

УДК 533.154; 536.71

Экспериментальное исследование тепловых свойств (теплопроводности, температуропроводности, теплоемкости) естественных резервуарных пород, насыщенных тяжелой нефтью

И.М. Абдулагатов^{1,2*}, Б.А. Григорьев³, З.З. Абдулагатова², С.Н. Каллаев⁴,
А.Г. Бакмаев⁴, З.М. Омаров⁴

¹ Институт проблем геотермии и возобновляемой энергетики – филиал ОИВТ РАН в г. Махачкале, Российская Федерация, 367030, Республика Дагестан, г. Махачкала, пр-т И. Шамиля, д. 39а

² Дагестанский государственный университет, Российская Федерация, 367000, Республика Дагестан, г. Махачкала, ул. Гаджиева, д. 43-а

³ ООО «Газпром ВНИИГАЗ», Российская Федерация, 142717, Московская обл., г.о. Ленинский, п. Развилка, пр-д Проектируемый № 5537, вл. 15, стр. 1

⁴ Институт физики им. Х.И. Амирханова ДНЦ РАН, Российская Федерация, 367015, Республика Дагестан, г. Махачкала, ул. М. Ярагского, д. 94

* E-mail: ilmutdina@gmail.com

Тезисы. Приведены результаты экспериментального исследования температурной зависимости температуропроводности, теплоемкости и теплопроводности естественных резервуарных пород, насыщенных тяжелой нефтью. Измерения проводились бесконтактным методом лазерной вспышки (LFA 457 LaserFlash, NETZSCH, Германия) и дифференциально-сканирующим калориметром (DSC 204 F1, Phoenix, NETZSCH, Германия) в интервале температур от комнатных до 771 К.

Ключевые слова: дифференциально-сканирующий калориметр, метод лазерной вспышки, теплопроводность, температуропроводность, теплоемкость, температура, нефтенасыщенная горная порода.

Процессы повышения нефтеотдачи за счет вытеснения тяжелой нефти, оставшейся в резервуарах после первичных и вторичных методов вытеснения, проблематичны и сегодня приобретают особую актуальность в связи с глобальным энергетическим кризисом. Непрерывный рост спроса на топливо приводит к необходимости разработки более экономически эффективных методов добычи нефти и газа. Запасы нефти и газа, которые легко добываются традиционными способами, исчерпываются. Их уже практически нет. Сегодня чтобы добыть нефть или газ, приходится бурить глубже и в очень суровых условиях (очень низкие температуры, твердые породы и т.д.). Это увеличивает расходы на добычу, следовательно, и стоимость самой нефти и газа. Первичное и вторичное вытеснение нефти позволяет добыть только 15...30 % исходного запаса нефти в резервуарах. В этих условиях становится очень важным третичное вытеснение остаточной тяжелой нефти, которая составляет более 70 % исходного запаса нефти в резервуарах. Для разработки новых технологий повышения экономичности процесса нефтеотдачи скважин в суровых условиях (высокие температуры и высокое давление) требуются надежные экспериментальные данные о теплофизических свойствах резервуарных материалов (горных пород, насыщенных тяжелой вязкой нефтью, парафинами). Для повышения эффективности технологии вытеснения тяжелой нефти тепловыми методами крайне необходимы достоверные и надежные данные о теплофизических свойствах – теплопроводности (λ), температуропроводности (a) и теплоемкости (C_p) – естественных резервуарных пород. Таким образом, термодинамические (плотность (ρ) и теплоемкость) и транспортные (температуропроводность и теплопроводность) свойства являются ключевыми свойствами флюидонасыщенных (нефть) горных пород и имеют ряд очень важных технологических применений в нефтегазовой промышленности [1]. Во всех процессах требуются точные и надежные данные о термодинамических и транспортных свойствах сухих и нефтенасыщенных горных пород, а именно функции температуры (T), давления (P) и пористости, т.е. ключевые параметры для моделирования этих

процессов и оптимизации технологических параметров их контроля.

Таким образом, точные данные о теплопроводности резервуарных материалов крайне необходимы для расчетов тепловых потоков в пластах как для фундаментальных, так и для прикладных петрофизических исследований геологических материалов.

Для моделирования нефтяных резервуаров необходимо численно решать систему нелинейных дифференциальных уравнений теплового и материального баланса. Например, уравнение теплопроводности управляет процессами переноса тепла в резервуарах:

$$\lambda \left(\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} \right) = \rho C_p \frac{\partial T}{\partial t}$$

или

$$\frac{\lambda}{\rho C_p} \left(\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} \right) = \frac{\partial T}{\partial t}. \quad (1)$$

Для решения уравнения (1) необходимо знать ключевые теплофизические характеристики резервуарной среды (a , λ , C_p и ρ) как функции температуры и давления. Исследования показали, что решение уравнения (1), т.е. $T(r, t)$ – температурный профиль резервуара, очень чувствительно к температурной зависимости теплопроводности и теплоемкости или температуропроводности. Следовательно, пространственно-временное распределение температур в нефтяных резервуарах полностью контролируется их теплофизическими характеристиками (a , λ , C_p) и их зависимостью от T и P . Однако из-за отсутствия достоверных данных о температурной и барической зависимостях этих свойств в реальных условиях резервуара многие авторы используют постоянные значения ρ , C_p , λ , a при комнатной температуре и атмосферном давлении. Это значительно упрощает решение уравнения теплопереноса (1), однако точность расчета $T(r, t)$ значительно отличается по сравнению со случаем, когда ρ , C_p , λ и a рассматриваются как функции T и P .

