

Molekylær modellering av oppsprekking i gasshydrater

Henrik Andersen Sveinsson

Fysisk institutt
Det matematisk-naturvitenskapelige fakultet
Universitetet i Oslo

8. mai 2015

Oversikt

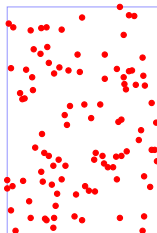
- 1 Introduksjon og Bakgrunn
- 2 Modellering og simulering (med resultater)
- 3 Oppsummering

Oversikt

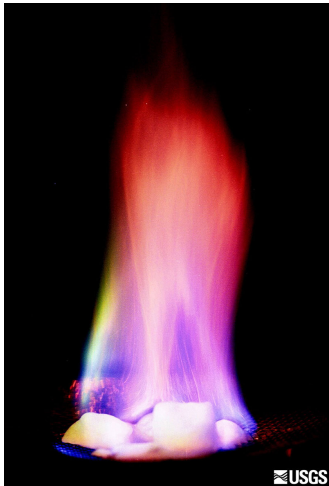
- 1 Introduksjon og Bakgrunn
- 2 Modellering og simulering (med resultater)
- 3 Oppsummering

Hva gjør jeg i masteren min?

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



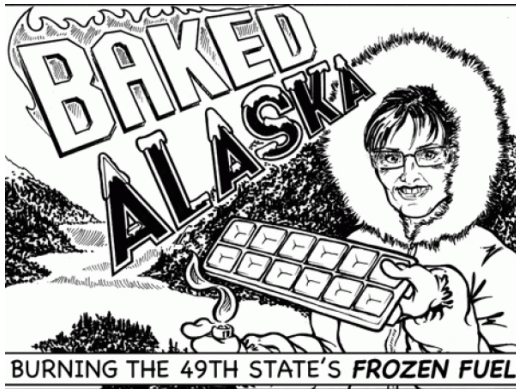
Hva er gasshydrater?



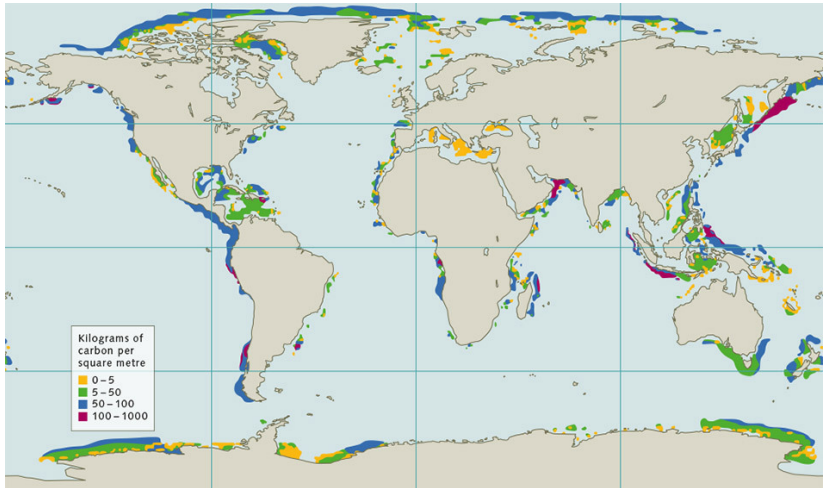
- Et isliknende stoff som inneholder molekyler av stoffer som opptrer som gasser under vanlige forhold.
- Vanligvis mener man metanhydrater når man sier gasshydrater.

Bruksområder

- Energi (brenne metan)
- CO₂-lagring



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

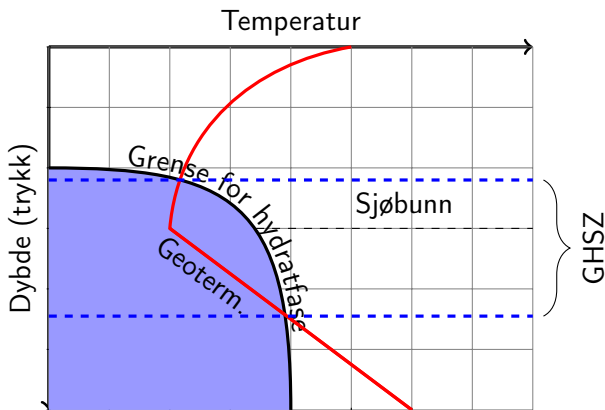


Figur: *The World Ocean Review, Marine Resources – Opportunities and Risks, 2014*

