水合物分解的噪声研究

侯 森[1,2]，胡长青[1]，蒿超凡[1,2]
(1. 中国科学院声学研究所东海研究站，上海 201815；2. 中国科学院大学，北京 100049)

摘要：海洋中水合物在分解后会形成大量气泡并向外辐射噪声信号。基于水合物分解的特点，建立了适用于描述水合物分解的非理想气泡的振动模型，并通过数值方法分别对辐射噪声的频率和辐射声压做了仿真模拟。结合测量二氧化碳水解噪声的实验数据，对分解得到的不同半径气泡辐射噪声频率和声压做了统计分析。结果表明，理论模型与实验结果吻合较好，该研究对监测水合物的泄漏分解等具有重要的意义。

关键词：水合物分解；辐射噪声；气泡振动频率
中图分类号：O427 **文献标识码**：A **文章编号**：1000-3630(2019)-03-0258-05
DOI 编码：10.16300/j.cnki.1000-3630.2019.03.004

Study of hydrate dissociation noise

HOU Sen[1,2], HU Chang-qing[1], HAO Chao-fan[1,2]
(1. *Shanghai Acoustic Laboratory, Institute of Acoustics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai* 201815, *China*;
2. *University of Chinese Academy of Sciences, Beijing* 100049, *China*)

Abstract: Hydrates in the ocean will form a large number of bubbles and radiate noise signals after dissociation. Based on the characteristics of hydrate dissociation, the vibration model suitable for describing non-ideal bubbles after hydrate dissociation is established. The frequency and pressure of the radiation noise are simulated by numerical methods. By measuring the noise of carbon dioxide hydrolysis, the frequency and sound pressure of bubble radiation noise with different radii are analyzed statistically. The results show that the theoretical model is in good agreement with the experimental results. The study in this paper is of great significance for monitoring the leakage dissociation of hydrate.
Key words: hydrate dissociation; radiated noise; bubble vibration frequency

0 引 言

海洋环境中存在着大量水合物，主要包括甲烷水合物和二氧化碳水合物等，广泛分布于高压低温的海底。当外部环境改变时，随着压强的减小和温度的升高，水合物会迅速水解形成大量气泡，产生泄漏。据统计，每年都有大量水合物分解进入海洋环境，这不仅会加剧温室效应，还会为航运和海上平台作业带来安全隐患。由于水合物在形成气泡时会向外辐射噪声信号，研究水合物分解时的噪声信号特性，可以为利用声学方法监测水合物分解泄漏提供理论基础，同时也可对可燃冰开采、环境保护、航运安全等方面的研究有促进意义。

国内外学者对甲烷水合物分解泄漏的研究由来已久。LEIFERA 等[1]在 2005 年对全球海底的甲烷水合物的总量做了预测，并测算出每年大约有 2×10^{10} kg 水合物泄漏进入海洋环境，阐述了水合物巨大的泄漏量。2006 年，EBERHARD 等[2]则在浅海对海底冷泉进行了观察与测量，通过高速摄像机在浅海海底拍摄了甲烷水合物泄漏形成的气泡群。但是光学拍摄方法局限很多不适用于较深海域的长时间观测。顾兆峰等[3]在 2008 年利用侧扫声呐获得了我国南海北部的冷泉声图像，但是主动声学方法不适用于对海洋的长时间观测。而被动声学方法则具有可长时间监测，易于布放设备等优点。针对水合物分解的动力学研究，国内外学者也做过很多杰出的工作。YOON 等[4]做了大量实验，得到了甲烷水合物和二氧化碳水合物解离的条件。DIAMOND 等[5]则建立了水合物水解的微观动力学模型，从分子角度阐述了水合物水解的过程与性质。UDDIN 等[6]则以微观 MD 模型为基础，从宏观上解释了水合物解离形成气泡的过程。同时国内很多学者也做了大量的工作和试验。