Резервуарные материалы (горные породы) представляют собой сложные системы, состоящие в основном из пустот (пор), заполненных нефтью или природным газом. Пористость может изменяться за счет напряжений, испытываемых резервуарной породой, и заполняться нефтью и природным газом. Поэтому в качестве объектов исследования в данной статье выбраны реальные (естественные)

резервуарные породы, насыщенные реальной тяжелой нефтью. Температурная и барическая зависимости теплофизических свойств таких естественных резервуарных пород очень сложные и определяются многими факторами, например легко летучими составляющими (CO , CO_2 , SO_2 , легкие углеводороды CH_4), содержанием влаги, фазовым переходом внутрипорового материала, растворимостью, термической нестабильностью флюида внутри пор (особенно нефтепродуктов) и т.д. Температура резервуара со временем меняется за счет естественных внутрирезервуарных тепловых потоков, а также за счет искусственной закачки пара или использования других методов нагрева пласта, например электрических, для повышения нефтеотдачи скважин, а также при вытеснении тяжелой нефти тепловыми методами, что неизбежно приводит к изменению термодинамического состояния внутрипоровых флюидов. А это в свою очередь сильно влияет на температурную зависимость теплофизических свойств резервуарной среды, следовательно, меняет термодинамическое состояние самого пласта, его температурные профили – $T(r, t)$, тепло-, массообменные процессы в резервуаре. В конечном счете, все это влияет на эффективность контроля процессов производства остаточной тяжелой нефти. Чтобы контролировать эти процессы, улучшить эффективность технологии вытеснения тяжелых фракций нефти, определить оптимальные технологические параметры процесса производства и предсказать функционирование резервуара, необходимы достоверные данные о тепловых свойствах реальных резервуарных пород, их температурной и барической зависимостях. Эти данные могут быть использованы для моделирования резервуаров, а также чтобы понять физико-химическую природу механизмов, влияющих на эти процессы. В данной статье авторы исследовали влияние внутрипоровых физико-химических процессов на температурную зависимость ключевых теплофизических характеристик резервуарных пород, насыщенных тяжелой нефтью.

Эксперимент

Измерение температуропроводности бесконтактным методом лазерной вспышки. Температуропроводность естественных резервуарных образцов горных пород из Чаяндинского нефтегазоконденсатного месторождения (НГКМ) измерялись

бесконтактным методом лазерной вспышки (LFA 457 LaserFlash, NETZSCH, Германия) при температурах от комнатных до 873 К. В настоящее время бесконтактный метод LFA измерения температуропроводности и теплопроводности для сухих горных пород широко применяется во многих лабораториях мира [2–7]. Метод LFA 457 имеет ряд преимуществ по сравнению с традиционными классическими контактными методами (например, плоскопараллельных горячих пластин, сэндвичем, нагретой нити, плоскопараллельных пластин и т.д.) [1]. Измерения температуропроводности сухих и флюидонасыщенных образцов горных пород контактным методом, когда нагреватель физически контактирует с образцом, всегда сталкиваются с трудностями, связанными с оценкой влияния контактного теплового сопротивления на погрешность их измерения. Это одна из главных причин больших расхождений между измерениями теплопроводности материалов контактным и бесконтактным методами. Последний позволяет получить наиболее надежные данные о температурной зависимости температуропроводности твердых материалов (включая горные породы и минералы) в широком диапазоне температур. Бесконтактный метод также учитывает влияние радиационной составляющей на температуропроводность.

Впервые Паркер и Дженкинс [8, 9] предложили бесконтактный способ нагрева и определения температуры образца при измерениях температуропроводности, который позволяет избежать физического контакта образца с термометрами и источником тепла (нагревателем), т.е. контактного сопротивления (эффект Капицы), увеличивает точность измерения теплового потока, проходящего через образец, следовательно, и точность измерения температуропроводности. Это один из наиболее часто используемых методов измерения транспортных свойств твердых материалов, в том числе и горных пород. LFA 457 – это абсолютный метод, следовательно, в отличие от контактного метода не нуждается в процедуре калибровки, которая вносит дополнительную ошибку в измерения. Он позволяет измерить теплопроводность, присущую (действительную) данному материалу, за счет колебаний атомов (определяет фононную составляющую теплопроводности), отделяя радиационную составляющую и потери тепла, используя математическую модель для температуропроводности. Этот метод ранее

был успешно использован для измерения α и λ горных пород и минералов [2, 3, 5–7, 10, 11]. Согласно теории метода [9] температуропроводность определяется простым соотношением $\alpha = 0,139d/t_{1/2}$, где d – толщина образца; $t_{1/2}$ – время, при котором достигается половина максимума увеличения температуры T_{\max} , т.е. время, необходимое для достижения половины максимальной температуры обратной стороны образца [1, 10, 11]).

Перенос тепла путем фононов (фононная теплопроводность) заметен на термограмме зависимости изменения температуры на обратной поверхности образца со временем и может быть описан на основе модели Мехлинга и др. [12]. Основной причиной ошибки измерений температуропроводности в методе лазерной вспышки является соответствие модели, описывающей кривую зависимости температуры образца от времени, связанное с переносом тепла только фононами (без радиационной составляющей). Этот метод был успешно использован в предыдущих публикациях авторов данной статьи для измерений температуропроводности различных типов горных материалов [10, 11, 13–15]. Погрешность измерения температуропроводности с использованием LFA 457 составляет 3 %. Такая точность была подтверждена и другими авторами (см., например, [15]) для нескольких стандартных образцов, рекомендованных NIST в диапазоне температур 293...1073 К.

Метод измерения теплоемкости с помощью дифференциального сканирующего калориметра. Этот же образец горной породы был использован для измерения теплоемкости в том же интервале температур. Измерения проводились дифференциальным сканирующим калориметром DSC 204 F1 в атмосфере азота. Ранее метод DSC 204 F1 был успешно использован авторами настоящей статьи для точных измерений теплоемкости различных типов горных пород [10, 11, 13]. Температурное поведение образца анализировалось с помощью DSC-термограмм. Нагрев проводился со скоростью 10 К/мин.

