

# Molekylær modellering av oppsprekking i gasshydrater

Henrik Andersen Sveinsson

Fysisk institutt  
Det matematisk-naturvitenskapelige fakultet  
Universitetet i Oslo

8. mai 2015

# Oversikt

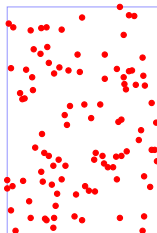
- 1 Introduksjon og Bakgrunn
- 2 Modellering og simulering (med resultater)
- 3 Oppsummering

# Oversikt

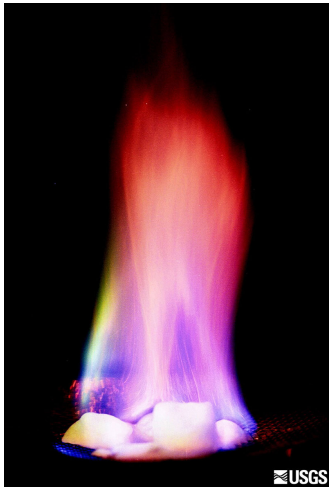
- 1 Introduksjon og Bakgrunn
- 2 Modellering og simulering (med resultater)
- 3 Oppsummering

# Hva gjør jeg i masteren min?

Jeg kombinerer 3 ting som ikke er så vanlig å kombinere:



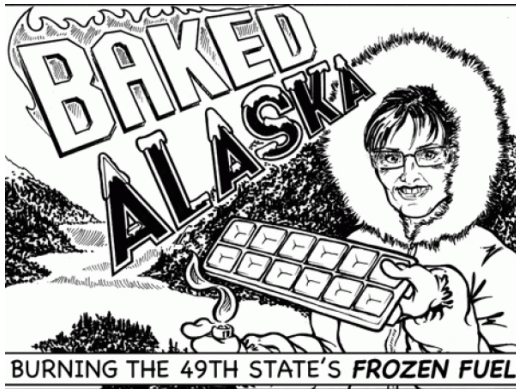
# Hva er gasshydrater?



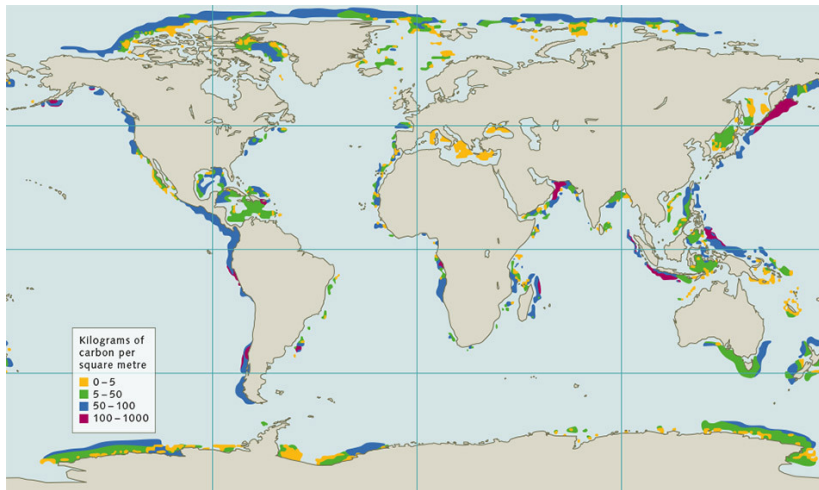
- Et isliknende stoff som inneholder molekyler av stoffer som opptrer som gasser under vanlige forhold.
- Vanligvis mener man metanhydrater når man sier gasshydrater.

## Bruksområder

- Energi (brenne metan)
- CO<sub>2</sub>-lagring



Det ligger masse gasshydrater i havet, men sannsynligvis ikke så mye som man ofte blir fortalt..



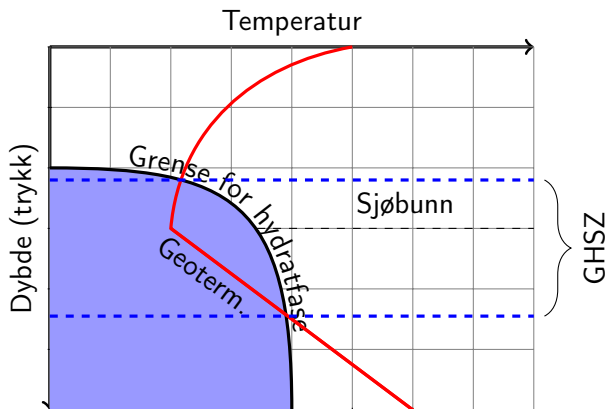
Figur: *The World Ocean Review, Marine Resources – Opportunities and Risks, 2014*

Det ligger masse gasshydrater i havet, men sannsynligvis ikke så mye som man ofte blir fortalt..