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 CO₂

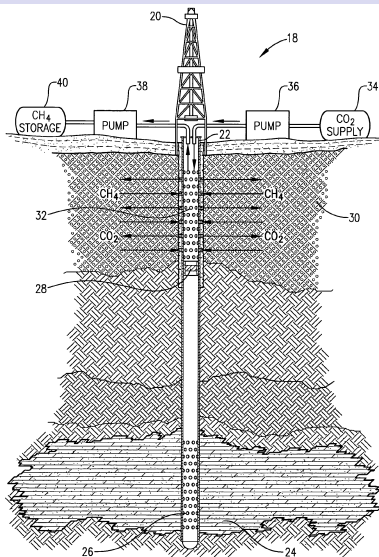


FIG. 2

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

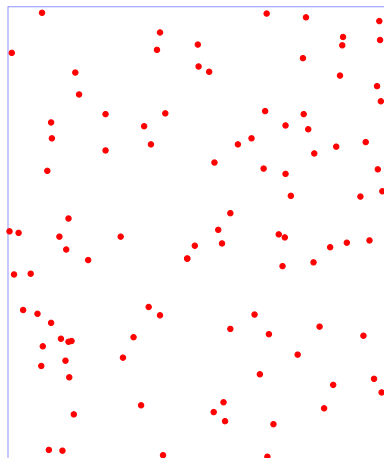
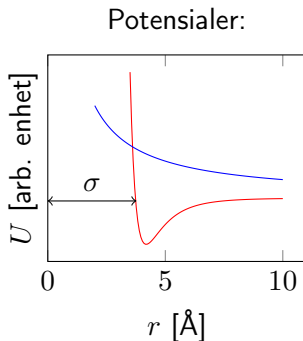
- Hvilke interaksjonspotensialer er best?
- Hvordan bør man utløse sprekker?

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, $\mathbf{F} = m\ddot{\mathbf{r}}$

Lennard-Jones-
potensialet

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

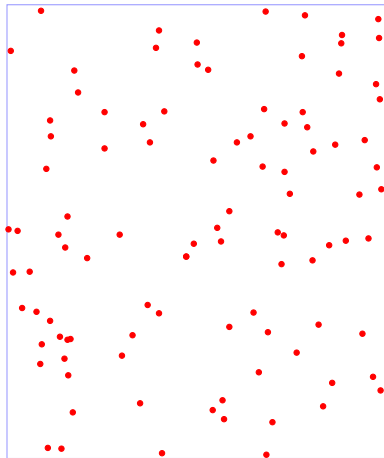
Coulomb-potensialet

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

Kraftberegning

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

Partikler med posisjoner og hastigheter



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

Partikler med posisjoner og hastigheter

Lennard-Jones-
potensialet

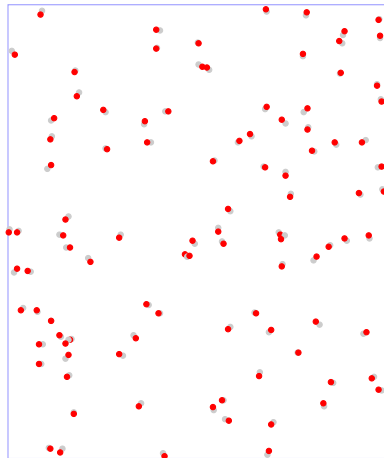
$$U_1 = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]$$

