

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Институт нефтегазовой геологии и геофизики  
им. А.А. Трофимука  
Сибирского отделения Российской академии наук

*На правах рукописи*

Фадеева Ирина Игоревна  
**Количественная оценка содержания газогидратов в песчаных средах по  
данным лабораторных экспериментов**

Специальность 1.6.9 –«Геофизика»

Диссертация  
на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Научный руководитель:  
кандидат физ.-мат. наук  
Дучков Антон Альбертович

Новосибирск, 2024

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ		4
Глава 1.	АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР МЕТОДОВ ИССЛЕДОВАНИЯ ГИДРАТОСОДЕРЖАЩИХ ПОРОД	14
1.1	Физические свойства газовых гидратов и гидратосодержащих пород	14
1.2	Известные методы обнаружения и оценки гидратосодержания пород	18
1.3	Геотермический метод обнаружения газовых гидратов	24
1.4	Экспериментальные исследования гидратосодержащих сред	26
1.5	Известные методы измерений теплофизических параметров различных сред	29
1.6	Математическое моделирование формирования и разложения газовых гидратов в пористых средах	34
	Выводы	36
Глава 2.	УСТАНОВКА ДЛЯ ФОРМИРОВАНИЯ ГИДРАТОСОДЕРЖАЩИХ ОБРАЗЦОВ И ПРОВЕДЕНИЯ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ ЭКСПЕРИМЕНТОВ	38
2.1	Теоретические исследования возможности развития методики определения теплофизических параметров сред с помощью одноигольчатого зонда	38
2.2	Установка для формирования гидратосодержащих сред	44
2.3	Устройство для измерений теплофизических параметров образцов	49
2.4	Определение теплофизических параметров сред с помощью одноигольчатого зонда	51
2.5	Определение теплофизических параметров сред с помощью двухигольчатого зонда	53
2.6	Метрологическое тестирование измерительного оборудования, калибровочные эксперименты, методика измерений	56
	Результаты	66
Глава 3.	СПОСОБ ОЦЕНКИ ГИДРАТОСОДЕРЖАНИЯ ПЕСЧАНОЙ СРЕДЫ С ВЫСОКОЙ ПРОНИЦАЕМОСТЬЮ ПО ГАЗУ	69
3.1	Математическая модель задачи количественной оценки гидратосодержания высокопроницаемой для газа среды	69
	Постановка прямой задачи	70
	Постановка обратной задачи	74

	Инверсия термограмм и оценка параметров модели	77
3.2	Экспериментальная оценка гидратосодержания образца с гидратом $\text{CH}_4$ в порках с высокой газопроницаемостью	78
	Формирование гидратосодержащего образца и получение экспериментальных термограмм	78
	Инверсия экспериментальных термограмм и оценка параметров модели	80
	Экспериментальная оценка гидратосодержания образца	82
3.3	Учет контактного сопротивления на границе измерительного игольчатого зонда со средой	85
	Результаты	87
Глава 4.	СПОСОБ ОЦЕНКИ ГИДРАТОСОДЕРЖАНИЯ ПЕСЧАНОЙ СРЕДЫ С НИЗКОЙ ПРОНИЦАЕМОСТЬЮ ПО ГАЗУ	89
4.1	Математическая модель задачи количественной оценки гидратосодержания среды с низкой газопроницаемостью	89
	Оценка гидратосодержания.	89
	Измерения объемной теплоемкости.	91
4.2	Экспериментальная оценка гидратосодержания образца с гидратом $\text{CO}_2$ в порках с относительно низкой проницаемостью по газу.	92
	Формирование гидратосодержащего образца и измерение экспериментальных термограмм	92
	Определение теплофизических параметров образца и оценка его гидратосодержания.	96
	Экспериментальная оценка гидратосодержания образца	100
	Результаты	10
	1	
	ЗАКЛЮЧЕНИЕ	103
	СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	105
	ПРИЛОЖЕНИЕ А	125
	ПРИЛОЖЕНИЕ Б	128

## ВВЕДЕНИЕ

**Объект исследования** – гидратосодержащие песчаные среды в различных термобарических условиях.

### **Актуальность исследования**

Известно, что газовые гидраты широко распространены в природе, их скопления встречаются в донных отложениях морей и океанов и в многолетнемерзлых породах на суше. Скопления природных гидратов обнаружены в осадках пресноводного озера Байкал. Результаты лабораторных исследований и анализ доступных геофизических данных показывает, что гидраты метана и углекислого газа также могут существовать в угольных пластах [Смирнов, Манаков, Дырдин и др. 2014, 2017].

Природные газовые гидраты рассматриваются как перспективный источник углеводородного сырья, хотя в настоящее время добыча газа из гидратных скоплений экономически невыгодна. Образование техногенных гидратов является усложняющим фактором при добыче нефти и газа. Газовые гидраты весьма чувствительны к изменениям температуры и давления. Понижение уровня водоемов, потепление климата, вулканическая активность, деятельность человека или другие вмешательства могут привести к дестабилизации скоплений природных гидратов и, в свою очередь, к дестабилизации морского дна и повреждению опирающихся на дно буровых платформ, трубопроводов и кабелей. Выбросы в атмосферу больших объемов углеводородных газов при разложении гидратов могут стать причиной значительных климатических изменений [Shakhova, Semiletov, Sergienko et al., 2015].

Изучение скоплений природных гидратов (гидратосодержащих пород) проводится с использованием геофизических методов (сейсмических, геотермических, электромагнитных), каждый из которых имеют свою область применения и свои ограничения. Как правило, эти методы позволяют установить наличие газовых гидратов в породе, но не дают информации об их количественном содержании (или дают с большой погрешностью) [Riedel, Willoughby, Chopra, 2010].

Основную роль в изучении гидратосодержащих пород играют лабораторные исследования, как правило, требующие использования специально разработанных экспериментальных установок. Наличие гидратов природного газа в мерзлоте или донных отложениях устанавливается главным образом при исследованиях кернов в лабораторных условиях. Если керн породы извлекается в герметичном пробоотборнике, то гидратосодержание устанавливается по массе или объему газа-гидратообразователя в нем, если в негерметичном, то по количеству поглощённого при разложении газогидрата тепла (метод теплового инфракрасного сканирования керна извлеченной породы [Riedel, Willoughby, Chopra, 2010]).

Учитывая многообразие насыщенных гидратами пород в некоторых случаях необходимы специализированные способы оценки их гидратосодержания с прогнозируемой погрешностью. Таким образом, **актуальность** работы заключается в необходимости разработки и верификации в лабораторных условиях новых способов оценки гидратосодержания осадочных пород на примере простых песчаных сред с дальнейшим обоснованием области их применения.

**Цель исследования** – развитие геотермического метода оценки количественного содержания газогидратов в осадочных горных породах на примере песчаных сред.

#### **Научные задачи:**

1. *Создать* экспериментальную лабораторную установку для формирования гидратосодержащих песчаных образцов при различных термобарических условиях с измерительным устройством для определения их теплофизических характеристик и исследования процессов разложения в них газогидратов.

2. *Разработать* способы оценки количественного содержания газогидратов в песчаных образцах с разной газопроницаемостью и влажностью в стабильных и нестабильных для существования газогидрата условиях.

#### **Методы исследования и фактический материал**

Теоретической основой решения поставленных задач являются математические модели количественной оценки содержания газогидратов:

- для песчаных сред с высокой газопроницаемостью (малым содержанием воды/гидрата) используется аналитическое решение одномерного уравнения теплопроводности в цилиндрических координатах с линейным источником тепла на оси симметрии с постоянным нагревом среды без разложения и с разложением газогидрата в ней [*Гольмиток и др., 2005; Карслоу, Егер, 1964*];

- для песчаных сред с низкой газопроницаемостью (высоким содержанием воды/гидрата) используется аддитивное свойство объемной теплоемкости среды [*Кобранова, 1986*] в разных термобарических условиях: в условиях стабильного существования газогидрата и вне этих условий (среда без газогидрата в порах).

Фактическим материалом являются результаты лабораторных экспериментов, выполненных соискателем в Институте нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН (ИНГГ СО РАН) и в Институте неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН (ИНХ СО РАН).

Физическое моделирование гидратосодержащих сред проводилось с использованием разработанных сотрудниками институтов ИНГГ и ИНХ СО РАН методик [*Манакон, Дучков, 2017; Пермяков, 2010; Дучков и др., 2006*] и усовершенствованной экспериментальной лабораторной установкой с увеличенным объемом измеряемых образцов.

Все теплофизические характеристики гидратосодержащих образцов определялись с помощью модифицированных одно/двухигольчатого зондов:

- с повышенной теплопроводностью измерительных иглолок зондов до 15 Вт/(м·К) и

- с повышенной чувствительность датчиков к небольшим изменениям температуры за счет использования терморезисторов с температурным коэффициентом – 4 %/°С;

- с уменьшенным влиянием иглолок двухигольчатого зонда на измерения за счет увеличенного расстояния между его измерительными иглолками, которое более чем в 10 раз превышает их радиус.

### ***Защищаемые научные результаты:***

1. Экспериментальная лабораторная установка с термостатируемой

камерой высокого давления, с одно-/двухигольчатым измерительным зондом и регистрирующей системой, используемая для изготовления гидратосодержащих песчаных сред с разной газопроницаемостью, влажностью и определения их теплопроводности, температуропроводности и объемной теплоемкости с погрешностью не более 10 % на основе теории линейного источника тепла.

2. Способ количественной оценки гидратосодержания песчаных сред с высокой газопроницаемостью заключается в измерении с помощью игольчатого зонда двух типов экспериментальных термограмм: без разложения газогидрата при малой мощности нагревателя и с его разложением - с высокой мощностью нагревателя. Гидратосодержание оценивается в результате решения обратной оптимизационной задачи, при этом полученные термограммы аппроксимируются аналитической моделью нагрева среды без разложения и с разложением газогидрата.

3. Способ количественной оценки гидратосодержания песчаных сред с низкой газопроницаемостью заключается в использовании двухигольчатого зонда для более точного определения объемной теплоемкости среды в термобарических условиях стабильного существования газогидрата и вне этих условий. В последнем случае в порах среды присутствуют газ и вода. Гидратосодержание оценивается путем сопоставления полученных значений объемных теплоемкостей среды в разных термобарических условиях.

### ***Научная новизна***

1. Разработаны новые способы количественной оценки содержания газогидратов в песчаных средах по данным проведенных в них теплофизических экспериментов.

2. Разработана экспериментальная лабораторная установка, с помощью которой можно изготавливать гидратосодержащие образцы с разной влажностью и газопроницаемостью, а также определять их теплофизические характеристики с погрешностью не более 10 % в расширенном диапазоне теплопроводности от 0.02 до 5 Вт/(м·К).

- Для расширения диапазона определяемых теплофизических

параметров образцов и повышения точности их определения были изготовлены модифицированные игольчатые зонды с высокой собственной теплопроводностью иголок и чувствительностью температурных датчиков к незначительным изменениям температуры, с увеличенным расстоянием между иголками двухигольчатого зонда (см. фактический материал).

- Создана большая термостатируемая камера высокого давления (объем образцов около  $1000 \text{ см}^3$ ) с модифицированным двухигольчатым зондом (см. фактический материал) для изготовления и определения теплофизических характеристик гидратосодержащих образцов с большим содержанием воды/гидрата (до 100 %), относительно высокой теплопроводностью (менее  $5 \text{ Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$ ) и низкой газопроницаемостью (менее 10 мД).

- Малая термостатируемая камера высокого давления с объемом формируемых образцов около  $200 \text{ см}^3$  использовалась с модифицированным одноигольчатым зондом (см. фактический материал) для изготовления и определения теплофизических характеристик образцов с низкой теплопроводностью (до  $1 \text{ Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$ ), высокой газопроницаемостью (более 100 мД) и низким содержанием воды/гидрата (менее 10 %).

3. Для количественной оценки гидратосодержания песчаных сред с высокой газопроницаемостью:

- получено уравнение непрерывности теплового потока вблизи стенки игольчатого зонда (линейного нагревателя среды) с учетом разложения газогидрата и без учета выделяющегося при разложении газогидрата газа, из которого выведена формула для расчета массы газогидрата в единице объема среды [Фадеева и др., 2016];

- сформулирована обратная оптимизационная задача определения модельных параметров и оценки гидратосодержания песчаных сред на основе минимизации функционалов невязки между экспериментальными и модельными наборами данных [Фадеева и др., 2016].

4. Для количественной оценки гидратосодержания песчаных сред с низкой газопроницаемостью:



- получены формулы для расчета объемной доли газогидрата в порах среды, основанные на аддитивном свойстве теплоемкости для двух случаев: а) со стопроцентным насыщением порового пространства водой и гидратом; б) при наличии в поровом пространстве среды воды, гидрата и газа [Фадеева и др., 2020].
- гидратосодержание оценивается с использованием указанных формул и с определением объемной теплоемкости среды с гидратом в порах (в условиях стабильного существования газогидрата) и объемной теплоемкости этой же среды без гидрата (вне условий стабильного существования газогидрата).

### ***Личный вклад соискателя***

Автором лично разработаны способы оценки гидратосодержания песчаных сред как с высокой, так и низкой газопроницаемостью и проведена верификация предложенных способов оценки гидратосодержания в серии экспериментов с образцами модельных гидратосодержащих песчаных сред:

1. Соискателем проанализированы существующие способы измерений теплофизических характеристик образцов.

2. Модифицированы измерительные зонды с регистрирующей системой и развиты методики определения теплофизических параметров образцов:

- с помощью одноигольчатого зонда с высокой собственной теплопроводностью на основе теории линейного нагревателя постоянной мощности можно определять не только теплопроводность, но и температуропроводность образцов с низкой теплопроводностью (до 1 Вт/(м·К)) в разных термобарических условиях;

- с помощью модернизированного двухигольчатого зонда на основе теории линейного нагревателя постоянной мощности можно определять теплофизические параметры образцов в более широком диапазоне теплопроводности (до 5 Вт/(м·К)) и с лучшей относительно импульсной методики точностью в разных термобарических условиях.

3. Проведены калибровочные эксперименты по определению параметров стандартных образцов с известными теплофизическими характеристиками для тестирования модифицированных зондов и измерительного оборудования.

4. Разработана экспериментальная лабораторная установка для формирования и определения теплофизических характеристик образцов как с малым, так и большим содержанием воды/гидрата, высокой/низкой газопроницаемостью.

5. Получено уравнение непрерывности теплового потока вблизи стенки игольчатого зонда с учетом разложения газогидрата в среде с высокой газопроницаемостью и формула расчета гидратосодержания.

6. Получена формула для расчета гидратосодержания среды с низкой газопроницаемостью по изменению её объемной теплоемкости в состояниях с газогидратом и без него (вне условий его стабильного существования).

7. Проведена верификация предложенных способов оценки гидратосодержания в серии экспериментов с образцами модельных гидратосодержащих песчаных сред, обработаны и проанализированы полученные экспериментальные данные.

**Высокая достоверность** полученных результатов подтверждается проверкой модифицированных игольчатых зондов и измерительной аппаратуры в калибровочных экспериментах и согласованием оценок гидратосодержания, полученных с помощью предложенных способов и из условий формирования гидратосодержащих сред (согласно измеренному количеству газа-гидратообразователя, перешедшего в гидратную фазу).

Верификация способов количественной оценки гидратосодержания выполнена с помощью теплофизических экспериментов для сформированных в лабораторных условиях гидратосодержащих песчаных образцов с разной газопроницаемостью. Гидратосодержание образцов рассчитанное с использованием экспериментальных и модельных температурных данных сопоставлялось с оценкой гидратосодержания, полученной из измеренного в ходе эксперимента количества газа-гидратообразователя, перешедшего в гидратную фазу.

#### ***Теоретическая и практическая значимость***

Разработанные способы оценки гидратосодержания песчаных сред

обеспечивают новый подход количественной оценки содержания газогидратов в осадочных породах с разной влажностью и газопроницаемостью. Эти способы чувствительны к наличию малых количеств газогидрата в породе за счет сопоставления измерений, проведенных в условиях стабильного существования газогидрата в породе и в условиях, когда гидрат в породе полностью разложился. Они применимы в условиях низких температур и высоких давлений и могут быть адаптированы для полевых работ погружными геотермическими зондами (термографами), измеряющими теплопроводность и объемную теплоемкость донных отложений водоемов.

Полученные результаты могут стать основой для создания погружных зондов, измеряющих как теплофизические, так и электрические и акустические характеристики осадочных пород, что позволит при работах на акваториях определять содержание гидратов в донных отложениях без их поднятия на судно.

Конструкция созданных измерительных зондов с регистрирующей системой может быть использована для определения теплофизических характеристик пород как в лабораторных, так и опробована в природных условиях, что является вкладом в развитие измерительных устройств теплофизики и геотермии.

#### ***Апробация результатов и публикации***

Соискателем в соавторстве с С.А. Казанцевым и А.А. Кальяком получен патент на полезную модель № 213321 (Устройство для измерения теплофизических свойств слабосцементированных пород).

Основные результаты диссертационной работы успешно докладывались на семинарах, международных и российских конференциях, симпозиумах: 10th International Conference on Gas Hydrates (Singapore, jun 21–26, 2020); Дегазация Земли: геология и экология – 2018: Международная конференция (Москва, 24–26 апреля 2018 г.); 9th International Conference on Gas Hydrates (ICGH9) (Denver, Colorado USA, June 25–30, 2017); Проблемы геологии и освоения недр: Труды XXI Международного симпозиума им. акад. М.А. Усова студентов и молодых ученых, посвящ. 130-летию со дня рожд. проф. М.И. Кучина (Томск, 2017); IV Международная научно-практическая конференция молодых ученых и

специалистов памяти акад. А.П. Карпинского (Санкт-Петербург, 16–20 февраля 2015 г.); Газовые гидраты в экосистеме Земли' 2014: Программа конференции и тезисы докладов. – 2014; Петрофизическое моделирование осадочных пород: III Балтийская школа-семинар (BalticPetroModel-2014) (Петергоф, 15–19 сентября 2014 г.). Современные проблемы и будущее геокриологии: Тезисы докладов III Всероссийского научного молодежного геокриологического форума (Якутск, 24 июня –13 июля 2013 г.) и на конференциях в Новосибирске: Международной научной конференции «Интерэкспо ГЕО-Сибирь» (Новосибирск, 2019, 2017, 2015, 2014, 2013); Молодежной конференции «Трофимуковские чтения» (Новосибирск, 2019, 2013); Международной молодежной научной школе-конференции «Теория и численные методы решения обратных и некорректных задач» (Новосибирск, 2013, 2011); Международной научной студенческой конференции «Студент и научно-технический прогресс» (Новосибирск, 2012).

Материалы диссертации изложены в 28 публикациях, из них 3 статьи в ведущих рецензируемых научных журналах, рекомендованных Высшей аттестационной комиссией («Геология и геофизика», «Сибирский журнал индустриальной математики», «Геофизические исследования»), один патент на полезную модель, две публикации в рецензируемых журналах (РИНЦ) и 22 публикации в трудах и материалах научных конференций.

### ***Объём и структура работы***

Общий объём диссертационной работы 130 страниц. Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения и двух Приложений. Работа включает 34 рисунка, 8 таблиц, список литературы из 197 наименований.

### ***Благодарности***

Автор выражает глубокую благодарность своему научному руководителю к.ф.-м.н. Антону Альбертовичу Дучкову за постановку задачи, руководство работой и предоставление всех необходимых средств к развитию. Выражает глубокую благодарность д.г.-м.н. Альберту Дмитриевичу Дучкову, кандидатам технических наук Сергею Алексеевичу Казанцеву и Михаилу Евгеньевичу Пермякову и к.ф.-м.н. Дмитрию Евгеньевичу Аюнову за ценные советы, поддержку

и помощь на разных этапах работы. Благодарит д.т.н. Игоря Николаевича Ельцова за поддержку и внимание к исследованиям автора. Благодарит специалистов в области петрофизики к.т.н. Никиту Александровича Голикова, в области электроники и электротехники Алексея Владимировича Мацко и Андрея Андреевича Белоусова за помощь в разработке и изготовлении измерительной аппаратуры. Выражает благодарность сотруднику Института неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН д.х.н. Андрею Юрьевичу Манакову за помощь в создании лабораторной установки и проведении экспериментов с газовыми гидратами, сотруднику Института океанологии им. П.П. Ширшова РАН к.ф.-м.н. Александру Яковлевичу Гольмштоку за помощью в численном моделировании разложения газогидратов и сотруднику Института математики им. С.Л. Соболева СО РАН д.ф.-м.н. Андрею Леонидовичу Карчевскому за консультации и помощь в работе. Отдельную благодарность автор выражает доценту кафедры геофизики ГГФ НГУ, д.г.-м.н. Нине Николаевне Неведровой за помощь в переосмыслении текста диссертации и его оформлении.

# Глава 1. АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР МЕТОДОВ ИССЛЕДОВАНИЯ ГИДРАТОСОДЕРЖАЩИХ ПОРОД

## 1.1 Физические свойства газовых гидратов и гидратосодержащих пород

Газовые гидраты – твёрдые растворы [Никитин, 1956], кристаллические надмолекулярные соединения, внешне напоминающие рыхлый лёд или снег, образуются из воды и низкомолекулярных газов при определенных термобарических условиях. Условия образования и стабильного существования гидратов определяются наличием воды и её минерализацией, наличием газа-гидратообразователя и его составом, низкой температурой и высоким давлением в системе. Исследованиями структуры газовых гидратов занимались М. Штакельберг, Г. Мюллер, Л. Полинг, В. Клауссен и др. [Stackelberg, 1949; Stackelberg, Müller, 1951; Claussen, 1951].

Гибкость водородных связей и тетраэдрическая координация кислорода позволяют молекулам воды выстраивать разнообразные сложные, в том числе клатратные структуры (гексагональный и кубический льды, льды высокого давления, газогидратные структуры). Кристаллическую решётку гидрата образуют молекулы воды, которые формируют многогранный каркас: вершинами которого являются атомы кислорода, и ребрами — водородные связи. В молекулярных полостях каркаса заключены молекулы-гости [Кэрролл, 2007]. Известно не менее шести возможных полостей (D, D', T, P, H, E), которые представляют собой 12-, 14-, 15-, 16- и 20-гранники [Дядин, Гуцин, 1998]. Комбинируясь между собой, полости образуют структуру. В настоящее время выявлено более десяти газогидратных структур. Согласно принятой классификации существуют кубическая (КС), тетрагональная (ТС) и гексагональная (ГС) структуры. Общая формула простого гидрата:  $M \cdot nH_2O$ , где  $M$  – молекула гидратообразователя,  $n$  – число молекул воды, приходящееся на одну молекулу  $M$ , зависящее от типа гидратообразователя и термобарических условий образования гидрата. Помимо простых гидратов, которые, как правило, образуют кубическую структуру, известны также смешанные, в состав которых входит несколько гидратообразователей [Воробьев,

*Малюков, 2009*].

В природе наиболее часто встречаются гидраты кубических кристаллических структур КС-I (англ. sI) и КС-II (англ. sII). Гексагональная ГС-III и тетрагональная ТС-I структуры, как правило, являются метастабильными. Метан, этан, диоксид углерода, сероводород формируют гидраты структуры КС-I, в которой 46 молекул воды образуют 8 полостей (шесть больших Т- и две малые D-полости) при их заполнении одним М гидратообразователем состав гидрата выражается формулой  $8M-46H_2O$ . Пропан, изобутан, азот, кислород формируют гидраты структуры КС-II, в которой 136 молекул воды образуют 16 малых (D) и 8 больших (H) полостей и при заполнении только больших полостей формула гидрата:  $8M-136H_2O$  (или  $M-17H_2O$ ) [*Истомин, Якушев, 1992*].

Перестройка свободного газа и воды в газогидратную структуру сопровождается выделением тепла и уменьшением внутренней энергии системы, резким снижением удельного объема газа (происходит его сжатие от внешнего давления газа до давления гидратообразования в гидратной форме), увеличением удельного объема воды примерно на 26 % (при замерзании объем воды возрастает примерно на 9 %). Один объем гидрата метана содержит около 160 объемов газа метана, при этом на долю газа в гидратном состоянии приходится 0.2 объема гидрата [*Макогон, 2010*].

Для идентификации газогидратных проявлений в природных условиях используются различные геологические, геохимические и геофизические признаки, отражающие определенные свойства гидратосодержащих пород, такие как акустические, геомагнитные, геоэлектрические, тепловые. Гидратосодержащие среды, как было установлено, обладают низкой электрической проводимостью, высокой акустической жесткостью, низкой проницаемостью для воды и газа. С позиции геофизических исследований физические свойства газовых гидратов схожи со свойствами льда: они имеют высокую скорость продольной волны (около 3800 м/с), плотность меньше чем у воды (около  $913 \text{ кг/м}^3$ ), теплоемкость около 2100 Дж/(кг·К), низкую электрическую проводимость и сравнимые со льдом модули упругости (Таблица 1.1). Сильно отличаются теплопроводность и

диэлектрическая проницаемость. Диэлектрическая проницаемость гидрата примерно в 1.5 раза ниже льда, что связывают с наличием у гидрата подрешетки из молекул гостей. Изучением диэлектрических свойств гидратов активно занимались D.W. Davidson и другие [Davidson, Uilson, 1963; Davidson, 1973; Gough, 1973; Davidson, 1977; Davidson, Ripmeester, 1984; Sloan, Dekker, 1998; Фатыхов, Багаутдинов, 2006]. Низкую теплопроводность гидрата (примерно в 4 раза ниже теплопроводности льда) также связывают с наличием в гидрате двух слабо взаимодействующих подсистем – гостевой и хозяйской, чьи колебания в значительной степени независимы, что приводит к рассеянию тепла и, следовательно, снижению теплопроводности [Sloan, Dekker, 1998].

Молярную массу и плотность гидрата определяют исходя из кристаллической структуры, степени заполнения полостей и объема элементарной ячейки [Кэрролл, 2007] (см. таблицу 1.1).

Теплоемкость гидратов с малыми молекулами гостя, относительно слабо взаимодействующих с хозяйским каркасом, определяют по аддитивной схеме, включающей в себя теплоемкости льда и включенных молекул-гостей [Истомин, Якушев, 1992] (см. таблицу 1.1).

Энтальпия образования/разложения гидрата ( $\Delta H_{Lhg}$ , химического соединения  $M \cdot nH_2O$  на компоненты  $M$  и  $H_2O$ ) – количество тепла, которое выделяется/поглощается при образовании/разложении гидрата на газ и жидкую воду. По абсолютной величине энтальпии образования и разложения равны. Известно также, что гидрат может разлагаться на газ и лед ( $\Delta H_{ihg}$ , см. таблица 1.1).

Свойства гидратных пород освещались в обзорах [Winters et al., 2014; Lijith, 2019; Waite et al., 2009; Gabitto, Tsouris, 2010; Кэрролл, 2007]. Многие исследователи занимались изучением теплопроводности газовых гидратов [Rosenbaum et al, 2007; Stoll, Bryan, 1979; Asher, 1987; Waite et al., 2002, 2007, 2009; deMartin, 2001; Huang, Fan, 2004, 2005; Wright et al., 2005; Warzinski et al., 2008].



Таблица 1.1 – Механические и теплофизические параметры льда и газогидратных структур КС-I и КС-II [Rosenbaum et al., 2007; Gabitto, Tsouris, 2010; Кэрролл, 2007; Warzinski et al., 2008].

