中选取了 3 种(1.55mm、4.00mm 和 5.30mm)针孔内径用于产生不同直径的气泡。同时,为了观测甲烷在水中的溶解及逸出大气的情况,在距离液体表面以上 32mm 处安装了美国华瑞可燃气体检测仪(PGM-1600),用于测量甲烷经水体进入大气后的浓度变化,采样间隔为 10s。该仪器具有可燃气爆炸下限(LEL,能够引起爆炸的可燃气体的最低浓度)和体积浓度双量程传感器,当空气中的甲烷体积浓度达到 5%时达到爆炸下限(100% LEL)。由于测量数据的明显分散,为保证数据的合理性和准确性,通过多次测量获得甲烷浓度平均值。

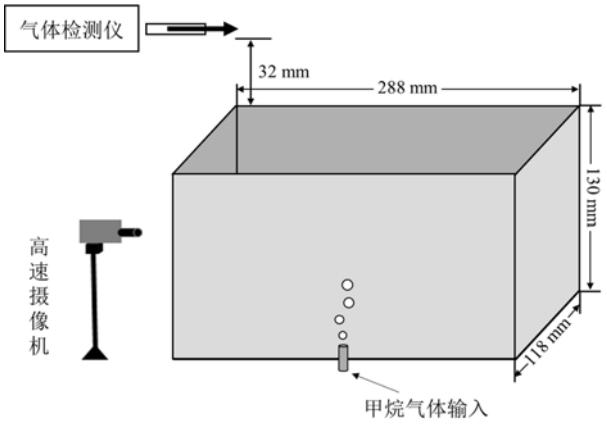


图 1 矩形装置结构图

Fig. 1 Structure of rectangular device

1.2 长柱形装置

为模拟深海环境,进一步研究甲烷气泡的完整上浮过程,在矩形装置基础上搭建了长柱形装置,其高度为 1500mm(图 2)。长柱形装置采用平面玻璃结构,在实验观测中可避免图像产生视觉失真,能够更真实可靠地反映甲烷气泡形态和运动特征。

1.3 吸附实验装置

为研究不同吸附剂对甲烷气体的吸附效果,探讨甲烷气体吸附回收的可能性,本文利用密闭的吸附

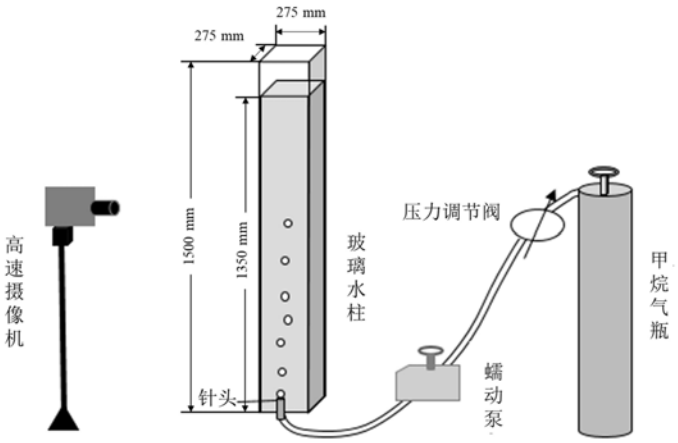


图 2　长柱形装置结构图

Fig. 2　Structure of long column device

实验装置开展了水中甲烷气体吸附实验(图 3)。装置底部可放置吸附剂,实验时采用瓶装甲烷气源,将气体从底部中心注入,通过流量计控制甲烷气体释放(100～200mL/min),并在顶部设置气体检测仪,用于测量经吸附剂吸收后逸出的气体量。实验中选用果壳活性炭(AC)作为吸附剂,这种活性炭宏观上是一种层状结构,粒径分布较大,各层结构间存在大量孔洞。为进一步增大活性炭比表面积(面积/体积),并且防止水堵塞孔隙,我们对活性炭进行了疏水处理:将 100g 活性炭置入 1g 疏水白炭黑和 100g 乙醇的混合液中,不定时搅拌 24h 后过滤,再自然干燥 24h。疏水处理后的活性炭(ACA)表面会吸附大量的白炭黑颗粒,增加气体吸附的表面积,并且可以防止水分子注入空洞中。

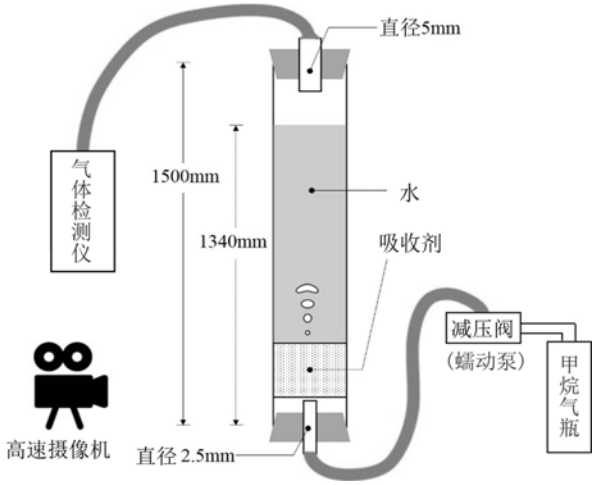


图 3　吸附实验装置结构图

Fig. 3　Structure of adsorption test device

2　水体甲烷气泡运动实验结果分析

2.1　释放甲烷气泡的基础特征

为研究水体中甲烷气泡运动的基础特征,本文利用矩形装置开展实验。将甲烷气体从矩形装置底部注入水中,发现甲烷气体在水中以气泡形式出现,气泡从注入口形成并迁移上浮,在上浮运动中发生合并和再碎裂,之后到达液面,气泡破裂,甲烷气体进入大气。这一过程具体表现为,当持续在装置底部释放流量为 200mL/min(0.6m/s)的甲烷气体时,约 40ms 后,水中出现第一个气泡,其直径约为 14mm;75ms 时形成第二个气泡,105ms 时 2 个气泡合并为 21mm 直径的近圆球形气泡,120ms 时气泡发生分离。初始气泡形成、分离、上浮到达 130mm 高度液面的总时间约为 500ms,上浮速度约为0.26m/s。后

续形成的气泡重复该过程,并且出现合并后碎裂出多个小气泡的现象,证实了大气泡在背景流体流动的影响下会发生破裂,形成大量的小气泡[39]。后续气泡上浮速度明显加快,从分离到上浮到达液面约为250ms(上浮速度约为 0.5m/s)。

