

Title	Microscopic and Macroscopic Characterization on Mechanical Properties of Gas Hydrate( Abstract_要旨 )
Author(s)	Jihui, Jia
Citation	Kyoto University (京都大学)
Issue Date	2016-03-23
URL	<a href="https://doi.org/10.14989/doctor.k19695">https://doi.org/10.14989/doctor.k19695</a>
Right	学位規則第9条第2項により要約公開; 許諾条件により要約は2016-12-25に公開
Type	Thesis or Dissertation
Textversion	none

京都大学	博士 ( 工学 )	氏名	賈 冀輝
論文題目	Microscopic and Macroscopic Characterization on Mechanical Properties of Gas Hydrate (ガスハイドレートの力学特性に関する微視的及び巨視的評価)		
<p>Gas hydrate has been considered to be a scientific curiosity since it was discovered at the beginning of 19th century. Because a huge amount of natural gas is compressed in the clathrate structures of water molecules-forming network that is widespread occurrence all over the world, it becomes an important potential energy resource which is good substitution for traditional fossil fuel. Hence, exploration and development of gas hydrate have attracted great attentions in industry until the present. Mechanical properties of gas hydrate are crucial factors to predict the stability of the formation during natural gas production as well as geophysical exploration (e.g. seismic exploration) for the future energy resource. This thesis is aimed to characterize mechanical properties (i.e. mechanical strength, elastic property and acoustic impedance (AI)) of gas hydrate with regard to exploration and development. Target scale of the methods is wide from microscopic perspective by Molecular Dynamics (MD) simulation to macroscopic view using AI inversion. The main contents are summarized as follows:</p> <p>The first chapter introduces the background knowledges of gas hydrate research and reviews the contemporary research status. Meanwhile, the structures of the individual chapters and objectives of relevant sub-topics (Chapters 3, 4 and 5) are presented.</p> <p>Chapter 2 is composed of methodologies of MD simulation, rock physics modelling and AI inversion. Basic concepts and relevant calculation algorithms are explained in this chapter.</p> <p>In Chapter 3, the difference of mechanical strength between gas hydrate (sI) and normal ice is compared with constant compressive deformation test (CCDT) from nano-scale performed by MD simulation. As reported by previous researches (compressive creep tests (CCT)), the strength of gas hydrate is nearly 20–40 times as large as that of normal ice, and gas hydrate is a kind of strain hardening materials while strength of normal ice weakens after ultimate strength at strain of ~0.02. This indicates that the strength of hydrate-bearing formation would greatly reduce after hydrate decomposition which will induce geo-hazard, like landslide. However, the microscopic origin of the difference is unknown so far. By MD simulation, gas hydrate indeed exhibits strain hardening if it is confined to a certain finite cross-sectional area along the normal to the compression direction. The “guest” molecules exhibit no long distance diffusion during the deformation process and appear to be responsible for the strain-hardening phenomenon. The methane hydrate is stronger than normal ice, however, their overall magnitudes are comparable by CCDT. As CCT implies extremely slow loading speed, further investigation will be conducted concerning strength magnitude.</p> <p>Chapter 4 presents high resolution pressure-temperature (P-T) diagrams of elastic moduli of CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub> hydrate for the first time. The P-T range covers the conditions of arctic permafrost and marine sediments where natural gas hydrate occurs. On the basis of the P-T diagrams, elastic wave velocities of hydrate-bearing sediments can be evaluated to monitor the formation situations in real time during natural gas production or Carbon Capture and Storage. In addition, it is discovered that the shear modulus and Young’s modulus of the CO<sub>2</sub></p>			