本文在水合物水解生成气泡的物理模型的基础之上，建立了水合物分解气泡的噪声振动模型。对不同半径下的水合物气泡的频率和辐射声压做了仿真分析，并进行了实验，提取了实验过程中的

收稿日期：2018-12-03；**修回日期**：2019-01-21
基金项目：国家自然科学基金资助项目(11674353)
作者简介：侯森(1993－)，男，山东济南人，博士研究生，研究方向为水声学。
通讯作者：胡长青，E-mail: hchq@mail.ioa.ac.cn

噪声信号的声压幅值和频率，并与理论值进行了比对验证。

1　水合物分解的噪声模型

1.1　水合物分解生成气泡模型

水合物在高压低温的环境下可以保持稳定状态，当外界的环境达到反应的阈值时，水合物将吸热分解产生大量的气泡。不同水合物的稳态曲线如图 1 所示。图 1 中，曲线 Q1 代表的是甲烷水合物的稳态曲线；Q2 是二氧化碳水合物的稳态曲线；Q3 为液(固)态二氧化碳的稳态曲线。UDDIN 等[6]基于大量实验数据建立了宏观描述水合物分解产生气泡的物理模型。不同水合物在分解过程中有很强的相似性，只在具体参数上有所不同，这里以甲烷水合物分解为例，简述水合物分解过程。

第一阶段：扩散和气泡生成

$$m\mathrm{CH_4}\cdot n\mathrm{H_2O}\xrightarrow{k_d}x\mathrm{CH_4}(d)+y\mathrm{H_2O}(g,l)+z\mathrm{CH_4}(b)+(m-x-z)\mathrm{CH_4}\cdot(n-y)\mathrm{H_2O}+\Delta H \quad (1)$$

在溶解未饱和的液体中，甲烷水合物的分解产物主要有扩散溶于水中的甲烷 $\mathrm{CH_4}(d)$，进入气泡的甲烷 $\mathrm{CH_4}(b)$，液态水以及冰晶微粒 $\mathrm{H_2O}(g,l)$。其中反应速率(k_d)与环境的压强、温度和反应界面的大小等有关。通常情况下，这一阶段十分迅速，时间在微秒量级。

第二阶段：气泡的逃逸

$$\mathrm{CH_4}(b)\xrightarrow{k_d}\mathrm{CH_4}(g) \quad (2)$$

随着反应的进行，气泡不断增大，内部压强也不断增强，最终脱离反应界面逃逸进入海洋环境中并脉动向外辐射声信号。这个阶段为向外辐射噪声的主要阶段。噪声辐射的频率以及噪声源级主要取决于生成气泡的半径。

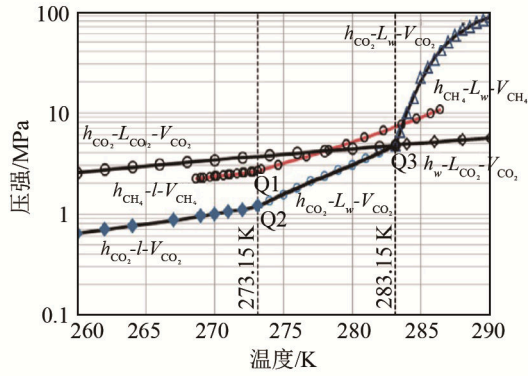


图 1　水合物稳态曲线

Fig.1　Hydrate stability curves

1.2　气泡振动噪声模型

气泡脱离反应界面后，假设其平衡半径为 R_0，在平衡时气泡内外的压强相等，设为 P_{i0}，则存在关系式：

$$P_{i0}=P_0+\frac{2\sigma}{R_0} \quad (3)$$

其中，σ 为液体表面张力系数，P_0 为环境压强。

当环境压强较低或者温度较高时，分解反应十分剧烈迅速，反应生成的小冰晶和未充分反应的水合物固体会在气体分子的裹挟下进入气泡内。在此处可以将气泡内的物质等效看做由不可压缩的固态微粒和可压缩的理想气体混合而成。由于气泡可以有效减缓热传递，阻止气泡内甲烷水合物的进一步吸热反应，同时近似忽略气泡中甲烷分子扩散进入水中，可以认为在较短时间内气泡内气体含量保持不变。通过气体的状态方程，则可以给出任意时刻的气泡内压强 P_i 和平衡时压强 P_{i0} 的关系式：