Det ligger masse gasshydrater i havet, men sannsynligvis ikke så mye som man ofte blir fortalt..



# Risiko

## Operasjonell

- Tette rør



## Geologisk

- Sedimentskred
- *the clathrate gun hypothesis*

# Overordnet mål: Utvinne metan fra gasshydrater, og lagre CO<sub>2</sub>

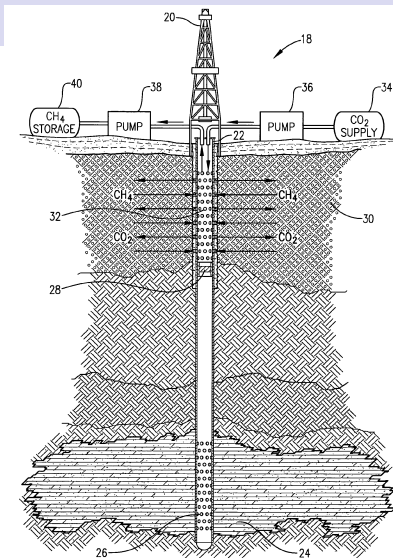


FIG. 2

# Hva lurer vi på akkurat nå?

Hvordan sprekker i gasshydrater bidrar til å oppløse hydratet.

## Materialeegenskaper

- Hva er bruddstyrken?
- Er gasshydratet spøtt eller duktilt?
- Hvor mye metan frigjøres ved oppsprekking?
- Hva er bruddmekanismen?

## Simuleringsteknisk

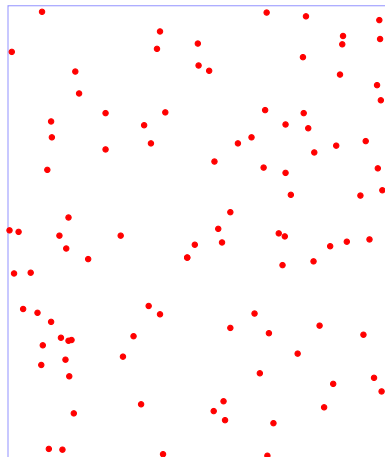
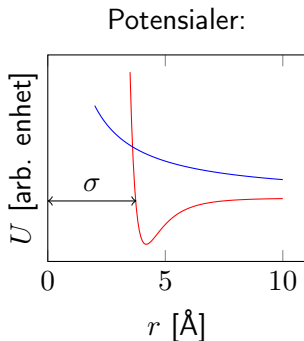
- Hvilke interaksjonspotensialer er best?
- Hvordan bør man utløse sprekker?

# Oversikt

- 1 Introduksjon og Bakgrunn
- 2 Modellering og simulering (med resultater)
- 3 Oppsummering

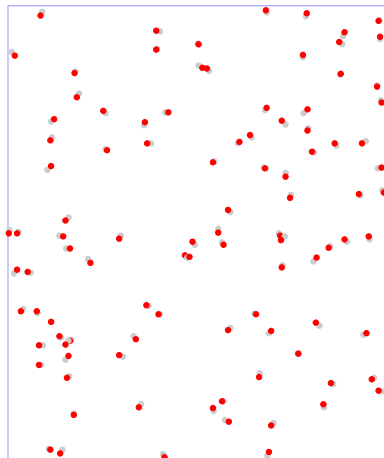
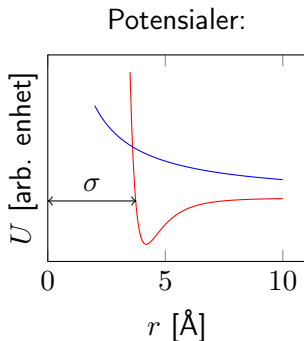
# Molekylærdynamikk: Tidsutvikle et system av punktpartikler som styres av Newtons 2. lov, $\mathbf{F} = m\ddot{\mathbf{r}}$

