

天然气水合物

# 多孔介质中气体水合物分解方法 及模型研究进展

杨 新<sup>1</sup>, 孙长宇<sup>1</sup>, 王璐琨<sup>2</sup>, 栗科华<sup>1</sup>, 陈光进<sup>1</sup>

(1. 中国石油大学(北京)重质油国家重点实验室, 北京 102249;

2. 中国石油天然气股份有限公司, 北京 100011)

**摘要:**为了开发利用天然气水合物资源,需要深入了解多孔介质中天然气水合物的分解规律。对国内外近几年有关多孔介质中气体水合物的分解方法如热激法、降压法、注化学剂法、二氧化碳置换法等进行了综述,指出了各种方法的优缺点,并总结了水合物分解模型的研究进展,同时提出了关于多孔介质中水合物分解研究方向的建议。

**关键词:**水合物;多孔介质;分解;方法;模型

**中图分类号:**TE37

**文献标识码:**A

**文章编号:**1672-1926(2008)04-0571-06

## 0 引言

随着全球石油资源的日益短缺,天然气水合物作为一种清洁、高效的替代能源越来越受到人们的关注。我国南海天然气水合物藏的发现,更使得加强天然气水合物开采研究对解决我国目前面临的能源问题具有了明确的现实意义。

自然界中的天然气水合物主要分布在水深 400~1 000 m、水温低于 10℃、压力大于 3.5 MPa 的海底陆坡的沉积物中<sup>[1]</sup>和陆地永久冻土带,是由气体分子在沉积层空隙中与水结合,在一定温度、压力下形成的。由于多孔介质的影响,使得水合物的情况比较复杂,其生成、分解过程与自由水体系中的水合物有很大差异,研究相对困难。目前,气体水合物的研究多集中于自由水体系,多孔介质中气体水合物的研究相对较少。因此,要实现天然气水合物的工业化开采,首先需研究其在多孔介质中的分解规律。本文针对近年来国内外相关研究进行了概述,并对气体水合物分解研究进行了展望。

## 1 多孔介质中气体水合物分解方法

气体水合物的分解方法主要有:热激法、降压法、注化学剂法和二氧化碳置换法等。

### 1.1 热激法

热激法就是利用钻探技术在天然气水合物稳定层中安装管道,通过热流体(热水、水蒸气、热卤水等)将热量输入到水合物层,使水合物体系的温度上升达到水合物分解所需的温度。电磁加热法是注热开采技术的延伸,沿井的延伸方向在紧邻水合物带(或水合物层内)放入不同的电极,通以交变电流,直接对储层进行加热,储层受热后水合物分解产生天然气。微波对地层有加热、造缝和非热效应,对天然气水合物的加热作用非常显著,可使其温度迅速升高至分解温度以上。微波在防止管道堵塞和天然气水合物资源的开采等方面具有良好的应用前景<sup>[2]</sup>。

天然气水合物热分解规律的研究首先开始于自由水体系。Kamath 等<sup>[3]</sup>将热水注入到水合物中使其分解,着重研究分解过程中气—液—固三相间的热量传递规律。水合物分解产生的水在其表面形成一层薄薄的液膜,这层液膜对传热产生阻力。因此,水合物分解是一个受界面传热控制的过程。Kamath 等认为水合物的分解和流体的泡核沸腾具有一定的相似性,水合物分解时的传热系数由水合物层下面流动的热水来确定。Selim 和 Sloan<sup>[4]</sup>将甲烷水合物的分解动力学看作是热传递控制现象,将

水合物分解作为拟稳定态处理。Ullerich 等<sup>[5]</sup>也对甲烷水合物的热分解进行过研究,他们假定分解过程产生的水直接被甲烷气携带离开固体表面,则水合物的分解可以被认为是一个移动边界的消融问题。