Свойство\Среда	Лёд	Гидрат КС-I	Гидрат КС-II
Кол. молекул воды	4	46	136
Модуль Юнга (-5°C), ГПа	9.5	8.4	8.2
Коэффициент Пуассона	0.33	~0.33	~0.33
Модуль объёмного сжатия (-1°C), ГПа	8.8	5.6	нет данных
Модуль сдвига (-1°C), ГПа	3.9	2.4	нет данных
Продольная скорость звука, м/с	3870	3778	3822
Поперечная скорость звука, м/с	1949	1964	2001
Предел прочности на разрыв, МПа	0.7 (0°C) 3.1(-20°C)	~0.2 (0°C)	нет данных
Предел прочности на сжатие, МПа	5 (0°C) 25 (-20 °C)	2-10 (-30 - 0°C)	нет данных
Теплоемкость ( $C_p$ ), кДж/(кг·К)	2.06	2.25 (CH <sub>4</sub> ·6H <sub>2</sub> O) 2.2 (C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> ·7.67H <sub>2</sub> O)	2.2 (C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> ·17H <sub>2</sub> O) 2.2 ((CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> CH·17H <sub>2</sub> O)
$\Delta H_{Lhg}$ , кДж/моль	6.01	54.2 (CH <sub>4</sub> ·6H <sub>2</sub> O) 71.8 (C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> ·7.67H <sub>2</sub> O)	129.2 (C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> ·17H <sub>2</sub> O) 133.2 ((CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> CH·17H <sub>2</sub> O)
$\Delta H_{ing}$ , кДж/моль	–	18.1 (CH <sub>4</sub> ·6H <sub>2</sub> O) 25.7 (C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> ·7.67H <sub>2</sub> O)	27 (C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> ·17H <sub>2</sub> O) 31.1 ((CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> CH·17H <sub>2</sub> O)
Коэффициент линейного расширения, К <sup>-1</sup>	$9.2 \cdot 10^{-5}$	$8.25 \cdot 10^{-4}$ (Cl <sub>2</sub> ·7.25H <sub>2</sub> O)	$5.2 \cdot 10^{-5}$ (Cl <sub>2</sub> ·7.25H <sub>2</sub> O)
Плотность ( $\rho$ ), кг/м <sup>3</sup>	917	913 (CH <sub>4</sub> ·6H <sub>2</sub> O) 967 (C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> ·7.67H <sub>2</sub> O)	899 (C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> ·17H <sub>2</sub> O) 934 ((CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> CH·17H <sub>2</sub> O)
Теплопроводность ( $\lambda$ ), Вт/(м·К)	2.3 (-10 °C)	0.68 (-10 °C, 45 МПа) (CH <sub>4</sub> ·6H <sub>2</sub> O)	нет данных
Температуропроводность ( $a$ ), м <sup>2</sup> /с	$1.25 \cdot 10^{-6}$ (при -10 °C)	$3.35 \cdot 10^{-7}$ (CH <sub>4</sub> ·6H <sub>2</sub> O при -8 °C) [Turner et al., 2005]	нет данных
Диэлектрическая проницаемость ( $\epsilon$ )	95 (при -10 °C)	~58	58 (CCl <sub>3</sub> F·17H <sub>2</sub> O при 4 °C)[Davidson, Ripmeester, 1984]

В работе [Waite et al., 2007] были представлены зависимости значений

теплопроводности гидрата метана от температуры и давления: при давлении 31.5 МПа теплопроводность гидрата метана понижалась от 0.64 Вт/(м·К) при -20 °С до 0.62 Вт/(м·К) при +17 °С и при повышении давления от 31.5 до 102 МПа она увеличивалась примерно на 2 %. В работе [Huang, Fan, 2004], которые измеряли теплопроводность метан гидрата при давлении 2 МПа, теплопроводность напротив росла примерно от 0.5 до 0.6 Вт/(м·К) при увеличении температуры от -10 °С до 4 °С. Для воды согласно [Sengers, Watson, 1986] теплопроводность повышается от 0.561 Вт/(м·К) при 0 °С до 0.679 Вт/(м·К) при 100 °С. Температуропроводность гидрата метана понижается от  $3.33 \cdot 10^{-7}$  м<sup>2</sup>/с при -8 °С до  $3.12 \cdot 10^{-7}$  м<sup>2</sup>/с при 9 °С [Kumar et al., 2004; Waite et al., 2006; Turner et al., 2005], для льда приводят значение  $1.20 \cdot 10^{-6}$  м<sup>2</sup>/с при -2°С. Для воды наоборот наблюдается повышение температуропроводности от  $1.33 \cdot 10^{-7}$  м<sup>2</sup>/с при 0 °С до  $1.36 \cdot 10^{-7}$  м<sup>2</sup>/с при +6 °С.

Теплофизические параметры гидратосодержащих пород зависят от их дисперсности, минерального состава и состава порового наполнителя (вода, соленость, газ, лед, гидрат и др.) [Чувиллин и др., 2020; Chuvilin, Bukhanov, 2019, 2015; Чувиллин, Буханов, 2013; 2014а; 2014б; Буханов, 2013; Bukhanov et al., 2008; Дучков и др., 2006, 2009а, 2012; Waite et al., 2007, 2009; Huang, Fan, 2004, 2005; Asher, 1987; Гройсман, 1985].

## 1.2 Известные методы обнаружения и оценки гидратосодержания пород

Газогидраты изучаются человечеством уже более 200 лет. Сперва они были открыты в лабораторных условиях, были получены гидраты большинства индивидуальных газов и некоторых смесей, исследованы термобарические условия их образования, построены фазовые диаграммы. Фазовые диаграммы многих гидратов получены экспериментально в широкой области давлений и температур [Макогон, 1974; Истомин, Якушев, 1992; Sloan, Dekker, 1998]. Экспериментальные изучения процессов образования и разложения гидратов проводились со всеми основными компонентами природного газа на специальных установках с регистрацией температуры и давления гидратосодержащей системы, предназначенных для изучения двухфазных, трехфазных и четырехфазных

равновесий, с определением равновесных термобарических условий и состава равновесных фаз. Для описания фазовых равновесий в двухкомпонентных системах «вода-гидратообразователь» весьма распространены диаграммы Розебома-Штакельберга и также используются диаграммы Баррера-Стюарта [Бык, Макогон, Фомина, 1980; Макогон, 1974, 2010]. На базе экспериментальных исследований разработаны эмпирические методы расчета фазовых равновесий гидратов [Vander Waals, Platteeu, 1959; Parrish, Prausnitz, 1972; Ng, Robinson, 1977; Peng, Robinson, 1972; Kim et al., 1987].

О существовании гидратных залежей в земной коре впервые высказался профессор Мичиганского Университета Д. Катц еще в 1943 г. и позднее, в 1946 г., профессор Нефтяного Института им. И.М. Губкина И.Н. Стрижов, однако только в 1969 г. возможность образования и существования гидратов в природных условиях экспериментально установлена Ю.Ф. Макогом, Ф.А. Требиным, А.А. Трофимуком, Н.В. Черским, В.Г. Васильевым. Примерно в то же время в Западной Сибири при разработке Мессояхского месторождения впервые удалось извлечь природный газ, до 36 % от общего объема добычи, непосредственно из гидратов [Макогон и др., 1971; Коллет, Льюис, Такаши, 2001]. Начался этап открытия и исследования газогидратных скоплений в земной коре [Ефремова, 1974]. Прежде всего были разработаны методы выделения термодинамических зон стабильности газогидратов (ЗСГ – толща породы, в которой соблюдаются термобарические условия стабильного существования гидратов) [Макогон, 2001, 2003]. Выяснилось, что зона стабильности гидрата метана покрывает до 20 % суши в районах многолетнемерзлых пород и до 90 % в донных осадках глубоких озер, морей и океанов. В пределах ЗСГ газовые гидраты могут стабильно существовать в рассеянном состоянии или формировать скопления. В многолетнемерзлых породах мощность ЗСГ может достигать, а в некоторых случаях и превышать 1 км. В донных отложениях, как правило, ЗСГ начинается от дна на несколько сотен метров в глубину. С повышением минерализации воды ЗСГ уменьшается, а при наличии тяжелых газов возрастает [Riedel, Willoughby, Chopra, 2010].

Широкомасштабные программы обнаружения гидратных скоплений

[*Energy...*, 2011] показали, что природные гидраты широко распространены в глубоких акваториях [*Обжиров, Шакиров, 2012; Гинсбург, Соловьев, 1994*] и криолитозоне материков [*Смирнова и др., 2013*]. Открыто более 230 природных скоплений газовых гидратов. Около 98 % этих ресурсов сосредоточено в морских отложениях, и 2 % в районах многолетнемерзлых пород суши. Составлены карты подтвержденных скоплений газовых гидратов, обнаруженных с помощью научных программ бурения и предполагаемых, идентифицированных с помощью сейсмической визуализации [*Energy...*, 2008.].

Оценки общего количества гидратного газа, находящегося в земной коре, с начала 1970-х годов, отличаются более чем на 3 порядка от заниженных  $2 \cdot 10^{14}$  м<sup>3</sup> [*Соловьев, 2002; 2003*] до сильно завышенных  $7.6 \cdot 10^{18}$  м<sup>3</sup> [*Dobrynin, Korotajev, Plyushev, 1981*]. Специалистами ВНИИГАЗ оценены запасы гидратного газа в многолетнемерзлых породах на территории России:  $(7.2 \div 17) \cdot 10^{12}$  м<sup>3</sup> [*Якушев, 2009*]. На 2013 г. международное энергетическое агентство (IEA) привело оценку:  $(1 \div 5) \cdot 10^{15}$  м<sup>3</sup> [*World...*, 2013], другие эксперты приводят более высокие оценки  $(2.5 \div 20) \cdot 10^{15}$  м<sup>3</sup> [*Resources...*, 2013].

Геологическими признаками присутствия газогидратов в породе являются подводные оползни на континентальных склонах, просадки грунта, обрушения и обвалы в результате ухудшения прочностных свойств осадочных пород при дестабилизации газовых гидратов [*Kvenvolden, 1993*]. При обнаружении субмаринных гидратов, как правило, ищут определенные геологические структуры, связанные с очагами разгрузки тёплых газифлюидов – грязевые вулканы, диапиры, разломы и другие. Для идентификации подобных структур исследователями в качестве предварительной разведки используются сонарная и телевизионная съёмки, эхолотирование позволяет выявлять в водной толще акустические аномалии типа “факел”. Далее устанавливают геохимические признаки присутствия газогидратов – значительные количества газа метана, пониженная соленость и хлорность, аномальный изотопный состав поровой воды. Термодинамическая обработка данных газовой съёмки, позволяет определить возможность образования из компонентов исходной газовой смеси стабильных

газогидратов для существующих в этих осадках условий [Гинсбург, 1994].

Присутствие газовых гидратов в осадках повышает их объемный и сдвиговый модули и таким образом повышает скорости продольной и поперечных волн. Другими словами, замещение газогидратом поровой воды понижает пористость осадка и увеличивает его упругие свойства. Также по мере замещения воды гидратом падает проводимость осадков, гидрат вытесняет солевой раствор и блокирует ионную проводимость, повышая таким образом сопротивление осадков. Уменьшение пористости и возрастание сопротивления описывается эмпирическим уравнением Арчи [Archie, 1942]. Наличие свободного газа в осадках также значительно влияет на их физические свойства. Малое количество свободного газа значительно уменьшает скорость продольной волны (в отличие от поперечной, которая практически не изменяется), но эффект также зависит от режима окружающего давления. Все эти изменения в физических свойствах осадков, вызванные присутствием газовых гидратов или свободного газа, приводят к геофизическим аномалиям, например, когда используется связанный метод визуализации сейсмических и электромагнитных данных [Riedel, Willoughby, Chopra, 2010].

Одной из распространенных проблем геофизических методов остается неоднозначность интерпретации геофизических данных, связанных, в том числе, с интересующим газогидратным объектом. Для разработки геофизического метода количественной оценки гидратосодержания породы крайне важно определить характер изменения физических свойств породы в случае отсутствия/присутствия в ней газа и/или газогидрата в различных условиях.

Наиболее эффективным и дешевым геофизическим методом выявления гидратных скоплений остается сейморазведка, в которой геофизическим признаком присутствия газогидратов в осадках, при наличии свободного газа под нижней границей ЗСГ, является отражающая граница на сейсмических разрезах, получившая название BSR (Bottom Simulating Reflector). Сейсмический метод и сопутствующие ему методики обработки и визуализации сейсмических данных считаются самыми распространенными геофизическими методиками выявления

гидратосодержащих пород. Горизонтальное и вертикальное разрешение сейсмических данных может варьироваться от первых метров до нескольких десятков метров, что зависит от параметров сейсморазведки (таких как частота источника и геометрия расстановки источников и сейсмоприемников). В условиях донных отложений часто используется сейсморазведочное профилирование для выявления присутствия на сейсмических разрезах границы BSR, которая в большинстве случаев идентифицирует нижнюю границу зоны стабильности природного гидрата. Невозможно только на основе отражательной способности BSR сделать вывод о количественном содержании газогидрата в осадках [Yuan, et al., 1999; Chen, et al., 2007], вместо этого граница BSR указывает на наличие некоторого количества свободного газа ниже ЗСГ и на возможность наличия гидрата природного газа выше BSR.

Метод донных сейсмоприемников, расставленных на океаническом дне (Ocean Bottom Seismometers, OBS), позволяет проводить более точный скоростной анализ и делать более подробный вывод о сейсмической структуре геологической среды, чем это возможно с обычными косами, буксируемыми на поверхности. При установке сейсмоприемников непосредственно на дно уровень шума значительно снижается, что также позволяет регистрировать энергию поперечной волны. OBS-метод применялся в различных газогидратных провинциях, например, в Мексиканском заливе [Hardage, et al., 2006], на шельфе Норвегии [Andreassen, et al., 2003; Büinz, et al., 2005]. Существенным недостатком данного метода является высокая стоимость оборудования и огромные затраты на проведение исследований. Используя эмпирически полученные соотношения связи сейсмических скоростей с концентрациями газогидратов, можно дополнительно оценивать содержание пластового объема метана [Riedel, et al., 2009]. Эффективность сейсмических методов картирования газогидратов ограничена. Наличие свободного газа или сложных геологических структур, которые изменяют сейсмический отклик, затрудняет сбор сейсмических данных и их интерпретацию. Кроме того, в отложениях с низкими концентрациями газогидратов снижается сейсмическая отражательная способность, чтобы создать аномалии существенной амплитуды,

чтобы их можно было отличить от обычной отражательной способности [Riedel, Willoughby, Chopra, 2010].

В электроразведочных методах вызванное наличием газового гидрата увеличение электрического сопротивления можно использовать для обнаружения гидратосодержащих осадков с помощью морского геофизического метода картирования удельного электрического сопротивления донных отложений (Controlled Source Electromagnetics, CSEM) или магнитотеллурического зондирования (МТЗ). Преимущество использования электромагнитных методов состоит в том, что они обеспечивают полностью независимый источник данных, чувствительный к удельному электрическому сопротивлению породы, отличный от сейсмического метода. Однако электромагнитные данные не уникальны, и возможна множественная интерпретация любого набора данных. Данные чувствительны к удельному сопротивлению толщи породы, эти методы не позволяют получить вертикальный разрез высокого разрешения, который можно было бы ожидать от сейсморазведки методом отраженных волн. Горизонтальное разрешение в основном зависит от расстояния между приемниками. Тем не менее обнаружение отложений с более высоким сопротивлением в ЗСГ в сочетании, например, с сейсмическими данными имеет решающее значение для уменьшения неопределенности при интерпретации наборов геофизических данных [Willoughby et al., 2005]. В отличие от сейсморазведки, электроразведочным данным не мешает наличие свободного газа, но данные сами по себе не могут различать возможные причины повышения удельного сопротивления (включая свободный газ, опресненную поровую воду или пониженную пористость) [Riedel, Willoughby, Chopra, 2010].

Магнитотеллурические (МТ) исследования используют вариации естественных или активно индуцированных электрических и магнитных полей для исследования подземных структур электрического импеданса, на которые может влиять присутствие резистивного (высокого сопротивления) газогидрата [Craven, et al., 2009]. В целом МТ-съемка имеет более низкое пространственное разрешение, но возможность гораздо более глубокого зондирования, чем методы с

контролируемым источником. МТ-съемка является перспективным методом картирования глубоких подмерзлотных газогидратных отложений [Riedel, Willoughby, Chopra, 2010].

При определении ресурсов гидратного газа в породе выделяются интервалы зоны накопления газогидратов и их концентрация в породе (удельное содержание газа в гидратном состоянии). Для определения границ ЗСГ необходимо знать температурный градиент и давление в породе. При этом полагается, что нормальный гидростатический градиент порового давления флюида увеличивается с глубиной на участках с рыхлыми отложениями. Однако локальные проявления зоны избыточного давления могут значительно изменить глубину поля устойчивости гидратов [Bhatnagar, et al., 2008].

Наиболее сложным при определении ресурсов гидратного газа является определение гидратосодержания породы. Определением потенциальных ресурсов газа природных гидратов занимались многие исследователи, тем не менее дискуссия о ресурсах продолжается с начала 1970-х годов до настоящего времени. Исследователи продолжают изучать свойства гидратов природного газа в пластовых условиях и разрабатывают новые способы разведки и добычи газа из месторождений гидратов в различных геологических формациях [Makogon, 2010].

### **1.3 Геотермический метод обнаружения газовых гидратов**

Возможность поиска придонных скоплений газовых гидратов с помощью геотермических исследований обсуждалась с 1998 года, тогда была опубликована работа В.А. Голубева, занимавшегося изучением теплового потока озера Байкал [Голубев, 1998]. В геотермических исследованиях донных отложений определяется тепловой поток в них [Дучков, Карчевский, 2013] и используются свободно падающие в воде геотермические зонды с мощной несущей металлической штангой и прикрепленными к ней длинными трубками малого диаметра, внутри которых находятся температурные датчики и нагревательные элементы для определения теплопроводности. Можно выделить три наиболее распространенные конструкции зондов: Булларда, Листера, Юинга [Фадеева, 2016б; Фадеева и др.,



2015]. После погружения зонда в осадки измеряется температурный градиент в осадках и их теплопроводность, используются специальные многоканальные кабельные [Матвеев, Рот, 1988] или автономные [Дучков, Клеркс, Казанцев, 1995] погружные зонды. Теплопроводность определяется методом линейного источника постоянной мощности [Von Herszen, Maxwell, 1959] либо по истории охлаждения датчиков зонда, которые разогреваются в результате трения зонда при его внедрении в осадок [Lee, Duchkov, Morozov, 2003].

На Рисунок 1.1 представлены термограммы (изменения температуры расположенных на разных глубинах датчиков термозонда во времени с момента подачи на него тепловой мощности) термозонда, погружаемого в северных районах Черного моря (где было открыто немало метановых источников и скоплений гидрата метана) сотрудниками института геофизики НАН Украины [Кутас и др., 2005]. Первый датчик термозонда находился на глубине 2.25 м и его термограмма на Рисунок 1.1 выделена синим цветом, 2-й – 1.75, 3-й – 1.12 и 4-й – 0.75 м (кривые 1÷4, см. Рисунок 1.1). При нагревании осадков, находящихся под толщей воды 860 м, характер термограмм получился весьма неоднородным, что авторы связывают с изменением количественного содержания гидратных включений по глубине. Интерпретация термограммы нижнего датчика (1, см. Рисунок 1.1), температура которого в процессе разогревания среды уменьшалась, привела авторов к заключению, что на глубине 2.25 м около 22 % порового пространства осадков мог занимать гидрат метана. Оценка была получена из предположения что на всем временном интервале не увеличения температуры выделяемое нагревателем тепло расходовалось на разложение гидрата.

Суть и развитие геотермического метода освещались в работах А.Д. Дучкова [Дучков и др., 2009б; Дучков и др., 2012]. Предпринимались попытки количественной интерпретации термограмм с целью оценки гидратосодержания осадков [Голубев, 1998; Кутас и др., 2005], однако для оценки продвижения фронта диссоциации гидрата использовалось уравнение, которое не учитывало разложение гидрата, а описывало процесс нагревания среды [Дучков и др., 2012].

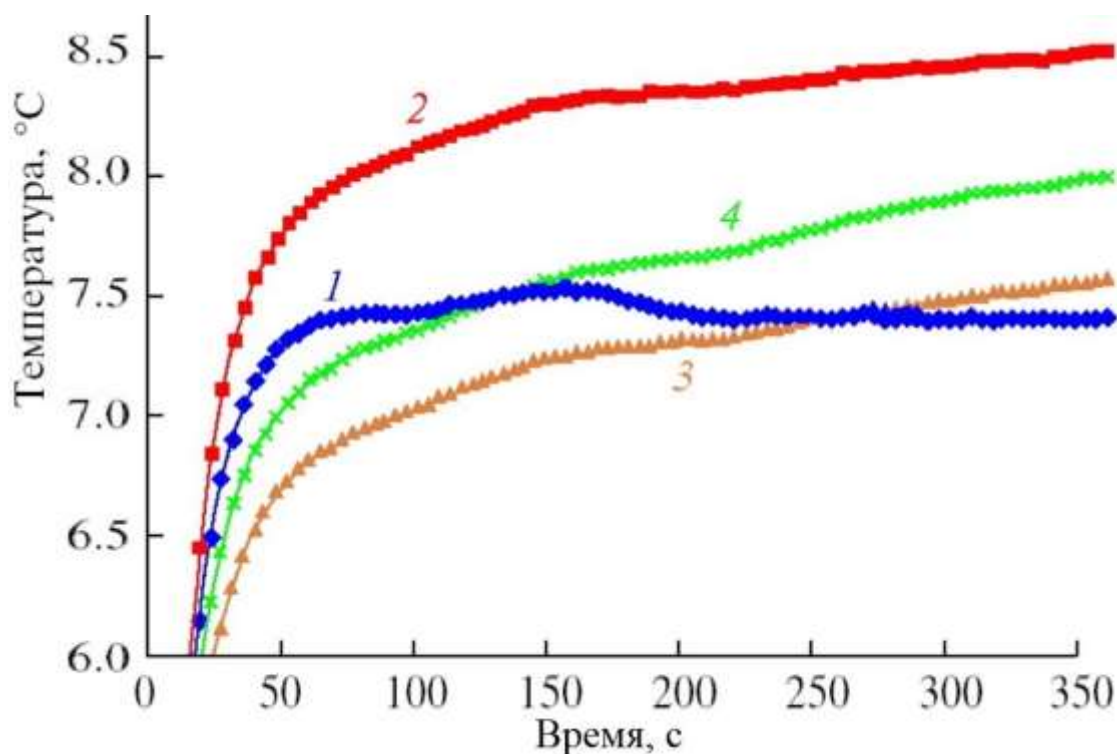


Рисунок 1.1 – Термограммы температурных датчиков (1÷4) геотермического зонда, измеренные при постоянном нагреве *in situ* донных отложений Черного моря [Кутас и др., 2005]. Датчики располагались на разных глубинах: 1-й на глубине 2.25 м, 2-й – 1.75, 3-й – 1.12, 4-й – 0.75.

#### 1.4 Экспериментальные исследования гидратосодержащих сред

Методика экспериментальных исследований гидратосодержащих пород основана на искусственном гидратонасыщении образцов грунтов (минеральной матрицы) в специальной камере, способной длительное время поддерживать заданные температуру и давление, в которой также размещается измерительное устройство. В научном сообществе известно большое количество конструкций лабораторных установок для формирования и исследования гидратонасыщенных пород. Как правило, каждый научный коллектив создает свою уникальную установку для исследований. Распространены относительно простые конструкции установок, позволяющие моделировать гидратосодержащие породы и измерять их свойства (теплофизические, электрические, акустические) [Манаков, Дучков, 2017]. Основой таких установок является термостатируемая камера высокого давления (барокамера), в которой формируется гидратосодержащий образец. Ввод измерительных датчиков, а также газа, воды или растворов осуществляется через

герметичные разъемы и капилляры. Барокамеры, как правило, поддерживают давление до 50 МПа и могут быть больших (~ 400 л, немецкая установка LARS [Schicks, et al., 2011]) и маленьких (~ 35 мл, наша установка [Дучков и др., 2015а, 2015б]) размеров. «Вспомогательное оборудование установки включает блоки регулирования и измерения температуры и давления в рабочем объеме камеры, подачи газа, воды или растворов, датчики расхода подаваемых в камеру флюидов, а также системы для измерения физических или механических свойств образцов. В усложнённых конструкциях установок имеется возможность реализовать циркуляцию жидкости через образец, а также одновременной или попеременной подачи газа и жидкости в образец для выполнения различных задач экспериментов» [Манаков, Дучков, 2017, стр. 296]. Примеры таких установок рассмотрены в работах [Spangenberg, et al., 2005; Ren, et al., 2010; Li, et al., 2012; Seol, et al., 2014].

Разработкой установок, позволяющих моделировать гидратосодержащие породы и изучать их физические свойства, а именно, тепловые, акустические и электрические, занимались сотрудники из институтов ИНГГ СО РАН и ИНХ СО РАН [Манаков, Дучков, 2017; Дучков и др., 2015а, 2015б; Аюнов и др., 2013; Дучков, Манаков, Казанцев и др., 2009а; Дучков, Манаков, Казанцев и др., 2006; Дучков и др., 2017; Пермяков и др., 2017].

С 2005 г. коллектив из ИНГГ СО РАН и ИНХ СО РАН начал изучать отклик гидратонасыщенной среды на тепловое воздействие тонкого и длинного цилиндрического зонда [Дучков и др., 2012]. Была создана установка для моделирования гидратосодержащих сред и измерения их теплопроводности в разных Р-Т условиях [Фадеева, Дучков, Пермяков, 2016; Дучков и др., 2006; Дучков и др., 2009а; Пермяков, 2010]. На установке было проведено большое количество экспериментов по исследованию характера изменения температуры линейного источника (игольчатого зонда), помещенного в гидратосодержащую среду. Было отмечено, что существует два типа гидратосодержащих образцов, моделируемых в лабораторных условиях: 1) с высокой газопроницаемостью, формируемые согласно Методике I [Пермяков, 2010; Дучков и др., 2009а]; 2) с низкой

проницаемостью по газу, формируемые согласно Методике II [Пермяков, 2010; Дучков и др., 2009a]. Первый тип, высокопроницаемые для газа гидратосодержащие образцы, с малым содержанием воды, гидрата и большим содержанием газа в связанной пористости образца. При нагревании таких образцов линейным нагревателем как малой, так и большой (такой, что в процессе нагрева образца его температура в некоторый момент времени превышает температуру разложения газогидрата в порах образца) мощности, термограммы имеют линейный характер роста температуры в логарифмическом масштабе времени. Второй тип, образцы с большим содержанием воды, гидрата. При больших количествах воды в гидратосодержащих образцах проницаемость по газу отсутствует (при отсутствии каналов фильтрации) и при нагревании образца в таких условиях выше равновесной температуры (температуры разложения газогидрата в окружающих условиях) высвободившийся газ скапливается вокруг нагревателя, повышая давление вблизи нагревателя и замедляя отвод тепла от нагревателя, эффективная теплопроводность образца при этом падает и зависит от толщины газовой прослойки вокруг зонда, которая, в свою очередь, зависит от мощности нагревателя. В случае присутствия каналов фильтрации, которым может служить, например, стенка трубки заглубленного геотермического зонда, газ может фильтроваться равномерно либо порциями после некоторого его накопления вблизи нагревателя, что также было показано в экспериментах Пермякова М.Е., Дучкова А.Д. и Манакова А.Ю. [Дучков и др., 2009a] (см. Рисунок 1.2). Температурная кривая s1302 (см. Рисунок 1.2) получена в стабильных для метангидрата условиях: давление  $P = 9.11$  МПа, максимальная температура в измерениях  $T_m = 4.38$  °С, равновесная температура  $T_p = 12.6$  °С. Температурная кривая n1301 (см. Рисунок 1.2) получена в условиях близких к границе зоны стабильности метан гидрата:  $P = 3.31$  МПа,  $T_m = 4.5$  °С,  $T_p = 2.31$  °С.

На врезке графика (Рисунок 1.2) представлен внутренний разрез цилиндрической камеры высокого давления, заполненной образцом не полностью: сверху над образцом – вода, также видно, что измерительная игла зонда торчит из образца, создавая таким образом дополнительный канал фильтрации газа вдоль ее

поверхности. Такая фильтрация объясняет ступенчатый характер полученных термограмм разложения [Дучков и др., 2009а]. Нелинейный характер имеет также «нестабильная» термограмма 1 осадков Черного моря (см. Рисунок 1.1) [Кутас и др., 2005].

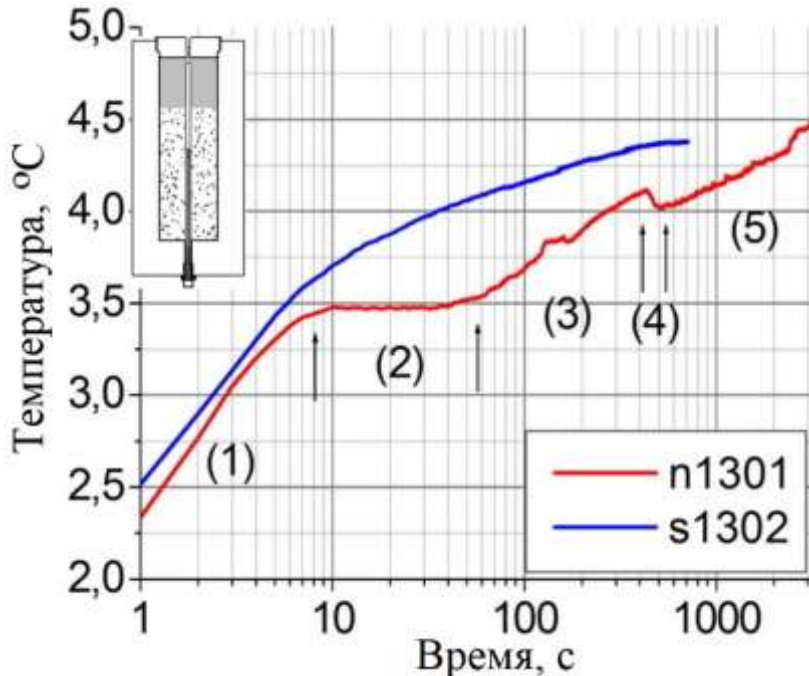


Рисунок 1.2 – Экспериментальные «стабильная» (s1302) и «нестабильная» (n1301) термограммы образца, изготовленного по методике II, содержащего по массе: 60 % песка, 33 % воды и 7 % метангидрата [Дучков и др., 2009а].

Таким образом, было установлено, что усложнение графиков роста температуры при нагревании и одновременное увеличение эффективных значений теплопроводности являются несомненными признаками наличия заметного количества гидратов [Дучков и др., 2009а]. Были сформулированы основные положения геотермического метода поиска скоплений газовых гидратов в донных осадках водоемов [Дучков и др., 2009а]. Позже было показано, что интерпретация термограмм высокопроницаемого гидратосодержащего образца (с малым содержанием воды) позволяет оценить массу разложившегося газогидрата [Дучков и др., 2012], при этом вопрос количественной оценки гидратосодержания остался открытым. Решению этого вопроса посвящена настоящая работа.

## 1.5 Известные методы измерений теплофизических параметров различных сред

Большинство горных пород, являющиеся сложными многокомпонентными системами, характеризуются эффективными теплофизическими параметрами

[Фадеева, 2017б], к которым относится теплопроводность ( $\lambda$ ), температуропроводность ( $a$ ) и объемная теплоемкость ( $\rho C_p$  – есть произведение плотности  $\rho$ , и удельной теплоемкости  $C_p$ ), которые связаны известным соотношением:  $\lambda = \rho C_p \cdot a$  [Lide, 2009].