Partikler med posisjoner og hastigheter



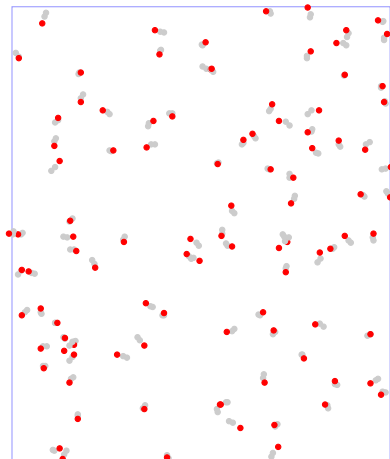
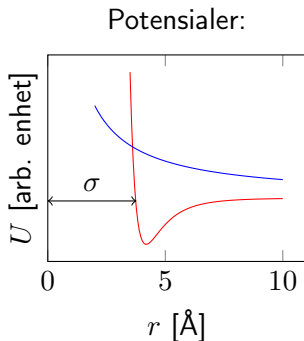
# Molekylærdynamikk: Tidsutvikle et system av punktpartikler som styres av Newtons 2. lov, $\mathbf{F} = m\ddot{\mathbf{r}}$

Partikler med posisjoner og hastigheter



# Molekylærdynamikk: Tidsutvikle et system av punktpartikler som styres av Newtons 2. lov, $\mathbf{F} = m\ddot{\mathbf{r}}$

Partikler med posisjoner og hastigheter





# Molekylærdynamikk: Tidsutvikle et system av punktpartikler som styres av Newtons 2. lov, $\mathbf{F} = m\ddot{\mathbf{r}}$