$$P_i\left[\frac{4\pi}{3}(R^3-\beta R_0^3)\right]=P_{i0}\left[\frac{4\pi}{3}(1-\beta)R_0^3\right] \quad (4)$$

其中，β 为固体颗粒在气泡平衡时的体积分数。R 为气泡任意时刻的半径，R_0 为气泡平衡态时的半径。任意时刻气泡外部的压强可以表示为

$$P_{out}=P_0+\frac{2\sigma}{R}+\frac{4u\dot{R}}{R} \quad (5)$$

其中，u 为粘滞系数。则根据动能定理可得，气泡对液体做的功等于液体动能的增加量，即

$$2\pi\rho R^3\dot{R}^2=\int_{R_0}^{R}(P_{out}-P_i)4\pi R^2\mathrm{d}R \quad (6)$$

式(6)两边对 R 求导，可得到修正后非理想气体情况下的(Rayleigh-Plesset)方程，经整理可得：

$$R\ddot{R}+\frac{3}{2}\dot{R}^2=\frac{1}{\rho}\left\{\left[P_0+\frac{2\sigma}{R}\right]\left[\frac{(1-\beta)R_0^3}{(R^3-\beta R_0^3)}\right]^{\kappa}-P_0-\frac{2\sigma}{R}-\frac{4u\dot{R}}{R}\right\} \quad (7)$$

式(7)具有很强的非线性特点，难以求得其解析解，这里通过数值方法来对气泡振动状态作模拟仿真。

气泡脱离反应界面时的内部压强为 P_{th}，可以近似认为是一个定值，则脱离时的半径与平衡半径存在如下关系：

$$\frac{R_{th}}{R_0}=\sqrt[3]{\frac{P_{i0}}{P_{th}}(1-\beta)+\beta} \quad (8)$$

当气泡半径较大时(R>1mm)，气泡张力对气泡内的压强带来的影响较小，气泡平衡时的压强近似等于环境压强，则对式(8)进行约分，可以认为同一环境下，气泡初始半径与平衡半径的比值为一定值。在给定初始的气泡内压强的情况下，用四阶 Runge-kutta 算法进行了数值仿真，对气泡的振动情况进行了模拟。

假设在环境压强为一个大气压时，气泡初始半径与平衡半径的比值为 0.9 即 $R_{th}/R_0=0.9$。气泡中不可压缩的固液成分占气泡总体积的 10%，即 β=0.1，气泡半径为 7 mm。对单个气泡做时频分析，结果如图 2 所示。从图 2 中可以看出，单个气泡振动具有极强的单频特性，能量集中在共振频率附近，且气泡振动能量衰减较快，会在毫秒量级衰减完毕。

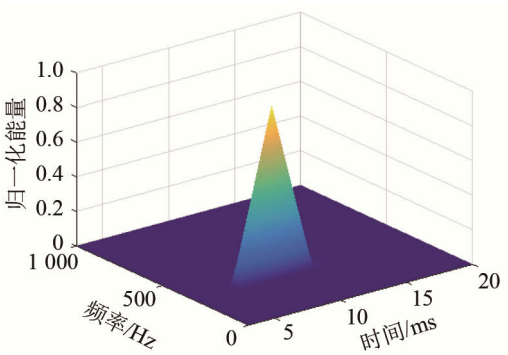


图 2 单气泡振动噪声的时频特性

Fig.2 Time-frequency characteristics of single bubble vibration noise

当环境参数确定时，气泡的振动特性主要取决于气泡本身的半径大小。不同半径的气泡振动曲线如图 3 所示。三条曲线分别代表的是半径为 3、5、7 mm 的气泡的振动变化情况。可见不同半径气泡的振动特性不同，大气泡相对于小气泡振幅更大、频率更低、衰减时间更长。