В методах определения теплофизических параметров горных пород можно выделить два направления: экспериментальный и теоретический [Фадеева, 2017б].

Теоретические подходы используются, когда невозможно провести непосредственные измерения для определения теплофизических параметров горных пород: теория эффективных сред, методы искусственных нейронных сетей, цифровые модели и другие. При этом точные решения существуют только для простых модельных сред, например, для слоистой среды [Ялаев, 2017].

«Экспериментальные исследования остаются основными в силу большого разнообразия исследуемых пород. Их можно осуществлять как непосредственно в естественно залегающем массиве пород (полевые исследования), так и в лабораторных условиях. Полевые исследования теплофизических параметров играют немаловажную роль как в экспедиционных работах, так и в производственных условиях. Такие исследования могут проводиться на основе анализа данных наблюдений естественного температурного поля массива пород или зондовыми методами. В первом случае недостатком является трудоемкость проведения температурных наблюдений и значительная погрешность в определении коэффициента температуропроводности пород. Зондовые методы более удобны в практической реализации, основаны на искусственном нарушении температурного поля массива породы и измерении скорости его изменения. По форме зонды бывают плоские, сферические и цилиндрические. По тепловому режиму работы различают зонды с постоянной мощностью теплового потока, с импульсным нагревом и другие варианты.» [Фадеева, 2017б, стр. 95–96].

Известно достаточно много методов измерения теплофизических параметров материалов [Васильев, Танеева, 1971; Дмитриевич, 1963; Кондратьев, 1957; Осипова, 1969; Филиппов, 1973; Чудновский, 1962; Шашков и др., 1973]. Традиционно экспериментальные исследования основываются на решении

стационарного или нестационарного уравнения теплопроводности.

Стационарные исследования отличаются высокой точностью измерений, своей простотой, как правило, основаны на измерении теплового потока и градиента температур в исследуемом материале. К недостаткам стационарных исследований относится большая длительность эксперимента и измерение только одной тепловой характеристики.

Нестационарные методы с различными граничными условиями включают четыре основные группы: 1) на поверхности тела задано изменение температуры во времени; 2) на поверхности тела задано изменение теплового потока во времени; 3) поверхность тела обменивается теплом с окружающей средой по закону теплообмена Ньютона; 4) поверхность тела обменивается теплом с окружающей средой путем кондуктивной теплопроводности по закону Фурье.

Уступая по точности стационарным, нестационарные методы, как правило, делятся мало времени и позволяют в одном опыте определить все теплофизические параметры среды. Измерения малой длительности могут применяться в исследованиях параметров влажных и нестабильных веществ [Гройсман, 1985].

Наиболее часто используемые методы для определения теплофизических параметров горных пород в атмосферных условиях: метод оптического сканирования, разделенного бруска (divided-bar) и линейного источника. Метод оптического сканирования был разработан специально для измерения теплофизических параметров горных пород [Попов, 1983а, 1983б; Попов, 1997]. Метод основан на решении уравнения теплопроводности для квазистационарного поля температуры в подвижной системе координат. Поверхность образца горной породы нагревается сфокусированным, подвижным оптическим источником тепла, температура породы измеряется инфракрасными датчиками температуры, расположенными на линии сканирования. Метод разделенного бруска - это сравнительный метод, при котором через брусок устанавливается стационарный тепловой поток и измеряется разность температур между эталонами с известной и образцом с неизвестной теплопроводностью [Beck, 1957; Jessop, 1970]. В России реализованы производственные методы измерений, которые позволяют

исследовать большие объемы керна [Попов, 1983а; Никитин, Хуторской, Никитин, 2016; Калинин и др., 1983], установлена корреляция теплофизических характеристик с другими важными параметрами пород [Popov et al., 2003; Дучков и др., 2018].

За рубежом наибольшее распространение получили сертифицированные приборы KD2 Pro (США), SolidTherm (Германия) и Hot Disk (Швеция). Принцип действия прибора KD2 Pro основан на измерении скорости изменения температуры цилиндрического зонда, погруженного в испытуемый материал. Приборы KD2 Pro являются ручными устройствами. Они состоят из измерительного блока и зондов, которые используют в различных материалах. Зонд с одним щупом предназначен для измерения теплопроводности и теплового сопротивления (KS-1, TR-1, RK-1). Зонд с двумя щупами служит для измерения удельной теплоемкости и температуропроводности (SH-1). Прибор SolidTherm, согласно инструкции, позволяет измерять и тепло- и температуропроводность среды, принцип измерений автором не раскрывается. Разработанный Густафссоном (Dr. Silas E. Gustafsson [Gustafsson, 1991]) измеритель Hot Disk реализует нестационарный метод нагретого диска для измерения теплопроводности и температуропроводности жидких, изотропных, анизотропных материалов. Измеритель представляет собой тонкую металлическую ленту из никеля, скрученную в форме двойной плоской спирали, которая одновременно является и нагревателем, и датчиком температуры (электрическое сопротивление спирали зависит от ее температуры) [Пермяков, 2010]. Сложность использования прибора, как и для многих контактных методов, состоит в предварительной подготовке образца к измерениям: необходимо, чтобы у образца была строго плоская поверхность для обеспечения надежного контакта измерителя с образцом.

Для изучения неконсолидированных сред на практике широко используются цилиндрические тепловые зонды: одноигольчатый зонд для определения теплопроводности среды, двухигольчатый зонд для определения температуропроводности [Фадеева, 2019а]. Развитие методов линейного источника тепла сопровождалось проектированием и созданием новых



измерительных конструкций зондов, разработкой методов математического анализа и интерпретации экспериментальных измерений, развитием оборудования для регистрации и обработки данных [Assael, Antoniadis, Wakeham, 2010; de Wilde, Griffiths, Goodhew, 2008]. Одними из разработчиков теории методики измерения теплопроводности с помощью длинного игольчатого зонда с соотношением диаметра  $D$  и длины  $L$  зонда  $L/D \geq 30$  были Блэквелл [Blackwell, 1954, 1956] и Хупер [Хупер, 1955] [Фадеева, 2017б]. Несмотря на то что теория Блэквелла также предполагает определение коэффициента температуропроводности среды, стандартно одноигольчатые зонды используются для измерения одного параметра теплопроводности [Фадеева, 2017б].

Теория методики определения теплопроводности состоит в описании роста температуры в средней части линейного нагревателя, размещенного в исследуемой среде при постоянной электрической мощности нагревателя на больших временах от момента начала нагрева, когда температура растет прямолинейно в логарифмическом масштабе времени, при этом наклон прямой определяется теплопроводностью среды [ASTM D 5334-00, 2000; Von Herszen, Maxwell, 1959; Дучков, Казанцев, 1985]. Подробно теория линейного источника рассматривается в ПРИЛОЖЕНИЕ А.

Методика определения температуропроводности с помощью одноигольчатого зонда, описанная в работе [Waite et al., 2007], опирается на математические выкладки, сделанные Блэквеллом, и заключается в аппроксимации экспериментальной термограммы как на больших, так и на малых (начало прогрева среды цилиндрическим зондом) временах разогрева среды линейным источником постоянной мощности [Фадеева и др., 2013]. Для проверки этой методики соискателем был изготовлен новый измерительный одноигольчатый зонд, заполненный сплавом Розе: температура плавления сплава  $+94$  °С, теплопроводность  $16.3$  Вт/(м·К), удельная теплоемкость  $147$  Дж/(кг·К) [Григорьев, Мейлихов, 1991], плотность, согласно составу сплава (25 % олово, 25 % свинец и 50 % висмут) –  $9260$  кг/м<sup>3</sup>. Было реализовано несколько установок для заполнения иглы зонда сплавом Розе.

Теория измерения температуропроводности с помощью двухигольчатого зонда рассмотрена в ПРИЛОЖЕНИЕ Б.

### **1.6 Математическое моделирование формирования и разложения газовых гидратов в пористых средах**

Ранее говорилось, что для формирования гидратов обязательна достаточная концентрация газа и наличие «стабильных» термобарических условий (ЗСГ), которые широко встречаются в донных отложениях глубоких водоемов. В случае малой концентрации газа, диффундирующего в ЗСГ или фильтрующегося через нее, содержание рассеянных в пассивных континентальных окраинах гидратов не превышает первые проценты [Haacke et al., 2007]. Математическая модель формирования и эволюции площадных рассеянных гидратных скоплений описана Суетновой Е.И. в ее работах [Суетнова, 2007, 2008, 2009]. В зонах разгрузки флюидов в окрестностях подводных грязевых вулканов скопления гидратов более значительные. Математическая модель формирования газовых гидратов в окрестностях подводного грязевого вулкана описывается в [Собисевич и др., 2019; Суетнова, 2016].

При выходе из ЗСГ по давлению или по температуре гидраты распадаются на газ и воду, при этом сложность математического описания процесса разложения газогидрата в пористой породе состоит в перемещении во времени фазовой границы в этом процессе. Задачу с подвижной границей называют задачей Стефана [Stefan, 1891; Самарский, 1965, 2003]. К таким задачам относятся: таяние льда, фильтрация флюидов в пористой среде, течение несмешиваемых жидкостей, рост кристаллов и др. Различные постановки задач Стефана отличаются видом дифференциальных уравнений.

Разложение газогидрата в пористой породе связано с поглощением тепла, высвобождением и фильтрацией воды и газа-гидратообразователя, при этом необходимо учитывать напряженно-деформированное состояние породы, флюидодинамику и теплоперенос в изучаемой области. Математические модели процесса разложения газовых гидратов в пористых средах освещались во многих

работах [Гольмшток, 2014; 2016; 2018; Черский и др., 1972; Нигматулин и др., 1998; Казакевич и др., 2011; Шагапов, Мусакаев, 2016; Повещенко и др., 2013; 2019;]. Широкое распространение получила основанная на уравнении Kim и Vishnoi кинетическая модель диссоциации гидрата [Kim et al., 1987]. Задача разложения в такой модели сводится к системе уравнений фильтрации с дополнительными источниками массы [Yousif et al., 1991].

Диссоциацию газогидрата в пористой среде можно описать с помощью уравнений движения сплошной среды, выражающих законы сохранения массы воды и газа, импульса и энергии фаз в поровом пространстве с учетом фазового перехода [Максимов, 1992]. Для упрощения моделей принимаются определенные допущения: скелет пористой породы, вода и газогидрат неподвижны и несжимаемы, движение газа и воды подчиняется закону Дарси, конвективный теплоперенос при движении газа незначителен, растворение газа метана в воде незначительно, теплоперенос в породе с газогидратом определяется уравнением теплопроводности [Гольмшток, 2014]. При этом в эффективный коэффициент теплоемкости среды с помощью функции Дирака добавляется сосредоточенная теплоемкость фазового перехода. Такой подход позволяет решать задачу Стефана без явного выделения границы фазового перехода [Самарский, Моисеенко, 1965].

В результате анализа существующих математических моделей, для случая равномерного распределения газогидрата в порах пористой среды (что вполне возможно создать в лабораторных условиях) с высокой газопроницаемостью (для исключения влияния фильтрации газа) для математического моделирования изменения температуры игольчатого зонда, разогревающего квазиоднородную гидратосодержащую среду выше температуры фазового разложения газогидрата (для существующего в среде давления), можно использовать аналитическое решение одномерной задачи Стефана в осесимметричной постановке, полученное в работе А.Я. Гольмштока [Гольмшток и др., 2005].

В случае неравномерного распределения газогидратов в породе, что характерно для реальных донных отложений, весьма интересной является

предложенная Сукмановой Е.Н. вычислительная схема математического моделирования процесса трехмерной диссоциации включений газового гидрата на основе многомасштабного метода конечных элементов, разрывного метода Галеркина [Сукманова, 2013]. Данное исследование интересно с позиции учета неоднородного распределения газовых гидратов в пористой породе и имеет определенные трудности с решением обратной задачи определения гидратосодержания в трехмерном пространстве.

### Выводы

При определении ресурсов гидратного газа в породе, как правило, определяются интервалы зоны накопления газогидратов и их концентрация в породе. При этом существующие методы или совсем не дают, или дают приблизительную оценку количественного содержания газогидратов. Оценки общего количества гидратного газа, находящегося в земной коре с начала 1970-х годов, отличаются более чем на три порядка от заниженных  $2 \cdot 10^{14}$  м<sup>3</sup> [Соловьев, 2002, 2003] до сильно завышенных  $7.6 \cdot 10^{18}$  м<sup>3</sup> [Dobrynin, Korotajev, Plyuschev, 1981].

Известные на сегодня геофизические методы оценки гидратосодержания пород (сейсмические, гравиметрические, электромагнитные и другие [Riedel, Willoughby, Chopra, 2010]) имеют свою ограниченную область применения. В частности, наличие свободного газа или сложных геологических структур, которые изменяют сейсмический отклик, затрудняет сбор сейсмических данных и их интерпретацию, в отложениях с низкими концентрациями газогидратов снижается сейсмическая отражательная способность для создания аномалии значительной амплитуды, чтобы их можно было отличить от отражательной способности породы без гидрата. По данным электроразведки повышение удельного электрического сопротивления помимо присутствия газогидратов может быть связано с содержанием свободного газа, опресненной поровой воды или с пониженной пористостью.

При изучении возможности поиска придонных скоплений газовых гидратов с помощью геотермических исследований, в ходе которых в полевых условиях измеряется температура и теплопроводность донных отложений погружными геотермическими зондами, было установлено, что усложнение графиков роста температуры при нагревании и одновременное увеличение эффективных значений теплопроводности являются несомненными признаками наличия заметного количества гидратов в осадках [Дучков и др., 2009а; Голубев, 1998; Кутас и др., 2005; Пермяков, 2010].

Была поставлена задача количественной оценки гидратосодержания осадочной породы с помощью измерения её теплофизических характеристик и процесса разложения газогидрата в ней. Для решения поставленной задачи предлагалось математическое моделирование процесса разложения газогидрата в пористой среде.

## Глава 2. УСТАНОВКА ДЛЯ ФОРМИРОВАНИЯ ГИДРАТОСОДЕРЖАЩИХ ОБРАЗЦОВ И ПРОВЕДЕНИЯ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

### 2.1 Теоретические исследования возможности развития методики определения теплофизических параметров сред с помощью одноигольчатого зонда

Определение теплофизических параметров различных сред (почв, грунтов и пр.) является важной задачей в полевых исследованиях, поскольку эти параметры описывают процесс переноса тепла в среде и скорость изменения её температуры [Фадеева, Дучков, 2017]. Конструкция одноигольчатого зонда, реализующего метод линейного источника определения теплопроводности сред как в лабораторных, так и полевых условиях [ASTM D 5334-00, 2000], надежна и проста в использовании, но определяет лишь один теплофизический параметр. Усложнение конструкции, во-первых, уменьшает срок ее службы и, во-вторых, затрудняет использование.

Был проведен анализ возможности определения теплофизических параметров исследуемой среды с помощью одноигольчатого зонда [Фадеева, Аюнов, Дучков, 2019].

Ранее при решении обратной задачи определения теплофизических параметров среды использовались аналитические решения для постоянного или импульсного нагрева исследуемой среды линейным источником тепла [Карслоу, Егер, 1964; Филиппов, 1973; Шашков, Волохов, Абраменко и др., 1973; Kluitenberg et al., 1993; Bristow et al., 1994].

Первым проверяемым предположением было: если выделяемая тепловая мощность источника не постоянна и заданным образом изменяется во времени, то термограмма зонда будет иметь сложную форму, и, вероятно, есть такая форма теплового сигнала, что полученная с её помощью термограмма имеет высокую чувствительность к параметру температуропроводности среды. Были проведены численные исследования влияния формы теплового сигнала на чувствительность

термограммы к параметру температуропроводности. Было установлено, что термограммы с резкими изменениями температуры наиболее чувствительны к параметру температуропроводности среды. В силу того, что теплофизические параметры сред зависят от температуры, сильные изменения температуры в процессе измерений нежелательны. Таким образом, в условиях ограничения изменения температуры среды в процессе определения ее теплофизических параметров усложнение теплового сигнала не приводит к большому выигрышу по улучшению чувствительности термограммы к параметру температуропроводности среды.

Во-вторых, рассматривалась возможность использования известных теплофизических характеристик игольчатого зонда (самого источника) при определении параметров исследуемой среды. Задача постоянного разогрева однородного бесконечно длинного цилиндра в безграничной среде была рассмотрена в [Карслоу, Егер, 1964]. В этой работе приведена формула, описывающая изменение во времени распределения температуры нагревательного цилиндра в процессе нагрева им однородной среды (гл. XIII, параграф 8, формула (8.13)) [Карслоу, Егер, 1964, стр. 340]. Для рассмотрения возможности использования в измерениях зонда с известными теплофизическими характеристиками строился функционал невязки между численной термограммой (рассчитанной в среде COMSOL с заданными характеристиками зонда и «фиксированной» среды) и термограммами, рассчитанными по формуле из работы [Карслоу, Егер, 1964, с. 340] (гл. XIII, параграф 8, формула (8.13)) с такими же параметрами цилиндра, как у зонда и разными параметрами среды (варьируемыми около теплофизических параметров «фиксированной» среды). Одной термограмме, рассчитанной по формуле из [Карслоу, Егер, 1964], соответствует среда с определенной тепло- и температуропроводностью. Полученный трехмерный функционал имел овражную структуру с единственным слабовыраженным минимумом, который соответствовал параметрам «фиксированной» среды. Ввиду слабой выраженности минимума и овражной структуры функционала возможность работы такого подхода для реальных данных весьма сомнительна.

В-третьих, в процессе численного моделирования термограмм для разного рода тепловых сигналов было замечено, что при моделировании разогрева среды игольчатым зондом с подаваемым на его нагреватель пилообразным треугольным импульсом (красная кривая,  $P$  [Вт], Рисунок 2.1), получается термограмма с явно выраженным максимумом (синяя кривая для сухого песка и зеленая для влажного), у которого есть два параметра: амплитуда и время его наступления. Было замечено, что эти два параметра в средах с разными теплофизическими характеристиками различаются.

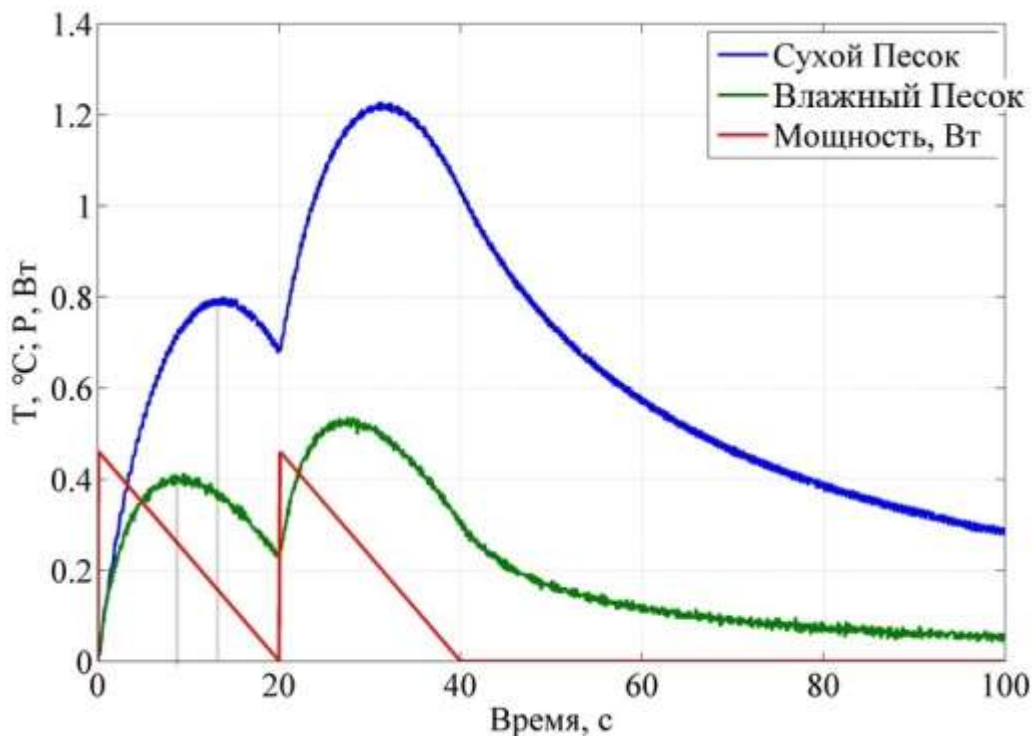


Рисунок 2.1 – Экспериментальные термограммы игольчатого зонда с подаваемым на его нагреватель пилообразным треугольным импульсом  $P$  (красная линия), расположенного в сухом песке (синяя термограмма) и влажном песке (зеленая термограмма). Вертикальная шкала одна для температуры  $T$  [ $^{\circ}\text{C}$ ] и для мощности  $P$  [Вт].

Численно рассчитывались термограммы однородного цилиндрического зонда с тепловыми характеристиками ( $\lambda = 16$  Вт/(м·К),  $\rho = 9000$  кг/м<sup>3</sup>,  $C_p = 200$  Дж/(кг·К)), расположенного в однородной среде плотностью ( $\rho = 1000$  кг/м<sup>3</sup>) и варьируемыми теплопроводностью ( $\lambda = 1.4, 1.7, 2.0, 2.3$  Вт/(м·К)), теплоемкостью ( $C_p = 600, 700, 800, 900, 1000, 1100, 1200, 1300, 1400$  Дж/(кг·К)). Зонд моделировался как цилиндрическая однородная трубка (длинной 12 см и диаметром 2 мм) с нагревательной проволокой на оси цилиндра. На



нагревательную проволоку подавалась пилообразно изменяющаяся электрическая мощность (красная кривая, Рисунок 2.1).

На основе численного моделирования термограмм пилообразного теплового импульса для сред с варьируемыми параметрами теплопроводности и теплоемкости была построена диаграмма максимумов (см. Рисунок 2.2) в координатах логарифма времени (по горизонтальной оси) и температуры (по вертикальной оси). Кружками отмечены максимумы термограмм пилообразного импульса игольчатого зонда, расположенного в средах с варьируемыми параметрами теплопроводности и теплоемкости.

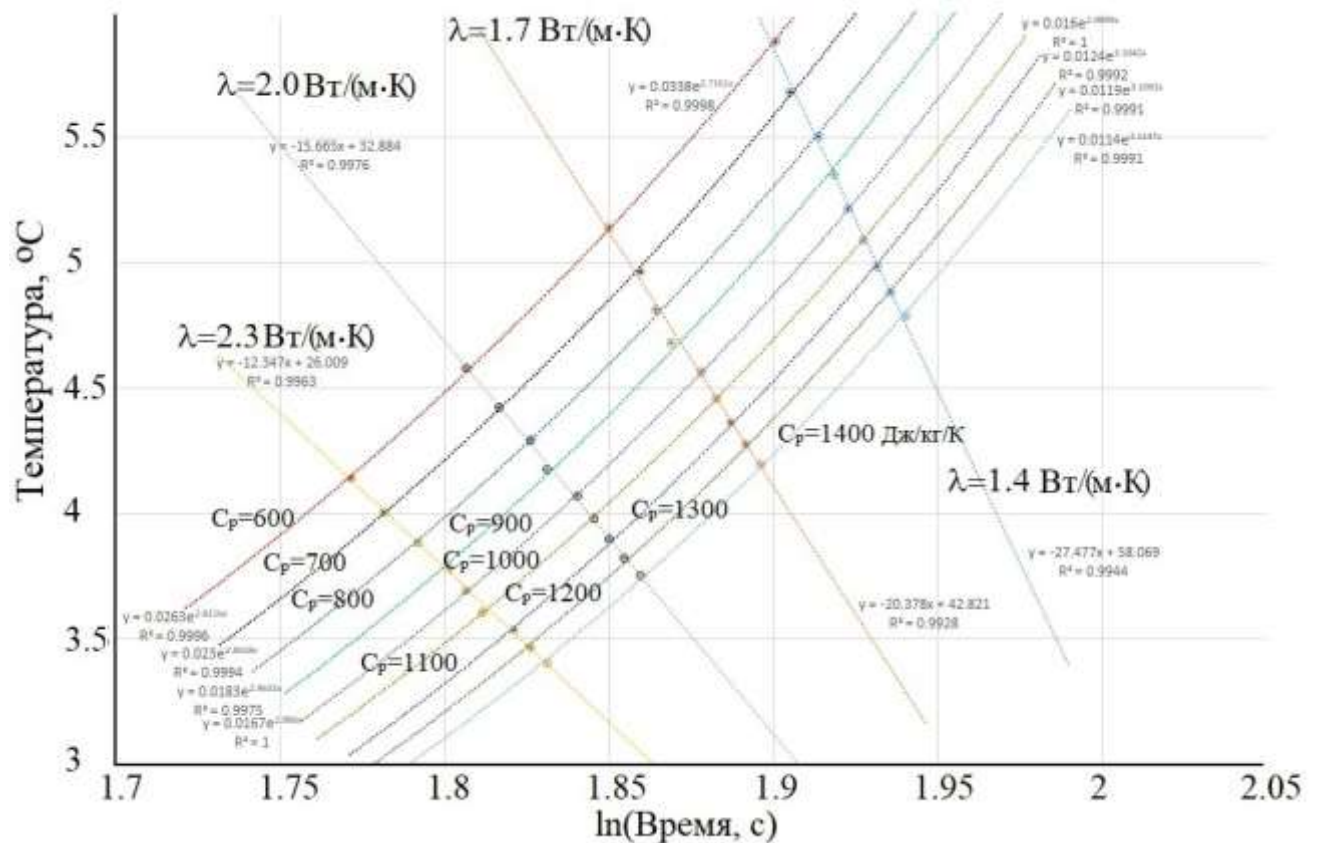


Рисунок 2.2 – Диаграмма максимумов термограмм пилообразного теплового импульса, подаваемого на зонд, расположенный в средах с одинаковой плотностью ( $\rho$ ) и разными теплопроводностью и теплоемкостью ( $\lambda$  и  $C_p$ ).

Желтым кружкам, выстраивающимся в желтую прямую линию, соответствуют максимумы термограмм зонда в средах с теплопроводностью 2.3 ВТ/(м·К) и разными теплоемкостями. Черные, оранжевые и синие кружки образуют похожие прямые линии (изолинии теплопроводности) для  $\lambda = 2.0, 1.7$  и

1.4 Вт/(м·К) соответственно. Изолинии теплоемкости (для сред с одинаковой теплоемкостью и варьируемой теплопроводностью) имеют экспоненциальный вид.

Полученная диаграмма максимумов подтверждает возможность однозначного определения теплофизических параметров среды с помощью одноигольчатого зонда с известными характеристиками. При этом сложность экспериментальных измерений состоит в неоднородности реального одноигольчатого зонда и в зависимости его теплофизических характеристик от температуры.

В-четвертых, теоретически решалась обратная задача определения температуропроводности среды с помощью игольчатого зонда с тепловым сигналом произвольной формы [Фадеева, Дучков, 2017]. «В этой работе по описанному в работах [Фадеева, Дучков, Карчевский, 2014; Фадеева, 2016а] принципу определялась температуропроводность исследуемой среды при известной ее теплопроводности, найденной с помощью широко используемого метода линейного источника [ASTM D 5334-00, 2000]. Рассматриваемая в работе обратная задача решалась в частотной области, эффективность такого подхода показана в работах [Karchevsky, 2006, 2009, 2010; Дучков, Карчевский, 2013]. Изучение поведения функционала невязки проводилось на синтетических термограммах, полученных при моделировании разогрева и остывания одноигольчатого зонда в среде с заданными теплофизическими параметрами и коэффициентом теплообмена на границе зонд-среда. Показано, что функционал имеет выпуклую форму с единственным минимумом на пространстве параметров, который определяет искомый коэффициент температуропроводности, задаваемый при моделировании синтетических термограмм. Метод также был опробован на экспериментальных термограммах, полученных с помощью игольчатого зонда, замороженного в лёд.» [Фадеева, Дучков, 2017, стр. 2, 9]. При экспериментальном определении температуропроводности льда в силу хорошего теплового контакта измерительного зонда со льдом из функционала исключался коэффициент теплообмена на границе зонд-лёд ( $1/H=0$ ) и строился функционал (2.1) (см.

Рисунок 2.3), зависящий от двух параметров: теплопроводности ( $a$ , м<sup>2</sup>/с) и параметра зонда ( $C_{pr} = \frac{r_0}{2} \rho_{pr} c_{pr}$ , Дж/(м<sup>2</sup>·К)) [Фадеева, Дучков, 2017].

$$J(a, C_{pr}) = \sum_k \left| \hat{T}_{pr}^{\text{exp}}(p_k) - \frac{Q(p_k)/2\pi r_0}{C_{pr} p_k + \lambda \frac{K_1(r_0 \sqrt{p_k/a})}{K_0(r_0 \sqrt{p_k/a})} \sqrt{p_k/a}} \right|^2 \quad (2.1)$$

Где  $p = \alpha + i\omega$  — параметр преобразования Лапласа,  $\alpha$  — коэффициент затухания и  $\omega$  — угловая частота;  $\hat{T}_{pr}^{\text{exp}}(p) = \int_0^\infty T_{pr}^{\text{exp}}(t) \cdot e^{-pt} dt$  — образ Лапласа от экспериментальной термограммы, оценивался численно;  $Q(p)$  — образ Лапласа от линейной тепловой мощности нагревателя  $Q(t)$ .  $K_0(x)$  и  $K_1(x)$  — модифицированная функция Бесселя второго рода нулевого и первого порядка соответственно [Фадеева, Дучков, 2017].