Измерительная ячейка DSC состоит из печи и встроенного датчика с обозначенными позициями для исследуемого и контрольного (эталонного) образцов. Сенсорные участки подключены к термометрам или даже могут быть частью термодпары. Это позволяет записывать (регистрировать) как разность

температур между исследуемым и эталонным образцами (сигнал DSC), так и абсолютные температуры исследуемого или эталонного образцов. Калориметр состоит из держателя для исследуемого и эталонного образцов. Под каждым держателем установлены нагреватели и датчики для измерения температур. Разница мощностей обоих держателей используется для расчета разницы скоростей тепловых потоков

$$-\Delta\left(\frac{dH}{d\tau}\right)$$
. Нагреватель исследуемого образца

ча отрегулирован таким образом, чтобы во время сканирования исследуемый образец и эталонный материал имели одинаковую температуру. Разница в теплоемкости исследуемого образца и эталонного материала определялась как

$$\Delta C_p = \Delta\left(\frac{dH}{dT}\right) = \Delta\left(\frac{dH}{d\tau}\right)\left(\frac{d\tau}{dT}\right)$$
, где $\frac{d\tau}{dT}$ – скорость сканирования температуры (наклон термодиаграммы, T - τ -зависимости).

Метод лазерной вспышки был использован для измерения температуропроводности и теплоемкости образца естественной горной породы Чаяндинского НГКМ. Основные характеристики образца: глубина – 1854,11 м; пластовые давление и температура 11,5 МПа и 10 °С соответственно; пористость – 18,9 %; проницаемость – 1500 мД; плотность – 2150 кг/м³.

Результаты и обсуждения

Температуропроводность. Измерения температуропроводности образца горной породы Чаяндинского НГКМ, насыщеннй тяжелой нефтью, были проведены в диапазоне температур от 303 до 873 К. Результаты измерений приведены в табл. 1 и на рис. 1 как функция температуры. Как видно на рис. 1, температурное поведение измеренных значений a для нашего образца горной породы имеет вид, характерный для других хорошо исследованных пород, минералов и твердых тел [2, 6, 7, 10, 11], т.е. значения a резко уменьшаются с ростом температуры на начальном участке при $T > 300$ К. Для исследуемого образца a изменяется (уменьшается) с 1,443 мм²/с при комнатной температуре 303,95 К, до значения 0,53 мм²/с при высоких температурах ($T > 673$ К) – почти в 3 раза. При высоких температурах ($T > 1200...1400$ К) для большинства твердых материалов (а также сухих горных пород), как правило, a асимптотически приближается

к высокотемпературному пределу (приближается к постоянному значению и достигает насыщения). Обычно для большинства горных материалов a значительно уменьшается между комнатной температурой и 650 К.

Однако для исследуемого образца зависимость a от температуры имеет небольшой минимум при $T \approx 673$ К. Выше этой температуры температуропроводность нефтенасыщенного образца медленно увеличивается. Подобное поведение температурной зависимости температуропроводности было обнаружено авторами и для черного угля [11]. При этих температурах ($T > 673$ К) наблюдается термическое разложение тяжелых углеводородов, что изменяет состав внутрипорового материала в образце. Увеличение температуропроводности пород при высоких температурах объясняется

Таблица 1
Результаты измерения температуропроводности естественной горной породы Чаяндинского НГКМ, полученные LFA 457

T, K	$a, mm^2 \cdot s^{-1}$	T, K	$a, mm^2 \cdot s^{-1}$
303,95	1,443	524,05	0,637
334,05	1,211	573,95	0,569
353,95	1,091	623,85	0,535
372,05	1,011	673,85	0,530
390,95	0,926	723,75	0,544
423,05	0,824	773,75	0,568
474,15	0,719	873,55	0,649

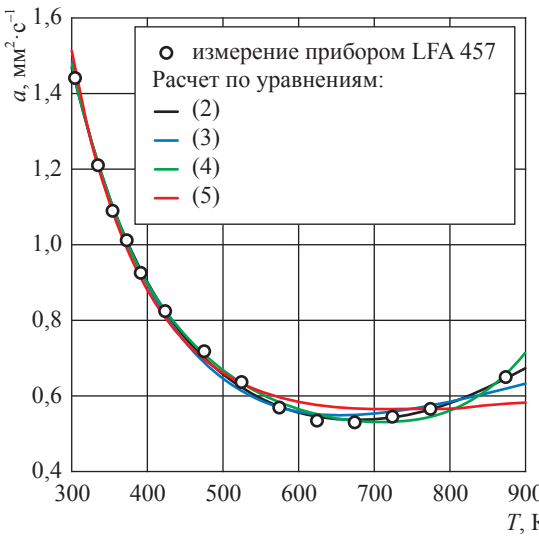


Рис. 1. Измеренные значения температуропроводности естественной резервуарной породы Чаяндинского НГКМ

влиянием физико-химических процессов внутри пор.

Полученные экспериментальные данные о температуропроводности для исследуемого образца горной породы были описаны соотношением, предложенным Хофмейстером [16]:

$$a(T) = A + \frac{B}{T_R} + \frac{C}{T_R^2} + DT_R^3, \quad (2)$$

где $T_R = T/1000$. Оптимальные значения параметров уравнения (2): $A = 2,552995$; $B = -1,859989$; $C = 0,496178$ и $D = -0,553326$. Статистика отклонений между экспериментальными и рассчитанными исходя из уравнения (2) значениями температуропроводности: AAD = 2,3 %; St.Dev = 2,5 %; Bias = 0,0 %; St.Err = 0,7 %; MaxDev = 3,5 %. Однако соотношение (2) плохо воспроизводит экспериментальные данные о температуропроводности материалов при высоких температурах ($T > 600$ K) [7]. Поэтому авторы предложили [7, 16] новое соотношение