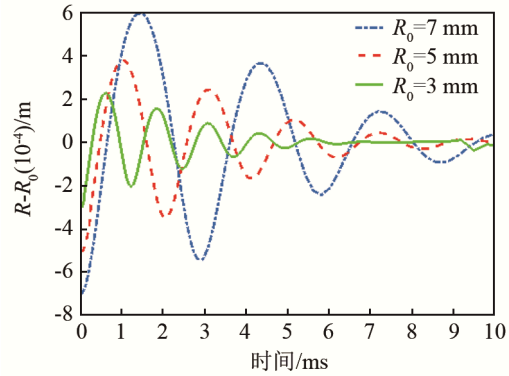


图 3 不同半径气泡的振动曲线

Fig.3 Bubble vibration curves with different radii

相比于普通纯气体气泡，包含了固体微粒的水合物分解生成的气泡在振动特性上会发生改变。其中固体微粒的体积分数 β 和环境参数有关，主要取决于反应时的压强、温度、反应面等，下面着重讨论 β 值对气泡振动频率和辐射声压的影响。

假设气泡半径固定，图 4 中显示了不同 β 值对气泡振动频率的影响。图 4 中从下到上分别为 β=0、0.1、0.2、0.3，可以看出，随着气泡内固体微粒的含量增高，气泡的振动频率也随之增加。

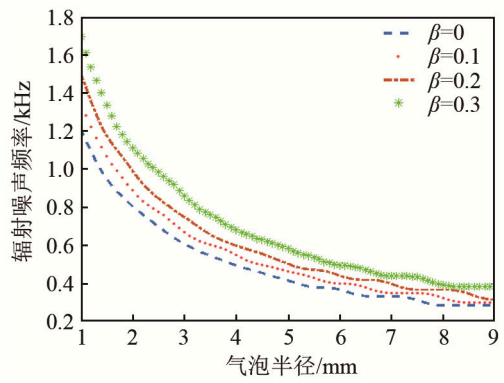


图 4 气泡内固体颗粒对振动频率的影响

Fig.4 Effect of solid particles in the bubble on vibration frequency

气泡辐射声压可以通过气泡周围流体的质量方程和欧拉方程推得：

$$\frac{\partial \rho}{\partial t}+\nabla\cdot(\rho v)=0 \tag{9}$$

$$\frac{\partial v}{\partial t}+(v\cdot\nabla)v=-\frac{\nabla P}{\rho} \tag{10}$$

上式中，ρ 为流体密度，单位 kg·m^{-3}；v 是流体速度向量，单位 m·s^{-1}；P 为流体压强，单位 Pa。气泡周围的径向流体运动速度满足

$$v_r=\frac{R^2\dot{R}}{r^2} \tag{11}$$

将之代入式(9)、(10)，整理可得到气泡的辐射声压为

$$P_b=\rho\left(\frac{R^2\ddot{R}}{r}+\frac{2R\dot{R}^2}{r}-\frac{R^4\dot{R}^2}{2r^2}\right) \tag{12}$$

r 为相距气泡中心的距离，令式(12)中 r=1 m，即可求得气泡的噪声辐射声压，单位为 Pa。气泡噪声辐射声压如图 5 所示，从下到上四条曲线分别代表着固体微粒的体积分数为 β=0、0.1、0.2、0.3。可以发现，气泡的辐射声压不仅会随半径增大而增大，同时也受固体微粒含量的影响，当 β 增大时辐射声压也会随之增大。