通过改变释放的甲烷气体流量发现,100mL/min 和 200mL/min 流量条件下的甲烷气泡运动情况基本一致,其运动特征参数见表 1。由表 1 可以看出,在不同流量条件下形成的甲烷气泡的区别主要在于其尺寸及形状,以及后期达到液面的时间。释放的甲烷气体流量小,则对应形成的气泡尺寸小,且受到释放气体所引起的气流影响小,气泡到达液面的时间明显延长。此外,由于气泡尺寸小,合并后的气泡更容易受到气流的冲击而呈现扁平状。

表 1 矩形装置中不同流量条件下甲烷气泡在水中的特征参数

Tab.1 Characteristic of methane bubbles under different methane leakage conditions in rectangular device

流量 /(mL/min)	对应流速 /(m/s)	初始气泡			合并气泡		气泡到达液面时间/ms
		形成时间 /ms	直径 /mm	达到液面时间/ms	形状	尺寸 /mm	
200	0.6	40	14	500	近圆球	21	250
100	0.3	40	9	500	扁平	20×14	350

在距离液面以上 32mm 处多次测量甲烷气体浓度值并计算其平均值,从而获得甲烷气体经过水体后逸出到大气的浓度随时间的变化曲线(图 4(a)),由图可以看出,距液面以上 32mm 处的甲烷浓度初始值较低,经过约 20s 后进入稳定态。在大流量(200mL/min)条件下,平均恒定体积浓度约为 2.7%(55% LEL);在小流量(100mL/min)条件下,平均恒定体积浓度约为 2.3%(45% LEL),前者明显高于后者。

我们还测量了在 200mL/min 流量条件下、距液面以上 115mm 处的甲烷浓度(图 4(b))。经过与图 4(a)对比,发现在同等流量条件下,距离液面越远,甲烷浓度明显越低,这与甲烷逸出液面后在空气中快速扩散有关。甲烷在水中的扩散系数为 $2.88\times10^{-9}m^2/s$,而其在大气中的扩散速率要比在水中快 4 个数量级。

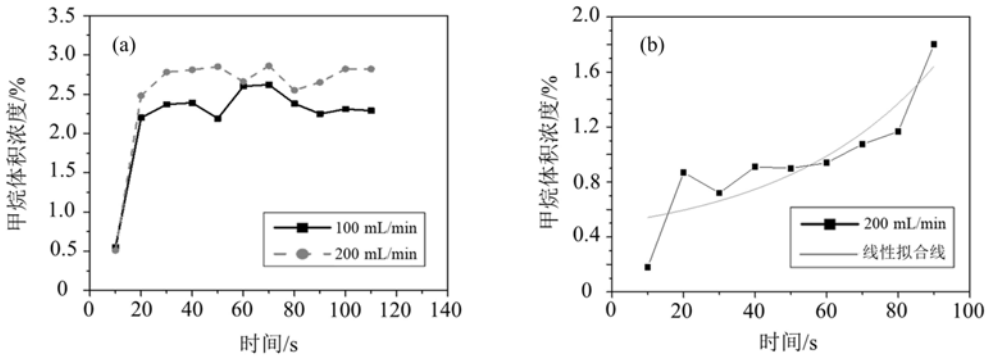


图 4 甲烷气体体积浓度变化:(a)100mL/min(实线)和 200mL/min(虚线)流量条件下距液面以上 32mm 处;(b)200mL/min 流量条件下距液面以上 115mm 处

Fig.4 Concentration of methane gas volume: (a) at 32mm above liquid surface under gas flow conditions of 100mL/min (solid lines) and 200mL/min (dotted lines); (b)at 115mm above liquid surface under gas flow conditions of 200mL/min

2.2 单个甲烷气泡行为特征

为了尽可能真实捕捉甲烷气泡在水中上浮过程的行为特征,利用长柱形装置(图 2)开展释放后单个甲烷气泡的运动行为特征研究,分析甲烷气泡经由障碍物时的行为变化和在高速气流情形下的运动情况。

2.2.1　气泡形态

为验证长柱形装置是否会使气泡形态发生改变，影响实验观察结果，我们利用硬币进行水中测量，发现从长柱形装置外观测到的硬币尺寸没有发生改变，说明该装置不会对物体形态产生影响，即实验时观测到的气泡形态为实际形态。单个甲烷气泡释放实验结果显示，甲烷气泡在不同运动阶段的形态不同（图 5），气泡刚进入水体的瞬间，由于与气孔存在黏结力的作用，呈现下端被切掉小部分的球冠状（图 5(a)），如果忽略此种作用，气泡应是标准的球形。由于存在惯性作用，导致气泡向上“冲”时变成“飞碟”状（图 5(b)）；随着惯性作用消失，受到水体压力影响，气泡在上浮过程中会被压成扁状（图 5(c)）。随后气泡继续向上运动，压力逐渐变小，气泡开始出现椭球状（图 5(d)）。当运动到近液面时，气泡形态越来越不规则，最终到达液面发生破裂（图 5(e)）。为了估算气泡在上浮过程中的具体尺寸，借助单反相机和标尺捕捉了长柱形装置中位于不同运动阶段的气泡，如图 6 所示。图 6(a)为气泡冒出的瞬间，其形态为近球形，直径约为 6.55mm；图 6(b)为气泡运动到中部的形态，基本呈现椭球状，等效直径约为 6.65mm；图 6(c)为气泡接近液面时的形态，也呈现椭球状，但其尺寸明显增大，等效直径约为 7.33mm。在上浮过程中气泡形状越来越不规则，其等效直径不断增大。

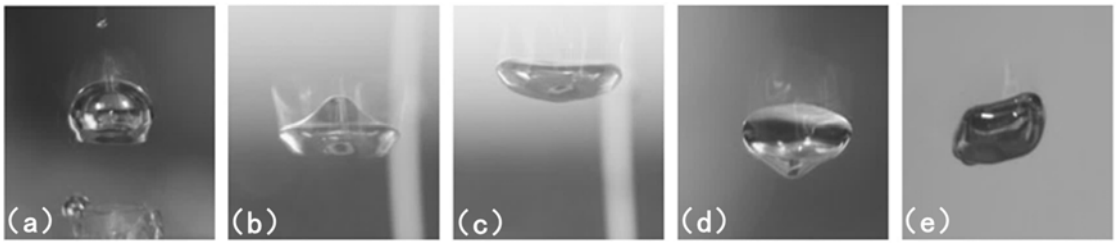


图 5　长柱形装置中甲烷气泡向上运动到不同位置的形态：(a)刚脱离气孔口；(b)距气孔口 5cm；(c)距气孔口 10cm；(d)距气孔口 50cm；(e)近液面

Fig. 5　Shape of methane bubble in different positions: (a) out of the stomata; (b) 5cm from stomata; (c) 10cm from stomata; (d) 50cm from stomata; (e) near liquid level