$$a(T) = a_0 + \frac{a_1}{T_R} + \frac{a_2}{T_R^2}, \quad (3)$$

где a_i – регулируемые параметры. Для исследуемого образца: $a_0 = 1,535017$; $a_1 = -1,082365$; $a_2 = 0,345618$. Статистика отклонений между экспериментальными и рассчитанными исходя из уравнения (3) значениями температуропроводности такова: AAD = 2,7 %; St.Dev = 3,2 %; Bias = 0,03 %; St.Err = 0,8 %, MaxDev = 4,6 %. Уравнение (3) хуже описывает экспериментальные данные, чем предыдущая модель, т.е. уравнение (2). Однако уравнение (3) лучше обосновано теоретически [16]. В соответствии с уравнением (3) при очень высокой температуре ($T \rightarrow \infty$) a стремится к постоянной ($a \rightarrow a_0$), т.е. достигается состояние насыщения, что связано с насыщением концентрации фоонов (переносчиков тепла) согласно затухающим гармоническим осцилляторами (ДНО-модели) [16, 17]. Ниже температуры насыщения поведение температуропроводности может быть описано уравнением (2), которое хорошо согласуется с ДНО-моделью [2]. Очевидно, эта модель не учитывает внутрипоровых физико-химических процессов и не может быть использована для описания температуропроводности флюидонасыщенных пород при высоких температурах. Авторы статьи также использовали ряд других моделей [2, 16–18], таких как

$$a(T) = a_0 + \frac{a_1}{T_R} + \frac{a_2}{T_R^2} + \frac{a_3}{T_R^3}, \quad (4)$$

где $a_0 = 0,298297$; $a_1 = 0,892648$; $a_2 = -0,647216$; $a_3 = 0,158318$ (статистика отклонений между экспериментальными и рассчитанными исходя из уравнения (4) значениями температуропроводности: AAD = 1,3 %; St.Dev = 1,6 %; Bias = -0,01 %; St.Err = 0,4 %, MaxDev = 2,8 %) и

$$a^{-1}(T) = a_0 + a_1 T_R + a_2 T_R^2 + a_3 T_R^3, \quad (5)$$

где $a_0 = -1,274068$; $a_1 = 7,390036$; $a_2 = -3,695146$; $a_3 = -1,640991$ (статистика отклонений между экспериментальными и рассчитанными исходя из уравнения (5) значениями температуропроводности: AAD = 4,6 %; St.Dev = 5,2 %; Bias = 0,2 %; St.Err = 1,4 %, MaxDev = 7,2 %). Все предложенные модели в основном правильно описывают экспериментальные данные (см. рис. 1), за исключением высокотемпературных пределов, где наблюдаются внутрипоровые физико-химические процессы, которые влияют на температурное поведение температуропроводности нефтенасыщенных пород. Наилучшее описание экспериментальных данных о температуропроводности исследуемого образца предлагает модель (4).

Теплоемкость. Измерения теплоемкости того же образца горной породы Чаяндинского НГКМ, насыщенной тяжелой нефтью, были проведены в диапазоне температур от 305 до 771 K (табл. 2, рис. 2).

Согласно рис. 2, при $T > 315$ K C_p ведет себя как обычное твердое тело. Такое температурное поведение также характерно и для других типов горных пород, т.е. C_p плавно растет с температурой, без аномалий. Ранее исследованные авторами [10, 11, 13] образцы Ковыктинского газоконденсатного месторождения (породы с богатым содержанием тяжелой нефти) имели резкие аномалии C_p при $T > 680$ K, что было связано с термическим разложением тяжелых компонентов нефти внутри пор. Для данного образца аномалии C_p при $T > 673$ K (необычный резкий рост) проявляются слабее, чем для предыдущих нефтенасыщенных образцов [11–13].

Вероятно, в этих образцах пород содержание нефтепродуктов значительно меньше, чем в образцах из Ковыктинского ГКМ. Об этом также свидетельствует

высокотемпературное поведение температуро-проводности (см. рис. 1), где при высоких температурах рост α очень слабый, в то время как ранее наблюдался явно выраженный минимум (значительный рост при высоких температурах) для нефтенасыщенных образцов [11–13]. Такое поведение C_p обнаружено и для образца из этого же региона [1]. Как видно на рис. 2, при низких температурах (от $T \approx 315$ К до температуры кипения воды) наблюдается резкое anomальное изменение C_p (резкое уменьшение при $T > 315$ К). Это связано с началом резкого роста процесса испарения влаги, содержащейся на стенках пор. Экспериментально наблюдаемая теплоемкость исследуемого образца горной породы при температуре между 305,15 и 315,15 К равна 0,929 и 0,747 кДж/(кг·К)

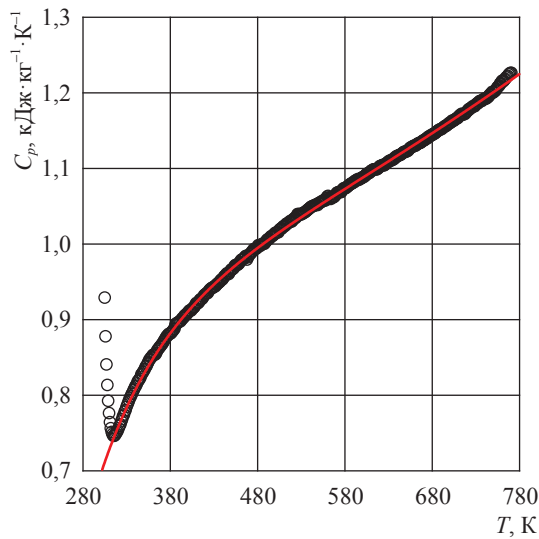


Рис. 2. Измеренные калориметром DSC 204 F1 значения теплоемкости естественной резервуарной горной породы Чаяндинского НГКМ. Сплошная кривая построена по уравнению (6)

соответственно. Согласно исследованиям других авторов (см., например, [19]), для большинства исследованных горных пород и породообразующих минералов теплоемкость при температурах, близких к комнатной, лежит в интервале между 0,6 и 0,9 кДж/(кг·К). Результаты авторов настоящей статьи для исследуемого образца находятся в хорошем согласии с результатами исследований других авторов, в частности Дж.С. Вапле [19], т.е. измерения C_p попадают в этот интервал. Это еще раз косвенно свидетельствует о достоверности измерений авторов. Плотность исследуемого образца составляет 2150 кг/м³.