气泡内固体微粒的存在对气泡振动会产生较

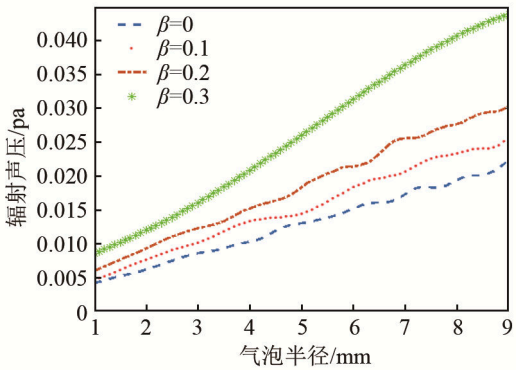


图 5 气泡内固体颗粒对辐射声压的影响

Fig.5 Effect of solid particles in the bubble on the radiated sound pressure

大的影响。从气泡动力学角度看，相比于同半径的纯气体气泡，含固体微粒的气泡导致气体含量降低、可压缩性变差，相当于更小的气泡的振动频率向上偏移；同时当初始半径一定时，初始阶段含固体微粒的气泡会在气泡表面产生更强的径向加速度和速度，形成更强的辐射声压。

2　CO_2 气泡实验

2.1　水箱实验

课题组于 2018 年在实验室水箱中做了分解固态二氧化碳测噪声的实验。利用固态二氧化碳在水箱中的分解来模拟水合物分解产生噪声信号的过程。实验过程中水温为 300 K，压强为一个标准大气压 1×10^5 Pa。

图 6 为试验布放图，图中 A 为水听器，采样率为 32 kHz，量程范围为 1 Hz～12 kHz；C 为投入的固态二氧化碳块；B 为摄像机，像素为 1000 万，拍照曝光时间为 1/1000 s。

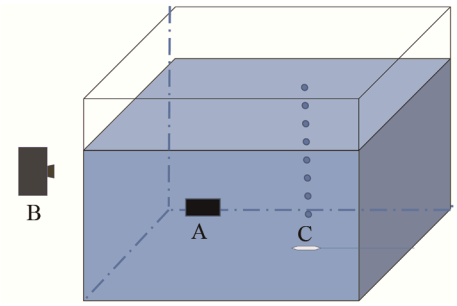
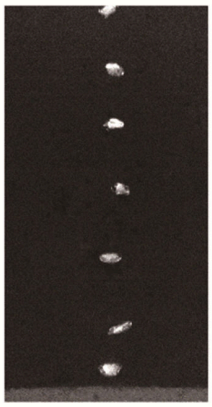


图 6　实验布放图
Fig.6　Experimental arrangement

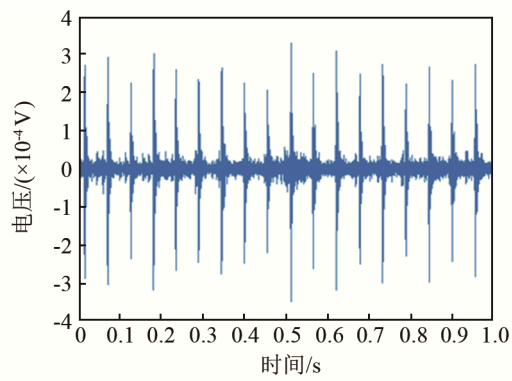
图 7(a)为气泡图像，由于气泡内部含有冰晶微粒等，对光反射较为明显，内部亮度较高，与周围环境对比明显，易于进行边缘检测提取气泡的面积半径等信息。图 7(b)为预处理后截取的 1 s 内的气泡辐射的声信号，由于气泡能量衰减较快，故在时域图上表现为时域上的一串脉冲信号。

提取单个脉冲做时频分析，结果如图 8 所示。可以看出，水合物气泡在生成阶段向外辐射的噪声信号有很明显的单频特性，同时声信号的衰减也极为迅速，能量基本在 10 ms 之内衰减掉，与理论仿真基本吻合。