对于真实的多孔介质中形成的水合物,Tsimpanogiannis 和 Lichtner<sup>[6]</sup>用热激法进行了考察。通过加热分解海洋沉积物里的甲烷水合物,考查了影响水合物分解速率的各种因素,包括体系的渗透性、多孔性、热力学性质和气体的运移性质。与永冻区沉积物相比,海洋沉积物的渗透性更低。实验结果表明多孔介质的渗透性是影响水合物分解速率的主要因素。认为由于沉积物的渗透性低,在水合物分解前缘,形成超高的分解压力,导致多孔介质层分裂,水合物暴露出来而继续分解。

Castaldi<sup>[7]</sup>等提出了用热激法开采天然气水合物的新方法。即首先在水合物区找一点,在该点让液体燃料和氧化剂燃烧(图 1)。使用氧气和二氧化碳的混合物作为氧化剂,仅需将温度升至并维持高于水合物区的温度约 10℃。预测计算表明,这种方法所需的能量仅占回收气体能量的 10%。若进一步优化热源点位置,仅需将温度升至高于当地水合物区 5℃即可实现开采。

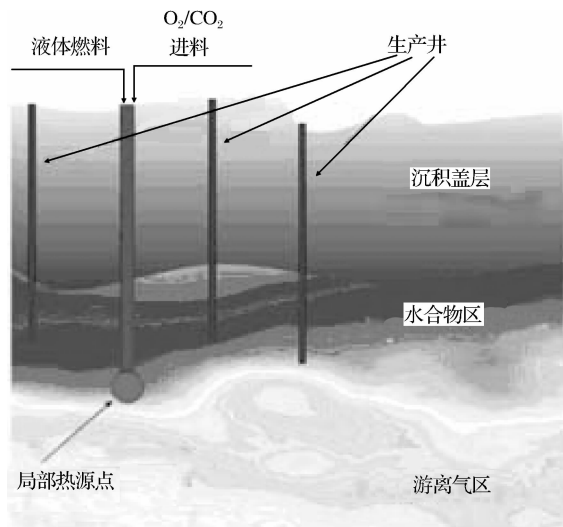


图 1 热激法分解水合物示意<sup>[7]</sup>

## 1.2 降压法

降压法即降低体系的压力,使其低于该温度下水合物的平衡压力。一般通过降低水合物层下面的游离气体的压力,使与气体接触的水合物变得不稳定而分解,分解出的气体由井筒采出,分解出的水留在地层中。通常降压开采适合于高渗透率和深度超过 700 m 的水合物气藏,通过控制天然气的采出速

率可以控制储层压力,进而控制地层水合物的分解。前苏联的麦索亚哈气田就是采用这种方案<sup>[8]</sup>。Ji 等<sup>[9]</sup>借鉴 Makogon<sup>[10]</sup>提出的模型,对降压分解水合物过程中,水合物藏的温度、压力的分布,介质的多孔性以及区域的渗透性进行了分析,模型示意图如图 2 所示。认为水合物藏的物理条件(渗透性、多孔性等)、热力学条件和分解压力决定气体水合物的生产速率;当水合物藏的压力和温度一定时,随着井压的增加,气体的输出量减少,分解端面移动变慢;当水合物藏的压力和井压一定时,气体的生产速率随着水合物藏温度的升高大大降低;当水合物藏的多孔性一定时,渗透性越强,生产速率越快。

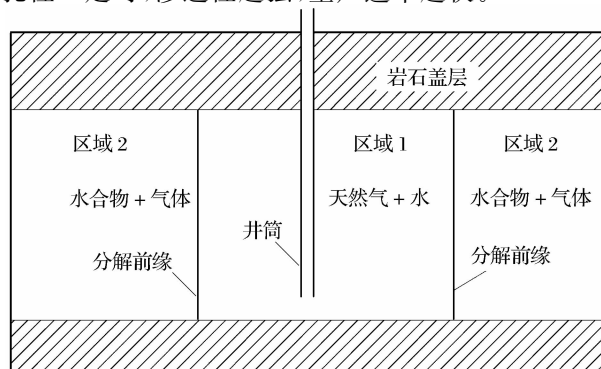


图 2 水合物分解的一维模型示意<sup>[10]</sup>

Kamata 等<sup>[11]</sup>在岩心夹持型压力容器中考察了沉积物中甲烷水合物样品的降压分解情况,发现一侧降压时水合物样品内迅速达到压力均衡,样品温度降至分解压力对应的平衡温度,待水合物分解完后逐渐升至环境温度。压降越大分解气和水的产出速率越大。