Полученные экспериментальные данные о C_p были описаны корреляционными уравнениями, предложенными разными авторами:

- Роби и Немингуэй [20]:

$$C_p(T) = C_0 + C_1 T_R + C_2 T_R^{-1/2} + C_3 T_R^{-2} + C_4 T_R^2, \quad (6)$$

где $T_R = T/1000$; $C_0 = 2,660960$; $C_1 = -2,170252$; $C_2 = -0,585382$; $C_3 = -0,034362$; $C_4 = 1,607838$. Статистика отклонений: AAD = 1,1 %; Bias = -0,72 %; StDev = 0,95 %; StErr = 0,04 %; MaxDev = 2,6 %;

- Рише и др. [21]:

$$C_p(T) = C_0 + C_1 T + C_2 T^{-2} + C_3 T^{-1/2}, \quad (7)$$

где $C_0 = -1,537173$; $C_1 = 0,001533$; $C_2 = -88706,361445$; $C_3 = 47,784214$. Статистика отклонений: AAD = 1,1 %; Bias = -0,73 %; StDev = 0,97 %; StErr = 0,05 %; MaxDev = 2,5 %;

- Уэллс [19], Хироно [22], Хаджу [23]:

$$C_p(T) = C_0 + C_1 T_R + C_2 T_R^2 + C_3 T_R^{-1} + C_4 T_R^{-2}, \quad (8)$$

где $C_0 = 1,981005$; $C_1 = -1,787560$; $C_2 = 1,473070$; $C_3 = -0,160693$; $C_4 = -0,030417$. Статистика

Таблица 2

Результаты измерения калориметром DSC 204 F1 теплоемкости естественной горной породы Чаяндинского НГКМ

$T, \text{ К}$	$C_p, \text{ кДж} \cdot \text{кг}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$	$T, \text{ К}$	$C_p, \text{ кДж} \cdot \text{кг}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$	$T, \text{ К}$	$C_p, \text{ кДж} \cdot \text{кг}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$	$T, \text{ К}$	$C_p, \text{ кДж} \cdot \text{кг}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$
305,15	0,929	355,15	0,844	455,15	0,972	655,15	1,126
310,15	0,777	365,15	0,859	475,15	0,991	695,15	1,155
315,15	0,747	375,15	0,876	495,15	1,009	735,15	1,188
320,15	0,757	385,15	0,888	515,15	1,027	746,15	1,196
325,15	0,769	395,15	0,902	535,15	1,042	751,15	1,200
330,15	0,785	405,15	0,914	555,15	1,056	756,15	1,207
335,15	0,799	415,15	0,927	575,15	1,068	761,15	1,215
340,15	0,812	425,15	0,939	595,15	1,085	766,15	1,220
345,15	0,822	435,15	0,948	615,15	1,098	771,15	1,225

отклонений: AAD = 1,1 %; Bias = -0,72 %; StDev = 0,96 %; StErr = 0,04 %; MaxDev = 2,6 %.

Уравнения (6)–(8) описывают экспериментальные данные авторов настоящей статьи с одинаковой точностью AAD = 1,1 % (стандартное отклонение – 0,96 %) во всем интервале температур (до 771 К). Правильная интерпретация температурного поведения C_p теоретически важна, так как оно определяет и температурное поведение обратной теплопроводности, т.е. $\alpha^{-1} \propto C_p$. Эти данные о теплоемкости вместе с данными о теплопроводности были использованы для расчета теплопроводности (см. ниже).

Теплопроводность. Измеренные значения α и C_p для одного и того же образца горной породы вместе с данными о плотности были использованы для расчета коэффициента λ на основе известного теоретического соотношения $\lambda = \alpha \rho C_p$ (табл. 3, рис. 3). Такой подход часто используется на практике для расчета теплопроводности на основе данных о теплопроводности, полученных бесконтактным методом Laser-Flash. Температурное поведение λ образца горной породы является результатом суперпозиции различных температурных зависимостей α , C_p и ρ и носит сложный характер.

Согласно рис. 3 температурная зависимость теплопроводности $\lambda(T)$ имеет минимум при $T \approx 523$ К. Резкое уменьшение теплопроводности при $T > 305$ К объясняется интенсивным испарением влаги, абсорбированной на стенках пор. При низких температурах $\lambda(T)$ определяется теплопроводностью, в то время как при высоких температурах вклад C_p в температурную зависимость $\lambda(T)$ преобладает. Рост теплопроводности при высоких температурах ($T > 673$ К) объясняется влиянием

термического разложения тяжелых углеводородов (пиролиз).

Таким образом, при $T < 523$ К температурное поведение теплопроводности $\alpha(T)$ доминирует над теплоемкостью (ρC_p) в соотношении $\lambda = \alpha \rho C_p$, т.е. температурные поведения $\lambda(T)$ и $\alpha(T)$ сильно коррелируют при низких температурах. Это означает, что поведение λ полностью контролируется теплопроводностью, в то время как при высоких температурах ($T > 673$ К) вклад ρC_p доминирует над вкладом α . Значение теплопроводности исследуемого образца горной породы при температурах, близких к комнатной ($T = 305$ К), рассчитанное