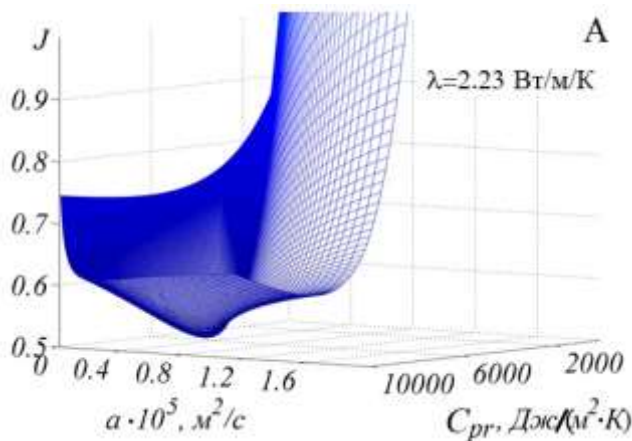


Рисунок 2.3 – Функционал невязки  $J(a, C_{pr})$  (2.1) для термограмм льда при  $\lambda=2.23$  Вт/(м·К).

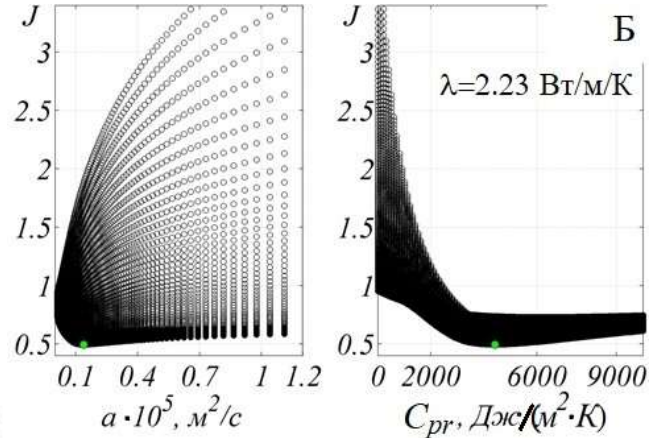


Рисунок 2.4 – Проекция функционала  $J(a, C_{pr})$  (2.1) для термограмм льда при  $\lambda=2.23$  Вт/(м·К) на плоскости  $(a, J)$  и  $(C_{pr}, J)$ .

На Рисунок 2.3 представлен функционал невязки (2.1) для экспериментальной термограммы льда при независимо измеренной (по методу линейного источника постоянной мощности) теплопроводности  $\lambda = 2.23$  Вт/(м·К). На Рисунок 2.4 представлены проекции этого функционала на плоскости  $(a, J)$  и  $(C_{pr}, J)$ .

Функционал имеет единственный минимум, который соответствует теплопроводности  $a = (1.2 \pm 0.2) \cdot 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$  и подбираемому параметру зонда  $C_{pr} \approx 5100 \pm 85 \text{ Дж}/\text{м}^2/\text{К}$ .

В этом направлении сделано мало экспериментальных исследований в силу невозможности создания своими силами однородного игольчатого зонда с нагревателем и температурным датчиком. Свойства сплава Розе зависят от температуры. При заполнении измерительной иглы зонда сплавом Розе, его температура составляла около  $+100 \text{ }^\circ\text{C}$ , тогда как при измерении теплофизических параметров льда температура сплава составляет ниже  $-5 \text{ }^\circ\text{C}$ , такой перепад температуры уменьшает объем сплава в трубке и, таким образом, между нагревателем и стенкой трубки зонда могут образовываться микропустоты, которые уменьшают собственную теплопроводность зонда и это непосредственно влияет на измерения. Если в функционале невязки между экспериментальными и теоретическими термограммами помимо параметра теплопроводности ( $a$ ) дополнительно варьировать параметр зонда ( $C_{pr}$ ), как в случае функционала невязки (2.1), можно определить оба эти параметра, однако, как показали эксперименты, такой подход работает не всегда.

## 2.2 Установка для формирования гидратосодержащих сред

Для экспериментальных исследований гидратосодержащих сред необходима установка, которая позволяет моделировать такие среды и исследовать их физические свойства: теплофизические, электрические, акустические, механические или другие [Фадеева и др., 2014; Пермяков и др., 2015]. Разработкой такого рода установок занимались сотрудники из институтов ИНГГ СО РАН и ИНХ СО РАН [Манаков, Дучков, 2017; Дучков и др., 2015; Пермяков, 2010]. Согласно имеющимся наработкам соискателем была изготовлена лабораторная экспериментальная установка для моделирования гидратосодержащих сред с разной влажностью и газопроницаемостью и их исследования при низких температурах и высоких давлениях.

Принципиальная схема установки представлена на Рисунок 2.5. Основным элементом установки является цилиндрическая камера высокого давления в термостатирующей рубашке (1, см. Рисунок 2.5). В экспериментах использовались малая и большая камеры высокого давления. Малая камера (цилиндрическая труба из нержавеющей стали внутренним диаметром 4 см и длиной 15 см без учета резьбы для фиксации обтюраторов на ее торцах) использовалась для моделирования сред с малым содержанием воды, высокой газопроницаемостью (более 1 Дарси) и низкой теплопроводностью (до 1 Вт/(м·К)).

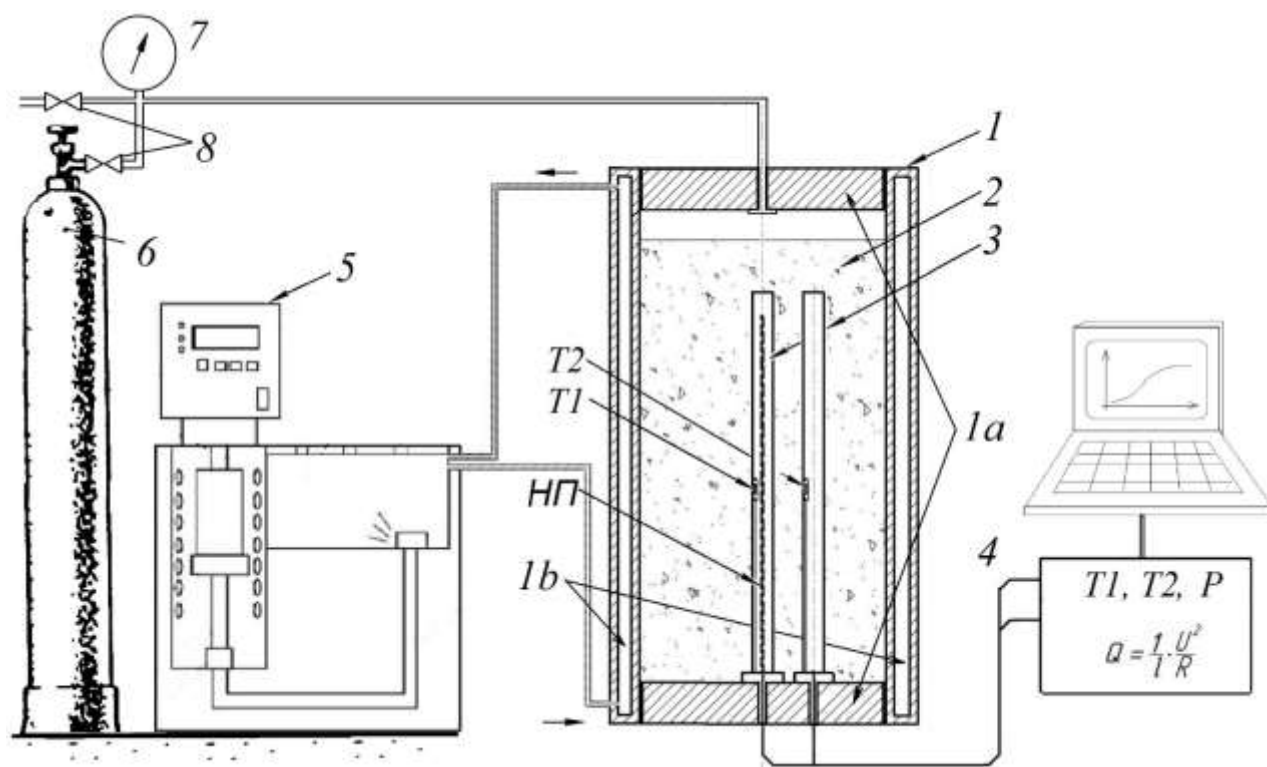


Рисунок 2.5 – Схема установки для моделирования гидратосодержащих образцов и измерения их теплофизических параметров: 1 – цилиндрическая камера высокого давления в термостатирующей рубашке в разрезе, 1а – верхний и нижний обтюраторы камеры, 1b – термостатирующая рубашка камеры, 2 – изучаемый образец, 3 – измерительный зонд, 4 – измерительный модуль с компьютером, 5 – жидкостный термостат, прокачивающий термостатирующую жидкость через рубашку камеры, 6 – баллон с газом-гидратообразователем, 7 – датчик давления  $P$ , 8 – вентили для напуска (нижний) и сброса (верхний) газа.  $T1$  и  $T2$  – терморезисторы нагревательной (датчик 1) и измерительной (датчик 2) игл двухигольчатого зонда,  $НП$  – нагревательная проволока (характеристики нагревателя:  $Q$  – удельная тепловая мощность, Вт/м;  $R$  – сопротивление, Ом;  $l$  – длина, м;  $U$  – напряжение, подаваемое на нагреватель).

Большая камера (внутренний диаметр камеры составляет 10 см и длина – 25 см) использовалась для моделирования гидратосодержащих сред с большим содержанием воды, низкой газопроницаемостью (менее 1 Дарси) и относительно высокой теплопроводностью (менее 5 Вт/(м·К)). Вспомогательное оборудование установки включает: жидкостный термостат (5), поддерживающий заданную температуру в камере, баллоны со жатым газом (6) с подводными капиллярными трубками и вентилями (8), датчики температуры и давления (7), игольчатые зонды и измерительное оборудование (4). Одноигольчатый зонд использовался в малой камере, а двухигольчатый (3) – в большой камере высокого давления.

Камера фиксируется на специальной электроизолированной подставке с помощью шарнирного соединения, за счет которого может располагаться под произвольным углом к горизонту. В свободном состоянии камера располагается вертикально. Рабочий объем камеры закрывается нижним и верхним обтюраторами (1а, см. Рисунок 2.5 и Рисунок 2.6). Конструктивно обтюратор похож на мощный стальной болт со сквозными отверстиями для ввода измерительных зондов или газа-гидратообразователя в рабочий объем камеры. На обтюратор надеваются резиновое и фторопластовое уплотнительные кольца, далее он вставляется с торца цилиндрической камеры и подпирается прижимной гайкой с внешней резьбой (4, см. Рисунок 2.6). При создании давления в камере посредством напуска газа из баллона (6, см. Рисунок 2.5) происходит герметизация камеры за счет раздавливания резиновых и фторопластовых колец между гайками и обтюраторами. Нижний обтюратор служит для герметичного ввода в рабочий объем камеры измерительного зонда и верхний для ввода/вывода газа-гидратообразователя. Поддерживаемое в камерах давление: для малой камеры – до 40 МПа, для большой камеры – до 10 МПа. В камере происходит формирование гидратосодержащего образца (2, см. Рисунок 2.5 и Рисунок 2.6) из исходных компонентов, таких как кварцевый песок, алевроитовая фракция, глина, их смесь в разных соотношениях, вода, газ-гидратообразователь.

Термостатирующая цилиндрическая рубашка (1b, см. Рисунок 2.6), одетая на камеру высокого давления, необходима для поддержания заданной температуры

камеры с помощью жидкостного термостата НААКЕ, прокачивающего термостатирующую жидкость заданной температуры через рубашку снизу вверх. Термостат состоит из управляющего блока с температурным датчиком (измеряющим температуру термостатирующей жидкости), ванны, в которую залита термостатирующая жидкость, погружен нагреватель и насос, прокачивающий жидкость по замкнутому контуру через нагреватель, холодильник и рубашку камеры. Для улучшения термостабилизации все составляющие термостата и сама камера покрыты термоизоляционной оболочкой. Стабильность поддержания температуры термостатом составляет 0.1 °С.

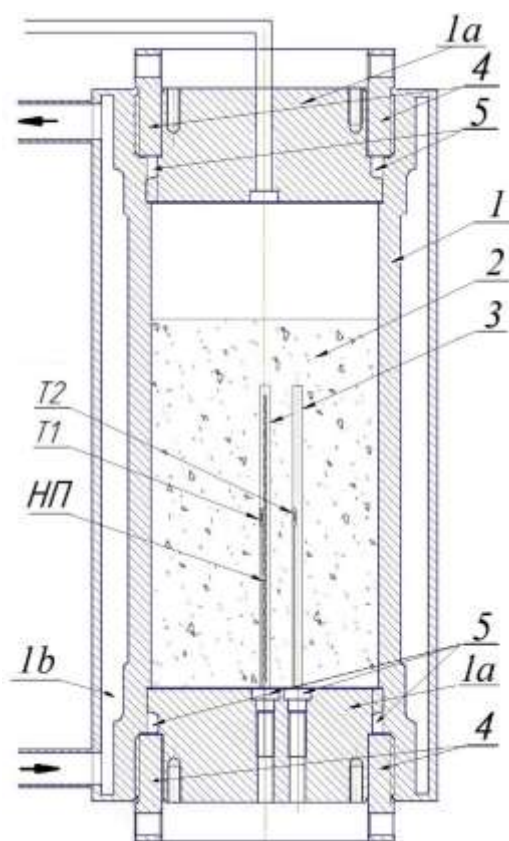


Рисунок 2.6 – Чертеж камеры высокого давления большого объема (внутренний диаметр рабочего объема – 10 см, высота – 25 см, объем — порядка 4 дм<sup>3</sup>): 1 – цилиндрическая труба сложной формы из нержавеющей стали, 1а – верхний и нижний обтюраторы камеры, 1б – термостатирующая рубашка камеры, 2 – изучаемый образец, 3 – измерительный зонд, 4 – верхняя и нижняя прижимные гайки с внешней резьбой, 5 – канавки и посадочные места для кольцевых резиновых и фторопластовых уплотнителей, НП – нагревательная проволока, T1 и T2 – терморезисторы нагревательной (датчик 1) и измерительной (датчик 2) игл двухигольчатого зонда.

Давление в рабочей камере создается посредством напуска газа-гидратообразователя (CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>) из баллона и измеряется откалиброванным с помощью манометра Бурдона, с классом точности 0.15 (точность измерений 0.015 МПа), преобразователем избыточного давления МИДА-ПИ-51, предназначенным для непрерывного преобразования давления в электрический сигнал (напряжение, которое измеряется измерительным устройством и из

калибровочной зависимости пересчитывается в давление, Рисунок 2.7). Точность измерения давления в камере откалиброванным преобразователем МИДА-ПИ-51 составила 0.02 МПа (см. Рисунок 2.8).

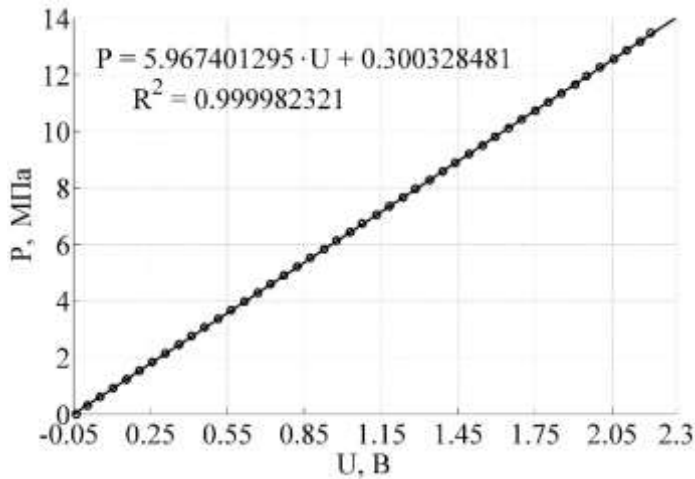


Рисунок 2.7 – Калибровочная зависимость контролируемого манометром Бурдона давления (P) от измеряемого устройством напряжения (U) датчика МИДА-ПИ-51.  $R^2$  – коэффициент корреляции.

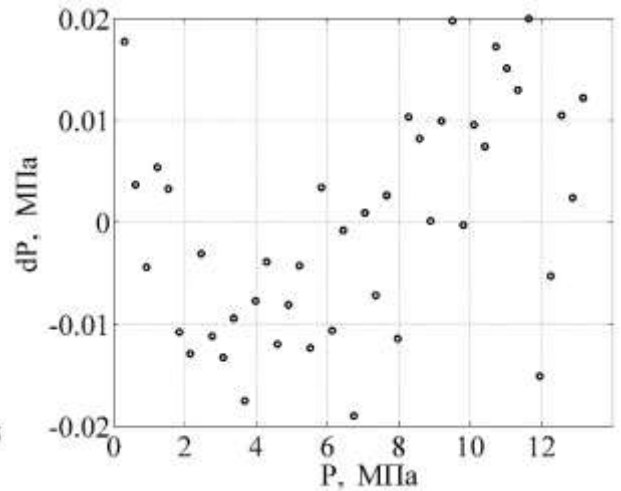


Рисунок 2.8 – Разница давлений (dP), полученных датчиком МИДА-ПИ-51 (вычисленного из калибровочной зависимости на Рисунок 2.7) и манометром Бурдона, в зависимости от давления (P).

Ранее упоминалось что для изучения теплофизических параметров разного рода сред на практике широко используются игольчатые (длинные и тонкие) цилиндрические измерительные зонды, которые включают линейный нагреватель и температурные датчики. Измерительный модуль изготавливался, исходя из задач измерений температуры, давления и управления мощностью линейного нагревателя. Измерительный модуль имеет последовательный USB-интерфейс связи с компьютером, посредством которого происходит управление мощностью нагревателя и необходимые измерения.



### 2.3 Устройство для измерений теплофизических параметров образцов

Измерительный модуль в совокупности с датчиками температуры, давления и измерительным зондом составляют измерительное устройство, функциональная схема которого приведена на Рисунок 2.9 [Пермяков, 2010].

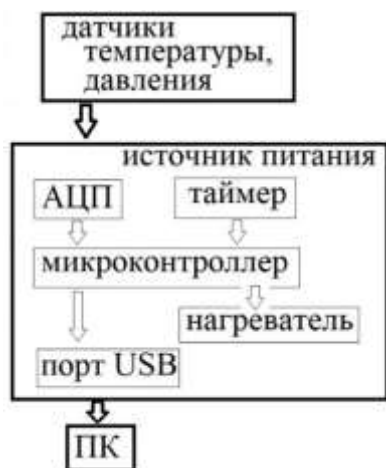


Рисунок 2.9 –  
Функциональная  
схема измерительного  
устройства.

Измерительное устройство представляет собой плату сбора информации с аналоговыми входами, предусматривающими двенадцати битное цифровое преобразование. Оно было изготовлено А.А. Белоусовым на базе 32-битного ARM Cortex-M3 микроконтроллера (STM32F103C8T6) с последовательным USB-интерфейсом связи с компьютером. Устройство измеряет сопротивления резистивных датчиков (терморезисторов), управляет подаваемой на нагревательную проволоку зонда выходной мощностью.

Созданная для управления измерительным устройством программа задает зависимость изменения во времени выходной мощности, подаваемой на нагреватель зонда. Встроенные в программу зависимости мощности от времени: Const – постоянная мощность (не зависит от времени), At+B – линейно возрастающая мощность (линейно зависит от времени), Asin(wt) – синусоидально изменяющаяся мощность. Помимо указания зависимости изменения мощности во времени указывается период повторения этой зависимости. Такое сочетание позволяет создавать, например, меандр или пилообразный сигнал заданной частоты. Программа интерактивно отображает процесс измерений на графике и сохраняет измеренные данные в табличный файл. Для устранения помех от наводок промышленной сети установлен режекторный фильтр на 50 Гц. Частота записи данных – 33 Гц. В программу также внесена зависимость сопротивления от температуры для пересчета измеренных сопротивлений терморезисторов в градусы Цельсия (2.2). Полученные в калибровочных экспериментах коэффициенты A, B, C из формулы (2.2), сохраняются в программе для каждого отдельного

терморезистора. Занесение и сохранение в программе калибровочных коэффициентов резистивных датчиков зондов позволяет оперативно заменять зонды в случае выхода их из строя.

Экспериментально установлено, что зависимость сопротивления ( $R$ ) большинства терморезисторов от температуры ( $T$ ) в системе координат  $\ln(R)$  и  $1/T$  близка к линейной [Пирсон, Беккер, Грин, 1947].

Таким образом, если температурным датчиком является терморезистор, то его температура рассчитывается согласно измеренному сопротивлению датчика:

$$\ln(R) = \ln(A) + \frac{B}{T} + \frac{C}{T^2},$$

где  $R$  и  $T$  – сопротивление и температура терморезистора,  $A$ ,  $B$ ,  $C$  – индивидуальные коэффициенты терморезистора, определяемые в ходе калибровки зонда. Решив это квадратичное уравнение можно выразить температуру терморезистора в градусах Цельсия:

$$T_{\text{д}} = \frac{2C}{\sqrt{B^2 - 4C(\ln(A) - \ln(R_{\text{д}}))} - B} - 273.15 \quad (2.2)$$

Для измерения температуры в зондах использовался терморезистор СТЗ-18 с рабочим температурным диапазоном от  $-60$  °С до  $125$  °С, номинальным сопротивлением  $1.5 \div 2.2$  кОм при  $20$  °С и атмосферном давлении. В калибровочных экспериментах иглы зондов с резистивными датчиками загружались в жидкостный термостат при атмосферном давлении, и для каждой иглы с датчиком строилась экспериментальная зависимость сопротивления датчика от температуры. Сопротивление терморезистора измерялось описанным в разделе 2.3 измерительным устройством, температура жидкости в ванне термостата дополнительно контролировалась ртутными стеклянными термометрами ТР-1 с ценой деления  $0.01$  °С. Зонды термостатировались при 15 разных значениях температуры ( $-20$ ,  $-15$ ,  $-10$ ,  $-5$ ,  $-2$ ,  $0$ ,  $2$ ,  $4$ ,  $6$ ,  $10$ ,  $15$ ,  $20$ ,  $25$ ,  $30$ ,  $35$  °С) в течение часа с момента установления постоянной температуры жидкости в термостате. Калибровочные коэффициенты ( $A$ ,  $B$ ,  $C$ ) находили при аппроксимации

температуры терморезисторов ( $T_d$ ) формулой (2.2) с измеренными сопротивлениями терморезисторов ( $R_d$ ).

Большая чувствительность терморезисторов к небольшим изменениям температуры определяет низкую относительную погрешность измерений температуры: температурный коэффициент терморезистора при нормальных условиях составляет  $-0.04$  при  $+1$  °C, т.е. при увеличении температуры на  $1$  °C его сопротивление уменьшается на  $4$  %. Точность измерения абсолютных значений температуры определялась возможностями градуировки терморезисторов и составляла  $0.02$  °C.

#### **2.4 Определение теплофизических параметров сред с помощью одноигольчатого зонда**

Одна из проблем контактных методов измерения теплофизических параметров горных пород состоит в учете теплового контактного сопротивления на границе зонд–среда, которое создает на этой границе скачок температуры: температура датчика зонда на некоторую величину выше температуры среды вблизи зонда в процессе нагрева среды зондом. Помимо плохого теплового контакта зонда со средой причиной температурного скачка могут служить конструктивные особенности зонда: расположение нагревателя и температурного датчика, теплофизические характеристики измерительного зонда, например, бывает теплопроводность зонда ниже среды. При создании достаточно хорошего теплового контакта зонда со средой, например, при вмораживании игольчатого зонда в лёд можно увидеть особенности некоторых зондов [Фадеева, 2017б]. Для этого были проведены измерения теплофизических параметров льда с помощью двух разных одноигольчатых зондов (см. термограммы зонд 1 и зонд 2, на Рисунок 2.10 и Рисунок 2.11) [Фадеева, 2017б]. Зонд 1 изготавливался из стальной цилиндрической трубки длиной  $12$  см, внешним диаметром  $2$  мм, внутри которой помещалась нагревательная проволока и терморезистор [Казанцев, Фадеева, 2015], свободное пространство в трубке заполнялось эпоксидной смолой. Зонд 2 изготавливался из такой же цилиндрической трубки внутри которой вдоль оси

трубки натягивалась нагревательная проволока и на внутренней стороне в средней части трубки крепился терморезистор СТЗ-18, свободное пространство в трубке заполнялось сплавом Розе.

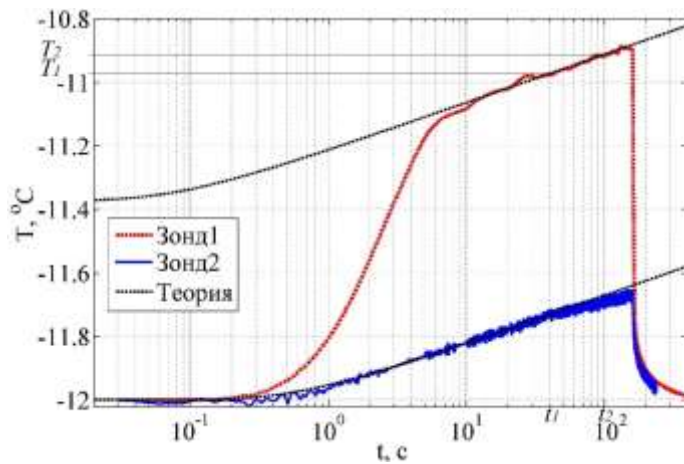


Рисунок 2.10 – Экспериментальные термограммы игольчатых зондов (зонд 1 и зонд 2), построенные по данным температурных измерений, полученных при постоянной электрической мощности нагревателя [Фадеева, 2017б].  $T$  – температура,  $t$  – время.

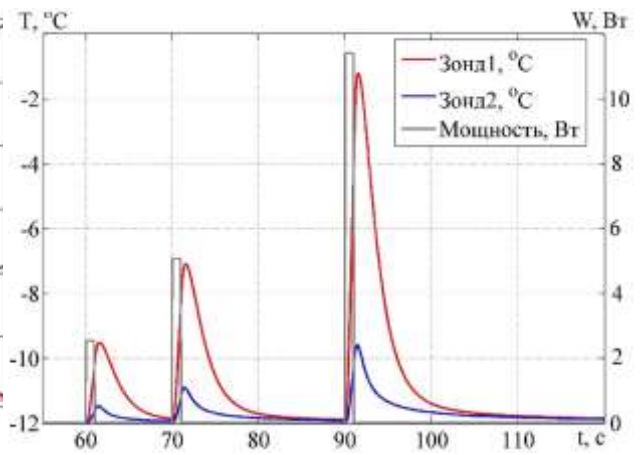


Рисунок 2.11 – Экспериментальные термограммы игольчатого зонда 1 и зонда 2 (температурная шкала слева), полученные при подаче на нагреватели этих зондов трёхимпульсного сигнала мощности (шкала справа) [Фадеева, 2017б].

В силу невысокой температуры плавления сплава Розе (+94 °С) игла с изолированными нагревателем и терморезистором заполнялась сплавом в расплавленном состоянии за счет медленного стекания расплава под собственным весом в вертикально расположенную иглу при градиентном ее прогреве сверху вниз (температура верхнего конца иглы ~120 °С линейно снижается до ~70 °С – температуры нижнего конца иглы). Степень заполнения иглы сплавом определялась путем взвешивания иглы до и после ее заполнения. Термограммы, полученные при подаваемой на нагреватель постоянной мощности, представлены на Рисунок 2.10, нагрев длился примерно 150 с после этого нагреватель был выключен, и температура, как видно, падала. На Рисунок 2.11 представлены термограммы, полученные при подаче на нагреватель трёхимпульсной мощности, которая обозначена на графике черной кривой. Значения этой мощности указаны на правой шкале графика. Значения температур зондов 1 и 2 указаны на левой шкале графика. Значительное различие температур зондов 1 и 2 вызвано разным

разогревом их внутренней части с датчиками за счет разной собственной теплопроводности зондов. На термограмме эпоксидного зонда 1 (Рисунок 2.10) хорошо виден начальный нелинейный прогрев датчика и далее линейный в логарифмическом масштабе времени рост температуры. Для температурного датчика зонда 2 начальная стадия прогрева отсутствует, так как теплопроводность зонда ( $\sim 15$  Вт/(м·К)) выше теплопроводности льда (2.3 Вт/(м·К)) и температура датчика зонда соответствует температуре окружающей среды (льда) в процессе нагрева [Фадеева, 2017б]. Также видно, что установившийся линейный рост температуры для зондов 1 и 2 имеет одинаковый наклон, который соответствует теплопроводности льда (2.3 Вт/(м·К)), а скачок температуры зонда 1 остается постоянным на протяжении постоянного нагрева [Фадеева, 2013]. Черная штриховая теоретическая линия зонда 2 была получена с помощью формулы (0.8) (см. ПРИЛОЖЕНИЕ А) при известных: радиусе зонда (1 мм), линейной мощности нагревателя (2.18 Вт/м), теплопроводности (2.3 Вт/(м·К)) и температуропроводности льда ( $1.2 \cdot 10^{-6}$  м<sup>2</sup>/с). Штриховая теоретическая линия зонда 1 была получена переносом теоретической линии зонда 2 на 0.64 °С вверх.