Coulomb-potensialet

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

Kraftberegning

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



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

Lennard–Jones-
potensialet

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

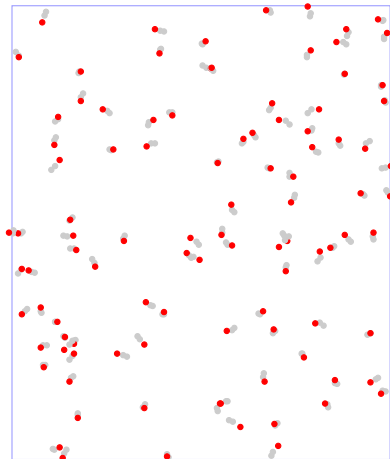
Coulomb-potensialet

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

Kraftberegning

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

Partikler med posisjoner og hastigheter

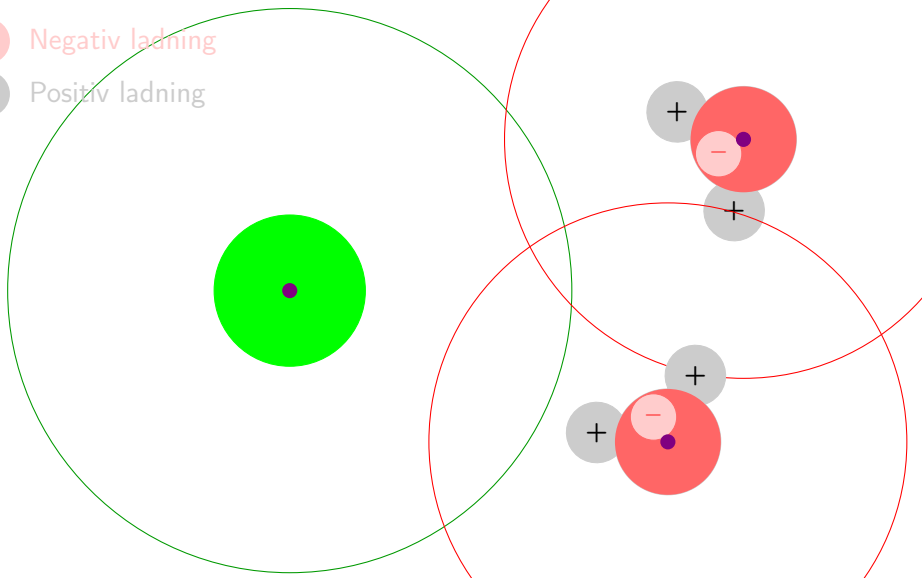


TIP4P/ICE + UAM (vann og metan)

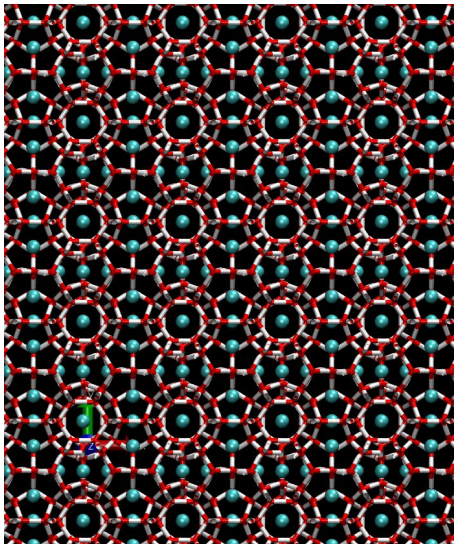
● Lennard-Jones-sentrum

— Negativ ladning

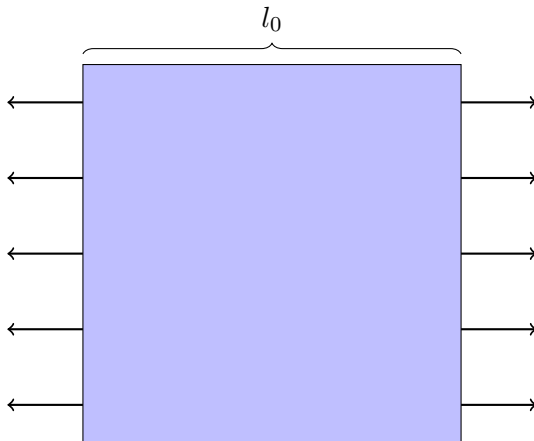
+ Positiv ladning



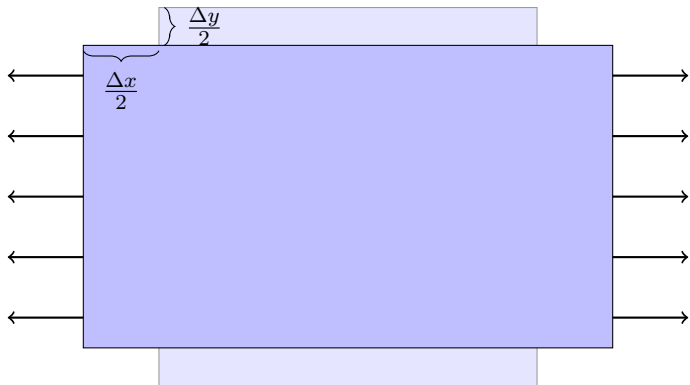
TIP4P/ICE + UAM (vann og metan)