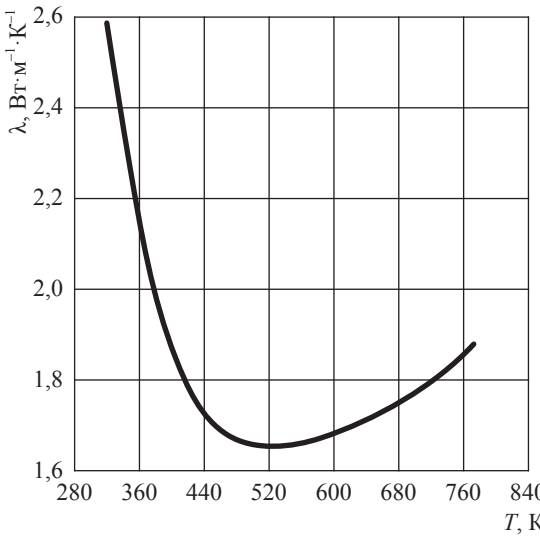


Рис. 3. Теплопроводность горной породы Чаяндинского НГКМ, рассчитанная на основе бесконтактных измерений теплопроводности (LFA 457) и теплоемкости (DSC 204 F1) согласно соотношению $\lambda = \alpha \rho C_p$

Таблица 3

Значения теплопроводности естественной горной породы Чаяндинского НГКМ, полученные на основе измерений теплопроводности и теплоемкости, $\lambda = \alpha \rho C_p$

T, К	λ , Вт·м ⁻¹ ·К ⁻¹	T, К	λ , Вт·м ⁻¹ ·К ⁻¹	T, К	λ , Вт·м ⁻¹ ·К ⁻¹	T, К	λ , Вт·м ⁻¹ ·К ⁻¹
305,15	3,685	355,15	2,204	455,15	1,702	635,15	1,713
310,15	2,931	365,15	2,106	475,15	1,675	655,15	1,733
315,15	2,686	375,15	2,03	495,15	1,66	675,15	1,751
320,15	2,588	385,15	1,955	515,15	1,657	695,15	1,774
325,15	2,525	395,15	1,897	535,15	1,656	715,15	1,796
330,15	2,47	405,15	1,846	555,15	1,661	735,15	1,822
335,15	2,414	415,15	1,805	575,15	1,667	755,15	1,849
340,15	2,359	425,15	1,771	595,15	1,684	765,15	1,868
345,15	2,301	435,15	1,739	615,15	1,698	771,15	1,877

из соотношения $\lambda = a\rho C_p$, где $a = 1,443 \text{ мм}^2 \cdot \text{с}^{-1}$, $C_p = 0,747 \text{ кДж} \cdot \text{кг}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$, и $\rho = 2150 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}$, – равно $3,685 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$. Анализ опубликованных работ по теплопроводности горных пород показал, что при обычных условиях теплопроводность различных типов горных пород лежит в пределах от 1,88 до $4,98 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$. Видно, что результат для теплопроводности исследованной горной породы лежит в этом интервале. Это еще раз свидетельствует о надежности и достоверности, а также термодинамической согласованности независимых измерений теплоемкости и температуропроводности для данного образца.

Получены новые термодинамически согласованные данные о температуропроводности, теплоемкости и теплопроводности резервуарной породы Чаяндинского НГКМ в широком диапазоне температур – от комнатных до 771 К.

При высоких температурах ($T > 673 \text{ К}$) обнаружен необычный рост теплоемкости, который является характерным для нефтесодержащих пород и обусловлен термическим разложением тяжелых углеводородов. Такое температурное поведение C_p горной породы также отражается и на поведении температуропроводности при тех же температурах ($T > 673 \text{ К}$), а именно: наблюдается необычный слабый рост (слабый минимум температуропроводности при высоких температурах вокруг 673 К), что не характерно для обычных сухих пород и твердых тел. Также при низких температурах ($T \approx 315 \text{ К}$) наблюдается ярко выраженный минимум теплоемкости, или резкий рост температуропроводности образца. Авторы объясняют это влиянием интенсивного испарения влаги, содержащейся на стенках пор.

Авторы благодарят РФФИ за финансовую поддержку проекта № 19-08-00352.

Список литературы

1. Абдулагатов И.М. Температуропроводность, теплоемкость и теплопроводность резервуарных пород / И.М. Абдулагатов, Б.А. Григорьев, З.З. Абдулагатова и др. // Вести газовой науки: науч.-техн. сб. – М.: Газпром ВНИИГАЗ, 2021. – № 1 (46): Актуальные вопросы исследований пластовых систем месторождений углеводородов. – С. 129–138.
2. Hofmeister A.M. Thermal diffusivity of garnets at high temperatures / A.M. Hofmeister // Physics and Chemistry of Minerals. – 2006. – Т. 33. – С. 45–62.
3. Buttner R. Thermal conductivity of a volcanic rock material (olivine-melilitite) in the temperature range between 288 and 1470 K / R. Buttner, B. Zimanowski, J. Blumm, L. Hagemann // Journal of Volcanology and Geotherm Research. – 1998. – Т. 80. – С. 293–302.
4. Degiovanni S. Thermal conductivity / S. Degiovanni, S. Andre, D. Mailet // Thermal Conductivity. – 1994. – Т. 22. – С. 623–633.
5. Popov Yu.A. Characterization of rock thermal conductivity by high-resolution optical scanning / Yu.A. Popov, D. Pribnow, J.H. Sass et al. // Geothermics. – 1999. – Т. 28. – С. 253–276.
6. Hofmeister A.M. Inference of high thermal transport in the lower mantle from laser-flash experiments and the damped harmonic oscillator model / A.M. Hofmeister // Physics of the Earth and Planetary Interiors. – 2008. – Т. 170. – С. 201–206.
7. Pertermann M. Transport properties of low-sandine single-crystals, glasses and melts at high temperatures / M. Pertermann, A.G. Whittington, A.M. Hofmeister, F.J. Spera // Contributions to Mineralogy and Petrology. – 2008. – Т. 155. – С. 689–702.
8. Parker J.W. A flash method for determining thermal diffusivity over a wide temperature range / J.W. Parker, J.R. Jenkins // WADD Technical Report 65-91. – 1961.
9. Parker J.W. Flash method of determining thermal diffusivity, heat capacity, and thermal conductivity / J.W. Parker, J.R. Jenkins, C.P. Butler, G.L. Abbott // Journal of Applied Physics. – 1961. – Т. 32. – С. 1679–1684.
10. Abdulagatov I.M. Thermal-diffusivity and heat-capacity measurements of sandstone at high temperatures using Laser-Flash and DSC methods / I.M. Abdulagatov, Z.Z. Abdulagatova, S.M. Kallaev et al. // International Journal of Thermophysics. – 2015. – Т. 36. – С. 658–691.
11. Ramazanov A.E. Temperature effect on thermal conductivity of black coal / A.E. Ramazanov, I.M. Abdulagatov, P.G. Ranjith // Journal of Chemical & Engineering Data. – 2018. – Т. 63. – С. 1534–1545.
12. Mehling H. Thermal diffusivity of semitransparent materials determined by the laser-flash method applying a new analytical model / H. Mehling, G. Hautzinger, O. Nilsson et al. // International Journal of Thermophysics. – 1998. – Т. 19. – С. 941–949.