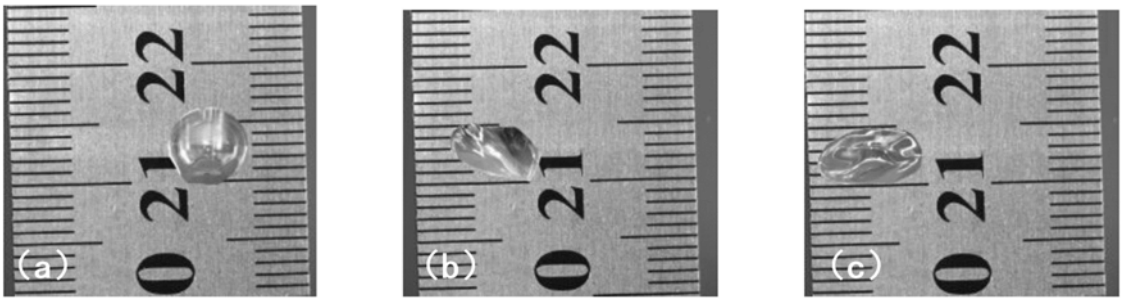


图 6　长柱形装置中向上运动到不同位置的甲烷气泡尺寸：(a)初始（等效直径 6.55mm）；(b)中部（等效直径 6.65mm）；(c)末端（等效直径 7.33mm）

Fig. 6　Size of methane bubble in different positions: (a) initial (equivalent diameter is 6.55mm); (b) central (equivalent diameter is 6.65mm); (c) terminal (equivalent diameter is 7.33mm)

2.2.2　气泡的运动轨迹和速度

气泡进入水体的短时间内会受到惯性作用，惯性力方向垂直向上，这会影响气泡上浮的运动轨迹。对此，我们记录了气泡在长柱形装置里的运动情况，并通过控制气泡数量观察轨迹是否存在差异。结果显示，气泡在足够深的水体中不会立即逸出水面，其运动轨迹存在一定的规律性。在气泡刚进入水体时，惯性作用会带着气泡直线上升，在约 100mm 处惯性作用消失，此后气泡的运动轨迹开始出现波动。经过多次跟踪观察，不同流量的气体进入水体中，气泡的运动轨迹都呈现为“S”形，其中在大流量下其运动轨迹的波动更明显，而在小流量下则较为平缓，即运动轨迹的波数（频率）与释放气体流量呈正相关（图 7）。与气泡的运动轨迹相对应，气泡形变、速度及加速度等特性也可能呈现一定的周期性变化[40]。

表 2 记录了长柱形装置中不同气体流量条件下的气泡直径和上浮速度。由表可以看出，当释放的

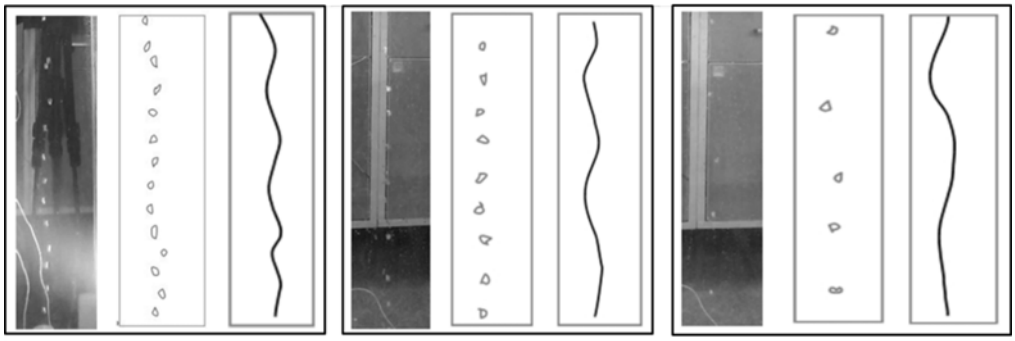


图 7 长柱形装置中不同流量下甲烷气泡的运动情况,每张子图中:(左)照片,(中)气泡形态提取,(右)运动轨迹

Fig. 7 Movement of methane bubble in different gas flow conditions, each subgraph are includes photograph (left), bubble shape extraction (middle) and motion track (right)

甲烷气体流量为 0～1000mL/min 时,甲烷气泡初始直径为 6.4～13.8mm,初始上浮速度(气泡在初始 30mm 内的运动速度)为 26.0～42.8cm/s,全程平均上浮速度为 25.1～51.5cm/s。当流量大于 200mL/min 时,气泡在上浮过程中合并、碎裂过程剧烈。气泡初始直径、到达顶端直径和上浮速度均随释放气体流量增大而增大,且气泡初始上浮速度一般较小,随后上浮速度加快,整体表现为平均上浮速度大于初始上浮速度。此外,气泡直径越大,上浮速度也越大,两者呈正相关关系,这与前人研究结果一致[41]。

表 2 长柱形装置中不同流量条件下的气泡直径和上浮速度

Tab. 2 Diameter and floating velocity of methane bubble under different gas flow conditions

流量/(mL/min)	初始直径/mm	初始上浮速度/(cm/s)	到达顶端直径/mm	全程平均上浮速度/(cm/s)
＜17*	6.4	26.0	8.5	25.1
17	7.0	26.0	8.9	28.6
34	7.3	26.0	9.0	31.0
50	7.5	26.0	9.5	30.7
200	9.0	30.0	—**	33.8
1000	13.8	42.8	—**	51.5

* 表示蠕动泵最小流量,无计量,但小于 17mL/min; ** 表示气泡在上升过程中合并、碎裂过程剧烈,不存在单一气泡全程完整上升膨胀过程,因此此项无数据。

为了研究气泡成分和溶液密度与气泡上浮速度的关系,我们利用长柱形装置(图 2),在自来水(0% NaCl 溶液)、近似海水(3.5% NaCl 溶液,密度为 1025kg/m^3)和硫化溶液(3.2% NaCl＋0.32% Na_2SO_4 的混合溶液,密度为 1038kg/m^3)中分别释放纯度为 99.9%的甲烷气体和空气,对比不同溶液介质中空气和甲烷气泡的平均上浮速度(表 3)。结果发现,在自来水中甲烷气泡上浮速度快于空气气泡,在硫化溶液和海水溶液中两种气泡的上浮速度都明显下降,并且溶液密度越大,气泡上浮速度越小,两种气泡的速度差异也越小。

表 3 不同溶液介质中气泡上浮速度(单位:cm/s)

Tab. 3 Floating velocity of methane bubble in liquids of different densities (unit: cm/s)