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:

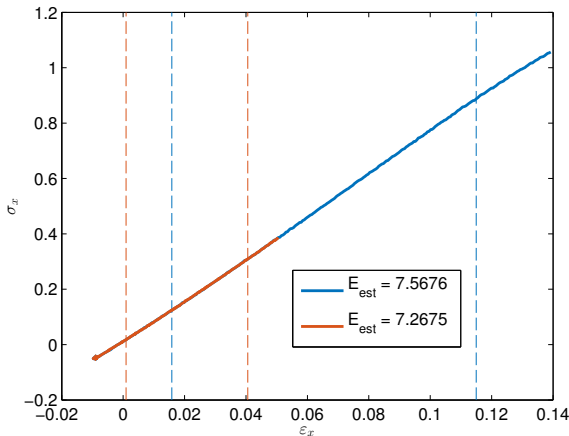
Youngs modul

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

Poissonforholdet

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

Elastiske egenskaper

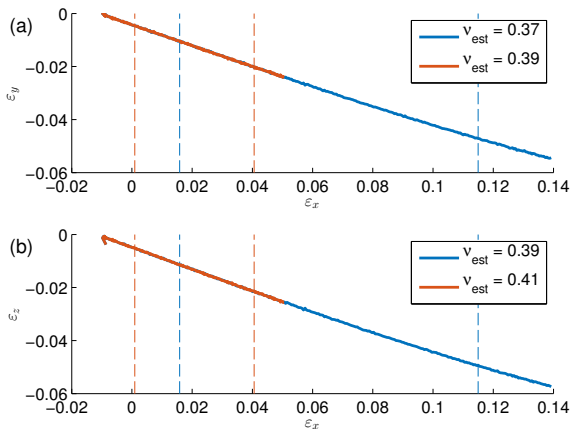


Youngs modul er omtrent 7.1 GPa.

Det ser bra ut.
(Exp ≈ 7.8 GPa).
Til sammenlikning:

PMMA har ≈ 3 GPa.

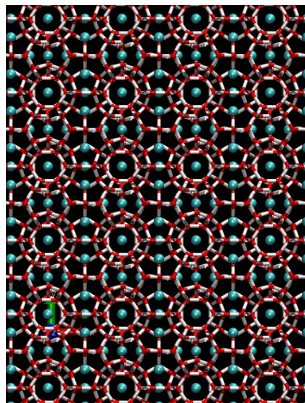
Elastiske egenskaper



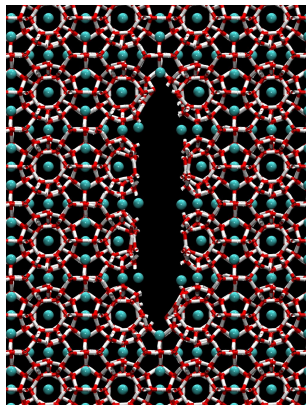
Poissonforholdet er omtrent 0.4.

Det er litt mye.
(Exp ≈ 0.32)