Kneafsey 等<sup>[12]</sup>在装有 X 射线的压力反应釜内考察了甲烷水合物生成和分解的行为。主要通过降压法和热激法来分解水合物,观察水合物生成和分解的现象。并通过 X 射线计算机摄影技术(CT)来确定实验过程中反应体系内局部密度的变化及水合物生成和分解引起的内部水的运移情况。这些实验为确认多孔介质中气体水合物的数学模型提供了数据参考。

本实验室孙长宇等<sup>[13]</sup>利用改进的水合物静力学实验装置,采用降压法测定了二氧化碳水合物在不同温度、压力条件下的分解动力学数据。实验数据验证了二氧化碳水合物的分解速率与压力推动力有关,水合物表观分解速率常数与压力推动力成正比。

## 1.3 其它方法

注化学剂法通过向水合物体系里注入抑制剂

(甲醇、乙醇、乙二醇等),改变水合物形成的相平衡条件,降低水合物的稳定温度或升高稳定压力,使体系的平衡曲线偏移,导致水合物体系不稳定造成水合物分解。实验表明,天然气水合物的分解速率与抑制剂种类、注入量、浓度、注入压力和温度有关。注化学剂法一般与热激法联合使用。

由甲烷、二氧化碳在纯水中的相平衡数据表明,二氧化碳水合物的平衡压力低于甲烷水合物的平衡压力,二氧化碳水合物更稳定。二氧化碳置换法即为利用在相同的条件下二氧化碳比甲烷容易生成水合物的特点,将高压二氧化碳注入到主要含甲烷的天然气水合物中,置换出其中的甲烷,而二氧化碳则以二氧化碳水合物的形式存留在地层中。这种方法既消除了温室废气,又得到了能源气体,有助于全球碳扩散的控制和主要含甲烷的天然气水合物的开发。Ota等<sup>[14]</sup>通过实验分析和理论计算认为,用二氧化碳置换天然气水合物里的甲烷气体是可行的。Goel<sup>[15]</sup>总结了当前用二氧化碳气体置换法生产甲烷气体的状况,并提出了用二氧化碳置换甲烷实施过程中存在的问题。樊燕等<sup>[16]</sup>也对该技术的可行性进行了探讨。

宁伏龙等<sup>[17]</sup>提出了利用干岩地热开采海底天然气水合物的设想,即在干热岩中人工创造循环流动通道,让流体与干热岩接触从而获得较高温度的热液,这些热液使得水合物分解。

## 2 水合物分解模型研究

要开采利用天然气水合物资源,不仅要了解和掌握气体水合物的开采方法,而且要在相应的开采方法的基础上建立水合物分解模型,揭示气体水合物分解规律,解决气体水合物分解过程中遇到的问题。在国外,有很多水合物工作者从事这方面的研究。

Verigin等<sup>[18]</sup>将水合物分解过程中释放的水作为分解模型的影响因素之一加以考虑。假设从水合物里释放的水的量是固定不变的,且不影响气体的流动。认为在水合物分解表面上,气体和水的质量守恒。但在气体的运移过程中,忽略了水合物层的温度的变化。

Holder等<sup>[19]</sup>则考虑了水合物分解过程中的温度变化。并使用热传导方程描述水合物层的温度分布,用连续性方程描述气体的流动,通过Darcy定理将压力梯度和气流速度关联起来。通过分解焓的大小和水合物层的压力梯度来确定分解表面的移动速