溶液介质 / 气泡成分	自来水	近似海水	硫化溶液
空气气泡	22.58	21.60	21.08
甲烷气泡	22.81	21.77	21.09

为了进一步分析障碍物对气泡运动和形态的影响，选用表面光滑和表面粗糙的 2 种障碍物悬吊在长柱形装置中央开展实验，观察甲烷气泡遇到这 2 种障碍物时的变化。光滑障碍物为表面光滑的石块，长约6.5cm，最宽处约 3cm；粗糙障碍物为不规则石块，长约 9.5cm，最宽处约 3cm。实验结果显示，当遇到光滑障碍物时，甲烷气泡会变换运动方向，沿着障碍物表面继续向上运动，既不黏附在障碍物表面，也不破裂(图 8(a))。当遇到粗糙障碍物时，气泡并不会因为碰到障碍物的棱角而出现破裂，而是在运动到障碍物的凹处时，黏附在凹处，聚集形成气泡群(图 8(b))。然而，当释放气体流量较大时，无论遇到什么障碍物，甲烷气泡都会继续上浮，不会黏附在障碍物的凹处。而大气泡遇到障碍物棱角时，会出现破裂形成多个小气泡继续上浮的现象。此外，周围水体性质也可能会影响气泡在障碍物上的移动，表面张力高、密度大的水体有助于气泡的移动，因为较高的表面张力和较高的密度会增加驱动气泡运动的拉普拉斯压力梯度和浮力[42]。

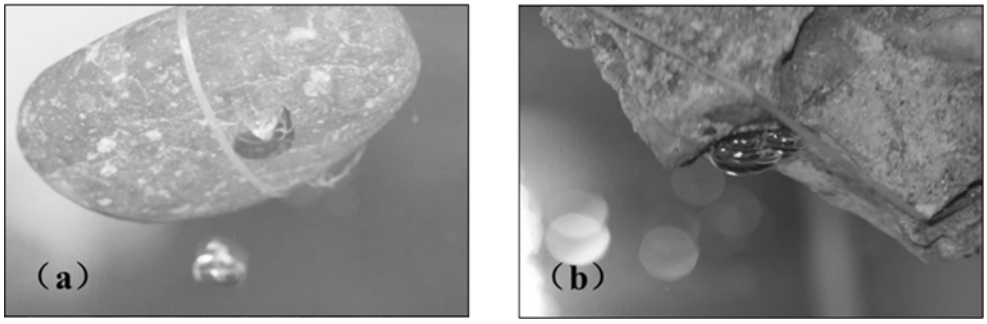


图 8　(a)表面光滑的障碍物和(b)表面粗糙的障碍物对气泡运动的影响

Fig. 8　Influence of (a) smooth obstacles and (b) rough obstacles on bubble motion

2.2.3　大流量情形下的甲烷气泡行为

为了模拟研究和评价水合物开采过程潜在的甲烷泄漏，我们以日本水合物试采得到的实测数据[43,44]为例，尝试对甲烷气体喷发式释放情形下的气泡行为和周围水体流动情况进行分析。日本石油资源开发公司(JAPEX 公司)在 2013 年 3 月 12 日开展了为期 6 天的海域天然气水合物试采：采用排水减压法，在 6 天时间内产气 119500m^3，产气速率约为 14m^3/min[43]，这相当于甲烷气体以 4000mL/min 的流量从 4mm 内径的针孔释放，因此，在实验室许可条件下，我们利用长柱形装置，设计水深 1320mm，针孔内径 4mm，模拟开展甲烷气体喷发式释放情形下的室内实验。

(1)气泡行为

表 4 列出了 3 种释放气体流量条件下，产生的单个气泡最大直径、气泡上浮平均速度、近液面水体流速(用 LGY-II 便携式流速测算仪测得)。由表可以发现，气泡上浮速度与释放气体流量显著正相关，气体流量越大，所产生的气泡平均上浮速度越快，即气泡脱离针孔的瞬时速度越大，其整个运动过程的速度越快。在释放气体流量较大(>1500mL/min)时，甲烷气泡呈现喷发状，在针孔口初始产生的气泡直径可达 20mm。气泡在上浮过程中会发生合并和碎裂导致气泡大小不均，最大气泡直径可达 30mm 以上，小气泡直径则只有 2～3mm。

表 4　不同流量条件下的气泡直径、上浮速度和气泡周围的水速

Tab. 4　Bubble diameter, floating velocity and water velocity under different gas flow conditions

气体流量/(mL/min)	单气泡最大直径/mm	平均上浮速度/(cm/s)	气泡周围的水速/(cm/s)
50	7.5	30	2～3
1500	20	50	7～9
2606	—	60	—

(2)水体流动和动压力

甲烷气泡向上运动会推动周围水体产生流动和动压力。在释放小流量气体(33～1000mL/min)的条件下,全水深的水流速度都小于 6cm/s,近液面的流速要高于水柱底部流速,且比气泡上浮速度小 1 个数量级;在大流量(9000mL/min)条件下,全水深的水流速度都大于 6cm/s。在近液面处,由于气泡运动使液面呈现沸腾状,流速显著增加到 18.8cm/s,但仍低于气泡自身上浮速度(图 9),即随着释放的气体流量增大,气泡上浮速度增大,同时气泡向上运动引起的周围水体流速增大,但水流速度始终低于气泡上浮速度,这可能会对水体中的物体产生一定的作用力。

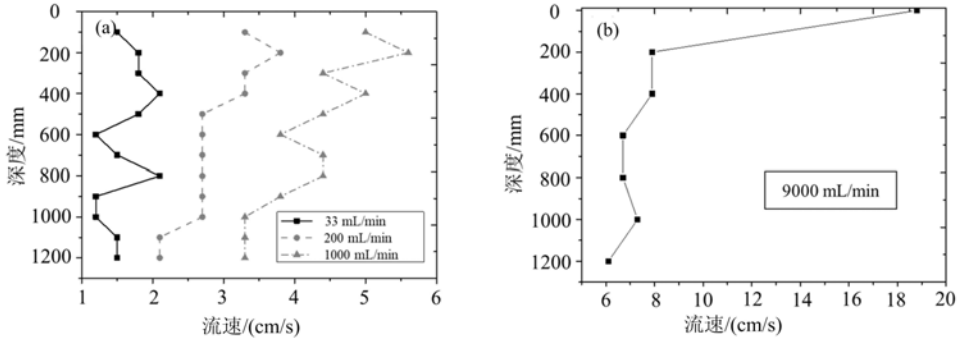


图 9 (a)小流量和(b)大流量甲烷气体释放后的水体流速(单位:cm/s)