13. Abdulagatov I.M. Heat-capacity measurements of sandstone at high temperatures / I.M. Abdulagatov, Z.Z. Abdulagatova, S.N. Kallayev et al. // *Proceedings of International Conference Geomechanics, Geo-energy and Geo-resources*; ed. by P.G. Ranjith and J. Zhao. – Australia, Melbourne, September 28–29. – IC3G-2016. – C. 493–499.
14. Bozlar M. Carbon nanotube microarchitectures for enhanced thermal conduction at ultralow mass fraction in polymer composites / M. Bozlar, D. He, J. Bai et al. // *Advanced Materials*. – 2010. – T. 22. – C. 1654–1658.
15. Min S. A new laser flash system for measurement of the thermophysical properties / S. Min, J. Blumm, A. Lindemann // *Thermochimica Acta*. – 2007. – T. 455. – C. 46–49.
16. Pertermann M. Thermal diffusivity of olivine-group minerals at high temperature / M. Pertermann, A.M. Hofmeister // *American Mineralogist*. – 2006. – T. 91. – C. 1747–1760.
17. Hofmeister A.M. Infrared spectroscopy in geochemistry, exploration geochemistry, and remote sensing / A.M. Hofmeister, P. King, M. Ramsey, G. Swayze (eds.). – Ottawa, Ontario: Mineralogical association of Canada, 2004. – C. 135–154.
18. Hofmeister A.M. Superlumes: beyond plate tectonics / A.M. Hofmeister, D.A. Yuen, S. Maruyama et al. (eds.). – Dordrecht, the Netherlands: Springer, 2007. – C. 269–292.
19. Waples D.W. A Review and evaluation of specific heat capacity of rocks, minerals, and subsurface fluids. Part 1: Minerals and nonporous rocks / J.S. Waples // *Natural Resources Research*. – 2004. – T. 13. – C. 97–122.
20. Robie R.A. Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298,15 K and 1 bar (10^5 Pascal's) pressure and higher temperatures / R.A. Robie, B.S. Hemingway // *US Geological Survey Bulletin* 2131. – Washington, DC, 1995.
21. Richet P. High temperature heat capacity and premelting of minerals in the system MgO–CaO–Al₂O₃–SiO₂ / P. Richet, G. Fiquet // *Journal of Geophysical Research*. – 1991. – T. 96. – C. 445–456.
22. Hirono T. Specific heat capacity and thermal diffusivity and their temperature dependences in a rock sample from adjacent to the Taiwan Chelungpu fault / T. Hirono, Y. Hamada // *Journal of Geophysical Research*. – 2010. – T. 115(B5). – C. B05313.
23. Hadgu T. Determination of heat capacity of Yucca mountain stratigraphic layers / T. Hadgu, C.C. Lum, J.E. Bean // *International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences*. – 2007. – T. 44. – C. 1022–1034.

Experimental study of thermal properties (heat conductivity, thermal diffusivity, heat capacity) for natural rock reservoirs saturated with heavy oil

I.M. Abdulagatov^{1,2*}, B.A. Grigoryev³, Z.Z. Abdulagatova², S.N. Kallayev⁴, A.G. Bakmayev⁴, Z.M. Omarov⁴

¹ Institute for problems of geothermics and renewable energy research – Makhachkala subsidiary of the Joint Institute for High Temperatures of the Russian Academy of Sciences, Bld. 75, M. Yaragского street, Makhachkala, Republic of Dagestan, 367030, Russian Federation

² Dagestan State University, Bld. 43-a, Gadzhiev street, Makhachkala, the Republic of Dagestan, 367000, Russian Federation

³ Gazprom VNIIGAZ LLC, Bld. 1, Estate 15, Proyektiruemyy proezd no. 5537, Razvilka village, Leninskiy urban district, Moscow Region, 142717, Russian Federation

⁴ Institute of Physics named after H.I. Amirkhanov, DSC RAS, Bld. 94, M. Yaragского street, Makhachkala, the Republic of Dagestan, 367015, Russian Federation

* E-mail: ilmutdina@gmail.com

Abstract. There are the results of testing temperature dependences of the thermal diffusivity, the heat capacity and the heat conductivity of the natural reservoir rocks saturated with heavy oil. The measurement have been conducted using a contact-free method of laser flash (LFA 457 LaserFlash, NETZSCH, Germany) and a differential scanning calorimeter (DSC 204 F1, Phoenix, NETZSCH, Germany) within the temperature interval from room indoor values up to 771 K.

Keywords: differential scanning calorimeter, laser flash method, heat conductivity, thermal diffusivity, heat capacity, temperature, oil-saturated rock.