率。在此基础上,Bushears等<sup>[20]</sup>将水的运移和水合物分解过程中水的影响考虑进去,假设水合物藏中水保持不动,井中的温度恒定,最后得出水合物藏中的温度分布的解析表达式。

Makogon<sup>[10]</sup>将水合物的降压分解过程类比于固体的消融过程,见水合物藏一维模型示意图(图2),引用经典的Stefan方程来描述水合物分解过程中水合物藏的压力的分布,如下所述:

$$\frac{2\Phi_n\mu}{k_n} \frac{\partial P_n}{\partial t} = \frac{\partial^2 P_n^2}{\partial x^2} \quad (1)$$

$$\Phi_1 = (1 - \alpha)\Phi \quad (2)$$

$$\Phi_2 = (1 - \beta)\Phi \quad (3)$$

其中: $\mu$ 为气体的粘度; $k_n$ 为气体在区域1和区域2的渗透系数; $P_n$ 为区域1和区域2中的压力; $\Phi$ 为孔隙度; $\alpha$ 、 $\beta$ 分别为水、水合物的饱和度。当 $0 < x < l(t)$ ,  $n=1$ ;当 $l(t) < x < \infty$ 时,  $n=2$ ,  $l(t)$ 为分解端面与井的距离。

温度分布由对流—传导的热传递方程来描述,其中还包括了节流和绝热的影响。

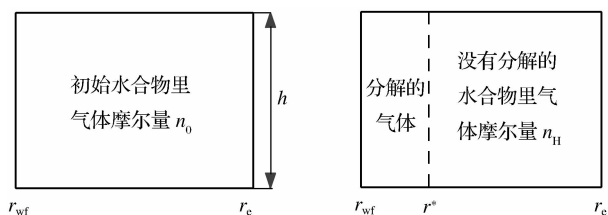
$$a_n \frac{\partial^2 T_n}{\partial x^2} = \frac{\partial T_n}{\partial t} - \frac{c_v k_n}{c_n \mu} \frac{\partial P_n}{\partial x} \left( \frac{\partial T_n}{\partial x} - \delta \frac{\partial P_n}{\partial x} \right) - \eta \frac{\Phi_n c_v}{c_n} \frac{\partial P_n}{\partial t} \quad (4)$$

式中: $a_n$ 为热扩散系数; $c_n$ 为热容; $c_v$ 为气体的恒容热容; $\delta$ 为节流系数; $\eta$ 为气体的绝热系数。式(4)解决了Joule-Thompson节流问题。

Makogon模型将多孔介质里传热的影响考虑进来,应用能量方程描述多孔介质中气体的热力学条件。还考虑了热传导、对流传热和节流的影响。但不足之处是没有考虑分解过程中水的影响。

Musada等<sup>[21]</sup>将水合物的分解过程看作是一个动力学过程。在模型中,水合物的分解速率与平衡压力和气相的压力差相关联。Tsyppkin<sup>[22]</sup>构造了一维多相模型描述水合物藏里气体和水的流动。通过微扰的方法,获得了水合物分解过程中水合物藏的温度和压力的分布。

Goel等<sup>[23]</sup>将分解动力学与放射性扩散方程结合起来,认为影响反应速率的主要因素为水合物的表面积和压差(水合物藏温度下的水合物平衡压力和水合物与气体的界面气相压力之差),模型如图3所示。当水合物分解时,水合物藏分成2个区域,一边是分解的气体,另一边是未分解的水合物。2个区域被一个界面隔开,记作 $r^*$ 。随着水合物的分解,界面 $r^*$ 跟着移动。

图3 水合物分解模型示意<sup>[23]</sup>

由于水合物晶格的破坏,水合物的分解,导致气体从水合物藏里释放出来。如果降压分解水合物,晶格的破坏取决于提供的推动力,即水合物晶格两边的压差。当压差出现在晶格的表面时,离表面近的水合物晶格先破坏,释放出气体。在同样的压差下,更大的表面暴露出来,水合物分解会越来越剧烈。因此水合物的分解速率取决于水合物分解的面积和表面的压差。