В калибровочных экспериментах по измерению с помощью изготовленного автором одноигольчатого зонда 2 теплофизических параметров сред с известными тепловыми коэффициентами, было установлено, что при постоянном нагреве низкотеплопроводных ( $\lambda < 1$  Вт/(м·К)) сред, с помощью формулы (0.8) (см. ПРИЛОЖЕНИЕ А) можно определять тепло- и температуропроводность таких сред. При этом в силу высокого линейного расширения сплава Розе все измерения следует проводить при положительных температурах. Данные калибровочных экспериментов представлены в разделе 2.6.

## **2.5 Определение теплофизических параметров сред с помощью двухигольчатого зонда**

По типу зонда 2 был создан двухигольчатый зонд, состоящий из двух параллельных стальных иголок диаметром 3 мм и длиной 12 см, первая из которых – нагревательная, с натянутой нагревательной проволокой на ее оси и

терморезистором (СТЗ-18) на стенке в средней части иглы ( $T1$ ), вторая, схожая по конструкции с первой – измерительная, с терморезистором ( $T2$ ). Расстояние между иглками 12 мм. Свободное пространство в иглках заполнялось сплавом Розе для увеличения их собственной теплопроводности.

Ранее говорилось о том, что теплофизические параметры сред, как правило, определяются с помощью двухигольчатого зонда по методике импульсного нагрева (см. ПРИЛОЖЕНИЕ Б). Другой предлагаемый соискателем подход определения теплофизических параметров сред с помощью двухигольчатого зонда состоит в том, что помимо данных измерительной иглы (датчик  $T2$ ) используются также данные нагревательной иглы (датчик  $T1$ ). При определении теплопроводности сред по классической методике описанной в ПРИЛОЖЕНИЕ А плохой тепловой контакт не учитывается, так как не влияет на относительное изменение температуры зонда на больших временах – смотри (0.10). Изменение во времени температуры датчика  $T2$  (термограмма второй измерительной иглы) при постоянном нагреве первой иглой может быть описано теорией линейного источника постоянной мощности (0.8) [Фадеева, 2019а].

Если тепловой контакт зонда с исследуемой средой достаточно хороший, то при аппроксимации термограммы измерительной иглы теоретической формулой (0.8) можно определить сразу два параметра: теплопроводность и температуропроводность при известной удельной мощности нагревателя ( $Q$ , Вт/м). Если же тепловой контакт плохой, то для определения температуропроводности в формуле (0.8) следует использовать полученный ранее коэффициент теплопроводности среды согласно формуле (0.10) [Фадеева, 2019а].

Таким образом, можно определить тепло- и температуропроводность среды, имея термограммы двух датчиков, зная расстояние между двумя иглами и мощность линейного нагревателя. Объемная теплоемкость рассчитывается как отношение теплопроводности к температуропроводности.

На Рисунок 2.12 представлены термограммы (экспериментальные – сплошная линия и теоретические – пунктирная красная линия,  $T1$  – термограмма нагревательной иглы,  $T2$  – термограмма измерительной иглы), полученные при

определении теплофизических параметров льда методом постоянного нагрева [Фадеева, 2019a]. Двухигольчатый зонд замораживался в дистиллированной воде при атмосферном давлении и термостатировался при температуре  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Теплопроводность определялась классическим методом – из термограммы  $T1$  по формуле (0.10), температуропроводность при аппроксимации термограммы  $T2$  уравнением (0.8) [Фадеева, 2019a].

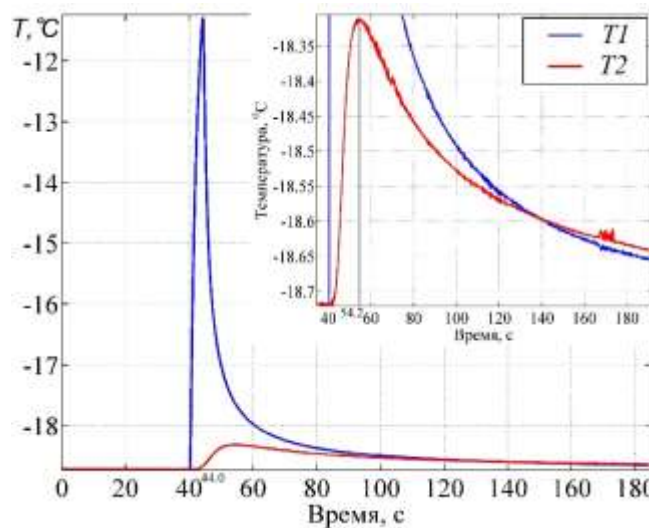
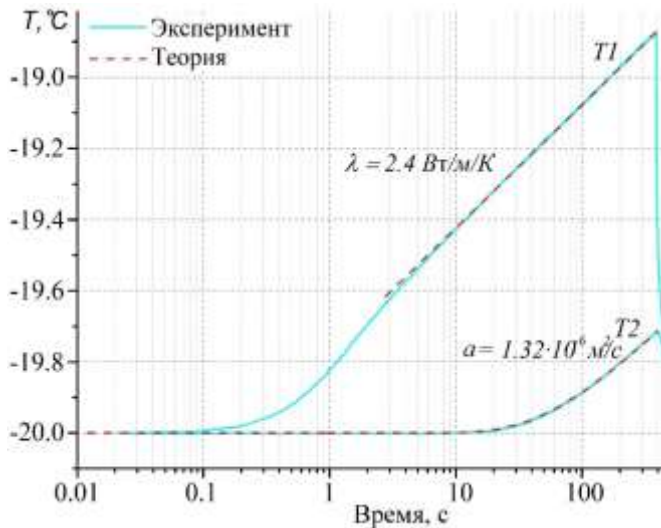


Рисунок 2.12 – Экспериментальные (сплошная линия) и теоретические (штриховая линия) термограммы игл двухигольчатого зонда ( $T1$  – термограмма нагревательной иглы,  $T2$  – термограмма измерительной иглы) при постоянном нагреве льда.

Рисунок 2.13 – Экспериментальные термограммы игл двухигольчатого зонда ( $T1$  – термограмма нагревательной иглы,  $T2$  – термограмма измерительной иглы) при импульсном нагреве льда.

На Рисунок 2.13 представлены экспериментальные термограммы, полученные при определении теплофизических параметров льда методом импульсного нагрева (см. ПРИЛОЖЕНИЕ Б). На нагревательную иглу подается короткий калиброванный импульс напряжения, фиксирующийся датчиком  $T1$  (термограмма  $T1$ ), одновременно с подачей импульса датчик  $T2$  начинает запись изменения температуры во времени (термограмма  $T2$ ) [Казанцев, Фадеева, 2015]. По записи температуры датчика  $T2$  можно определить время прихода максимума тепловой волны в точку, где он расположен и также амплитуду изменения температуры относительно начальной температуры льда. Коэффициент температуропроводности вычисляется по формуле (0.10.5), объемная теплоемкость

по формуле (0.10.6), теплопроводность рассчитывается как произведение температуропроводности и объемной теплоемкости.

## 2.6 Метрологическое тестирование измерительного оборудования, калибровочные эксперименты, методика измерений

Для калибровки, используемой в работе измерительной аппаратуры, было изготовлено несколько разных (охватывающих по теплофизическим характеристикам интересующий нас диапазон) однородных образцов с отверстиями для измерительных иглонок. Выбраны следующие образцы: пластик POLYCAST, парафин, мёд, бетон, цементированный песок (Рисунок 2.14).



Рисунок 2.14 – Измерительная аппаратура и однородные образцы для тестирования используемой в работе методики измерения теплофизических параметров образцов.

Теплофизические параметры этих образцов измерялись на сертифицированной установке оптического сканирования Ю.А. Попова в Сколковском институте науки и технологий (Сколтех, Москва) [Popov et al., 2016].

В калибровочных экспериментах измерение с помощью двухигольчатого зонда и обработка экспериментальных термограмм для определения



теплофизических характеристик изготовленных образцов происходило согласно следующей методики:

- 1) В изучаемый образец втыкался двухигольчатый зонд, образец с иглами помещался в теплоизолятор для образцов (см. Рисунок 2.14). После уравнивания температуры образца происходила запись термограмм нагревательной и измерительной игловок, при этом начальные 20 минут происходила запись температур игловок зонда без нагрева образца, далее на одну из игловок подавалась постоянная электрическая мощность (нагревательная игла) и в течение 20 минут происходила запись нагрева образца линейным нагревателем. После прекращения нагрева запись остывания образца продолжалась в течение 30 минут (см. Рисунок 2.15).
- 2) Измеренные термограммы предварительно обрабатывались в следующем порядке: из термограмм вычитался начальный (первые 20 минут) температурный тренд измерительных игловок в образце, и начало термограмм ( $t = 0$ ) переносилось в момент начала нагрева образца (см. Рисунок 2.16 и Рисунок 2.17). При аппроксимации обработанных экспериментальных термограмм аналитическим решением линейного источника постоянной мощности определялись теплофизические параметры образцов (см. Рисунок 2.18 и Рисунок 2.19).
- 3) С помощью предварительно обработанной термограммы нагревательной иглы определялся коэффициент теплопроводности образца. При определении теплопроводности, чтобы не учитывать конечные размеры и параметры нагревательной иглы, аппроксимировалась часть термограммы: начиная от 3 ÷ 5 минут после начала нагрева и до окончания нагрева (20 мин).
- 4) С помощью предварительно обработанной термограммы измерительной иглы определялся коэффициент температуропроводности образца. При определении температуропроводности экспериментальная термограмма аппроксимировалась аналитическим решением целиком (от начала до окончания нагрева).

Плотность образца рассчитывалась из измеренных массы и объема образца. Объемная теплоемкость рассчитывалась как отношение теплопроводности к температуропроводности.

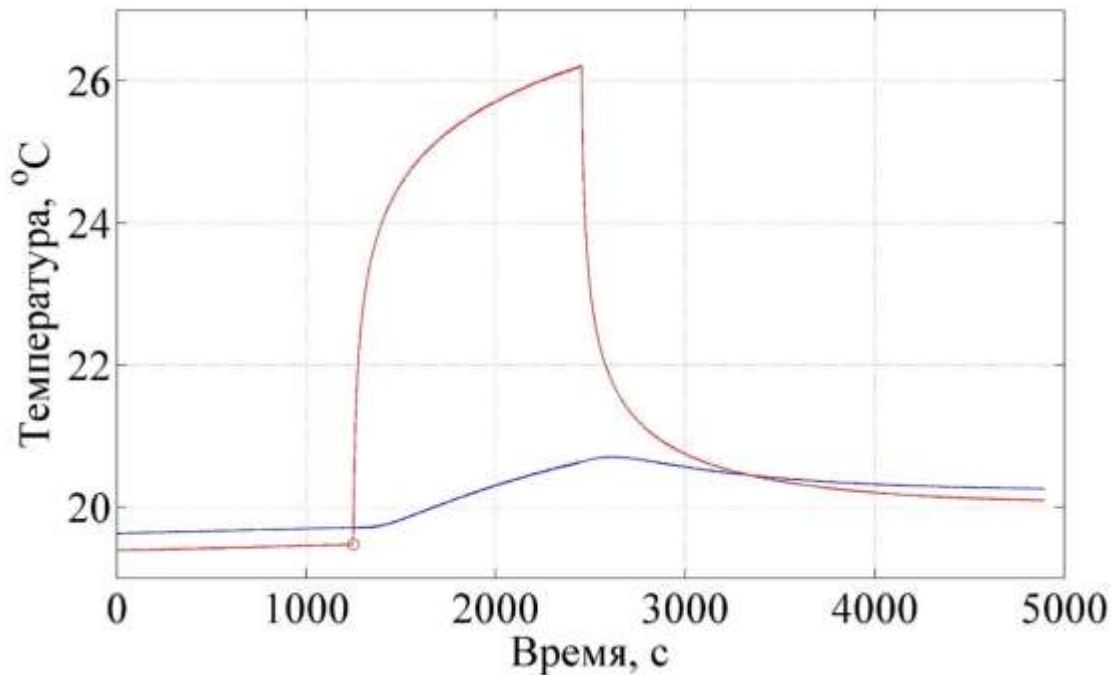


Рисунок 2.15 – Измеренные термограммы нагревательной (красная линия) и измерительной (синяя линия) игл для образца из пластика PolyCast при линейной мощности нагревателя  $Q = 2.347$  Вт/м.

учет начального температурного тренда

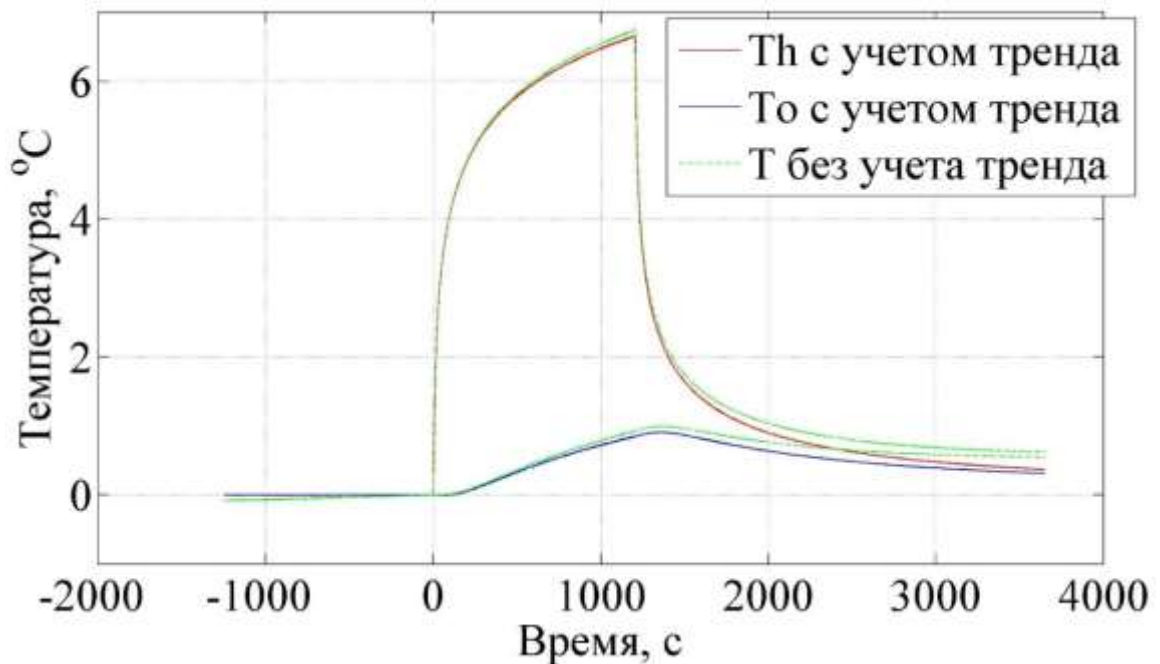


Рисунок 2.16 – Смещенные термограммы для образца из пластика PolyCast ( $Q = 2.347$  Вт/м) без учета температурного тренда (первые 20 минут, зеленые кривые - T) и с учетом тренда для нагревательной (красная, Th) и измерительной (синяя, To) игловок зонда.

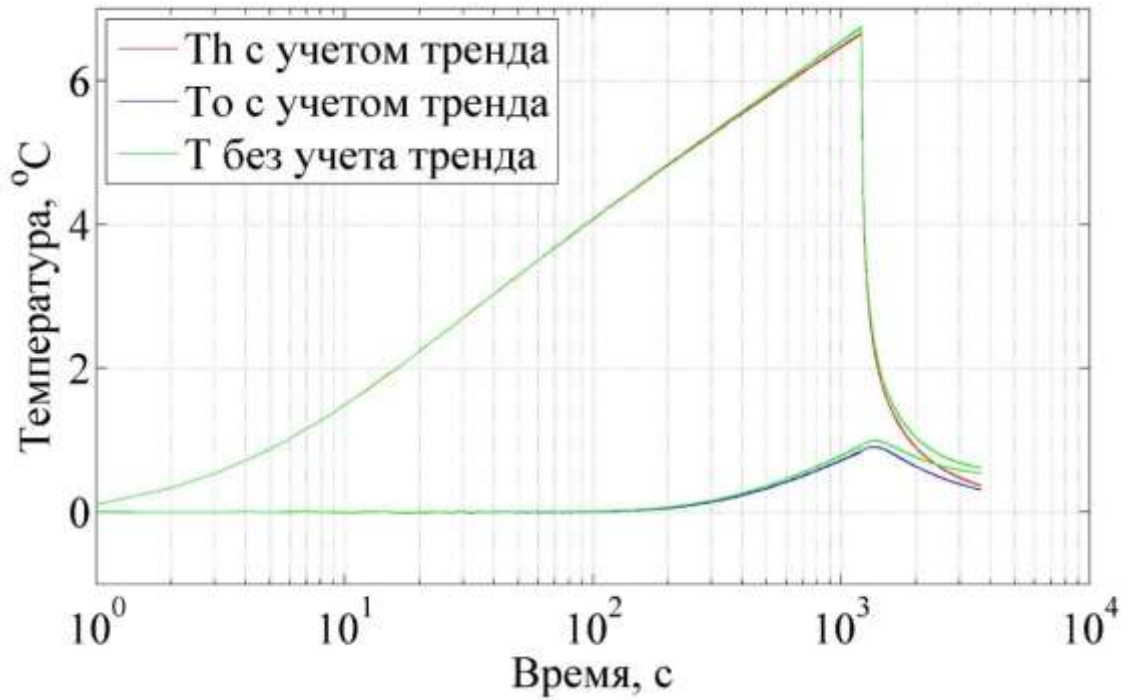


Рисунок 2.17 – Предварительно обработанные экспериментальные термограммы для образца PolyCast ( $Q=2.347$  Вт/м) нагревательной (красная, Th) и измерительной (синяя, To) игловок в логарифмическом масштабе времени. Зеленые термограммы без учета начального температурного тренда образца.

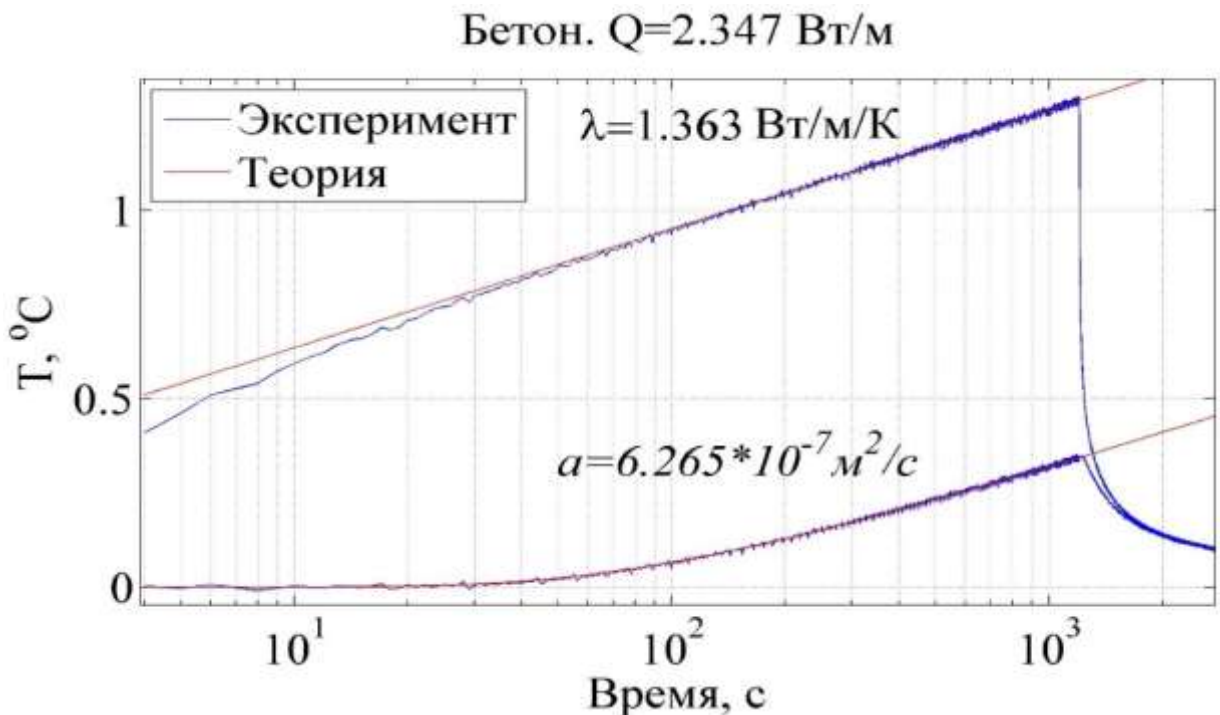


Рисунок 2.18 – Аппроксимация предобработанных экспериментальных термограмм аналитическим решением уравнения теплопроводности с линейным источником тепла постоянной мощности ( $Q=2.347$  Вт/м) и определение тепло- и температуропроводности образца из бетона.

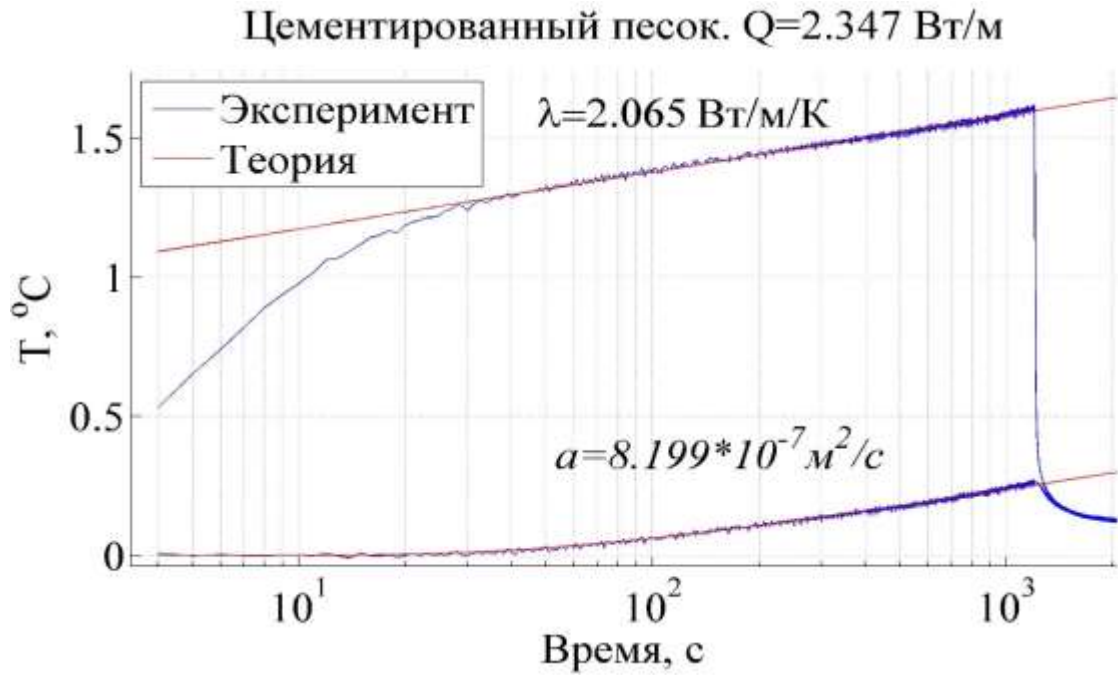


Рисунок 2.19 – Аппроксимация предобработанных экспериментальных термограмм аналитическим решением уравнения теплопроводности с линейным источником тепла постоянной мощности ( $Q = 2.347$  Вт/м) и определение тепло- и температуропроводности образца из цементованного песка.

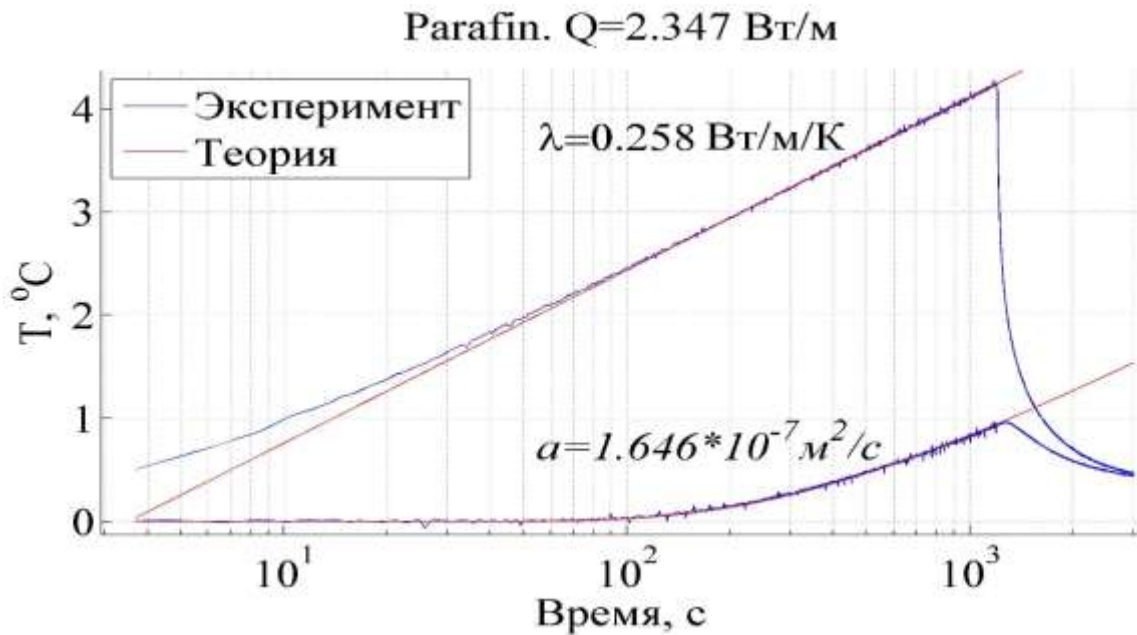


Рисунок 2.20 – Аппроксимация предобработанных экспериментальных термограмм аналитическим решением уравнения теплопроводности с линейным источником тепла постоянной мощности ( $Q = 2.347$  Вт/м) и определение тепло- и температуропроводности образца из парафина.

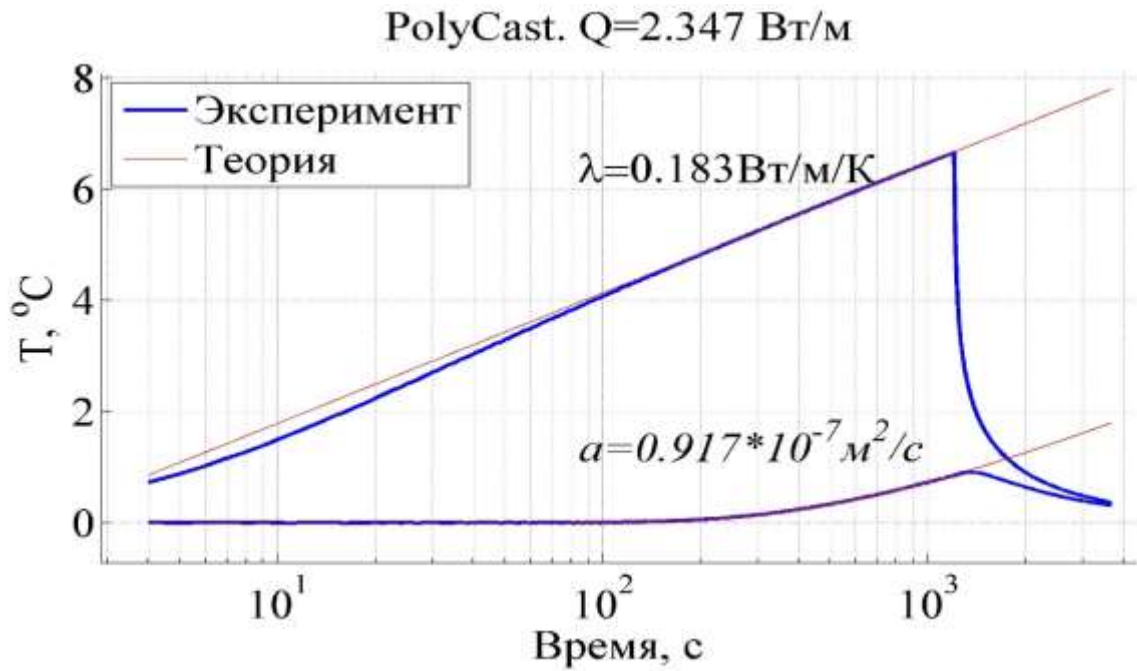


Рисунок 2.21 – Аппроксимация преобработанных экспериментальных термограмм аналитическим решением уравнения теплопроводности с линейным источником тепла постоянной мощности ( $Q = 2.347$  Вт/м) и определение тепло- и температуропроводности образца из пластика PolyCast.