Fig. 9 Flow velocity induced by the input of (a) small and (b)large amounts of methane gas (unit: cm/s)

为了研究甲烷气泡运动是否会对水中物体产生影响,我们根据实验测得的流速,利用动压力计算公式计算获得周围水体的动压力:

$$P_d = \frac{1}{2}\rho V^2 \tag{1}$$

式中:P_d 为动压力(Pa);ρ 为液体密度(kg/m^3);V 为流体流速(m/s)。

由图 10 可以看出,气泡推动水体流动产生动压力,释放的气体流量越大,则气泡上浮速度和周围水流速度越快,水体动压力越高。此外,由于动压力与速度的平方成正比,其变化幅度在大流量情形下更明显。

综上所述,基于 2013 年 3 月日本水合物试采的甲烷气体实测资料[43,44],我们研究了大流量释放情形下的甲烷气泡行为特征,发现释放的气体流量增大会引起更大的水流速度和动压力,但可能对水体中的物体影响不明显。

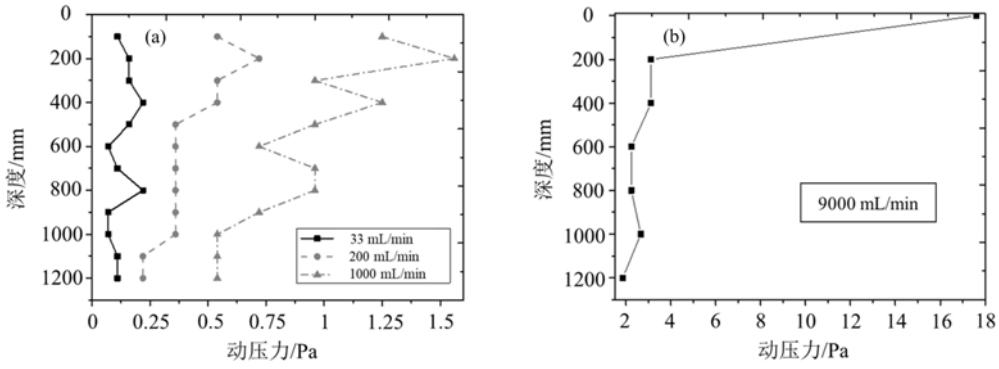


图 10 (a)小流量和(b)大流量甲烷气体释放后的水体动压力

Fig. 10 Dynamic pressure of the water induced by the input of (a) small and (b)large amounts of methane gas

3　甲烷气体吸附实验结果分析

3.1　甲烷在水中的吸附实验

本文利用吸附实验装置(图 3)及多孔活性材料尝试吸附水体中的甲烷，并探索不同材料的吸附效果。吸附实验包括无活性炭(NoAC)、原粉活性炭(AC)和疏水处理活性炭(ACA) 3 种不同情形。吸附实验结果显示，无活性炭时，气体以气泡形式很快到达液面；有活性炭时，气体经过约 10s 后才从活性炭顶部出现形成气泡并上浮至液面。我们分别通入流量为 100mL/min 和 80mL/min 的甲烷气体，持续 10s 后，从装置顶部收集逸出的气体量，相关数据记录于表 5。对比收集到的气体量数据可以发现，通入 100mL/min 的气体时，有无加入活性炭，逸出的气体量相差不大。而通入 80mL/min 的气体时，气泡上浮速度减小，能与活性炭充分发生吸附作用，逸出的气体量减少。加入疏水处理后的活性炭收集到的逸出气体量比加入原始活性炭时减少约 5%，即在流量较小的情形下，活性炭对水中的甲烷气体能起到一定的吸附作用，而且疏水处理后的活性炭吸附能力更强。

表 5　吸附实验装置中通入不同气体流量时逸出水面的气体量

Tab. 5　Amount of gas escaping from the water under different gas flow conditions in the adsorption test device

气体流量/(mL/min)	100		80	
吸附材料	NoAC	ACA	AC	ACA
逸出气体量平均值/mL	2826	2824	1695	1602
逸出气体量标准偏差/mL	±42	±75	±140	±25

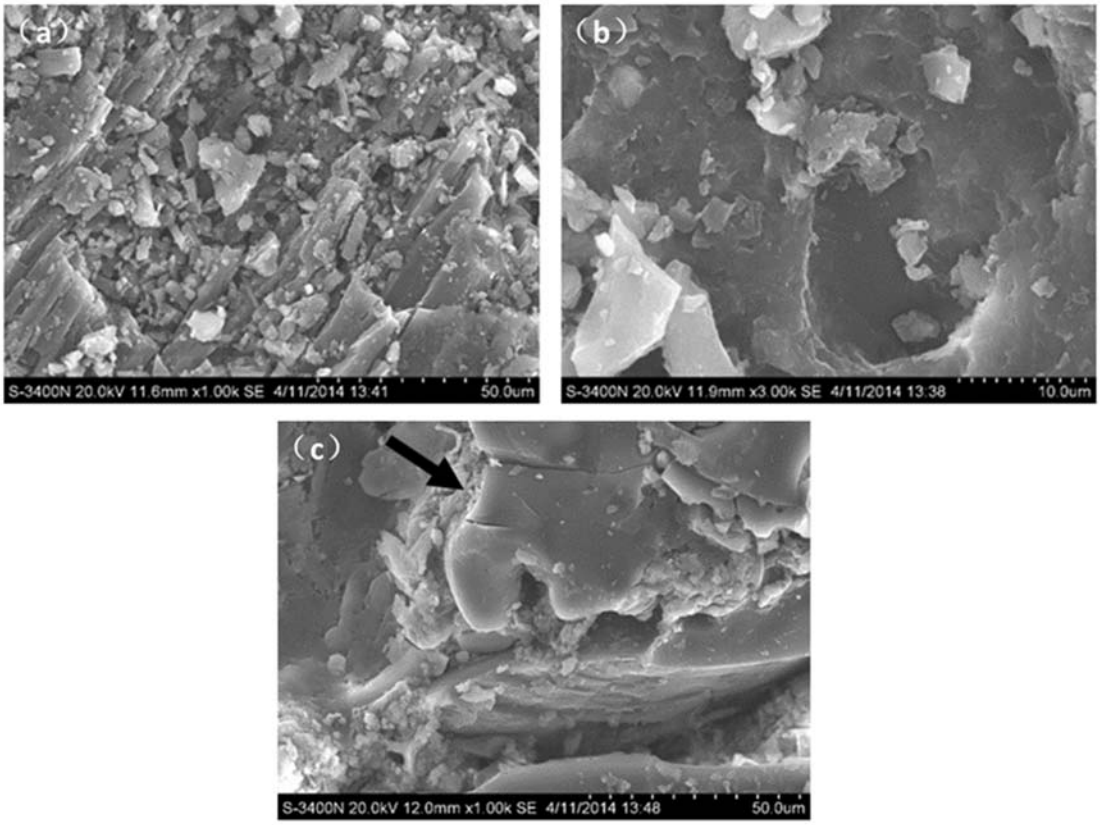


图 11　吸附剂活性炭形貌：(a)原始状态(1000 倍放大)；(b)原始状态(3000 倍放大)；(c)白炭黑处理后(1000 倍放大)