平衡压力是水合物藏的温度的函数。当水合物分解时,分解表面的水合物藏的温度降低。温度的降低将会导致平衡压力的降低,分解的驱动力相应降低,气体的释放速率也要降低。通过简化,水合物分解可以通过驱动力的  $n$  次方来表示。水合物藏分解的摩尔速率可以表示为

$$\frac{d(n_0 - n_H)}{dt} = K_d A_s (P_{eq} - P_0)^n \quad (5)$$

式中:  $n_0$  为初始时水合物藏里气体的摩尔数;  $n_H$  为任意时刻  $t$  留在水合物里的气体摩尔数;  $A_s$  为水合物表面积;  $P_{eq}$  为平衡压力;  $P_0$  为气相压力。

水合物分解的表面积  $A_s$  为

$$A_s = 2(n_0 - n_H)^{1/2} \left( \frac{\pi h \varphi S_H R T_{sc}}{B_H P_{sc}} \right)^{1/2} \quad (6)$$

其中:  $B_H$  为气体水合物的构成因子,定义为水合物藏中初始的气体标准体积占单位水合物藏里水合物的体积的比率;  $S_H$  为水合物藏里水合物的饱和度;  $\varphi$  为水合物藏孔隙度;  $h$  为水合物藏高度;  $T_{sc}$  为标准温度;  $P_{sc}$  为标准压力。

假设水合物参数  $P_{eq}$ 、 $P_0$ 、 $h$ 、 $K_d$ 、 $\varphi$  恒定,对方程(5)进行积分,从水合物里释放的甲烷气体的摩尔数为

$$(n_0 - n_H) = K_d^2 \left( \frac{\pi h \varphi S_H R T_{sc}}{B_H P_{sc}} \right) (P_{eq} - P_0)^{2n} t^2 \quad (7)$$

该模型不需要任何经验关联式,预测的结果与文献中报道的实验数据较接近。模型的局限性来源于建模时的假设,即模型假设了单相流体流动,即在水合物藏里分解的水并不影响气体流动,然而,水的出现将会降低气体的相对渗透性和减少气体的产生。

Sun 和 Mohanty<sup>[24]</sup> 建立了多孔介质中甲烷水合物的生成和分解三维模拟方法,包含了 4 个组分(水合物、水、甲烷和盐)和 5 种相态(水合物相、气相、液相、冰和盐的沉积物),并借助 Kim-Bishnoi 模型建立了水合物生成和分解的本征动力学方程。通过假设平衡相态的转换,用变量转换方法处理水的凝固和冰的融化。在水合物生成和分解的控制方程中,应用了质量传递(两相流和分子扩散)、热量传递原理。通过热力学模型来估算盐对水合物生成和分解的影响。

模拟方程中,多孔介质体系的反应表面积  $A_s$  很难确定。Yousif 等<sup>[25]</sup> 采用下式估算甲烷水合物分解时的反应表面积:

$$A_s = \sqrt{\frac{\Phi_c^3}{2K}} \quad (8)$$

式中:  $\Phi_c$  为有效孔隙度;  $K$  为多孔介质的渗透性常数。

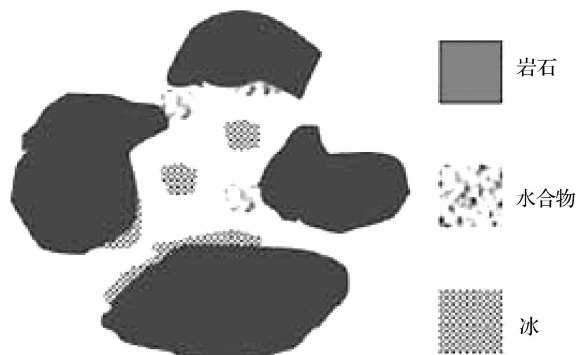
Sun 和 Mohanty<sup>[24]</sup> 提出了下面的概念模型估算水合物生成和分解时的  $A_s$ :

$$A_s = \Gamma A_p \quad (9)$$

式中:  $A_p$  为孔表面积;  $\Gamma$  为活化的孔表面积分数。图 4 描述了水合物生成和分解时反应表面的结构示意图。  $\Gamma$  的具体数值取决于实际反应过程。