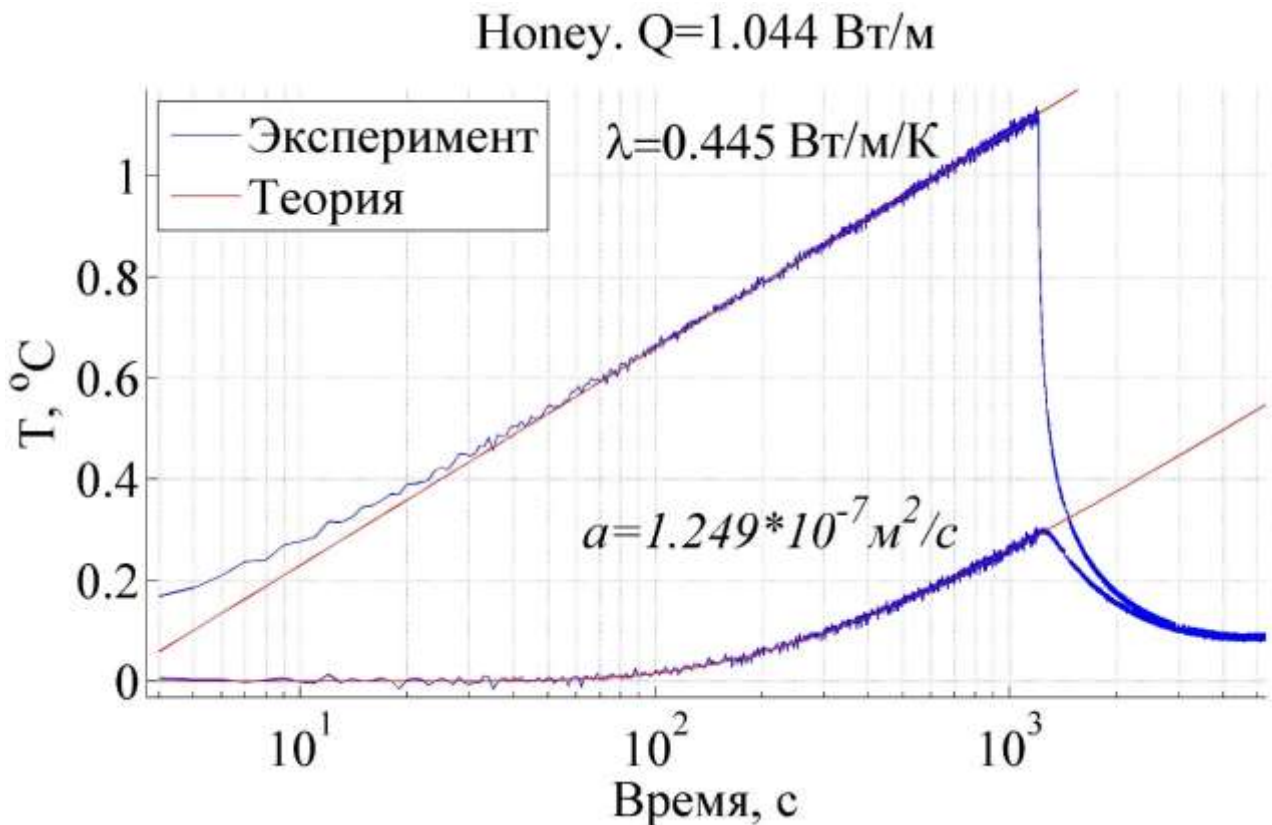


Рисунок 2.22 – Аппроксимация преобработанных экспериментальных термограмм аналитическим решением уравнения теплопроводности с линейным источником тепла постоянной мощности ( $Q = 1.044$  Вт/м) и определение тепло- и температуропроводности мёда.

Измерения теплофизических параметров всех образцов проводили при разных мощностях нагревателя. Полученные в результате измерений значения теплопроводности, температуропроводности, плотности и удельной теплоемкости приведены в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Теплопроводность и температуропроводность эталонных образцов, полученные с помощью двухигольчатого зонда.

Параметры: Образец:	$Q$ , Вт/м	$\lambda$ , Вт/(м·К)	$a$ , м <sup>2</sup> /с	$\rho$ , кг/м <sup>3</sup>	$C$ , Дж/(кг·К)
Пластик POLYCAST	1.323	0.181	$0.927 \cdot 10^{-7}$	1040	1873
	2.347	0.183	$0.917 \cdot 10^{-7}$	1040	1920
	3.301	0.183	$0.931 \cdot 10^{-7}$	1040	1884
	4.621	0.183	$0.928 \cdot 10^{-7}$	1040	1896
Парафин	1.320	0.263	$1.666 \cdot 10^{-7}$	855	1845
	2.347	0.258	$1.646 \cdot 10^{-7}$	855	1824
	3.307	0.260	$1.674 \cdot 10^{-7}$	855	1819
	4.621	0.266	$1.663 \cdot 10^{-7}$	855	1879
Мёд	1.044	0.445	$1.249 \cdot 10^{-7}$	1430	2493
	2.611	0.455	$1.249 \cdot 10^{-7}$	1430	2510
	3.655	0.456	$1.274 \cdot 10^{-7}$	1430	2508
Бетон	2.347	1.363	$6.265 \cdot 10^{-7}$	1977	1100
	8.215	1.381	$6.159 \cdot 10^{-7}$	1977	1134
	11.735	1.384	$5.961 \cdot 10^{-7}$	1977	1175
Цементированный песок	2.347	2.065	$8.199 \cdot 10^{-7}$	1981	1271
	5.868	2.084	$8.268 \cdot 10^{-7}$	1981	1272
	8.215	2.082	$8.364 \cdot 10^{-7}$	1981	1257
	11.735	2.096	$8.139 \cdot 10^{-7}$	1981	1300

Относительная точность (повторяемость результатов) определялась путем повторных измерений на одних и тех же образцах (описанных ранее и охватывающих интересующий нас интервал теплопроводности) в одних и тех же условиях. Все результаты измерений обрабатывались статистически: оценивалось

среднее значение, стандартное отклонение, определялся коэффициент Стьюдента, с учетом общего количества независимых измерений. Случайная доверительная погрешность рассчитывалась на основе данных испытаний с уровнем достоверности 0.95.

1) Среднее значение измеряемой величины  $x$  оценивалось по формуле:

$$x_{cp} = \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N x_k, \text{ где } N - \text{ количество проведенных измерений, } x_k - \text{ значение } k\text{-й}$$

измеряемой величины в интервале от  $x_{\min}$  до  $x_{\max}$ .

2) Выборочное среднеквадратичное отклонение от среднего:

$$s_{x_{cp}} = \frac{s_x}{\sqrt{N}} = \sqrt{\frac{1}{N(N-1)} \sum_{k=1}^N (x_k - x_{cp})^2},$$

3)  $x = x_{cp} \pm \Delta x$  с вероятностью  $p$ , где  $\Delta x = t_{p,N} \cdot s_{x_{cp}}$  – случайная доверительная погрешность результата измерения,  $t_{p,N} = 3.182446305284263$  - коэффициент Стьюдента, зависящий от доверительной вероятности  $p=0.95$  и объема выборки  $N=4$ .

Таблица 2.2 – Теплопроводность и объемная теплоемкость однородных образцов, измеренные на установке оптического сканирования и с помощью двуигольчатого зонда.

	<i>Фадеева</i>	<i>Попов</i>	<i>Фадеева</i>	<i>Попов</i>
Образец:	$\lambda, \text{ Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$	$\lambda, \text{ Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$	$\rho \cdot C, \text{ Дж}/(\text{м}^3 \cdot \text{К})$	$\rho \cdot C, \text{ Дж}/(\text{м}^3 \cdot \text{К})$
Пластик POLYCAST	0.18±0.02	0.20 (0.08)	(1.96±0.16) 10 <sup>6</sup>	1.39 10 <sup>6</sup> (0.08)
Парафин	0.26±0.02	-	(1.57±0.25) 10 <sup>6</sup>	-
Мёд	0.45±0.02	-	(3.57±0.18) 10 <sup>6</sup>	-
Бетон (наливной пол)	1.38±0.02	1.17 (0.22)	(2.23±0.16) 10 <sup>6</sup>	1.85 10 <sup>6</sup> (0.22)
Цементированный песок	2.08±0.02	1.79 (0.24)	(2.51±0.16) 10 <sup>6</sup>	1.71 10 <sup>6</sup> (0.24)

Таблица 2.3 – Определение теплофизических параметров тестовых образцов с помощью одноигольчатого и двухигольчатого зондов.

Параметры	Способ измерения:		Импульс	Константа	Независим. данные
	Тестовые образцы	Одноигольчатый зонд	Двухигольчатый зонд		
$\lambda$ , Вт/(м·К)	Насыпная соль. Т=23 °С, Р=1 атм.	0.46	-	-	-
$a$ , м <sup>2</sup> /с		$3.0 \cdot 10^{-7}$	-	-	-
$\lambda$ , Вт/(м·К)	Сухой песок. Т=23 °С, Р=1 атм.	0.23	0.22	0.23	0.25
$a$ , м <sup>2</sup> /с		$1.8 \cdot 10^{-7}$	$1.79 \cdot 10^{-7}$	$1.85 \cdot 10^{-7}$	(ИТП-МГ4)
$\rho$ , кг/м <sup>3</sup>		1500	1500	1500	
$C$ , Дж/(кг·К)		852	819	829	
$\lambda$ , Вт/(м·К)	Уплотненная смесь 4м сухого песка и 1м каолиновой глины (m=277 г). Т=23 °С, Р=1 атм	0.29	0.27	0.30	
$a$ , м <sup>2</sup> /с		$2.7 \cdot 10^{-7}$	$2.71 \cdot 10^{-7}$	$2.72 \cdot 10^{-7}$	
$\rho$ , кг/м <sup>3</sup>		1533	1533	1533	
$C$ , Дж/(кг·К)		701	650	719	
$\lambda$ , Вт/(м·К)	Смесь 4м сухого песка и 1м каолиновой глины (m=277 г) с добавлением 109 г воды. Т=22 °С, Р=1 атм.		1.06	1.09	
$a$ , м <sup>2</sup> /с			$7.58 \cdot 10^{-7}$	$7.89 \cdot 10^{-7}$	
$\rho$ , кг/м <sup>3</sup>			1512	1512	
$C$ , Дж/(кг·К)			925	914	
$\lambda$ , Вт/(м·К)	Влажный песок ( $\varphi=0.43$ , доля воды в порах $s_w=0.2$ ). Т=19 °С, Р=32 атм (газ СО <sub>2</sub> ).		1.27	1.30	1.25
$a$ , м <sup>2</sup> /с			$7.55 \cdot 10^{-7}$	$8.53 \cdot 10^{-6}$	(ИТП-МГ4)
$\rho$ , кг/м <sup>3</sup>			1309	1309	
$C$ , Дж/(кг·К)			1288	1288	
$\lambda$ , Вт/(м·К)	Лед. Т= -5°С, Р=1 атм.		2.04	2.25	2.25*
$a$ , м <sup>2</sup> /с			$1.05 \cdot 10^{-6}$	$1.17 \cdot 10^{-6}$	$1.21 \cdot 10^{-6}$ *
$\lambda$ , Вт/(м·К)	Лед. Т= -10°С, Р=1 атм.		2.11	2.31	2.30*
$a$ , м <sup>2</sup> /с			$1.14 \cdot 10^{-6}$	$1.21 \cdot 10^{-6}$	$1.25 \cdot 10^{-6}$ *
$\lambda$ , Вт/(м·К)	Лед. Т= -15°С, Р=1 атм.		2.09	2.35	2.34*
$a$ , м <sup>2</sup> /с			$1.22 \cdot 10^{-6}$	$1.27 \cdot 10^{-6}$	$1.29 \cdot 10^{-6}$ *
$\rho$ , кг/м <sup>3</sup>	Лед. Т= -20°С, Р=1 атм.		2.25	2.40	2.39*
$C$ , Дж/(кг·К)			$1.31 \cdot 10^{-6}$	$1.32 \cdot 10^{-6}$	$1.34 \cdot 10^{-6}$ *

Примечание: дополнительные измерения теплопроводности проводились с помощью прибора ИТП-МГ4;  
\* - данные приводятся из работы [Богородский, Гаврило, 1980].



Рассчитанные значения ( $x_{cp}$  и  $\Delta x$ ) для теплопроводности и объемной теплоемкости представлены в таблице 2.2, в столбце с подписью Фадеева. В таблице также приведены теплофизические параметры тех же образцов, полученные на установке оптического сканирования Ю.А. Попова (столбец Попов, таблицу 2.2). Установка оптического сканирования помимо теплофизических параметров также определяет степень неоднородности образца (указана в скобках), т.е. разброс значений этих параметров на разных локальных участках образца. Коэффициент неоднородности образца определяется как  $F = \text{RMSD}/\lambda$ , где RMSD – среднеквадратичное отклонение теплопроводности вдоль записанного профиля теплопроводности, а  $\lambda$  – среднее зарегистрированное значение теплопроводности за тот же интервал [Popov et al., 2016].

При сравнении результатов измерений видно, что полученные теплопроводности образцов в пределах погрешности совпадают, а полученная по описанной методике объемная теплоемкость систематически выше (в среднем на  $0.58 \cdot 10^6$ ) объемной теплоемкости Попова. В результате, в расчет объемной теплоемкости была введена поправка, для устранения систематической погрешности. Измерения термограмм при определении с помощью двухигольчатого зонда теплофизических параметров образцов происходили в некотором объеме вблизи температурного датчика. В образцах с заготовленными для иглолок отверстиями объем, в котором происходили измерения термограмм, оставался одним и тем же и случайная доверительная погрешность, рассчитанная из набора значений теплофизических параметров (таблица 2.1) не превышала 10 % (таблица 2.2).

Аналогично представленным на Рисунок 2.12, Рисунок 2.13 и Рисунок 2.15 – Рисунок 2.22 термограммам с помощью изготовленных автором одно- и двухигольчатого зондов были измерены и обработаны термограммы для сухого песка, влажного песка, уплотненной смеси сухого песка и каолиновой глины, водонасыщенной смеси песка и каолиновой глины, льда при различных температурах (тестовые образцы, см. таблицу 2.3) и определены их теплофизические параметры, которые представлены в таблице 2.3. Термограммы

обрабатывались согласно предложенной методике постоянного нагрева (способ измерения: константа, таблица 2.3) и описанной в ПРИЛОЖЕНИИ Б методике импульсного нагрева (способ измерения: импульс, таблица 2.3).

В таблице 2.3 также приведены независимые измерения теплопроводности похожих образцов, полученные с помощью прибора ИТП-МГ4 (при стационарном режиме, по ГОСТ 7076) и данные теплофизических параметров льда (помеченные в таблице 2.3 звездочкой – \*), взятые из работы [Богородский, Гаврило, 1980].

Предложенная методика применима как в лабораторных условиях, так и для измерений в полевых условиях [Blackwell, 1954; Von Herszen, Maxwell, 1959; Дучков, Казанцев, 1985], обеспечивает хорошую точность (с погрешностью определения теплофизических параметров до 10 %) и может быть использована для нахождения объемной теплоемкости гидратосодержащих образцов (глава 4).

## Результаты

Соискателем в соавторстве с С.А. Казанцевым и А.А. Кальяком получен патент на полезную модель № 213321 (Устройство для измерения теплофизических свойств слабосцементированных пород) [Кальяк, Казанцев, Фадеева, 2022]

Соискателем были проведены теоретические исследования возможного развития нестационарной методики определения теплофизических параметров сред с помощью одноигольчатого зонда. Установлено, что в случае создания однородного откалиброванного одноигольчатого зонда можно определять не только теплопроводность, но и температуропроводность исследуемых сред [Фадеева, Дучков, 2017]. Калибровка одноигольчатого зонда заключается в определении собственных теплофизических характеристик зонда.

Доработаны и созданы измерительные игольчатые зонды (одноигольчатый и двухигольчатый) с регистрирующей системой, модифицированы и откалиброваны методики определения теплофизических параметров сред (тепло- и температуропроводности):

– для сред с относительно низкой теплопроводностью (до 1 Вт/(м·К)) с помощью одноигольчатого зонда;

– для сред с относительно высокой теплопроводностью (до 5 Вт/(м·К)) с помощью двухигольчатого зонда.

Методика постоянного нагрева используется из-за высокой собственной теплопроводности иглолок, высокой чувствительности температурных датчиков к изменениям температуры и относительно большим расстоянием между иглолками двухигольчатого зонда, что увеличивает объем изучаемой среды.

Калибровка измерительной аппаратуры была проведена на однородных образцах с диапазоном теплопроводности, который охватывает большую часть осадочных пород (0.1 ÷ 4 Вт/(м·К), теплопроводность горных пород [Бабичев и др., 1991]): пластик POLYCAST, парафин, бетон, цементированный песок. Теплофизические характеристики образцов измерялись на сертифицированной установке оптического сканирования Ю.А. Попова в Сколковском институте науки и технологий (Сколтех, Москва). В результате сравнения полученных соискателем значений теплопроводности и объемной теплоемкости этих образцов с данными из Сколтеха в программную реализацию методики измерения объемной теплоемкости с помощью двухигольчатого зонда была введена поправка для устранения систематической ошибки измерений. После введения поправки дополнительно проводились измерения теплофизических параметров льда при атмосферном давлении и разных температурах. Полученные соискателем значения тепловых параметров льда (теплопроводность и температуропроводность) в пределах погрешности совпали с параметрами, взятыми из работы [Богородский, Гаврило, 1980].

Соискателем создана лабораторная экспериментальная установка для изучения гидратосодержащих сред при низких температурах и высоких давлениях. В качестве основного элемента установки использовались либо малая, либо большая термостатируемая камера высокого давления, предназначенные для моделирования гидратосодержащих сред с разной влажностью и газопроницаемостью. Малая камера использовалась для моделирования сред с малым содержанием воды, высокой газопроницаемостью (более 1 Дарси) и низкой теплопроводностью (до 1 Вт/(м·К)). Большая камера использовалась для

моделирования гидратосодержащих сред с большим содержанием воды, низкой газопроницаемостью (менее 1 Дарси) и относительно высокой теплопроводностью (не более 5 Вт/(м·К)).

Вспомогательное оборудование установки включало жидкостный термостат, поддерживающий заданную температуру в камере, баллоны со жатым газом ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$ ) с подводными капиллярными трубками и вентилями, датчики температуры и давления, игольчатые зонды и измерительное оборудование. Одноигольчатый зонд использовался в малой камере, а двухигольчатый – в большой камере высокого давления.

### **Глава 3. СПОСОБ ОЦЕНКИ ГИДРАТОСОДЕРЖАНИЯ ПЕСЧАНОЙ СРЕДЫ С ВЫСОКОЙ ПРОНИЦАЕМОСТЬЮ ПО ГАЗУ**

Идея способа оценки гидратосодержания песчаной среды с высокой проницаемостью по газу состоит в измерении двух экспериментальных термограмм: стабильной и термограммы с разложением. Первую измеряют в стабильных для существования гидрата условиях, при малых мощностях нагревателя (S – стабильная термограмма). Термограмму с разложением (D – термограмма) получают с использованием высокой мощности линейного нагревателя, при которой температура гидратосодержащей среды вокруг нагревателя повышается выше температуры фазового разложения гидрата. В результате газогидрат распадается, и согласно теоретической модели определяются затраченная на разложение газогидрата энергия и объем, в котором произошло разложение. Из известной скрытой теплоты разложения определяется масса газогидрата в этом объеме, и в случае его равномерного распределения рассчитывается гидратосодержание среды (объемная доля гидрата в порах среды). Суть описанного способа освещалась в работах и на конференциях [Фадеева, Дучков, Пермяков, 2013; Дучков, Дучков, 2014; Фадеева, Дучков, Пермяков, 2016; Фадеева, Дучков, 2018].

#### **3.1 Математическая модель задачи количественной оценки гидратосодержания высокопроницаемой для газа среды**

Как упоминалось ранее в разделе 1.6 «Математическое моделирование формирования и разложения газовых гидратов в пористых средах» обзорной главы 1, для случая равномерного распределения газогидрата в пористой среде (квазиоднородная гидратосодержащая среда) с высокой газопроницаемостью, для математического описания изменения температуры игольчатого зонда, разогревающего такую среду выше температуры фазового разложения газогидрата можно использовать аналитическое решение одномерного уравнения теплопроводности в осесимметричной постановке с линейным источником тепла

постоянной мощности на оси симметрии, полученное А.Я. Гольмштоком в его работе [Гольмшток и др., 2005]. Для расчета гидратосодержания соискателем выведено уравнение баланса тепла вблизи стенки игольчатого зонда (3.8) в таких же обозначениях, как и в работе [Гольмшток и др., 2005].

### Постановка прямой задачи

Рассматривается безграничная квазиоднородная среда с равномерным распределением в порах газового гидрата. В среду помещен игольчатый зонд, моделируемый как тонкая бесконечно длинная нить, с единицы длины которой в единицу времени выделяется постоянное количество тепла  $Q$ , Вт/м. Пористость осадка вблизи источника равна  $\phi$ . Температура среды до включения нагревателя и на бесконечности равна  $T_i$ , К, температура фазового перехода при известном в среде давлении  $P$  равна  $T_{ph}$ , К [Фадеева, Дучков, Пермяков, 2013]. Предположив однородность осадков, получаем осесимметричную задачу, для которой изменение температуры в пространстве и времени можно описать с помощью уравнения теплопроводности в цилиндрических координатах: см. ПРИЛОЖЕНИЕ А, уравнение (0.1) [Гольмшток и др., 2005].

Рассматривается две постановки краевой задачи: с разогревом гидратосодержащей среды без фазовых превращений (в стабильных для газогидрата условиях, температура среды значительно ниже температуры фазового разложения газогидрата); и нагреванием гидратосодержащей среды выше равновесной температуры для существующего в среде давления (нагревание с фазовым переходом).

Для задачи без фазового перехода, гидратосодержащая среда характеризуется теплопроводностью ( $\lambda_2$ , Вт/(м·К)) и температуропроводностью ( $a_2$ , м<sup>2</sup>/с) и кондуктивно отводит тепло от линейного нагревателя, индекс 2 означает что среда с газогидратом находится в стабильных для его существования условиях ( $T(r, t) < T_{ph}(p)$ , см. Рисунок 3.1, где  $T(r, t)$  – текущая температура среды в момент времени  $t$ , с на расстоянии  $r$ , м от оси нагревателя).

Изменение во времени температуры среды вблизи нагревателя находится при решении уравнения теплопроводности (0.1) со следующими начальными и граничными условиями (см. ПРИЛОЖЕНИЕ А):

$$\begin{aligned} T(r,0) = T_i, \quad T(\infty,t) = T_i, \quad \text{для } t \geq 0, \\ Q = -2\pi\lambda_2 \cdot \lim_{r \rightarrow 0} \left( r \cdot \frac{\partial T}{\partial r} \right), \quad \text{для } t > 0, \end{aligned} \quad (3.1)$$

в начальный момент времени и на большом расстоянии от источника  $T_i = const$ ; на оси симметрии находится линейный источник тепла постоянной мощности.

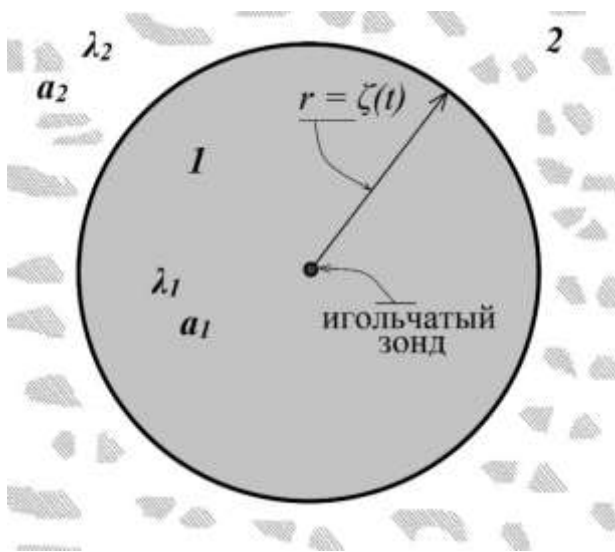


Рисунок 3.1 – Одномерная модель разложения газового гидрата в безграничной среде (нормальное к игле сечение);  $r = \zeta(t)$  – фронт фазового перехода (определенная функция времени); область 1 ( $r < \zeta(t)$ ) – среда без гидрата (вода и газ в порах) с тепло- и температуропроводностью ( $\lambda_1$  и  $a_1$ ); и область 2 ( $r > \zeta(t)$ ) – среда с гидратом в порах с  $\lambda_2$  и  $a_2$  [Фадеева, Дучков, Пермьяков, 2016].

Решение уравнения теплопроводности (0.1) с начальными и граничными условиями (3.1) получено в ПРИЛОЖЕНИЕ А:

$$T(r,t) = T_i + \frac{Q}{4\pi\lambda_2} \cdot E_1 \left( \frac{r^2}{4a_2 t} \right). \quad (3.2)$$

*Задача с фазовым переходом (задача Стефана).* Постановка и решение взяты из работы [Гольмиток и др., 2005].

Для задачи с фазовым переходом с момента начала разложения газогидрата вблизи зонда в среде возникает движущийся от нагревателя фронт разложения газогидрата, отделяющий область среды без гидратной фазы от области с гидратной фазой. Фронт характеризуется коэффициентом распространения во времени  $\alpha$ :

$$r = \zeta(t) = \alpha \cdot \sqrt{t}, \quad (3.3)$$

Возникший в среде фронт фазового перехода (Рисунок 3.1) с течением времени  $t$  удаляется от нагревателя на расстояние  $r = \zeta(t)$ , так что в области 1 ( $r < \zeta(t)$ ) гидрат уже отсутствует (среда с водой и газом в порах), а в области 2 ( $r > \zeta(t)$ ), где температура еще не превысила температуру фазового перехода, находится среда с газогидратом в порах. Каждая из областей характеризуется своими теплофизическими параметрами:  $\lambda_2$  и  $a_2$ ,  $\lambda_1$  и  $a_1$  – тепло- и температуропроводности среды до и после диссоциации газогидрата соответственно.

На границе фазового перехода (движущемся фронте) учитывается непрерывность температуры и теплового потока:

$$T(\zeta(t) - 0, t) = T(\zeta(t) + 0, t) = T_{ph}, \quad (3.4)$$

$$-\lambda_2 \left. \frac{\partial T_2}{\partial r} \right|_{r=\zeta(t)} + \lambda_1 \left. \frac{\partial T_1}{\partial r} \right|_{r=\zeta(t)} = -L\rho_0 \frac{d\zeta}{dt}, \quad (3.5)$$

Решение уравнения теплопроводности (0.1) с начальными и граничными условиями: (3.1), (3.4) и (3.5). было получено в работе А.Я. Гольмштока [Гольмшток и др., 2005]:

$$T_2(r, t) = T_i + (T_{ph} - T_i) \cdot E_1\left(\frac{r^2}{4a_2t}\right) / E_1\left(\frac{\alpha^2}{4a_2}\right), \quad r \geq \zeta(t) \quad (3.6)$$

$$T_1(r, t) = T_{ph} + \frac{Q}{4\pi\lambda_1} \cdot \left( E_1\left(\frac{r^2}{4a_1t}\right) - E_1\left(\frac{\alpha^2}{4a_1}\right) \right), \quad r \leq \zeta(t) \quad (3.7)$$

где  $E_1(s) = \int_s^\infty \frac{e^{-u}}{u} du$  – интегральная показательная функция,  $\alpha$  – коэффициент

пропорциональности распространения фазового фронта во времени,  $T_1$  и  $T_2$  – изменения температуры среды без и с гидратом в порах соответственно.

Интересующий нас в первую очередь параметр гидратосодержания  $\rho_0$  присутствует в условии непрерывности теплового потока (3.5), однако данное



выражение мы не можем использовать для определения гидратосодержания, потому что температурный датчик зонда находится на его стенке, и описание экспериментальных термограмм должно происходить вблизи стенки зонда, а не на фронте разложения.

Вблизи зонда в начальный временной интервал (до начала разложения гидрата) происходит нагрев среды с гидратом в порах (область 2), и энергия нагревателя тратится на тепловой поток в среде с гидратом:

$$\frac{Q}{2\pi r_0} = -\lambda_2 \frac{\partial T_2}{\partial r} \Big|_{r=r_0},$$

когда температура среды вблизи зонда превышает температуру разложения гидрата считается, что вокруг зонда сформировалась область без гидрата (область 1, см. Рисунок 3.1), и энергия нагревателя затрачивается на разложение гидрата и на тепловой поток в среде без гидрата:

$$\frac{Q}{2\pi r_0} = -\lambda_1 \frac{\partial T_1}{\partial r} \Big|_{r=r_0} + L\rho_0 \frac{d\zeta}{dt},$$

Так как линейная тепловая мощность нагревателя в нашем случае всегда постоянная, то, приравнявая уравнения, получаем условие непрерывности теплового потока вблизи игольчатого зонда:

$$-\lambda_2 \frac{\partial T_2}{\partial r} \Big|_{r=r_0} = -\lambda_1 \frac{\partial T_1}{\partial r} \Big|_{r=r_0} + L\rho_0 \frac{d\zeta}{dt} \quad (3.8)$$

где  $L$ , Дж/кг – удельная теплота разложения газогидрата на газ и воду;  $\rho_0 = \rho_h \cdot \phi \cdot \delta_h$ , кг/м<sup>3</sup> – гидратосодержание (масса диссоциирующего газогидрата в единичном объеме осадка);  $\phi$  – пористость осадка;  $\delta_h$  – объемная доля гидрата в порах среды (относительный к пористости объем гидрата);  $\rho_h$ , кг/м<sup>3</sup> – плотность сплошного гидрата;  $\lambda_2$  и  $\lambda_1$ , Вт/(м·К) – теплопроводность гидратосодержащей среды до и после диссоциации в ней газогидрата соответственно.