Fig. 11　Morphology of adsorbent activated carbon: (a) Original state (1000 magnification); (b)original state (3000 magnification); (c) hydrophobic treatment (1000 magnification)

利用扫描电子显微镜观察实验后活性炭的微观形貌(图 11)，发现未经白炭黑处理的原粉活性炭形貌没有变化，只是微粉活性炭数量减少，其原因是包装白炭黑的无纺布材料孔径较大，微粉活性炭在加

入管道初期会随水流上浮至液面。图 11(b)为疏水处理后的活性炭微观形貌,由图可以看出虽然在水中浸泡和受甲烷气泡冲击时间较长,但加入的白炭黑仍附着在活性炭的孔洞里,因此,它可以有效地增加吸附表面积,并且阻止水分附着在活性炭孔洞中,起到很好的疏水和吸附气体效果。

3.2 大气中的甲烷吸附实验

水体中释放的甲烷气体可能会经过水体进入到大气环境,造成温室效应和生态破坏,因此我们拟利用活性炭吸附剂初步探索其对大气中甲烷的吸附能力。本文实验在常压条件下进行,实验中将瓶装甲烷气体通入容量约为 5L(直径 150mm,高 220mm,螺纹收口直径 65mm)的带盖密闭容器(图 12),瓶口朝下倒置。瓶中装有活性炭 100g,通入 200mL/min 的甲烷气体,直至瓶口甲烷探测器报警,即视为瓶内甲烷气体体积浓度达到 5%(爆炸下限)。之后每隔一定时间开瓶测试瓶口甲烷浓度,获得密闭容器瓶内甲烷浓度随时间的变化结果,如图 13 所示。由于完全吸附需要一周以上的时间,为克服反复开瓶带来的干扰,后续采取以天为时间单位测量(图 13(b))。结果发现,在初始高浓度情形下,有无活性炭时瓶口甲烷浓度都明显下降,主要原因可能是开瓶测量时导致了甲烷泄漏。在瓶内甲烷体积浓度低于 2%～2.5%后,活性炭对甲烷的吸附呈现显著效果,特别是对极低浓度的甲烷具有很好的清理效果。

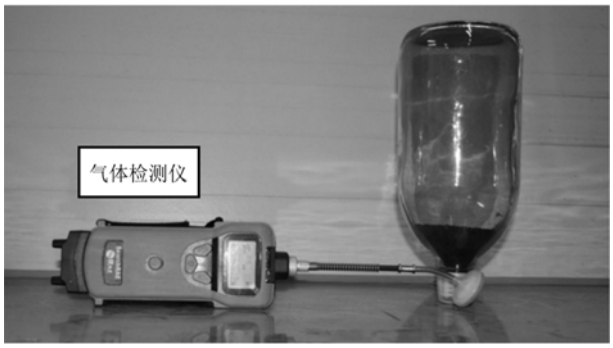


图 12 常压密闭吸收容器及甲烷气体检测仪(PGM-1600)

Fig. 12 Constant pressure closed container and methane gas detector (PGM-1600)

以有无吸附剂对比组的实验结果(图 13(a))为代表进行非线性拟合,分析活性炭吸附大气甲烷的效果。利用指数函数 Exp3P2 作为拟合模型,研究甲烷浓度 C 与吸附时间 t 的关系,拟合曲线方程为 $C=e^{a+bt+ct^2}$,拟合结果列于表 6。曲线拟合方程的 R^2 分别达 0.99435 和 0.9428,拟合度非常高,说明 2 个实验中甲烷浓度的衰减都呈二级指数衰减规律,有活性炭时,其指数中 t^1 对应的衰减常数 b 比自然衰减情况下提高 36%。

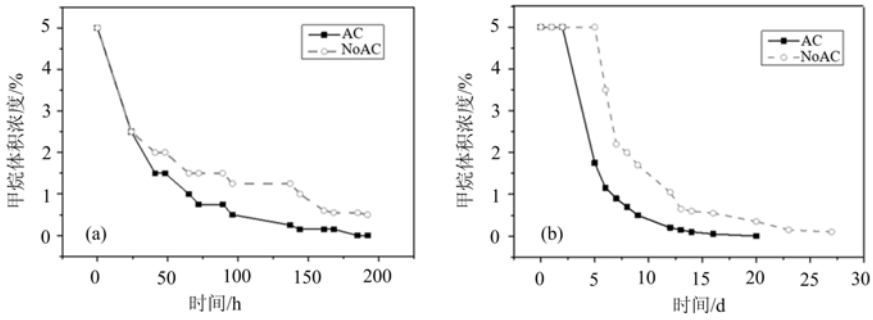


图 13 有无吸附剂情形下密闭容器内甲烷气体体积浓度变化:(a)短时间对比组;(b)长时间对比组

Fig. 13 Volume concentration of methane gas in the closed container:
(a) short time contrast group; (b) long time contrast group

表 6　常压下活性炭对甲烷的吸收曲线拟合结果

Tab. 6　Curve fitting of methane absorbed by activated carbon under constant pressure

		有吸附材料(AC)	无吸附材料(NoAC)
拟合方程		$C=e^{at+bt+ct^2}$	
a	数值	4.59864	4.55475
	标准差	0.02007	0.05556
b	数值	−0.02854	−0.02089
	标准差	0.00135	0.00233
c	数值	4.30638×10^{-5}	5.68609×10^{-5}
	标准差	1.551×10^{-5}	1.49642×10^{-5}
拟合曲线		$y=e^{4.59864-0.02854t-4.30638\times10^{-5}t^2}$	$y=e^{4.55475-0.02089t-5.68609\times10^{-5}t^2}$
衰减系数		45.61835	31.15883
R^2		0.99435	0.9428

4　结论

本文通过室内实验获得了气泡运动行为规律特征，并探索了不同吸附剂对甲烷气体的吸附效果，实验结果可为海域天然气水合物开发环境影响评价及防治提供参考，具体结论如下：

(1) 甲烷气体在水中以气泡形式出现，随后经历上浮、合并、分离和破碎等过程。初始产生的甲烷气泡为近球形，在上浮过程中受到周围流体影响发生形态变化；甲烷气泡尺寸随释放气体流量增大而增大，上浮运动轨迹呈“S”形，轨迹波数与输入气体流量呈正相关。