实验中，为了获得气泡的半径信息，对不同时刻下的气泡进行了拍照，并对图像中的气泡进行了半径信息提取，得到了图 9 所示的不同时刻的气泡半径分布图。图 9 中蓝点为气泡半径的实测值，黑线是对实测值的拟合，用来近似表示不同时刻下的气泡半径大小。从图 9 中可以得到，随着反应的进



(a) 气泡的图像



(b) 气泡的辐射声信号

图 7　气泡的图像和辐射声信号
Fig.7　Picture and the radiated sound signal of bubbles

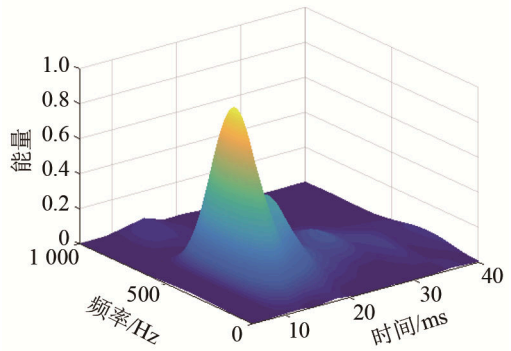


图 8　单个气泡的时频特性
Fig.8　Time-frequency characteristics of a single bubble

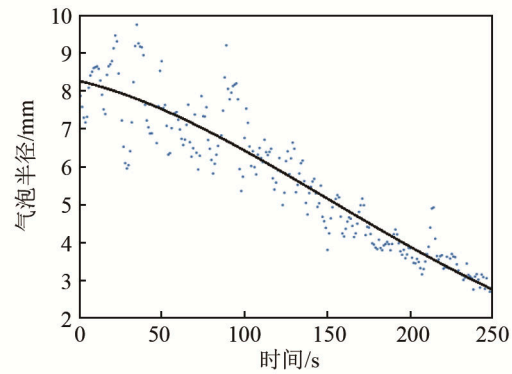


图 9　实验中气泡半径随时间变化图
Fig.9　Variation of bubble radius with time

行，由于固态二氧化碳变小、反应截面的缩小，气泡半径有很明显的下降趋势，实验过程中的气泡半径主要集中在 3～8 mm 之间。

图 10 为实验过程中的时频图，从中可以看出随时间的变化，气泡的辐射声频率不断增大，辐射声压不断变小，气泡的共振频率在 300～1 000 Hz 之间。与反应中气泡半径不断减小及气泡半径范围相对应。

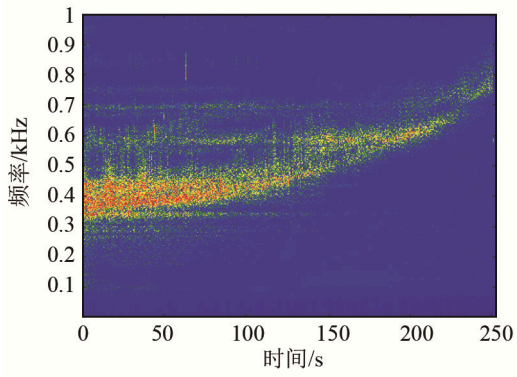


图 10 气泡辐射噪声时频图

Fig.10 Time-frequency diagram of bubble radiated noise

2.2 实验结果

在每个时刻下，对气泡生成的脉冲信号做频谱分析，并对气泡图像做气泡半径提取，即可得到气泡半径和辐射声信号频率的对应关系，如图 11 所示。红点为实测点，蓝色曲线为 β=0.15 时理论模型的计算结果。从图 11 中可以看出，计算的结果较为准确地反映出气泡辐射频率随半径的变化趋势。