实验研究发现,体系中不含盐时,溶液和冰之间的传热阻力增大。若在体系中加入盐、增加初始温度(外部压力恒定)、降低外部压力、增加边界的传热效率都会增大水合物分解速率。

值得注意的是, Kim-Bishnoi 模型是源于纯水体系而提出的, Sun 和 Mohanty 认为,水合物在纯水体系和在多孔介质体系中反应的差别不是由于水合物本征动力学引起的,应该是由在不同体系中传质和传热的差别造成的,因此,可以应用 Kim-Bishnoi 模型来描述多孔介质体系水合物动力学性质。

图4 反应表面结构示意图<sup>[24]</sup>

Gerami 和 Pooladi-Darvish<sup>[26]</sup> 在研究水合物分解时发现, 先前许多研究者的假设: 水合物分解过程中, 在未分解的水合物和分解后的水合物区之间存在一个明显的界面是不成立的。在水合物上部, 分解的气体或水都是可流动的, 压力的降低可从界面蔓延到水合物区, 导致水合物分解在整个区域内进行, 而不是仅仅发生在界面上。据此, 提出的模型可预测降压法分解水合物时气体的生成速率, 比先前(假设存在明显界面)水合物分解模型有更好的预测结果。

随着对水合物分解过程认识的深入, 国内也有人提出了水合物分解模型。陈科等<sup>[27]</sup> 提出了一种降压分解模型来模拟水合物气藏降压分解过程, 并利用此模型预测了水合物分解过程中压力、温度以及水合物饱和度的变化规律。李娜等<sup>[28]</sup> 建立了恒温降压条件下的甲烷水合物分解动力学模型, 该模型的计算值与实验值吻合良好。

杜庆军等<sup>[29]</sup> 基于热力学第一定律和水合物分解规律, 提出了水合物注热开采数学模型。采用数学方法对此模型进行了处理和求解, 编制了数值模拟器。通过实验验证了数值模拟器的有效性。通过对模拟和实验结果分析, 将水合物注热开采分为自由释放、水合物分解和边界效应 3 个阶段。

### 3 结论与建议

多孔介质中水合物的分解方法主要有: 热激法、降压法、注化学剂和二氧化碳置换等。热激法热量损失严重, 效率低, 但易于操作、控制; 降压法能耗小, 但容易二次生成水合物, 需要解决安全问题, 效果不明显。其他的方法, 如注化学剂法, 化学剂价格昂贵, 消耗量大, 经济性差, 生产周期长; 二氧化碳置换法, 甲烷气体回收率低, 回收的气体含二氧化碳需要后续分离。目前, 普遍的做法是采用 2 种或多种方法组合在一起分解水合物, 并且效果明显。例如注热海水同时降压的方法分解水合物, 减少了热量的损失, 降低了分解水合物所需的能量, 气体的产出率更高, 同时提高了热效率。

多孔介质中水合物分解模型大多假设分解过程中水合物是逐层分解的, 即存在一个分解前缘, 此前缘上的每一点都处于相平衡状态。然后结合能量守恒、质量守恒和动量守恒, 将传热、水合物层的渗透性、多孔性以及分解释放出的气体和水的影响考虑进去, 得出分解过程中水合物藏的压力、温度的变化, 多孔介质中水合物的分解动力学方程等。