(2) 甲烷气泡上浮速度与气体流量和溶液密度有关，释放气体流量越大，溶液密度越小，则气泡上浮速度越快。此外，实验还发现水体中障碍物对气泡上浮运动的影响与气体流量、障碍物粗糙度和形态有关。

(3) 采用日本水合物试采数据开展模拟实验发现，在大流量甲烷气体释放情形下，气泡上浮引起的水体流动和动压力增大，但可能对水中建筑物的影响不明显。

(4) 甲烷气体在水体和大气中的吸附实验结果表明，经白炭黑疏水处理后的活性炭对水中的甲烷有一定的吸附作用，比未经处理的活性炭吸附能力提高约 5%。活性炭对大气中的低浓度甲烷有很好的吸附效果，常压密闭条件下甲烷浓度衰减符合 Exp3P2 指数函数。

由于室内实验的局限性，吸附实验存在反复开瓶导致的误差，目前人们对于气泡动力学分析、深海真实环境压力下的气泡运动认识尚有不足。在今后的研究中可改进实验方案获取更有效、准确的数据，并结合实验与观测，开展海洋环境中的甲烷气泡数值模拟和动力机制分析，进一步增强对甲烷气泡运动的认识。

参考文献：

[1] Milkov A. Global estimates of hydrate bound gas in marine sediments: how much is really out there[J]. Earth Science Reviews, 2004, 66(3):183−197.

[2] Buffett B, Archer D. Global in ventory of methane clathrate: sensitivity to changes in the deep ocean[J]. Earth and Planetary Science Letters, 2004, 227(3):185−199.

[3] Archer D, Buffett B, Brovkin V. Ocean methane hydrates as a slow tipping point in the global carbon cycle[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2009, 106(49):20596−20601.

[4] Boetius A, Wenzhöfer F. Seafloor oxygen consumption fuelled by methane from cold seeps[J]. Nature Geoscience, 2013, 6(9):725−734.

[5] Katz M, Pak D, Dickens G, et al. The source and fate of massive carbon input during the latest paleocene thermal

maximum[J]. Science, 1999, 286(5444):1531－1533.

[6] Valentine D, Kastiner M, Wardlaw G, et al. Biogeochemical investigations of marine methane seeps, Hydrate Ridge, Oregon[J]. Journal of Geophysical Research: Biogeosciences, 2005, 110:G02005.

[7] 吴时国，陈珊珊，王志君，等. 大陆边缘深水区海底滑坡及其不稳定性风险评估[J]. 现代地质，2008，22(3)：430－437 (WU Shiguo, CHEN Shanshan, WANG Zhijun, et al. Submarine landslide and risk evaluation on its instability in the deepwater continental margin[J]. Geoscience, 2008, 22(3):430－437 (in Chinese))

[8] Chaytor J, Brink U, Solow A, et al. Size distribution of submarine landslides along the U. S. Atlantic margin[J]. Marine Geology, 2009, 264(1):16－27.

[9] Sultan N, Marsset B, Ker S, et al. Hydrate dissolution as a potential mechanism for pockmark formation in the Niger delta[J]. Journal of Geophysical Research: Solid Earth, 2010, 115(B8):B08101.

[10] Judd A. Natural seabed gas seeps as sources of atmospheric methane[J]. Environmental Geology, 2004, 46(8): 988－996.

[11] 陈忠，颜文，陈木宏，等. 海底天然气水合物分解与甲烷归宿研究进展[J]. 地球科学进展，2006，21(4):394－400 (CHEN Zhong, YAN Wen, CHEN Muhong, et al. Advances in gas hydrate dissociation and fate of methane in marine sediment[J]. Advances in Earth Science, 2006, 21(4):394－400 (in Chinese))

[12] Solomon E, Kastner M, MacDonald I, et al. Considerable methane fluxes to the atmosphere from hydrocarbon seeps in the Gulf of Mexico[J]. Nature Geoscience, 2009, 2(8):561－565.

[13] Greinert J, Mcginnis D, Naudts L, et al. Atmospheric methane flux from bubbling seeps: spatially extrapolated quantification from a Black Sea shelf area[J]. Journal of Geophysical Research: Oceans, 2010, 115:C01002.

[14] Berndt C, Feseker T, Treude T, et al. Temporal constraints on hydrate-controlled methane seepage off Svalbard [J]. Science, 2014, 343(6168):284－287.

[15] Lelieveld J, Crutzen P, Dentener F. Changing concentration, lifetime and climate forcing of atmospheric methane: Tellus B[J]. Chemical and Physical Meteorology, 1998, 50(2):128－150.

[16] Edenhofer O, Pichs-Madruga R, Sokona Y, et al. Climate change 2014: mitigation of climate change. Contribution of working group III to the fifth assessment report of the intergovernmental panel on climate change [R]. New York: Cambridge University Press, 2014:1－1435.

[17] Leifer I, Luyendyk B, Boles J, et al. Natural marine seepage blowout: contribution to atmospheric methane[J]. Global Biogeochemical Cycles, 2006, 20:GB3008.

[18] Rehder G, Leifer I, Brewer P, et al. Controls on methane bubble dissolution inside and outside the hydrate stability field from open ocean field experiments and numerical modeling[J]. Marine Chemistry, 2009, 114(1):19 －30.

[19] Kemfert C, SchillW P. An analysis of methane mitigation as a response to climate change copenhagen consensus center[J]. Copenhagen Consensus on Climate, 2009, 1(1):5－38.

[20] Paull C, Buelow W, Ussler W, et al. Increased continental-margin slumping frequency during sea-level lowstands above gas hydrate bearing sediments[J]. Geology, 1996, 24(2):143－146.

[21] 蒋干清，史晓颖，张世红. 甲烷渗漏构造、水合物分解释放与新元古代冰后期盖帽碳酸盐岩[J]. 科学通报，2006，51(10):112－138 (JIANG Ganqing, SHI Xiaoying, ZHANG Shihong. Methane leakage structure, hydrate decomposition release and late Neoproterozoic ice cap carbonate[J]. Chinese Science Bulletin, 2006, 51(10):112－138 (in Chinese))

[22] 魏合龙，孙治雷，王利波，等. 天然气水合物系统的环境效应[J]. 海洋地质与第四纪地质，2016，1(1):1－13 (WEI Helong, SUN Zhilei, WANG Libo, et al. Perspective of the environment effect of natural gas hydrate system[J]. Marine Geology and Quaternary Geology, 2016, 1(1):1－13 (in Chinese))

[23] Schiermeier Q. Fears surface over methane leaks[J]. Nature, 2008, 455:572－573.