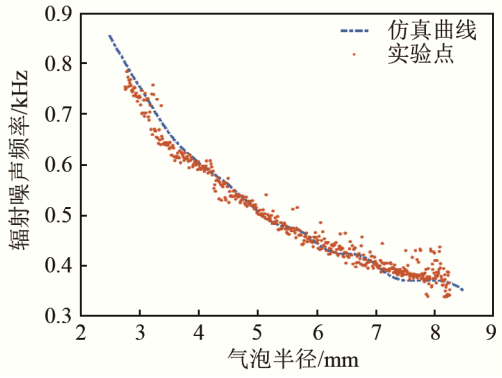


图 11 气泡振动频率随半径的变化图

Fig.11 Variation of bubble vibration frequency with its radius

在每个时刻下对气泡半径和辐射声峰值进行提取，可以得到半径与辐射声压的对应关系，如图 12 所示。其中红色散点为提取得到的脉冲信号的声源级，蓝色曲线为 β=0.15 时的计算值，两者结果相近。其中声源级计算公式如式(13)所示，标准声压取 10^{-6} Pa。

$$SPL=20\lg\frac{P}{P_{\mathrm{ref}}} \tag{13}$$

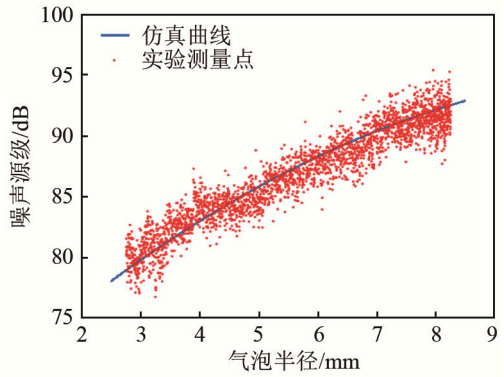


图 12 气泡辐射声压随半径的变化关系

Fig.12 Variation of bubble radiation sound pressure with its radius

综合图 11 和图 12，在本次实验中理论模型与实验结果较为吻合。

3 结 论

在环境温度较高、压强较小的情况下，由于水解反应的剧烈，可能会导致生成的气泡中包含了固态冰晶及水合物等微粒，进而改变了气泡的振动特性。本文根据水合物分解形成的气泡特点，推导了水合物分解形成的气泡的振动方程，并讨论了气泡内固体微粒成分对气泡辐射声压和频率的影响：固体微粒的存在会导致气泡辐射频率的增大和辐射声压的增强。

本文并做了二氧化碳水解实验，获得了不同半径下气泡的辐射频率和辐射声压，通过与理论模型的比对，发现结果较为吻合，理论可以较好地对实验结果做出解释。

参 考 文 献

[1] LEIFER I , BOLES J . Measurement of marine hydrocarbon seep flow through fractured rock and unconsolidated sediment[J]. Marine and Petroleum Geology, 2005, **22**(4): 551-568.

[2] SAUTER E J, MUYAKSHIN S I, CHARLOU J L, et al. Methane discharge from a deep-sea submarine mud volcano into the upper water column by gas hydrate-coated methane bubbles[J]. Earth and Planetary Science Letters, 2006, **243**(3-4): 354-365.

[3] 顾兆峰, 刘怀山, 张志珣. 浅层气逸出到海水中的气泡声学探测方法[J]. 海洋地质与第四纪地质, 2008, **28**(2): 129-135.
GU Zhaofeng, Liu Huaishan, Zhang Zhixun, et al. Acoustic detecting method for bubbles from shallow gas to sea water[J]. Marine Geology and Quaternary Geology, 2008, **28**(2): 129-135.

[4] YOON J H, CHUN M K, LEE H. Generalized model for predicting phase behavior of clathrate hydrate[J]. AIChE J. 2002, **48**(6): 1317-1330.

[5] DIAMOND L W, AKINFIEV N N. Solubility of CO_2 in water from−1.5 to 100 °C and from 0.1 to 100 MPa: evaluation of literature dataand thermodynamic modelling[J]. Fluid Phase Equilib, 2003, **208**(1), 265-290.

[6] UDDIN M, COOMBE D. Kinetics of CH_4 and CO_2 hydrate dissociation and gas bubble evolution via MD simulation[J]. Journal of Physical Chemistry A, 2014, **118**(11): 1971-1988.