京都大学	博士 ( 工学 )	氏名	賈 冀輝
<p>hydrate increase anomalously with increasing temperature whereas those of the CH<sub>4</sub> hydrate decrease regularly with increase in temperature. Therefore, the thermal effect can enhance the stability and rigidity of the CO<sub>2</sub> hydrate, which has rarely been reported with regard to the crystalline materials. By MD simulations, it is shown that this anomaly is originated from kinetic behavior of the linear CO<sub>2</sub> molecule. The aspherical shape of the water molecules-forming cages limits free rotational motion of the CO<sub>2</sub> molecule at low temperature. With increase in temperature, the CO<sub>2</sub> molecule can rotate easily, and make the whole structure more stable and rigid.</p> <p>In Chapter 5, rock physics modelling and AI inversion are employed to investigate gas hydrate saturations in the Kumano Forearc Basin located in the Nankai Trough. This facilitates characterizations on natural gas hydrate <i>in situ</i> in term of its distribution in the pore space and spatial saturations. As traditional seismic data and well logging data can only identify the existence of gas hydrate by respective indicators, this chapter presents an improvement with quantification on natural occurrence of gas hydrate and a successful application on gas hydrate occurrence in the Kumano Forearc Basin. The results suggest that gas hydrates are probably attached with mineral grains surface and are not floating in the pore fluid. Furthermore, gas hydrates are highly concentrated near the outer ridge at seaward side which is due to overpressure, abundant gas supply and the ancient splay faults in this area. The tectonic activities within underlying accretionary prism significantly influence the hydrate saturation and distribution in the Kumano Forearc Basin. Therefore, it is necessary to consider dynamics of the underlying accretionary prism when characterize hydrate saturation and distribution in the forearc basin. These implications may be available to the forearc basins in other plate convergent margins as well.</p> <p>Chapter 6 concludes the achievements of this thesis, and makes suggestions for the future work concerning improvement of comparisons between simulation results to experimental data.</p>			

## (論文審査の結果の要旨)

メタンハイドレートは将来のエネルギー資源として注目されており、二酸化炭素ハイドレートは地球温暖化防止策として有効な二酸化炭素地中貯留 (CCS) における有望な貯留形態である。本学位論文はこれらの力学特性について、分子動力学シミュレーションを用いて検討するとともに、メタンハイドレート層の岩石物理モデルを用いてその音響インピーダンス特性を評価し、地震探査データからメタンハイドレートの空間分布と飽和率分布を推定することで、メタンの集積メカニズムを解明しようとしたものである。本学位論文により得られた主な成果は次のとおりである。

## 1. メタンハイドレートと氷の降伏後強度特性の違いの原因解明

実験的先行研究により、通常の氷は降伏後にひずみ軟化を示すのに対して、メタンハイドレートはひずみ硬化を示すことが知られていたが、その原因は十分に解明されていなかった。本研究では、メタンハイドレートの籠状構造に閉じ込められたメタン分子はハイドレートが変形しても大きく分散せずに留まり、籠状構造を内部から支えることでその変形を抑制する働きをしていることを示した。これにより、メタンハイドレートが降伏後にひずみ硬化を示す原因を明らかにした。

## 2. メタンハイドレートと二酸化炭素ハイドレートの弾性係数特性評価

メタンハイドレートの開発と CCS を想定した温度圧力範囲で、温度と圧力がそれぞれ 10 ケースの組み合わせからなる合計 100 ケースの温度圧力条件においてメタンハイドレートと二酸化炭素ハイドレートの弾性係数を評価し、その圧力-温度ダイアグラムを作成した。その結果、メタンハイドレートのヤング率と剛性率は温度の上昇にともなって減少するのに対して、二酸化炭素ハイドレートのヤング率と剛性率は逆に、温度の上昇に伴って増加することを見出した。また、この二酸化炭素ハイドレートの一般とは逆の挙動は、ゲスト分子である CO<sub>2</sub> の分子構造とハイドレートの結晶構造に起因することを明らかにした。

## 3. メタンハイドレートの飽和率及び空間分布評価法の開発とメタン集積メカニズムの解明

メタンハイドレート層の岩石物理モデルを用いてその音響インピーダンス特性を評価し、坑井検層データ及び地震探査データから音響逆解析手法を用いてメタンハイドレートの飽和率と空間分布を推定する方法を開発した。また、この方法を用いて熊野灘の前弧海盆におけるメタンハイドレートの飽和率と空間分布を推定するとともに、メタンの集積メカニズムについて考察した。

本論文は、エネルギーの安定供給と地球温暖化防止にそれぞれ資することができるメタンハイドレートの探鉱・開発と CCS を安全かつ効率的に行う上で必要な、ガスハイドレートの力学特性評価とメタンハイドレート資源量評価に役立つ新たな知見と方法を提供しており、学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士 (工学) の学位論文として価値あるものと認める。また、平成 28 年 2 月 22 日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行って、申請者が博士後期課程学位取得基準を満たしていることを確認し、合格と認めた。

なお、本論文は、京都大学学位規程第 14 条第 2 項に該当するものと判断し、公表に際しては、(平成 30 年 3 月 31 日までの間) 当該論文の全文に代えてその内容を要約したものとすることを認める。