Lennard–Jones-  
potensialet

$$U_1 = 4\epsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]$$

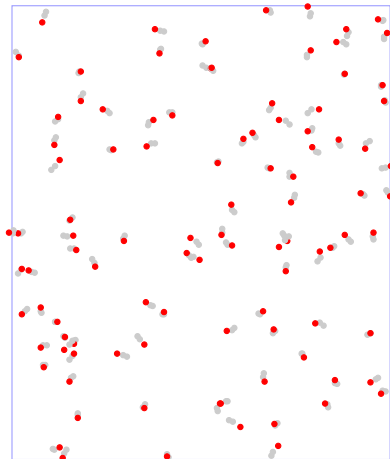
Coulomb-potensialet

$$U_2 = k \frac{q_a q_b}{r}$$

Kraftberegning

$$\mathbf{F} = -\nabla U$$

Partikler med posisjoner og hastigheter

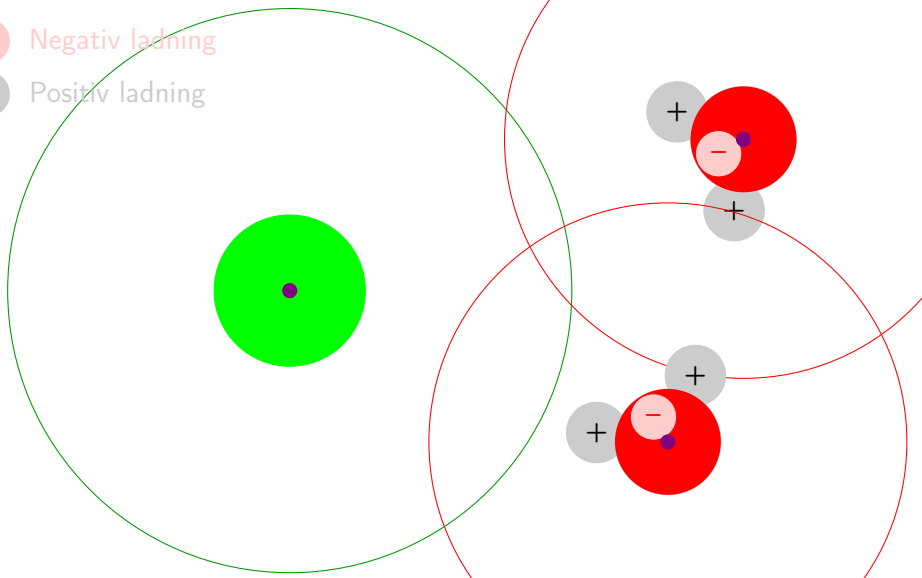


# TIP4P/ICE + UAM (vann og metan)

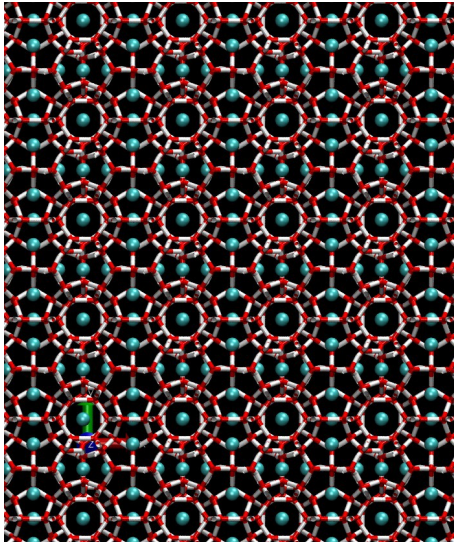
● Lennard-Jones-sentrum

— Negativ ladning

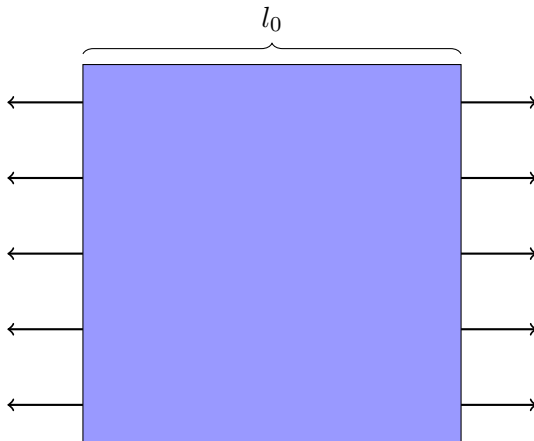
+ Positiv ladning



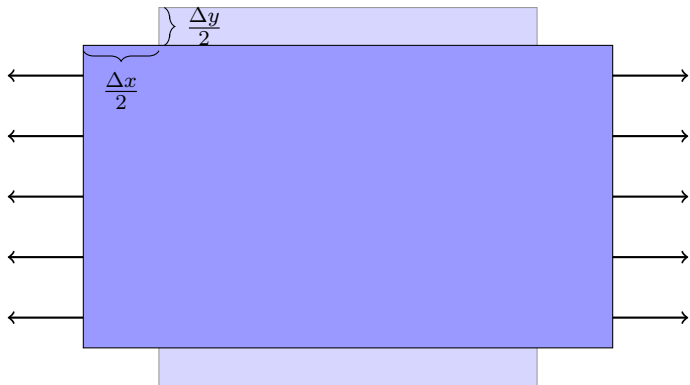
# TIP4P/ICE + UAM (vann og metan)



# Simulert system for elastiske egenskaper



# Simulert system for elastiske egenskaper



# Simulert system for elastiske egenskaper

Beregner Youngs modul og Poissonforholdet basert på de forrige figurene:

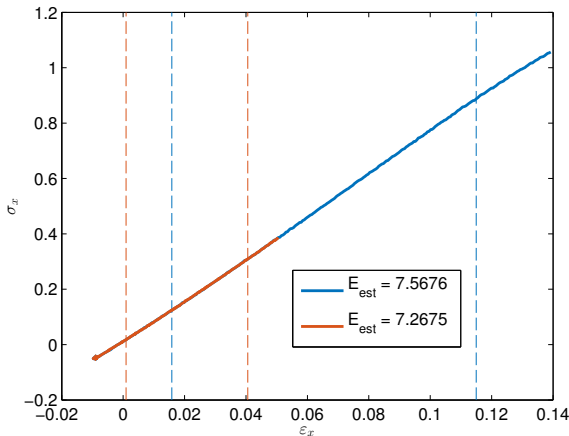
## Youngs modul

$$E = \frac{F_x l_0}{A \Delta x} = \frac{\sigma_x}{\epsilon_x}$$

## Poissonforholdet

$$\nu = -\frac{\Delta y}{\Delta x}$$

# Elastiske egenskaper

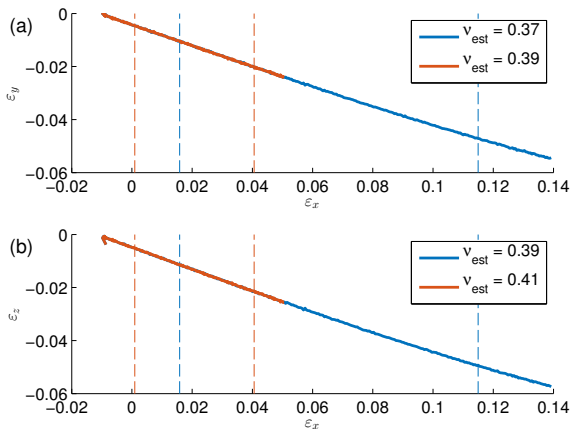


Youngs modul er omtrent 7.1 GPa.