References

1. ABDULAGATOV, I.M., B.A. GRIGORYEV, Z.Z. ABDULAGATOVA, et al. Thermal diffusivity, heat absorption capacity and thermal conductivity of reservoir formations [Temperaturoprovodnost, teployemkost i teploprovodnost rezervuarnykh porod]. *Vesti Gazovoy Nauki*: collected scientific technical papers. Moscow: Gazprom VNIIGAZ LLC, 2021, no. 1(46): Actual issues in research of bedded hydrocarbon systems, pp. 129–138. ISSN 2306-8949. (Russ.).
2. HOFMEISTER, A.M. Thermal diffusivity of garnets at high temperatures. *Physics and Chemistry of Minerals*, 2006, vol. 33, pp. 45–62, ISSN 0342-1791.
3. BUTTNER, R., B. ZIMANOWSKI, J. BLUMM, et al. Thermal conductivity of a volcanic rock material (olivine-melilitite) in the temperature range between 288 and 1470 K. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 1998, vol. 80, pp. 293–302, ISSN 0377-0273.
4. DEGIOVANNI, S., S. ANDRE, D. MAILLET. Phonic conductivity measurement of a semi-transparent material. In: *Thermal Conductivity* / ed. by T.W. Tong. Lancaster, PA: Technomic, 1994, vol. 22, pp. 623–633.
5. POPOV, Yu.A., D. PRIBNOW, J.H. SASS, et al. Characterization of rock thermal conductivity by high-resolution optical scanning. *Geothermics*, 1999, vol. 28, pp. 253–276, ISSN 0375-6505.
6. HOFMEISTER, A.M. Inference of high thermal transport in the lower mantle from laser-flash experiments and the damped harmonic oscillator model. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 2008, vol. 170, pp. 201–206. ISSN 0031-9201.
7. PERTERMANN, M., A.G. WHITTINGTON, A.M. HOFMEISTER, et al. Transport properties of low-sanidine single-crystals, glasses and melts at high temperatures. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 2008, vol. 155, pp. 689–702, ISSN 0010-7999.
8. PARKER, J.W., J.R. JENKINS. *A flash method for determining thermal diffusivity over a wide temperature range*: WADD Technical Report 65-91. 1961.
9. PARKER, J.W., J.R. JENKINS, C.P. BUTLER, et al. Flash method of determining thermal diffusivity, heat capacity, and thermal conductivity. *Journal of Applied Physics*, 1961, vol. 32, pp. 1679–1684, ISSN 0021-8979.
10. ABDULAGATOV, I.M., Z.Z. ABDULAGATOVA, S.M. KALLAEV, et al. Thermal-diffusivity and heat-capacity measurements of sandstone at high temperatures using Laser-Flash and DSC methods. *International Journal of Thermophysics*, 2015, vol. 36, pp. 658–691. ISSN 0195-928X.
11. RAMAZANOVA, A.E., I.M. ABDULAGATOV, P.G. RANJITH. Temperature effect on thermal conductivity of black coal. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2018, vol. 63, pp. 1534–1545, ISSN 0021-9568.
12. MEHLING, H., G. HAUTZINGER, O. NILSSON, et al. Thermal diffusivity of semitransparent materials determined by the laser-flash method applying a new analytical model. *International Journal of Thermophysics*, 1998, vol. 19, pp. 941–949. ISSN 0195-928X.
13. ABDULAGATOV, I.M., Z.Z. ABDULAGATOVA, S.N. KALLAEV, et al. Heat-capacity measurements of sandstone at high temperatures. In: RANJITH, P.G., J. ZHAO (eds.). *Proc. of International Conference Geomechanics, Geo-energy and Geo-resources (IC3G)*, Australia, Melbourne, September 28–29, 2016, pp. 493–499.
14. BOZLAR, M., D. HE, J. BAI et al. Carbon nanotube microarchitectures for enhanced thermal conduction at ultralow mass fraction in polymer composites. *Advanced Materials*, 2010, vol. 22, pp. 1654–1658, ISSN 0935-9648.
15. MIN, S., J. BLUMM, A. LINDEMANN. A new laser flash system for measurement of the thermophysical properties. *Thermochimica Acta*, 2007, vol. 455, pp. 46–49, ISSN 0040-6031.
16. PERTERMANN, M., A.M. HOFMEISTER. Thermal diffusivity of olivine-group minerals at high temperature. *American Mineralogist*, 2006, vol. 91, pp. 1747–1760, ISSN 0003-004X.
17. HOFMEISTER, A.M., P. KING, M. RAMSEY (eds.), et al. *Infrared spectroscopy in geochemistry, exploration geochemistry, and remote sensing*. Ottawa, Ontario: Mineralogical association of Canada, 2004, pp. 135–154.
18. HOFMEISTER, A.M., D.A. YUEN, S. MARUYAMA (eds.), et al. *Superlumes: beyond plate tectonics*. Dordrecht, the Netherlands: Springer, 2007, pp. 269–292.
19. WAPLES, D.W. A Review and evaluation of specific heat capacity of rocks, minerals, and subsurface fluids. Pt. 1: Minerals and nonporous rocks. *Natural Resources Research*, 2004, vol. 13, pp. 97–122, ISSN 1520-7439.
20. ROBIE, R.A., B.S. HEMINGWAY. Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298,15 K and 1 bar (10^5 Pascal's) pressure and higher temperatures. *US Geological Survey Bulletin*, Washington, DC, 1995, no. 2131, ISSN 0083-1093.
21. RICHET, P., G. FIQUET. High temperature heat capacity and premelting of minerals in the system $\text{MgO}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$. *Journal of Geophysical Research*, 1991, vol. 96, pp. 445–456, ISSN 0148-0227.
22. HIRONO, T., Y. HAMADA. Specific heat capacity and thermal diffusivity and their temperature dependences in a rock sample from adjacent to the Taiwan Chelungpu fault. *Journal of Geophysical Research*, 2010, vol. 115(B5), pp. B05313. ISSN 2156-2202.
23. HADGU, T., C.C. LUM, J.E. BEAN. Determination of heat capacity of Yucca mountain stratigraphic layers. *International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences*, 2007, vol. 44, pp. 1022–1034, ISSN 1365-1609.