我国在多孔介质中水合物的分解方面的研究还落后于发达国家, 如美国、日本、加拿大等。以下几个方面的研究需要加强: ①在水合物的分解方法上, 采用几种方法相结合的形式进行研究, 前期的研究表明组合的方法效果优于单一的方法; ②建立水合物分解模型时, 应更真实地模拟水合物分解的情况, 即重视多孔介质中水合物分解机理的研究; ③对水合物储层上部的孔隙水中溶解气的逸散造成的水合物失稳和分解缺乏研究, 这对确定水合物藏的稳定条件、反演其退化过程十分重要; ④在实验室条件下, 多孔介质中水合物样品的合成的质量直接影响水合物分解的研究, 因此, 应加强对多孔介质中水合物样品的合成方法以及实验设备的研究; ⑤水合物生成和分解的监测方法、实验条件应该具有一致性, 并且整个过程应该通过计算机完成数据采集, 减小实验误差; ⑥水合物分解对整个储层外部、内部的力学性质的影响值得考虑, 这关系到水合物储层在分解过程中的安全性。

#### 参考文献:

- [1] David Riestenberg, Olivia West, Sangyong Lee, *et al.* Sediment surface effects on methane hydrate formation and dissociation [J]. *Marine Geology*, 2003, 198: 181-190.
- [2] 李登伟, 张烈辉, 郭了萍, 等. 微波开采天然气水合物气藏技术[J]. *特种油气藏*, 2005, 12(6): 1-3.
- [3] Kamath V A, Holder G D, Angert P F. Three phase interfacial heat transfer during the dissociation of propane hydrates [J]. *Chemical Engineering Science*, 1984, 39: 1435-1442.
- [4] Selim M S, Sloan E D. Modeling and dissociation of an in-situ hydrate [C]. SPE 13597, 75, Proc. 1985 SPE California Regional Meeting, March 27-29, 1985.
- [5] Ullerich J W, Selim M S, Sloan E D. Theory and measurement of hydrate dissociation [J]. *AIChE Journal*, 1987, 33: 747-752.
- [6] Tsimpanogiannis I N, Lichtner P C. Parametric study of methane hydrate dissociation in oceanic sediments driven by thermal stimulation [J]. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2007, 56: 165-175.
- [7] Castaldi M J, Zhou Y, Yegulalp T M. Down-hole combustion method for gas production from methane hydrates [J]. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2007, 56: 176-185.
- [8] Sloan E D. *Clathrate Hydrates of Natural Gas* [M]. Dekker: New York, 1998.
- [9] Ji C, Ahmadi G, Smith D H. Natural gas production from hydrate decomposition by depressurization [J]. *Chemical Engineering Science*, 2001, 6: 5801-5814.
- [10] Makogon Y F. *Hydrates of hydrocarbons* [M]. Tulsa, Oklahoma: Pennwell Publishing Company, 1997.