[24] Li J, Ye J, Qin X, et al. The first offshore natural gas hydrate production test in the South China Sea[J]. China Geology, 2018, 1(1):5－16.

[25] Ye J, Qin X, Xie W, et al. The second natural gas hydrate production test in the South China Sea[J]. China Geology, 2020, 3(2):197－209.

[26] Ye J, Qin X, Qiu H, et al. Preliminary results of environmental monitoring of the natural gas hydrate production

test in the South China Sea[J]. China Geology, 2018, 1(2):202－209.

[27] Rehder G, Brewer P, Peltzer E, et al. Enhanced lifetime of methane bubble streams within the deep ocean[J]. Geophysical Research Letters, 2002, 29(15):21－24.

[28] Sauter E, Muyakshin S, Charlou J, et al. Methane discharge from a deep-sea submarine mud volcano into the upper water column by gas hydrate-coated methane bubbles[J]. Earth & Planetary Science Letters, 2006, 243(3):354－365.

[29] Olsen J, Skjetne P. Modelling of underwater bubble plumes and gas dissolution with an Eulerian-Lagrangian CFD model[J]. Applied Ocean Research, 2016, 59:193－200.

[30] Yapa P, Dasanayaka L, Bandara U, et al. A model to simulate the transport and fate of gas and hydrates released in deepwater[J]. Journal of Hydraulic Research, 2010, 48(5):559－572.

[31] Li X, Chen G, Zhang R, et al. Simulation and assessment of gas dispersion above sea from a subsea release: a CFD-based approach[J]. International Journal of Naval Architecture and Ocean Engineering, 2018b, 11(1):353－363.

[32] Alves S, Orvalho S, Vasconcelos J. Effect of bubble contamination on rise velocity and mass transfer[J]. Chemical Engineering Science, 2005, 60(1):1－9.

[33] Tryon M, Brown K, Torres M, et al. Measurements of transience and downward fluid flow near episodic methane gas vents, Hydrate Ridge, Cascadia[J]. Geology, 1999, 27(12):1075－1078.

[34] Greinert J. Monitoring temporal variability of bubble release at seeps: the hydroacoustic swath system GasQuant[J]. Journal of Geophysical Research: Oceans, 2008, 113:C07048.

[35] Wei J, Wu T, Deng X, et al. Acoustic characteristics of cold-seep methane bubble behavior in the water column and its potential environmental impact[J]. Acta Oceanologica Sinica, 2020, 39(5):133－144.

[36] Gomes V, Hassan M. Coalseam methane recovery by vacuum swing adsorption[J]. Separation and Purification Technology, 2001, 24(1):189－196.

[37] Xiao G, Saleman T, Zou Y, et al. Nitrogen rejection from methane using dual-reflux pressure swing adsorption with a kinetically-selective adsorbent[J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 372:1038－1046.

[38] Zhou Y, Fu Q, Shen Y, et al. Upgrade of low-concentration oxygen-bearing coal bed methane by a vacuum pressure swing adsorption process: performance study and safety analysis[J]. Energy & Fuels, 2016, 30:1496－1509.

[39] Egorov A V, Nigmatulin R I, Rimskii-Korsakov N A, et al. Breakup of deep-water methane bubbles[J]. Oceanology, 2010, 50(4):469－478.

[40] 孙姣，姜楠，陈文义，等. 静止水中单个近壁大气泡运动特性的实验研究[J]. 实验力学，2019，34(6):973－980 (SUN Jiao, JIANG Nan, CHEN Wenyi, et al. Experimental study on single large bubble rising behavior near vertical wall in stagnant water[J]. Journal of Experimental Mechanics, 2019, 34(6):973－980 (in Chinese))

[41] 鞠花，陈刚，李国栋. 静水中气泡上升运动特性的数值模拟研究[J]. 西安理工大学学报，2011，27(3):344－349 (JU Hua, CHEN Gang, LI Guodong. Research and numerical simulation of motion behaviors of single bubble rising in still water[J]. Journal of Xi′an University of Technology, 2011, 27(3):344－349 (in Chinese))

[42] Gurera D, Bhushan B. Movement of air bubbles under various liquids using bioinspired conical surfaces[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2021, 582:41－50.

[43] Konno Y, Fujii T, Sato A, et al. Key findings of the world′s first offshore methane hydrate production test off the coast of Japan: toward future commercial production[J]. Energy & Fuels, 2017, 31(3):2607－2616.

[44] Oyama A, Masutani S. A review of the methane hydrate program in Japan[J]. Energies, 2017, 10(10):1447－1459.

Motion behavior and adsorption recovery of methane bubbles in sea-floor leakage based on laboratory tests

SU Danyi[1,2,3], LIANG Qianyong[1,2,3], GUO Binbin[1,2,3], XIA Zhen[3], XIA Zhidong[4], DONG Yifei[1,2,3], JIANG Sumeng[1], WU Xuemin[1,2,3], XIAO Xi[1,2,3], ZHANG Tingting[1,2,3], YANG Lin[1,2,3], HE Huice[1,2,3], ZHONG Chao[1,2,3], WU Xiaoyu[1,2,3]

(1. Southern Marine Science and Engineering Guangdong Laboratory (Guangzhou), Guangzhou 511458, Guangdong, China; 2. National Engineering Research Center of Gas Hydrate Exploration and Development, Guangzhou 510075, Guangdong, China; 3. Guangzhou Marine Geological Survey, China Geological Survey, Ministry of Natural Resources, Guangzhou 510075, Guangdong, China; 4. School of Materials Science and Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China)

Abstract: Methane leaked from the seabed may affect the marine environment, as well as the global climate and carbon cycle. However, we have limited knowledge of the movement of methane bubbles in the water column. Based on the laboratory experiments of methane release in water, the movement and characteristics of methane bubbles under different methane leakage conditions are studied. It is shown that methane bubbles merge, separate and break during their rise, and the movement path shows "S" shape. The bubble size and rising velocity increase with the amount of gas increasing. The bubble movement is also affected by the obstacles in water, which is related to the amount of gas released, the roughness and shape of the obstacle surface. Using the data of natural gas hydrate production test in Japan, it is found that the short-term release of a large amount of methane will induce prominent increase in the velocity and dynamic pressure of the water. In addition, the methane adsorption experiments in water show that the adsorption capacity of activated carbon could be increased by 5% after hydrophobic treatment.

Keywords: methane bubble; laboratory experiments; movement; adsorption