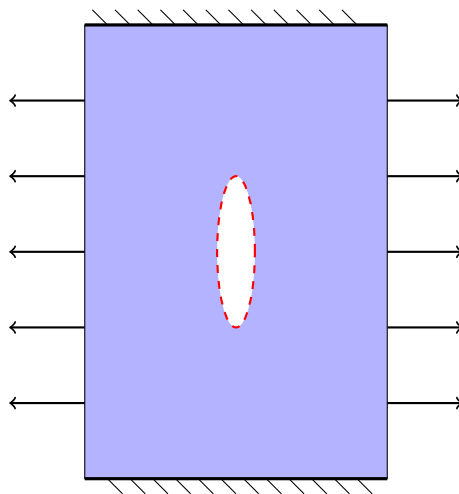
Simulert system for sprekker



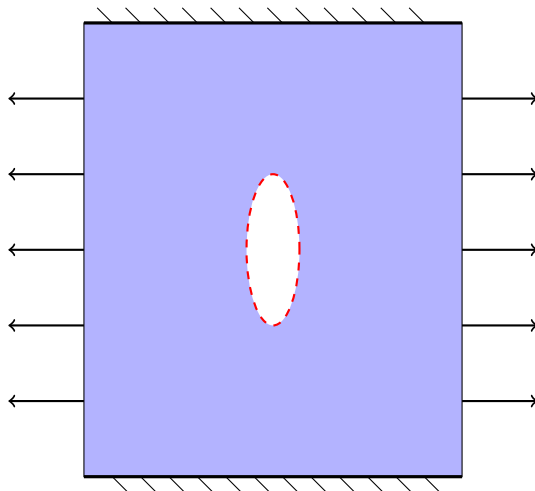
Simulert system for sprekker



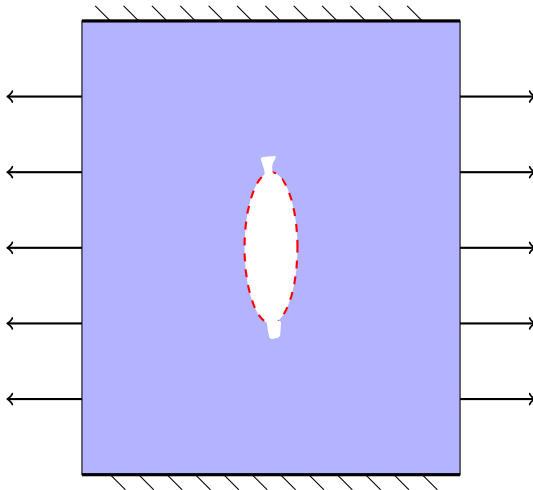
Simulert system for sprekker



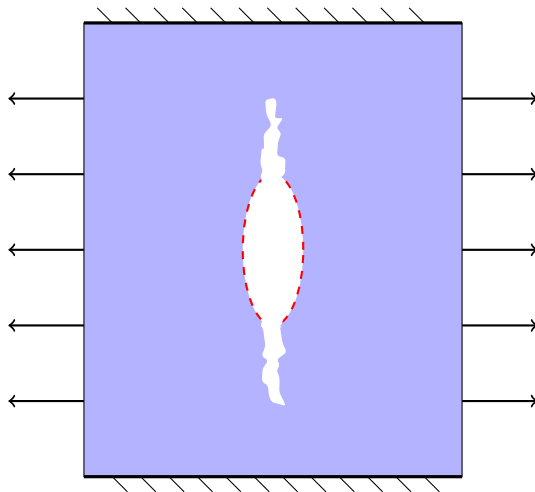
Simulert system for sprekker



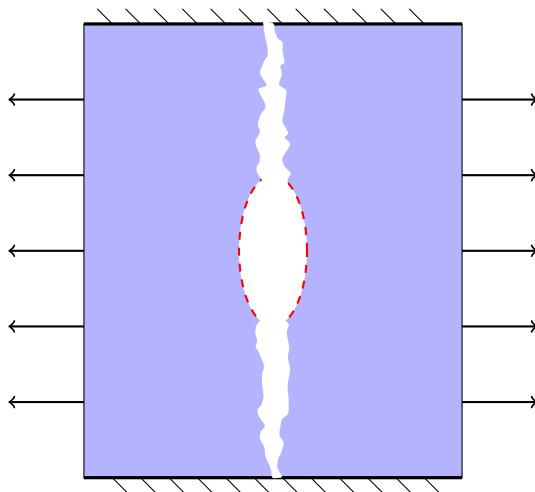
Simulert system for sprekker



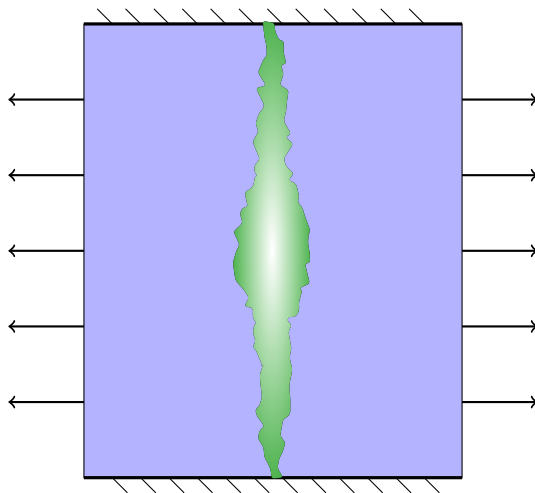
Simulert system for sprekker



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?