Det ser bra ut.  
(Exp  $\approx 7.8$  GPa).  
Til sammenlikning:

PMMA har  $\approx 3$  GPa.

# Elastiske egenskaper

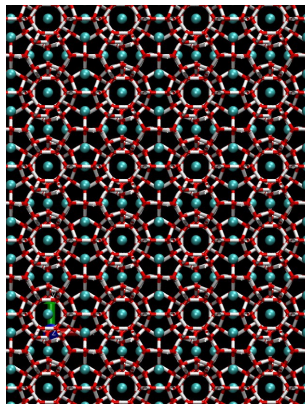


Poissonforholdet er omtrent 0.4.

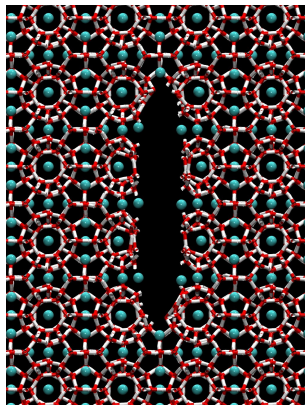
Det er litt mye.  
(Exp  $\approx 0.32$ )



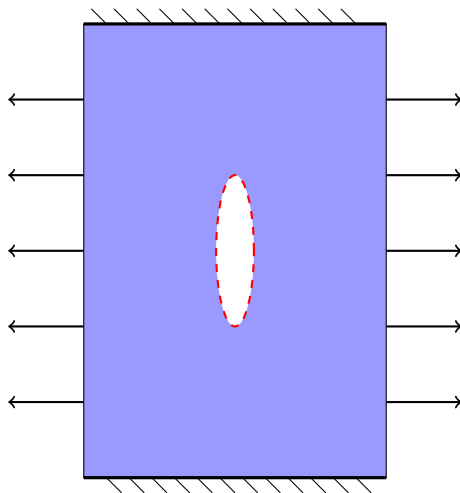
# Simulert system for sprekker



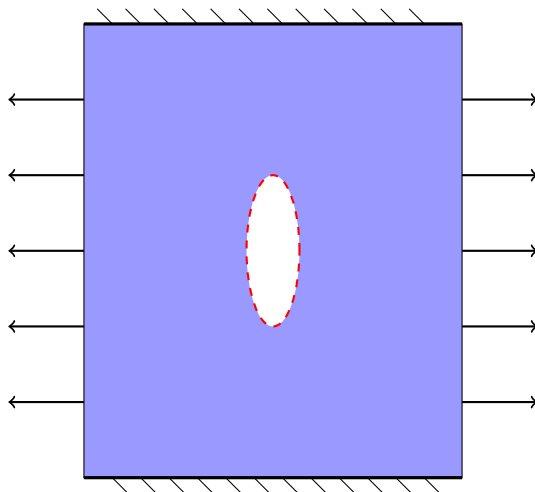
# Simulert system for sprekker



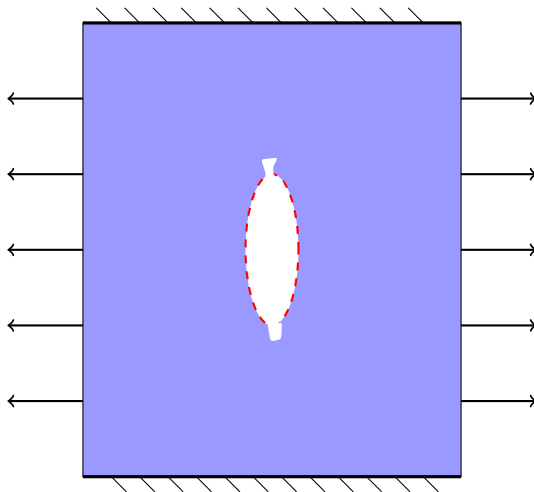
# Simulert system for sprekker



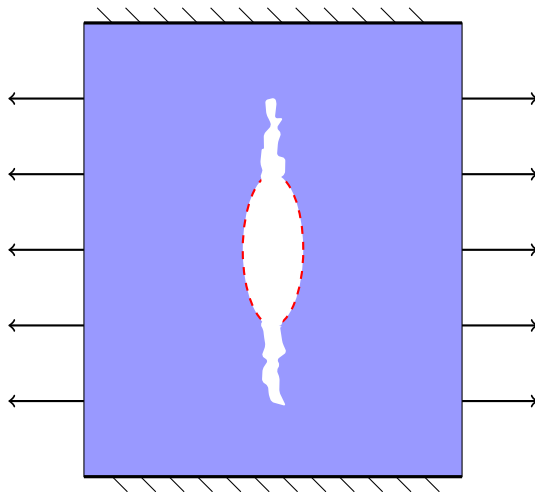
# Simulert system for sprekker



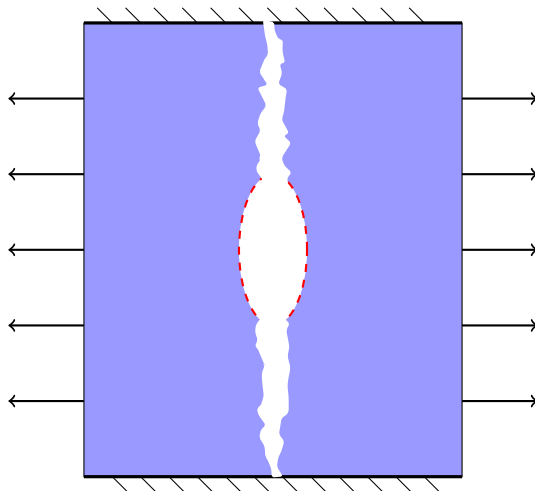
## Simulert system for sprekker



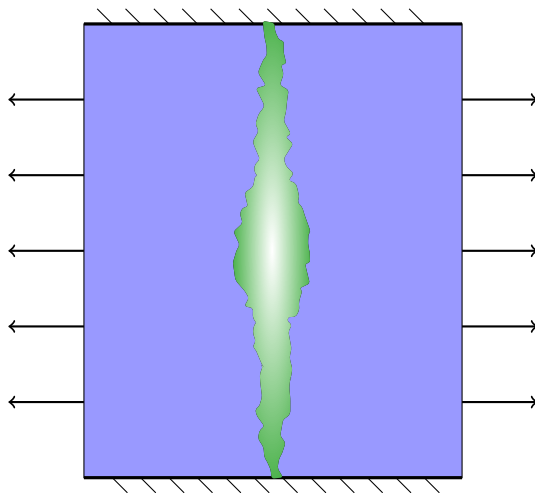
# Simulert system for sprekker



## Simulert system for sprekker



## Simulert system for sprekker





# Hva skal til for at det sprekker opp?

## Griffith og Irwins energibalanse

$$\mathcal{G} > \mathcal{G}_c \stackrel{\text{sprøtt}}{=} 2\gamma_s$$

Dersom den *mekaniske* energien som frigjøres ved å åpne ny sprekkflate ( $\mathcal{G}$ ) er større enn energien som kreves for å åpne sprekken ( $\mathcal{G}_c$ ), vil sprekken vokse.

Bruddstyrken defineres vanligvis som den mekaniske energien som må tilføres med tensilt stress for å åpne sprekkareal. Tilført energi måles ved å integrere stresset over utvidelsen:

$$W = \int F \, dx = A \int_{l_0}^{l_0 + \Delta x} \sigma_x \, dx \quad (1)$$

# Bruddstyrke

$$\mathcal{G}_c \approx 0.4 \text{ J/m}^2$$

$$K_{Ic} \approx 0.06 \text{ MPam}^{\frac{1}{2}}$$

Dette betyr at en sprekk vil løpe dersom det å åpne en kvadratmeter med sprekk fører til at det frigjøres 0.4 Joule med *mekanisk* energi.

Resultatet er omtrent det samme som eksperimentelle resultater for vanlig is.