Подставляя в уравнение (3.8) решения (3.6) и (3.7), получаем уравнение из которого явным образом можно выразить гидратосодержание [Фадеева, Дучков, Пермяков, 2016]:

$$\lambda_2(T_{ph} - T_i) \cdot \frac{\exp(-\alpha^2/4a_2)}{E_1(\alpha^2/4a_2)} - \frac{Q}{4\pi} \cdot \exp\left(-\frac{\alpha^2}{4a_1}\right) = L\rho_0 \frac{\alpha^2}{4}. \quad (3.9)$$

Решение задачи теплопроводности, в которой также учитывается радиус ( $r_0$ ) цилиндрического источника и его неидеальный тепловой контакт с исследуемой средой на больших временах ( $t \gg r_0^2/4a$ ), описано в работе [Blackwell, 1954]:

$$T(r, t) \approx T_i + \frac{Q}{4\pi\lambda} \ln\left(\frac{4at}{e^\gamma r^2}\right) + \frac{Q}{2\pi r_0 H} \quad (3.10)$$

где  $H$  – коэффициент теплообмена на границе источника со средой.

В случае хорошего теплового контакта зонда со средой (коэффициент теплообмена  $H \rightarrow \infty$ , и скачок температуры на границе зонд–среда  $Q/2\pi r_0 H \rightarrow 0$ ) выражение (3.10) совпадает с решением (3.2).

В условиях присутствия воды и при больших давлениях тепловой контакт зонда со средой оказывается достаточно хорошим, таким, что скачок температуры на границе зонд–среда меньше абсолютной погрешности измерения температуры и поэтому не учитывается при аппроксимации экспериментальных термограмм (см. раздел 3.3 этой главы – учет контактного сопротивления).

### Постановка обратной задачи

Допустим, что изучаемая содержащая гидрат среда находится в таких Р-Т условиях, что при ее нагревании источниками разной мощности можно получить два типа термограмм: S-термограмму при малой мощности нагревателя (термограмма получена в стабильных для существования гидрата условиях) и D-термограмму при большой мощности нагревателя (такой, что в процессе нагрева температура газогидрата превышает равновесную для существующего в среде давления и происходит его разложение на газ и воду). Рассмотрим задачу определения теплофизических параметров образца и содержания в нем гидрата  $\rho_0$ , как было предложено в [Фадеева, Дучков, Пермьяков, 2013].

Как отмечалось ранее, теоретическая модель, с помощью которой мы хотим аппроксимировать экспериментальные термограммы, в качестве источника рассматривает бесконечную тонкую нить в бесконечном пространстве, т.е. не

учитывает размеры игольчатого зонда и влияние термостатированной стенки камеры высокого давления. Поэтому экспериментальные термограммы рассматривались только в интервале времени от 5 с (т.к. решение не учитывает размеры зонда) до 150 с после включения источника (т.к. решение не учитывает конечные размеры камеры с термостатированными стенками) [Фадеева, Дучков, Пермяков, 2016].

При аппроксимации термограмм аналитическими решениями учитывается, что температура измеряется на расстоянии радиуса зонда ( $r=r_0$ ). Аппроксимация S-термограммы с помощью выражения (3.2) осуществлялась во всем промежутке времени от 5 до 150 секунд. D-термограмма имеет два интервала: начальный интервал (когда  $T < T_{ph}$ ,  $r \geq \zeta(t)$ ) соответствует среде с газогидратом в порах и аппроксимируется выражением (3.6), следующий по времени интервал (когда  $T(r,t) > T_{ph}$ ,  $r \leq \zeta(t)$ ) соответствует среде без гидрата (с водой и газом в порах) и аппроксимируется выражением (3.7).

Сравнивая выражения (3.2), (3.6) и (3.7), видно, что их можно привести к одной форме записи:

$$T(\mathbf{b};t) = b_1 + b_2 \cdot E_1(b_3/t).$$

Где  $\mathbf{b}$  – независимые параметры, описывающие модель; все решения рассматриваются на расстоянии  $r = r_0$ ; решение  $T(\mathbf{b}; t)$  для S-термограммы обозначим  $T^{st}(\mathbf{b}^{st};t)$  с параметрами  $\mathbf{b}^{st} = (b_1^{st}, b_2^{st}, b_3^{st})$ . Решение для начального интервала D-термограммы (с гидратом) обозначим  $T^{d2}(\mathbf{b}^{d2};t)$ ,  $\mathbf{b}^{d2} = (b_1^{d2}, b_2^{d2}, b_3^{d2})$ ; решение для последующего интервала D-термограммы (без гидрата) обозначим  $T^{d1}(\mathbf{b}^{d1};t)$ ,  $\mathbf{b}^{d1} = (b_1^{d1}, b_2^{d1}, b_3^{d1})$ . Выражение  $\mathbf{b}^{st}$ ,  $\mathbf{b}^{d1}$  и  $\mathbf{b}^{d2}$  через тепловые коэффициенты и модельные параметры ( $\lambda_2, a_2, \lambda_1, T_i, T_{ph}, x = \alpha^2/4a_1$ ) приведены в Таблица 3.1. Там же указан диапазон изменения модельных параметров пересчитанный из диапазона изменений теплофизических параметров песчаных сред (например, для теплопроводности:  $0.3 \div 5$  Вт/(м·К), для температуропроводности:  $10^{-5} \div 10^{-8}$  м<sup>2</sup>/с).

Таблица 3.1 – Выражение параметров модели  $\mathbf{b}^{st}$ ,  $\mathbf{b}^{d1}$  и  $\mathbf{b}^{d2}$  через тепловые коэффициенты и модельные параметры [Фадеева, Дучков, Пермьяков, 2016].

Парам. модели $\mathbf{b}$	Стабильная обстановка, $\mathbf{b}^{st}$	Нестабильная обстановка,		Диапазон параметров $\mathbf{b}$
		$\mathbf{b}^{d1}$	$\mathbf{b}^{d2}$	
Выражение через параметры среды				
$b_1, ^\circ\text{C}$	$T_i$	$T_{ph} - \frac{Q}{4\pi\lambda_1} \cdot E_1(x)$	$T_i$	от 1 до 6
$b_2, ^\circ\text{C}$	$\frac{Q}{4\pi\lambda_2}$	$\frac{Q}{4\pi\lambda_1}$	$\frac{T_{ph} - T_i}{E_1(\alpha^2 / 4a_2)}$	от 0.15 до 2.4
$b_3, \text{c}$	$\frac{r_0^2}{4a_2}$	$\frac{r_0^2 \cdot x}{\alpha^2}$	$\frac{r_0^2}{4a_2}$	от 0 до 25

*Обратная задача.* Из экспериментальных термограмм имеем набор температурных данных:  $\mathbf{y}^{st} = \{y^{st}(t_k)\}$ ,  $\mathbf{y}^{d2} = \{y^{d2}(t_k)\}$ ,  $\mathbf{y}^{d1} = \{y^{d1}(t_k)\}$  ( $t_k$  – времена измерений температуры). Также нам известны удельная теплота образования метангидрата:  $L = 4.3 \cdot 10^5$  Дж/кг, радиус зонда:  $r_0 = 10^{-3}$  м, мощность нагревателя  $Q$  [Вт/м], пористость образца:  $\phi = 38\%$ ,  $T_i$  – начальная температура образца. Необходимо определить:  $\lambda_2$ ,  $a_2$ ,  $\lambda_1$ ,  $\alpha^2$  и  $\rho_0$ .

Определение гидратосодержания сводится к решению оптимизационной задачи.

По S-термограмме  $\mathbf{y}^{st}$  определяем параметры модели  $\mathbf{b}^{st}$  (учитывая, что первый параметр известен:  $b_1^{st} = T_i$ ). Далее по выражениям из Таблица 3.1 находим  $\lambda_2$ ,  $a_2$ .

По D-термограмме  $\mathbf{y}^{d1}$ ,  $\mathbf{y}^{d2}$  определяем параметры  $\mathbf{b}^{d1}$ ,  $\mathbf{b}^{d2}$ , рассчитываем  $\lambda_1$ . Параметры  $\alpha^2$  и  $x$  определяются при решении системы:

$$\begin{cases} T_i + b_2^{d2} \cdot E_1(\alpha^2 / 4a_2) = b_1^{d1} + b_2^{d1} \cdot E_1(x) \\ r_0^2 \cdot x = b_3^{d1} \cdot \alpha^2. \end{cases} \quad (3.11)$$

Получив необходимые параметры:  $b_2^{d2}$ ,  $\lambda_2$ ,  $a_2$ ,  $\alpha^2$  и  $x$ , с помощью уравнения (3.9), рассчитываем гидратосодержание образца:

$$\rho_0 = \frac{4\lambda_2}{L\alpha^2} \cdot b_2^{d_2} \cdot \exp\left(-\frac{\alpha^2}{4a_2}\right) - \frac{Q}{L\alpha^2\pi} \cdot \exp(-x). \quad (3.12)$$

### Инверсия термограмм и оценка параметров модели

Решение обратной задачи сводится к нахождению параметров  $\mathbf{b}$ , соответствующих минимуму функционалов невязки  $J(\mathbf{b})$  между измеренными термограммами  $y(t_k)$  и теоретическим решением  $T(\mathbf{b}; t_k)$  в заданном интервале времен  $t_k$  [Фадеева, Дучков, 2017]:

$$J(\mathbf{b}) = \sqrt{\frac{1}{n} \cdot \sum_{k=1}^n (y(t_k) - T(\mathbf{b}; t_k))^2}, \quad (3.13)$$

где  $J(\mathbf{b}) \equiv J(\mathbf{b}^{\text{st}})$ ,  $y(t_k) \equiv y^{\text{st}}(t_k)$  и  $T(\mathbf{b}; t_k) \equiv T^{\text{st}}(\mathbf{b}^{\text{st}}; t_k)$  для S-термограммы;  $J(\mathbf{b}) \equiv J(\mathbf{b}^{\text{d1}})$ ,  $y(t_k) \equiv y^{\text{d1}}(t_k)$  и  $T(\mathbf{b}; t_k) \equiv T^{\text{d1}}(\mathbf{b}^{\text{d1}}; t_k)$ ,  $J(\mathbf{b}) \equiv J(\mathbf{b}^{\text{d2}})$ ,  $y(t_k) \equiv y^{\text{d2}}(t_k)$  и  $T(\mathbf{b}; t_k) \equiv T^{\text{d2}}(\mathbf{b}^{\text{d2}}; t_k)$  для D-термограммы. Минимизация функционалов  $J(\mathbf{b}^{\text{st}})$ ,  $J(\mathbf{b}^{\text{d1}})$  и  $J(\mathbf{b}^{\text{d2}})$  (3.13) проводится независимо.

Самыми распространенными методами минимизации являются локальные методы – пошаговый спуск из начальной точки в пространстве параметров модели к ближайшему локальному минимуму функционала невязки. Среди локальных методов различают методы 0-го порядка и градиентные методы (1-го и 2-го порядка). В первом случае вычисляются только значения оптимизируемой функции. В градиентных методах используют частные производные соответствующего порядка. В случае, когда вид оптимизируемого функционала не известен, или его структура слишком сложна, применяются методы стохастического программирования. Скорость процесса отыскания экстремума и сходимость к решению зависят от вида функционала и применяемого метода оптимизации [Трифонов, 2015].

При минимизации функционала (3.13) использовался нелинейный метод наименьших квадратов – это форма анализа наименьших квадратов, используемая для согласования набора из  $n$  наблюдений с моделью, которая является нелинейной

по  $m$  неизвестным параметрам ( $n \geq m$ ). В основе метода лежит линеаризованная аппроксимация и уточнение параметров последовательными итерациями [Kelley, 1999].

### **3.2 Экспериментальная оценка гидратосодержания образца с гидратом $\text{CH}_4$ в порых с высокой газопроницаемостью**

Описанная теория определения количественного гидратосодержания образца была проверена в лабораторных экспериментах, при измерении теплофизических параметров гидратосодержащих образцов, созданных из кварцевого песка, воды и газа метана в камере высокого давления. В экспериментах использовался песок Тумашёвского месторождения, расположенного в 1.5 км к северо-западу от с. Тумашёво, в непосредственной близости к автомагистрали Тюмень–Омск. Средний химический состав песка, %:  $\text{SiO}_2$  – 94.67;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 2.14;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – 0.76;  $\text{CaO}$  – 0.53;  $\text{TiO}_2$  – 0.5;  $\text{MgO}$  – 0.25;  $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$  – 0.63;  $\text{SO}_3$  – 0.008. По минеральному составу пески в основном (91.16 %) состоят из чистых зёрен кварца и характеризуются высокой отсортированностью, содержание глинистой составляющей до 9.5 %.

#### **Формирование гидратосодержащего образца и получение экспериментальных термограмм**

В работе рассмотрены экспериментальные данные измерения температуры игольчатого зонда, установленного на оси цилиндрической камеры (Рисунок 3.2) и размещенного в гидратосодержащем песчаном образце, созданном на лабораторной установке с малой термостатируемой камерой высокого давления (см. раздел 2.2). Для измерений экспериментальных термограмм использовался теплопроводный одноигольчатый зонд, установленный соосно с малой камерой высокого давления (см. Рисунок 3.2).

Изготовление образца осуществлялось по методике I, описанной в работе [Пермяков, 2010]. Методика состоит в подготовке смеси песка со льдом (с равномерным распределением льда, что подразумевает тщательное механическое перемешивание песка и ледового порошка) и ее загрузкой в охлажденную рабочую

камеру. В нашем случае масса песка в образце  $M_{п} = 239.6$  г, масса льда  $M_{л} = 8.8$  г. Взвешивание компонентов при изготовлении образца осуществлялось с помощью электронных весов. Погрешность взвешивания составляла 0.1 г при массе порядка 200÷300 г. Охлажденная камера с загруженной в нее смесью заполнялась метаном, и в благоприятных для гидратообразования  $P$ - $T$  условиях ( $T < 2$  °С,  $P \geq 5$  МПа) ледовый порошок превращался в метангидрат. Данная методика обеспечивает равномерное по объему распределение метангидрата, и в силу того, что характерный размер частиц песка (около 0.2 мм) много меньше размеров зонда, образец считался квазиоднородным. Пористость песка определялась экспериментально с помощью весов, мерного цилиндра и дистиллированной воды и составила:  $\varphi = 38\%$  [Фадеева, Дучков, Пермяков, 2016].

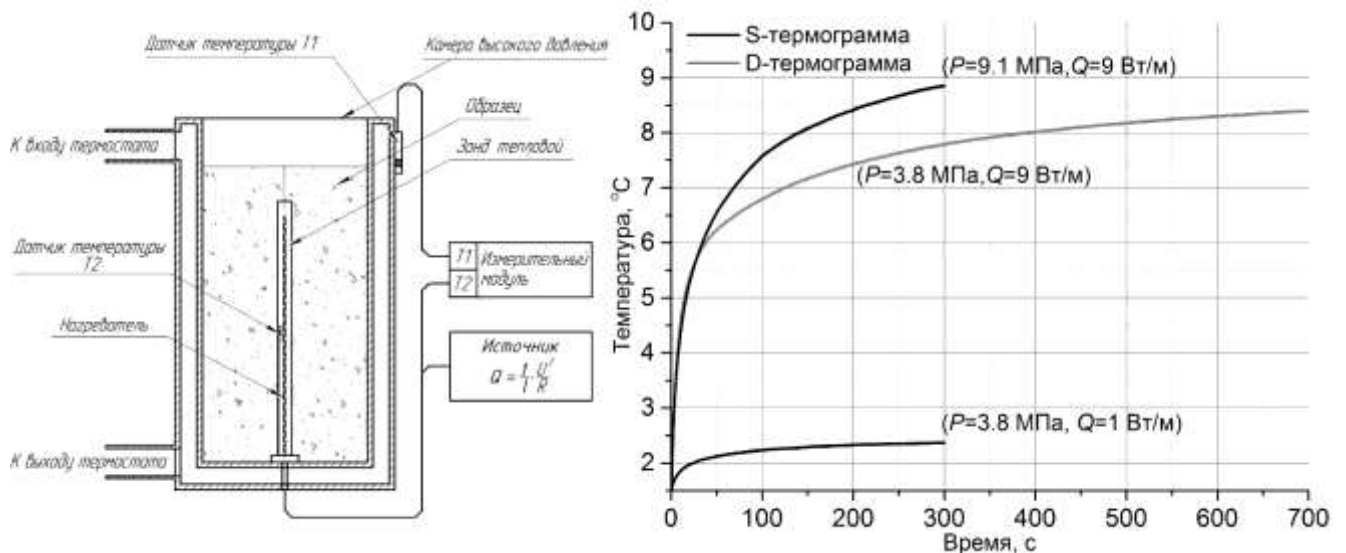


Рисунок 3.2 – Схема игольчатого зонда, установленного внутри камеры высокого давления с гидратосодержащим образцом (слева);  $R$  и  $l$  – сопротивление и длина нагревателя;  $U$  – напряжение, подаваемое на нагреватель;  $Q$  – удельная тепловая мощность нагревателя. «Стабильная» (S) и «нестабильная» (D) термограммы, полученные при нагревании образца с метангидратом в порах в разных  $P$ - $T$  условиях при разной удельной мощности нагревателя  $Q$ , обозначены черным и серым цветом, соответственно (справа) [Фадеева, Дучков, Пермяков, 2016].

После завершения формирования метангидрата в порах образца и установления квазистационарного режима, в котором образец находился в  $P$ - $T$  условиях, соответствующих области стабильного существования метангидрата (давление 9.1 МПа, температура 1.5 °С), с помощью игольчатого зонда постоянной

удельной мощности  $Q = 9$  Вт/м проводился нагрев и запись изменения температуры зонда во времени – так называемая «стабильная» термограмма (S-термограмма), температура образца в процессе нагрева ниже температуры фазового перехода (обозначена на Рисунок 3.2 черной линией) [Фадеева, Дучков, Пермяков, 2016].

Для других начальных  $P$ - $T$  условий: давление 3.8 МПа, температура 1.5 °С, была получена аналогичная «стабильная» термограмма при нагревании образца постоянным источником малой удельной мощности  $Q = 1$  Вт/м (также обозначена на Рисунок 3.2 черной линией). После для упомянутых  $P$ - $T$  условий была получена так называемая «нестабильная» термограмма (D-термограмма) при использовании нагревателя мощностью  $Q = 9$  Вт/м. Температура образца в процессе нагревания превышала температуру разложения газогидрата (3.6 °С) при существующем в образце давлении 3.8 МПа. На Рисунок 3.2 серой линией показана D-термограмма, на которой относительно S-термограммы ( $P = 9.1$  МПа;  $Q = 9$  Вт/м) заметно замедление скорости роста температуры через 10 с после включения нагревателя из-за расхода тепла на разложение гидрата [Фадеева, Дучков, Пермяков, 2016].

### **Инверсия экспериментальных термограмм и оценка параметров модели**

Как описывалось в разделе «Инверсия термограмм и оценка параметров модели» [Фадеева, Дучков, Пермяков, 2016]), модельные параметры  $\mathbf{b}$  определяются при минимизации функционала невязки  $J(\mathbf{b})$  между экспериментальными и теоретическими термограммами для указанного интервала времени. Интервал описания S-термограммы составляет от 5 до 150 с, и модельные параметры  $\mathbf{b}^{\text{st}}$  находятся при минимизации функционала  $J(\mathbf{b}^{\text{st}})$ . Описание D-термограммы происходит независимо в двух интервалах времени: начальный от 5 до 10 с при минимизации  $J(\mathbf{b}^{\text{d2}})$  и второй интервал от 30 до 200 с при минимизации функционала  $J(\mathbf{b}^{\text{d1}})$ .

Благодаря малому количеству неизвестных параметров обратной задачи мы можем воспользоваться методом прямого перебора и построить функционалы в



зависимости от параметров для визуального их представления. Для этого в пространстве модельных параметров  $\mathbf{b}$  задается регулярная сетка (интервал возможных изменений параметров приведен в Таблица 3.1). Расчет на регулярной сетке показал, что функционалы  $J(\mathbf{b}^{st})$  и  $J(\mathbf{b}^{d2})$  имеют единственный минимум овражной формы. Проекции значений функционалов на плоскость параметров ( $b_2$ ,  $b_3$ ) при известной начальной температуре ( $b_1^{st} = b_1^{d2} = 1.5$ ) вблизи их минимумов представлены в цветовой схеме на Рисунок 3.3 [Фадеева, Дучков, Пермяков, 2016].

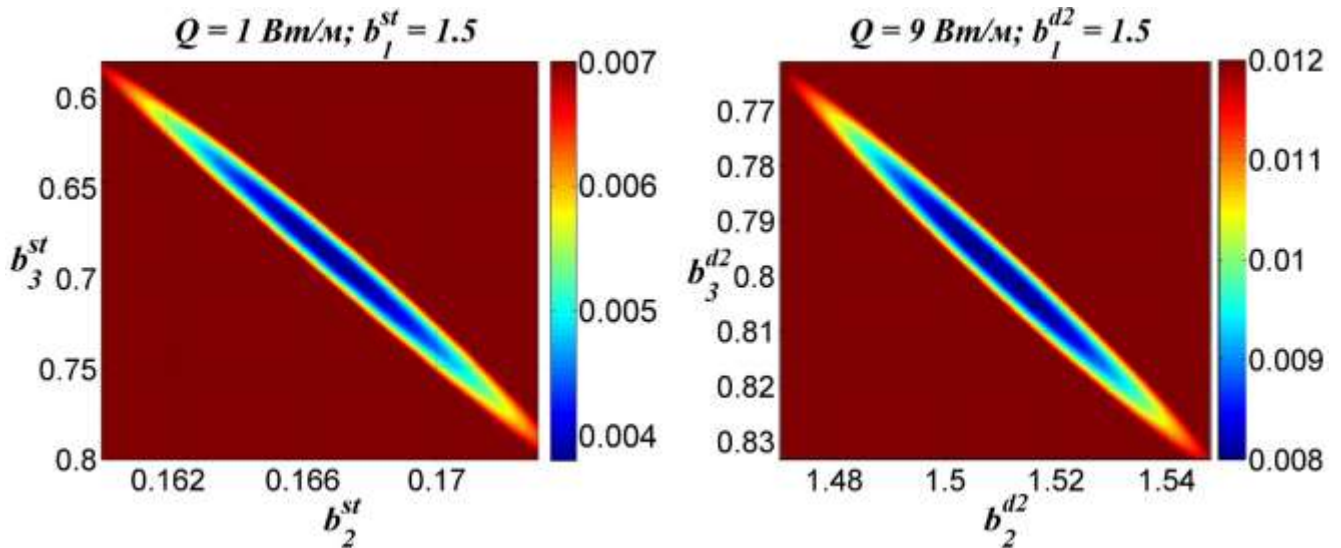


Рисунок 3.3 – Изображение функционала невязки  $J(\mathbf{b}^{st})$  (слева) и  $J(\mathbf{b}^{d2})$  (справа) в плоскости ( $b_2$ ,  $b_3$ ) вблизи минимума при фиксированных значениях параметров  $b_1^{st} = 1.5$  и  $b_1^{d2} = 1.5$ . Значения функционалов представлены в цветовой шкале [Фадеева, Дучков, Пермяков, 2016].

На Рисунок 3.4 показано поведение функционала  $J(\mathbf{b}^{d1})$ . Слева кружками показаны его значения в проекциях на плоскости  $(J, b_1^{d1})$ ,  $(J, b_2^{d1})$ ,  $(J, b_3^{d1})$ . Справа приведена проекция  $J(\mathbf{b}^{d1})$  при фиксированном значении  $b_2^{d1} = 0.99$  (значения функционала показаны в цветовой шкале). Видно, что функционал имеет единственный минимум [Фадеева, Дучков, Пермяков, 2016].

Таким образом, определяются все неизвестные модельные параметры:  $(b_1^{st} = 1.50, b_2^{st} = 0.166, b_3^{st} = 0.69)$ ,  $(b_1^{d2} = 1.50; b_2^{d2} = 1.51; b_3^{d2} = 0.79)$  и  $(b_1^{d1} = 5.16, b_2^{d1} = 0.99, b_3^{d1} = 12.2)$ .

Определив модельные параметры  $\mathbf{b}$ , с помощью формул из Таблица 3.1 находим теплофизические коэффициенты:  $\lambda_2 = 0.48$  Вт/(м·К),  $\lambda_1 = 0.72$  Вт/(м·К),  $a_2 = 3.6 \cdot 10^{-7}$  м<sup>2</sup>/с. Параметры  $x = 0.72$  и  $\alpha^2 = 5.9 \cdot 10^{-8}$  м<sup>2</sup>/с находим при решении системы (3.11). Далее по формуле (3.12) определяем гидратосодержание:  $\rho_0 = 55$  кг/м<sup>3</sup>, или объемная доля гидрата в порах образца:  $\delta_h = 0.15$  [Фадеева, Дучков, Пермяков, 2016].

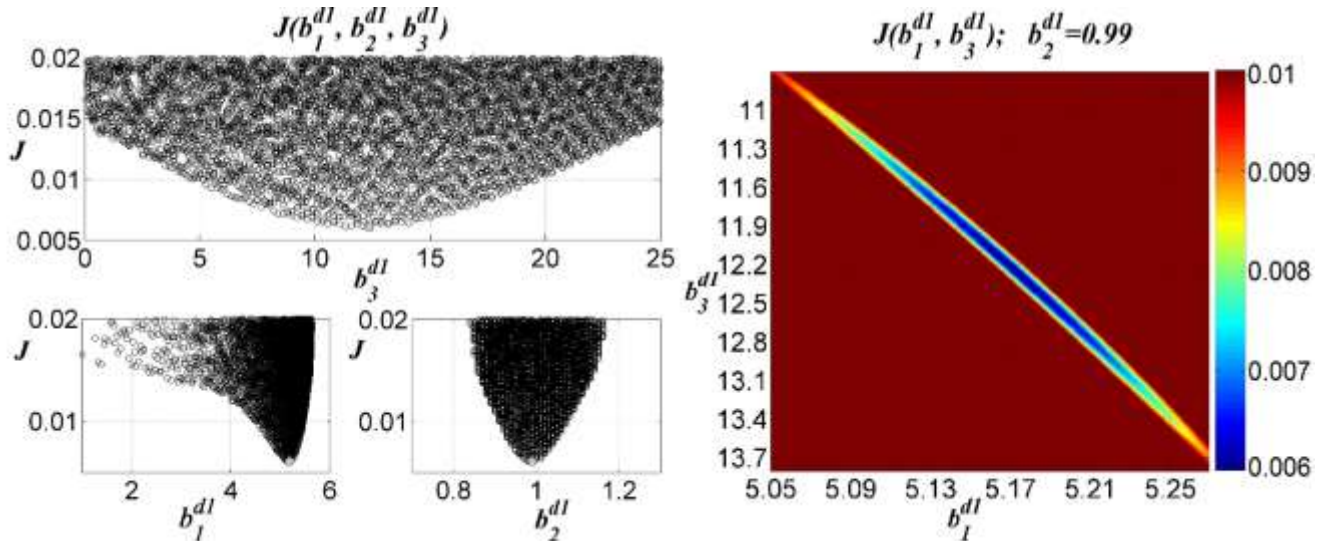


Рисунок 3.4 – Исследование функционала невязки  $J(\mathbf{b}^{dl})$ . Слева – проекции значений функционала невязки  $J(\mathbf{b}^{dl})$  в узлах сетки модельных параметров  $\mathbf{b}^{dl}$  на плоскости  $(J, b_1^{dl})$ ,  $(J, b_2^{dl})$ ,  $(J, b_3^{dl})$ ; справа – изображение  $J(\mathbf{b}^{dl})$  в плоскости  $(b_1^{dl}, b_3^{dl})$  при фиксированном  $b_2^{dl} = 0,99$  (значения функционала показаны на цветовой шкале справа) [Фадеева, Дучков, Пермяков, 2016].

Для сравнения эксперимента с теорией на Рисунок 3.5 построены экспериментальные и теоретические (с использованием полученных модельных параметров) термограммы.

### Экспериментальная оценка гидратосодержания образца

Результаты решения обратной задачи, нахождения модельных параметров из экспериментальных термограмм, представлены в Таблица 3.2 в строке с названием

решение обратной задачи. В нижней строке приведены независимые оценки полученных величин.

Таблица 3.2 – Результаты инверсии термограмм ) [Фадеева, Дучков, Пермьяков, 2016].