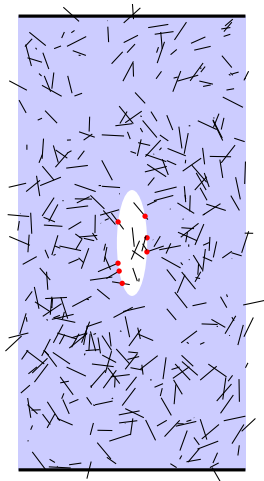
- Bruddstyrke – funnet
- Sprøtt eller duktilt? – Sprøtt
- Bruddmekanisme – Kommer
- Frigjort metan – Kommer

Måling av arealet til sprekkoverflaten

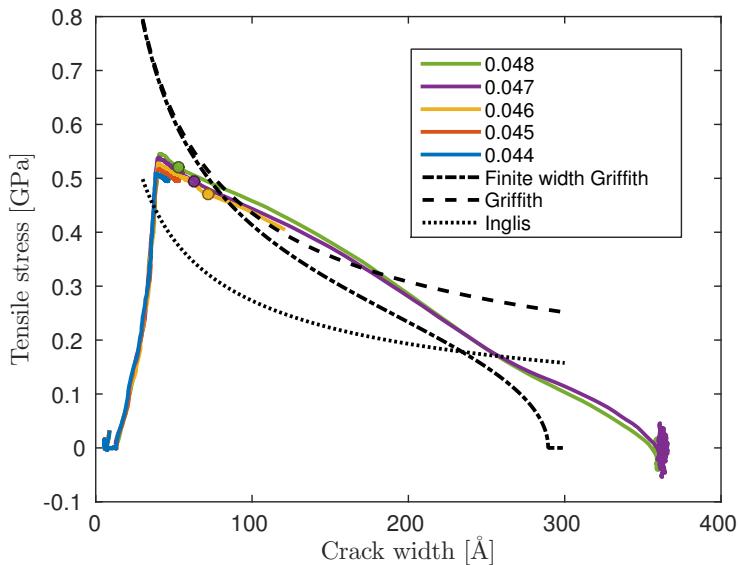
Jeg bruker en
Monte-Carlo-metode for å finne
tilgjengelig overflate:

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

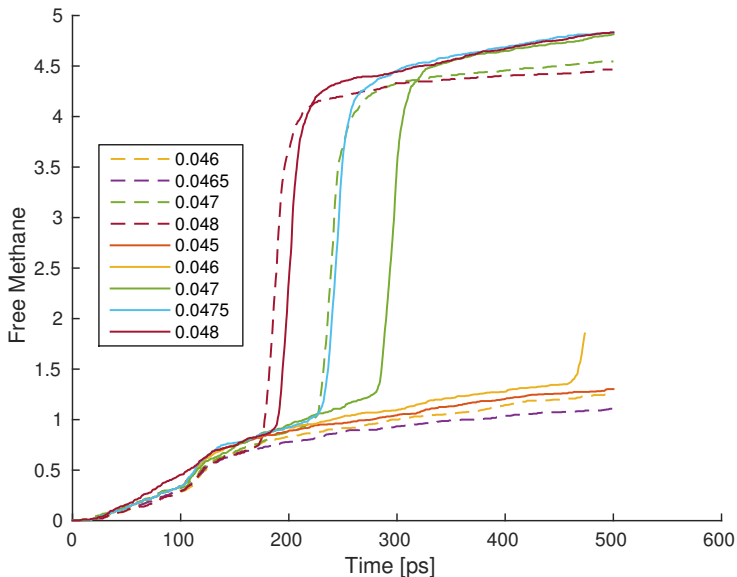
- A_s overflatearealet
 V volum av prøven
 n_s antall kryssninger vegg-tomrom
 L total lengde av trukne linjestykker



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 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.