- [11] Kamata Y, Ebinuma T, Omura R, *et al.* Decomposition behavior of artificial methane hydrate sediment by depressurization method [C]. Proceedings of the 5th international conference on gas hydrate 2005, 3: 818-821.
- [12] Kneafsey T J, Tomutsa L, Moridis G J, *et al.* Methane hydrate formation and dissociation in a partially saturated core-scale sand sample [J]. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2007, 56: 108-126.
- [13] 孙长宇, 马昌峰, 陈光进, 等. 二氧化碳水合物分解动力学研究[J]. 石油大学学报: 自然科学版, 2001, 25(3): 8-10.
- [14] Ota M, Morohashi K, Abe Y, *et al.* Replacement of CH<sub>4</sub> in the hydrate by use of liquid CO<sub>2</sub> [J]. Energy Conversion and Management, 2005, 46: 1680-1691.
- [15] Goel N. In situ methane hydrate dissociation with carbon dioxide sequestration: Current knowledge and issues [J]. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2006, 51: 169-184.
- [16] 樊燕, 刘道平, 谢应明, 等. 用 CO<sub>2</sub> 置换水合物沉积层中 CH<sub>4</sub> 可行性分析[J]. 天然气地球科学, 2007, 18(2): 317-320.
- [17] 宁伏龙, 蒋国盛, 汤凤林, 等. 利用地热开采海底天然气水合物[J]. 天然气工业, 2006, 26(12): 136-138.
- [18] Verigin N N, Khabibullin I L, Khalikov G A. Izvestiya Akademii NaukSSSR[J]. Mekhanika Zhidkosti Gaza, 1980, (1): 174.
- [19] Holder G D, Angert P F, Godbole S P. Simulation of gas production from a reservoir containing both gas hydrates and free natural gas [C]. Proceedings of 57th Society of Petroleum Engineers Technology Conference, New Orleans, 1982, September 26-29, SPE Paper 11005.
- [20] Burshears M, O'Brien T J, Malone R D. A multi-phase, multi-dimensional, variable composition simulation of gas production from a conventional gas reservoir in contact with hydrates [C]. Proceedings of Unconventional Gas Technology Symposium, Louisville, KY, 1986, May 18-21, Society of Petroleum Engineers, SPE Paper 15246.
- [21] Masuda Y, Fujinaga Y, Naganawa S, *et al.* Modeling and experimental studies on dissociation of methane gas hydrates in Berea sandstone cores [C]. Proceedings of the Third International Conference on Natural Gas Hydrates, Salt Lake City, UT, 1999, July 18-22.
- [22] Tsympkin G. Mathematical models of gas hydrates dissociation in porous media [C]. In Holder G D, Bishnoi P R (Eds.), Gas hydrates: Challenges for the future, Vol. 912 (pp. 428-436). New York: New York Academy of sciences, 2000.
- [23] Goel N, Wiggins M, Shah S. Analytical modeling of gas recovery from in situ hydrates dissociation [J]. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2001, 29: 115-127.
- [24] Sun X F, Mohanty K K. Kinetic simulation of methane hydrate formation and dissociation in porous media [J]. Chemical Engineering Science, 2006, 61: 3476-3495.
- [25] Yousif M H, Sloan E D. Experimental investigation of hydrate formation and dissociation in consolidated porous media [J]. SPE Reservoir Engineering, 1991, 6: 452-458.
- [26] Gerami S, Pooladi-Darvish M. Predicting gas generation by depressurization of gas hydrates where the sharp-interface assumption is not valid [J]. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2007, 56: 146-164.
- [27] 陈科, 刘建仪, 张烈辉, 等. 水合物气藏降压开采数学模型[J]. 天然气工业, 2006, 26(1): 93-94.
- [28] 李娜, 奚西峰, 何小霞, 等. 甲烷水合物分解动力学模型[J]. 天然气地球科学, 2006, 17(6): 880-883.
- [29] 杜庆军, 陈月明, 李淑霞, 等. 天然气水合物注热开采数学模型[J]. 石油勘探与开发, 2007, 34(4): 470-473.

## Progress of Gas Hydrates Dissociation Method and Modeling in Porous Media

YANG Xin<sup>1</sup>, SUN Chang-yu<sup>1</sup>, WANG Lu-kun<sup>2</sup>, SU Ke-hua<sup>1</sup>, CHEN Guang-jin<sup>1</sup>

(1. State Key Laboratory of Heavy Oil Processing, China University of Petroleum, Beijing 102249, China;

2. PetroChina Company Limited, Chemicals & Marketing Company, Beijing 100011, China)

**Abstract:** Natural gas hydrate is widely distributed in the permafrost and marine sediments all over the world. In order to exploit and utilize it, the mechanism of dissociation in porous media should be mastered. This article summarized the dissociation methods of the gas hydrate in porous media at present, such as thermal stimulation, depressurization, chemical injection and carbon dioxide replacement. The advantages and disadvantages of each have been discussed. It provides the research progress on the dissociation model of gas hydrate, and gives some suggestions on the development.

**Key words:** Hydrate; Porous media; Dissociation; Method; Model.