## Hva var det vi lurte på?

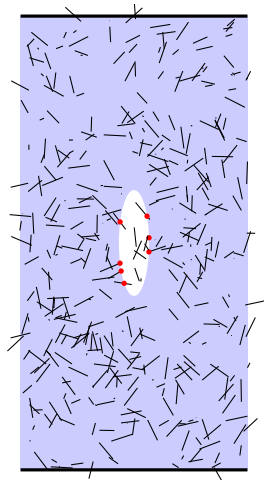
- Bruddstyrke – funnet
- Sprøtt eller duktilt? – Sprøtt
- Bruddmekanisme – Kommer
- Frigjort metan – Kommer

# Måling av arealet til sprekkoverflaten

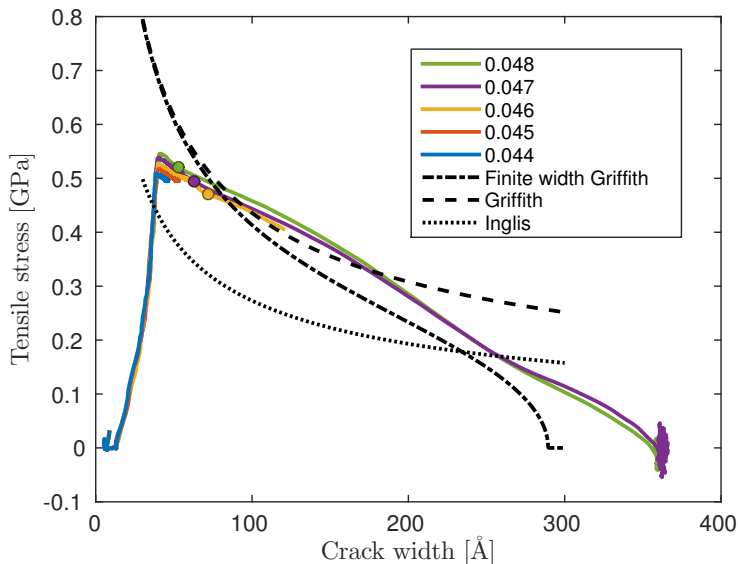
Jeg bruker en  
Monte-Carlo-metode for å finne  
tilgjengelig overflate:

$$A_s = 2V \frac{n_s}{L}$$

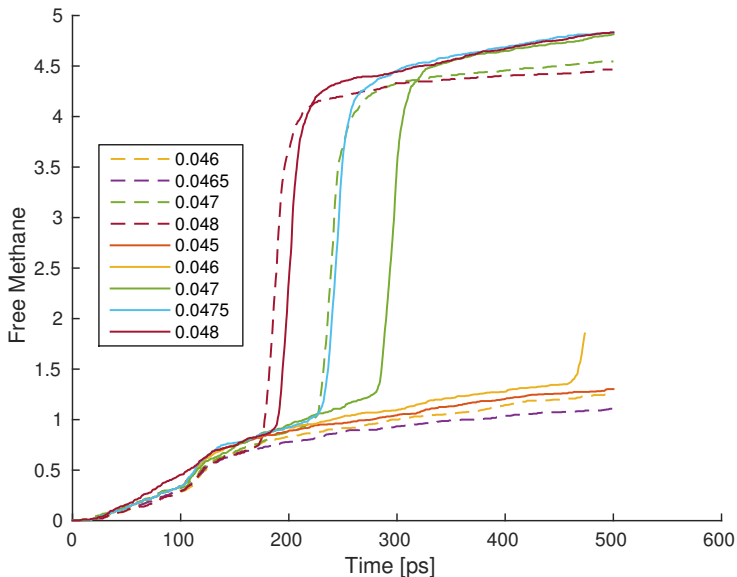
- $A_s$  overflatearealet  
 $V$  volum av prøven  
 $n_s$  antall kryssninger vegg-tomrom  
 $L$  total lengde av trukne linjestykker



# Bruddmekanisme



# Frigjøring av metan: metan frigjøres fort under oppsprekking



# Oversikt

- 1 Introduksjon og Bakgrunn
- 2 Modellering og simulering (med resultater)
- 3 Oppsummering**

# Oppsummering

- Jeg har gjort sprekksimuleringer av gasshydrater med molekylærdynamikk
- Bruddstyrken er omtrent  $0.4 \text{ J/m}^2$
- Gasshydratene mine er sprø, men smelting er en viktig del av sprekkprosessen.
- Metan frigjøres fort, men vi vet fortsatt lite om hvilken rolle det frigjorte metanet har.