$\lambda_2$ , Вт/(м·К)	$\alpha_2 \cdot 10^7$ , м <sup>2</sup> /с	$\lambda_1$ , Вт/(м·К)	$\alpha^2 \cdot 10^8$ , м <sup>2</sup> /с	$\delta_h$ , 1/1
<i>решение обратной задачи:</i>				
0.48±0.02	3.6±0.4	0.72±0.03	5.9±1.7	0.15±0.09
<i>независимые оценки (см. подробности в тексте):</i>				
0.52±0.02	3.7±0.2	0.70±0.02	3.8	0.16

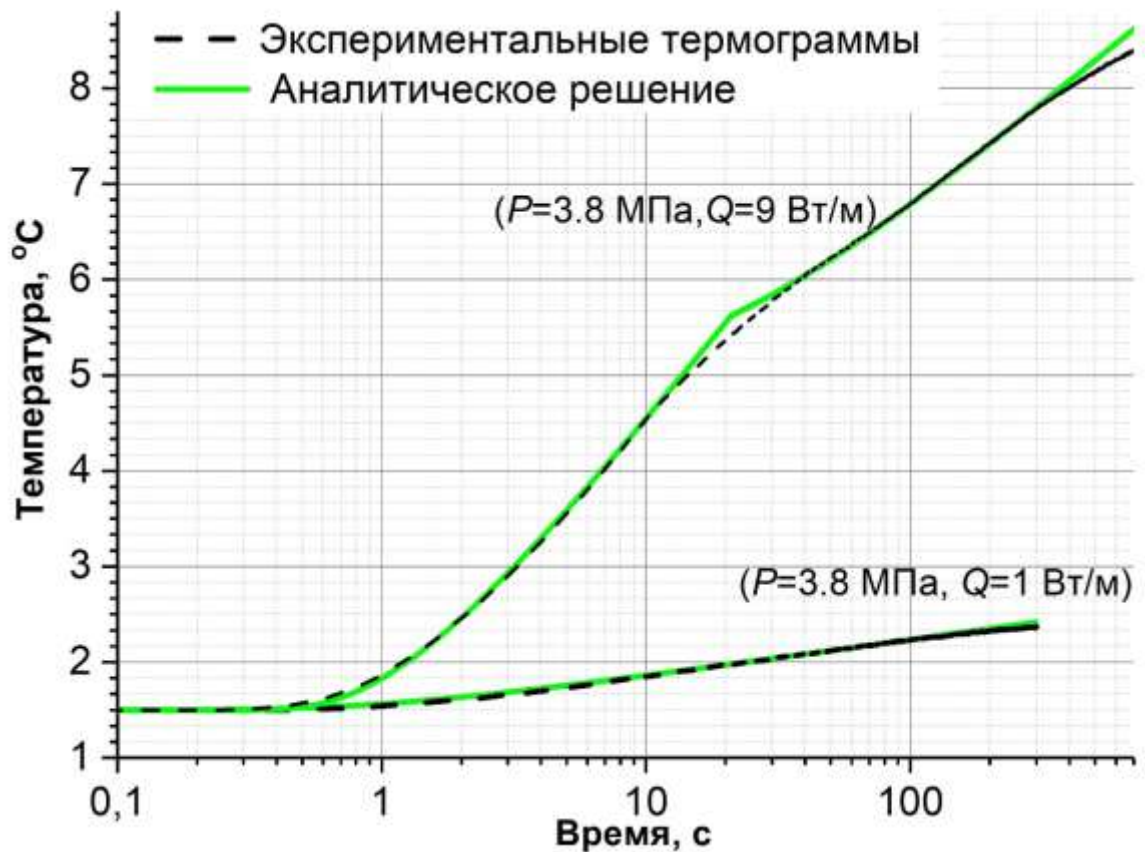


Рисунок 3.5 – Теоретические кривые (сплошная зеленая линия) и экспериментальные термограммы (пунктирная черная линия) исследуемого гидратосодержащего образца.

Независимые измерения теплопроводности среды с метангидратом  $\lambda_2$  были проведены по стандартному методу игольчатого зонда [ASTM D 5334-00, 2000] на

том же образце, но в других стабильных  $P$ - $T$  условиях ( $T = 2$  °С,  $P = 9$  МПа). Аналогично после полного разложения метангидрата методом игольчатого зонда были проведены независимые измерения теплопроводности среды без гидрата  $\lambda_1$ , которые согласуются с результатами решения обратной задачи [Фадеева, Дучков, Пермяков, 2016].

Независимые измерения температуропроводности среды с метангидратом и без него ( $a_2$ ,  $a_1$ ) проводились на том же образце с помощью двухигольчатого зонда при импульсном нагреве среды.

Независимая оценка гидратосодержания образца (2-ая строка в Таблица 3.2) получена из измеренного количества газа  $\text{CH}_4$ , перешедшего в гидратную фазу:

$$\delta_h = \frac{N_{\text{CH}_4} \cdot M_{\text{CH}_4}}{\gamma \rho_h \phi V} \approx 0.16, \text{ где } V \text{ и } \phi - \text{объем и пористость образца, } \gamma - \text{массовая доля}$$

$\text{CH}_4$  в гидрате,  $M_{\text{CH}_4}$  - молярная масса метана,  $N_{\text{CH}_4}$  - количество газа  $\text{CH}_4$ , перешедшего в гидратную фазу.

Оценка скорости продвижения фазового фронта  $\alpha^2$  взята из работы д.г.-м.н. А.Д. Дучкова, где исследовался похожий образец и такая же методика формирования гидрата в порах. В его работе для скорости фронта использовалось обозначение  $b$  [Дучков и др., 2012].

Следует заметить, что при распаде гидратов выделяется довольно много газа. Газ имеет теплопроводность примерно на 2 порядка ниже теплопроводности метангидрата и воды. Его влияние на теплопроводность должно быть велико. Однако в рассмотренном эксперименте, как ранее указывалось в [Дучков и др., 2006], влияние газа не наблюдается. Авторами было это объяснено тем, что в образце преобладает связанная (открытая) пористость и низкое содержание воды, в следствии чего образующийся газ беспрепятственно покидал место нагрева образца и поэтому не учитывался при описании экспериментальных термограмм [Фадеева, Дучков, Пермяков, 2016].

### 3.3 Учет контактного сопротивления на границе измерительного игольчатого зонда со средой

Вопрос необходимости учета контактного сопротивления на границе источника (игольчатого зонда) с изучаемой средой встает, например, при рассмотрении теплофизических параметров твердых горных пород, когда зонд помещается в заранее высверленное отверстие. В случае рыхлых осадков в присутствии воды и при больших давлениях тепловой контакт зонда со средой оказывается хорошим, и тепловое контактное сопротивление можно не учитывать. Проведем экспериментальную проверку этого утверждения [Фадеева, Дучков, Пермяков, 2016].

Изменение температуры цилиндрического источника (3.10) на больших временах ( $t \gg r_0^2/4a$ ) имеет вид, схожий с аналитическим решением (0.9) для бесконечной тонкой нити. Отличие этих формул состоит в том, что температура цилиндрического зонда сдвинута относительно температуры в среде на постоянную величину:  $\Delta T = Q/2\pi r_0 H$ , которая учитывает радиус игольчатого зонда  $r_0$ , мощность нагревателя  $Q$  и коэффициент теплообмена  $H$ . В работе [Blackwell, 1954] было предложено оценивать коэффициент теплообмена  $H = \frac{Q}{\pi r_0} \cdot \frac{Z_2}{Z_1}$  при аппроксимации экспериментальной термограммы решением задачи цилиндрического источника на малых временах (начало прогрева среды зондом) [Фадеева, Дучков, Пермяков, 2016]:

$$T(t) \approx T_0 + Z_1 \cdot t - Z_1 \cdot Z_2 \cdot t^2 + Z_1 \cdot Z_2 \cdot Z_3 \cdot t^{2.5}, \quad r_0^2/a_{pr} \ll t \ll r_0^2/a_2 \quad (3.14)$$

где  $a_{pr}$  – собственная температуропроводность зонда,  $a_2$  – температуропроводность исследуемой среды.

В наших экспериментах температуропроводность игольчатого зонда определялась температуропроводностью сплава Розе, который занимает свободное от нагревателя и датчика пространство в игле:  $a_{pr} = \lambda_{pr} / \rho_{pr} C_{pr} \approx 1.2 \cdot 10^{-5} \text{ м}^2/\text{с}$  ( $\lambda_{pr} = 15 \text{ Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$ ,  $C_{pr} = 147 \text{ Дж}/(\text{кг}\cdot\text{К})$ ) [Григорьев, 1991] – теплопроводность и

удельная теплоемкость сплава Розе, плотность сплава  $\rho_{pr} = 9260$  кг/м<sup>3</sup>. Таким образом, интервал времени определения коэффициента  $H$  ( $r_0^2/a_{pr} \ll t \ll r_0^2/a_2$ ) более 0.1 и менее 3 секунд. Регистрирующая система измеряет температуру зонда со скоростью 33 Гц. В промежутке времени от 0.5 до 1.6 с находится около 37 экспериментальных точек (для каждой термограммы), которые аппроксимируются нелинейной зависимостью (3.14) как показано на Рисунок 3.6, для двух S-термограмм ( $P=90$  атм.,  $T=1.5$  °С,  $Q=9$  Вт/м и  $P=36$  атм.,  $T=1.5$  °С,  $Q=1$  Вт/м) и начального участка D-термограммы ( $P=36$  атм.,  $T=1.5$  °С,  $Q=9$  Вт/м). Из полученных эмпирических коэффициентов  $Z_1, Z_2, Z_3$  для каждой термограммы рассчитывался коэффициент теплообмена:  $H = Q/\pi r_0 \cdot Z_2/Z_1$  [Фадеева, Дучков, Пермяков, 2016].

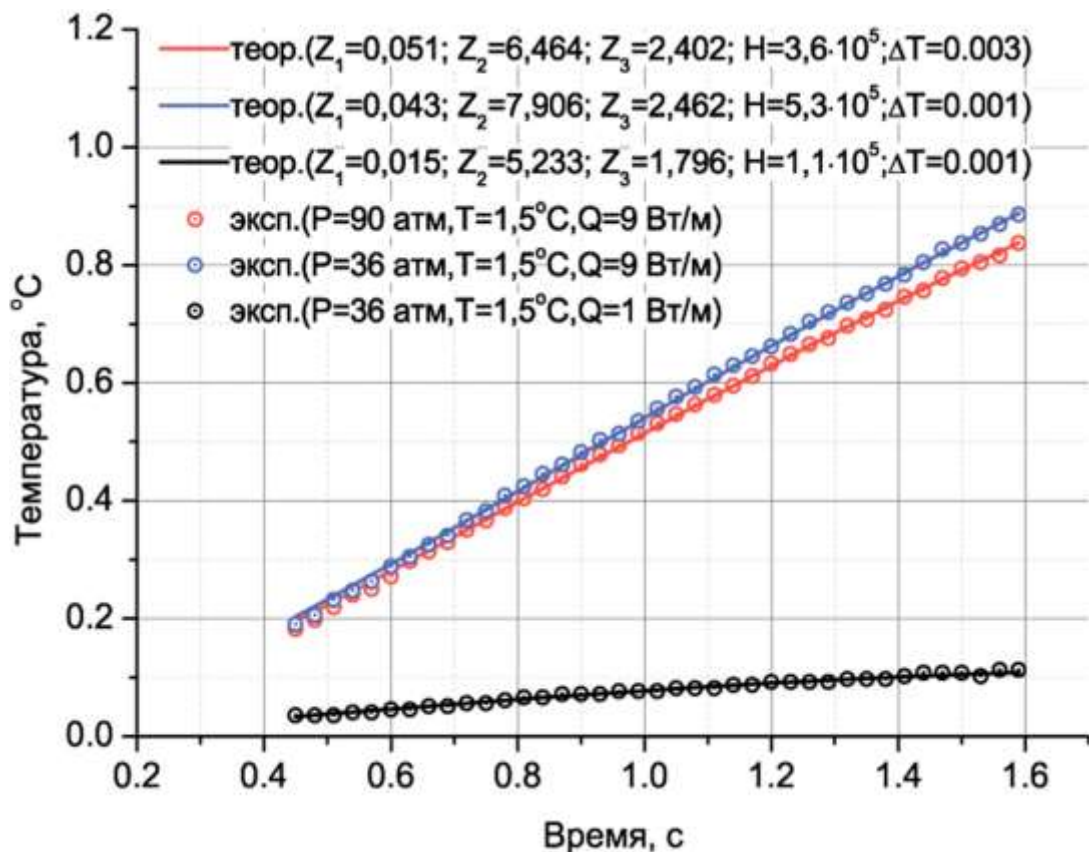


Рисунок 3.6 – Аппроксимация термограмм на малых временах (0.4 – 1.6 секунд). Кружки – значения экспериментальных термограмм, сплошная линия – теоретический расчет по формуле (3.14) [Фадеева, Дучков, Пермяков, 2016].

Установлено, что при аппроксимации термограмм на выбранном начальном промежутке времени, а также при сдвиге и увеличении этого промежутка, значения коэффициента теплообмена  $H$  находятся в пределах  $(2 \div 10) \cdot 10^5$  Вт/м<sup>2</sup>/К. Так что скачок температуры на границе зонда со средой не превышает 0.006 °С, что меньше абсолютной погрешности измерения температуры игольчатым зондом [Фадеева, Дучков, Пермяков, 2016].

Таким образом, мы убедились, что в условиях присутствия воды и при больших давлениях коэффициент теплообмена зонда со средой достаточно сильный, такой, что разница температуры стенки зонда и среды вблизи зонда меньше абсолютной погрешности измерения температуры, и скачком температуры на этой границе можно пренебречь [Фадеева, Дучков, Пермяков, 2016].

## Результаты

Способ оценки гидратосодержания сред с высокой газопроницаемостью основывается на аппроксимации экспериментальных термограмм аналитическими решениями уравнения теплопроводности с линейным источником тепла на оси симметрии и двумя постановками краевой задачи: (а) с слабым разогревом гидратосодержащей среды, без фазовых превращений (в стабильных для существования газогидрата условиях, температура среды значительно ниже температуры фазового разложения газогидрата) и (б) с сильным нагреванием среды выше равновесной температуры газогидрата для существующего в среде давления (задача Стефана, с фазовым переходом).

Последовательность выполнения предложенного способа.

1) В гидратосодержащую среду внедряется двухигольчатый высокотеплопроводный измерительный зонд. Нагрев среды нагревательной иглой и одновременное измерение температур обеих игловок (нагревательной и измерительной) контролируется регистрирующей системой, описанной в разделе 2.3 второй главы. Расстояние между иглками зависит от масштаба измерительной системы (размеров игловок).

- 2) Измерительный двухигольчатый зонд разогревает среду в два этапа:
  - сначала с малой мощностью нагревателя (температура вблизи нагревательной иглы в процессе нагрева поднимается менее чем на 0.5 °С). При этом записываются стабильные термограммы нагревательной и измерительной игловок двухигольчатого зонда;
  - по завершении измерения с малой мощностью нагревателя, среда выстаивается в своих изначальных (без воздействия нагревателя) условиях не более часа;
  - далее среда снова разогревается нагревателем с большой мощностью, и в процессе нагрева ее температура превышает температуру фазового разложения газогидрата для существующего в среде давления.
- 3) Измеренные экспериментальные термограммы предварительно программно обрабатываются: из термограмм вычитается тепловой фон и начало термограмм соотносится с моментом включения нагревателя.
- 4) Обработанные стабильные термограммы нагревательной и измерительной игловок используются для определения теплофизических параметров среды с газогидратом в порах (см. раздел 2.6).
- 5) Обработанные термограммы с разложением (нестабильные термограммы) совместно со стабильными термограммами используются при решении обратной оптимизационной задачи определения гидратосодержания среды (см. раздел 3.1).



## **Глава 4. СПОСОБ ОЦЕНКИ ГИДРАТОСОДЕРЖАНИЯ ПЕСЧАНОЙ СРЕДЫ С НИЗКОЙ ПРОНИЦАЕМОСТЬЮ ПО ГАЗУ**

Модельная термобарическая задача о разогреве гидратосодержащей среды тонким и бесконечно длинным цилиндром, рассматривающая фильтрацию газа согласно закону Дарси и не учитывающая его фильтрацию, связанную с наличием фильтрационных каналов (например, вдоль стенки нагревающего цилиндра) не позволяет описать экспериментальные термограммы, которые как обсуждалось в обзорной главе (в разделах 1.3, 1.4) имеют сложный, нелинейный рост температуры в логарифмическом масштабе времени.

Другой подход для оценки гидратосодержания водонасыщенной среды состоит в определении объемной теплоемкости этой среды в двух ее состояниях: с гидратом и без газогидрата в порах (после полного его разложения в порах остаются газ и вода) [Фадеева, 2019б; Фадеева и др., 2020]. Так как объемная теплоемкость сложной среды обладает аддитивным свойством и не зависит от структурного фактора [Кобранова, 1986] (складывается из объемных теплоемкостей ее составляющих) и теплоемкость газогидрата примерно в 2 раза меньше теплоемкости воды. Изменение теплоемкости среды с гидратом и без гидрата в порах можно использовать для оценки количества этого гидрата. Таким образом, необходимо с хорошей точностью определять объемную теплоемкость исследуемой среды.

### **4.1 Математическая модель задачи количественной оценки гидратосодержания среды с низкой газопроницаемостью**

#### **Оценка гидратосодержания.**

Предлагаемый способ подразумевает измерения теплофизических параметров среды в двух ее состояниях – с газовым гидратом в порах, т. е. в условиях стабильного существования газогидрата (состояние 1) и вне условий

стабильного существования газогидрата, когда после полного его разложения в порах остается вода и газ (состояние 2) [Фадеева и др., 2020].

Состояние 1. Объемная теплоемкость среды с газогидратом в порах будет складываться из объемных долей теплоемкостей минерального скелета среды, газогидрата, воды и газа-гидратообразователя в порах [Фадеева и др., 2020]:

$$\begin{aligned} \rho C_{eff1} = & (1 - \varphi) \cdot \rho_s C_s + \varphi \delta_h \rho_h C_h + \varphi \left( \delta_{w0} - (1 - \gamma) \frac{\rho_h}{\rho_w} \delta_h \right) \rho_w C_w + \\ & + \varphi \left( 1 - \delta_h - \delta_{w0} + (1 - \gamma) \frac{\rho_h}{\rho_w} \delta_h \right) \rho_g C_g, \end{aligned}$$

где  $\rho_s$  и  $C_s$ ,  $\rho_h$  и  $C_h$ ,  $\rho_w$  и  $C_w$ ,  $\rho_g$  и  $C_g$  – плотность, кг/м<sup>3</sup>, и теплоемкость, Дж/(кг·К), минерального скелета среды, газогидрата, воды и газа-гидратообразователя, соответственно;  $\varphi$  – пористость среды,  $\delta_h$  и  $\delta_{w0}$  – объемная доля газогидрата и общая доля всей воды в поровом пространстве среды;  $\gamma$  – массовая доля газа-гидратообразователя в газогидрате.

Состояние 2. Объемная теплоемкость среды без газогидрата складывается из объемных долей минерального скелета, воды и газа [Фадеева и др., 2020]:

$$\rho C_{eff2} = (1 - \varphi) \rho_s C_s + \varphi (\delta_{w0} \rho_w C_w + (1 - \delta_{w0}) \rho_g C_g) .$$

В случае стопроцентного насыщения порового пространства среды водой, что характерно для донных отложений (без учета газовой составляющей среды – газ уходит после разложения), при определении объемной доли газогидрата необходимо знать пористость и объемные теплоемкости среды в двух её состояниях – с газогидратом ( $\rho C_{eff1}$ ) и без газогидрата ( $\rho C_{eff2}$ ) в порах [Фадеева и др., 2020]:

$$\delta_h = \frac{\rho C_{eff2} - \rho C_{eff1}}{\varphi [\rho_w c_w - \rho_h c_h]} . \quad (4.1)$$

В случае учета газовой составляющей следует также знать общую долю всей воды в среде и плотность газа в ней в двух состояниях ( $\rho_{g1}$  и  $\rho_{g2}$ ) [Фадеева и др., 2020]:

$$\delta_h = \frac{\rho C_{eff2} - \rho C_{eff1} + \varphi(1 - s_{w0})(\rho_{g1} - \rho_{g2})C_g}{\varphi \left[ (1 - \gamma)\rho_h C_w + (1 - (1 - \gamma)\rho_h / \rho_w)\rho_{g1} C_g - \rho_h c_h \right]} \quad (4.2)$$

Гидратосодержание среды (масса газогидрата в единичном объеме среды) определяет объемную долю газогидрата в порах среды:  $\rho_0 = \rho_h \cdot \varphi \cdot \delta_h$  [Фадеева и др., 2020].

### Измерения объемной теплоемкости.

Основу способа оценки гидратосодержания составляет определение объемной теплоемкости среды в двух ее состояниях – среды с газогидратом и без него в порах: в стабильных и нестабильных (вне стабильных условий) для существования газогидрата условиях. В Глава 2 описывались методы определения теплофизических параметров различных сред с помощью игольчатых зондов. Как отмечалось в разделе 2.5, для определения теплофизических параметров сред с относительной высокой теплопроводностью ( $<5 \text{ Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$ ), можно использовать двухигольчатый зонд и теорию постоянного нагрева. Относительно классической методики импульсного нагрева для двухигольчатого зонда (см. ПРИЛОЖЕНИЕ Б) в случае применения методики постоянного нагрева (см. раздел 2.6) расстояние между иглками может быть значительно больше (не 6 мм, а 12 мм в используемом автором зонде с длиной иглолок 12 см и с диаметром 2 мм), что увеличивает объем изучаемой среды и уменьшает влияния самих иглолок на измерения [Фадеева и др., 2020].

Измеряя термограммы нагревательной и измерительной иглолок двухигольчатого зонда, зная расстояние между иглками и мощность линейного нагревателя, используя теорию линейного источника постоянной мощности можно определить теплопроводность ( $\lambda$ ) и температуропроводность ( $a$ ) исследуемой среды. Объемная теплоемкость ( $\rho C$ ) рассчитывается как отношение теплопроводности к температуропроводности [Фадеева и др., 2020].

## 4.2 Экспериментальная оценка гидратосодержания образца с гидратом $\text{CO}_2$ в порах с относительно низкой проницаемостью по газу.

Формирование гидратосодержащих образцов в лабораторных условиях и изучение их теплофизических параметров происходило на созданной автором лабораторной установке с использованием большой цилиндрической камеры высокого давления и вспомогательного оборудования (см. раздел 2.2). Вмонтированный в обтюратор камеры двухигольчатый зонд, использовался для определения теплофизических параметров формируемых образцов по методике описанной во второй главе (см. раздел 2.6). Ось нагревательной иглы совпадает с осью цилиндрической камеры высокого давления (Рисунок 2.6). Вторая схожая по конструкции игла располагается параллельно нагревательной на расстоянии 12 мм от ее оси.

### Формирование гидратосодержащего образца и измерение экспериментальных термограмм

Для проверки предложенного способа оценки гидратосодержания, были проведены лабораторные эксперименты с содержащим гидрат  $\text{CO}_2$  образцом. Вначале по описанной в разделе 2.6 методике измерялись теплофизические параметры образца без гидрата (в состоянии 2, с водой и газом в порах). После формирования в порах образца гидрата  $\text{CO}_2$  измерялись его теплофизические параметры в состоянии 1. Согласно полученным теплофизическим параметрам рассчитывалась объемная теплоемкость образца с гидратом  $\text{CO}_2$  ( $\rho C_{eff1}$ ) и без гидрата ( $\rho C_{eff2}$ ) в порах. Далее согласно описанной в разделе 4.1 формуле оценивалось гидратосодержание образца, которое дополнительно оценивалось по количеству газа  $\text{CO}_2$ , перешедшего в гидратную фазу [Фадеева и др., 2020].

В качестве минеральной составляющей гидратосодержащего образца был использован описанный в разделе 3.2 промытый и отсеянный кварцевый песок Тумашёвского месторождения фракцией 0.16–0.2 мм, пористостью  $\phi=0.43$ , абсолютной проницаемостью 19 Дарси. Эффективная газопроницаемость образцов

определялась по ГОСТУ 26450.2-85 при нестационарной фильтрации [Фадеева, 2017a]. В силу большого объема моделируемого образца  $V_{sam}=1052 \text{ см}^3$  для равномерного и относительно быстрого формирования в его порах гидрата углекислого газа песок насыщался дистиллированной водой не полностью, обеспечивая проницаемость образца по газу  $\sim 1$  Дарси. Кварцевый песок тщательно перемешивался с водой в количестве, соответствующем насыщению порового пространства песка 44 % ( $\delta_{w0}=0.44$ ). Масса загружаемой в образец воды определялась из известной пористости песка и общего объема образца:  $m_w=\delta_{w0}\cdot\varphi\cdot V_{sam}\cdot\rho_w$ . Масса минеральной составляющей образца  $m_s=1562.7 \text{ г}$  и загруженной в образец воды  $m_w=198.7 \text{ г}$ . Плотность образца рассчитывалась из измеренных массы и объема образца и составила  $1.67 \text{ г/см}^3$ . Загруженный в камеру водонасыщенный песок заполнял камеру не полностью, доступный для газа объем определялся из известных объемов камеры с капиллярами  $V_c$ , образца  $V_{sam}$  и загруженной в образец воды ( $V_w$ ):  $V_g=V_c - (1-\varphi)\cdot V_{sam}-V_w$  и составил  $780 \text{ см}^3$ . Воздух из камеры с водонасыщенным песком при комнатной температуре удалялся напуском газа  $\text{CO}_2$  в камеру и сбросом воздуха в атмосферу [Фадеева и др., 2020].

После загрузки образца водонасыщенного песка в камеру были проведены измерения его теплофизических параметров при нормальных условиях (атмосферное давление и комнатная температура): состояние образца *A1* (см. В **Таблица 4.2** приведены полученные теплопроводность ( $\lambda$ ) и объемная теплоемкость ( $\rho C$ ) образца в состояниях *A*, *B*, *C*, а также оценки объемной доли гидрата:  $\delta_h(\Delta\rho C)$  – рассчитана по изменению объемной теплоемкости образца, с использованием формулы (4.2); и независимая оценка  $\delta_h(\Delta P)$  – рассчитана согласно количеству газа  $\text{CO}_2$ , перешедшего в гидратную фазу.

Таблица 4.2).

Далее в камере посредством напуска газа  $\text{CO}_2$  из баллона создавалось давление 40 бар при комнатной температуре. Запись изменения температуры и давления в образце в процессе формирования гидрата  $\text{CO}_2$  приведена на Рисунок 4.1 и **Рисунок 4.2**.

Установившееся после растворения газа  $\text{CO}_2$  в воде давление составило 39 бар при комнатной температуре, в этих условиях были проведены измерения теплофизических параметров образца в состоянии  $A_2$  (см. **В Таблица 4.2** приведены полученные теплопроводность ( $\lambda$ ) и объемная теплоемкость ( $\rho C$ ) образца в состояниях  $A, B, C$ , а также оценки объемной доли гидрата:  $\delta_h(\Delta\rho C)$  – рассчитана по изменению объемной теплоемкости образца, с использованием формулы (4.2); и независимая оценка  $\delta_h(\Delta P)$  – рассчитана согласно количеству газа  $\text{CO}_2$ , перешедшего в гидратную фазу.

Таблица 4.2), при этом образец по-прежнему находился вне зоны стабильности гидрата углекислого газа [Фадеева и др., 2020].

После определения теплофизических параметров образца в состоянии  $A_2$  температуру в камере опускали сначала до  $8^\circ\text{C}$  примерно за час (участок 1-2 экспериментальной  $PT$ -кривой, Рисунок 4.1) и далее до  $2^\circ\text{C}$ . После создания в камере необходимых для формирования гидрата  $\text{CO}_2$  температуры и давления начался процесс формирования гидрата (участок 2–13  $PT$ -кривой) [Фадеева и др., 2020].

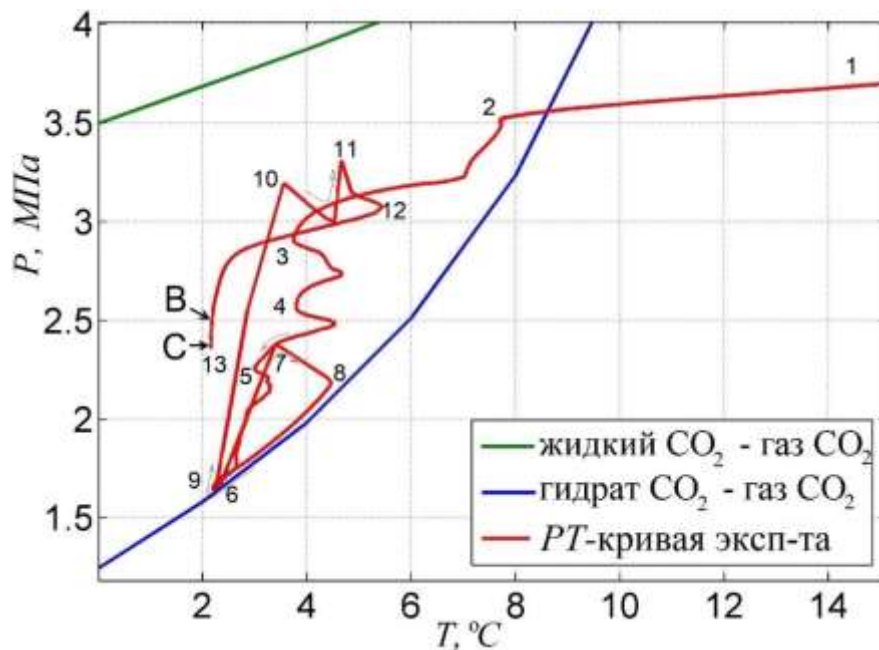


Рисунок 4.1 – Фазовые диаграммы  $\text{CO}_2$  и воды. Зеленая кривая (жидкий  $\text{CO}_2$  – газ  $\text{CO}_2$ ) – кривая равновесия жидкого и газообразного  $\text{CO}_2$  [Sloan, Koh, 2008]; синяя кривая (гидрат  $\text{CO}_2$  – газ  $\text{CO}_2$ ) – кривая трехфазного равновесия воды, гидрата и газа  $\text{CO}_2$ ; красная кривая – изменение термобарического состояния образца в

процессе формирования гидрата. Цифры 1 – 13 отображают этапы процесса формирования гидрата  $\text{CO}_2$ . Буквами отмечено расположение состояний образца на фазовой диаграмме *B* ( $T = 2.2^\circ\text{C}$ ,  $P = 25$  бар), *C* ( $T = 2.2^\circ\text{C}$ ,  $P = 24$  бар) – в которых проводились измерения теплофизических параметров (см. Таблица 4.2).

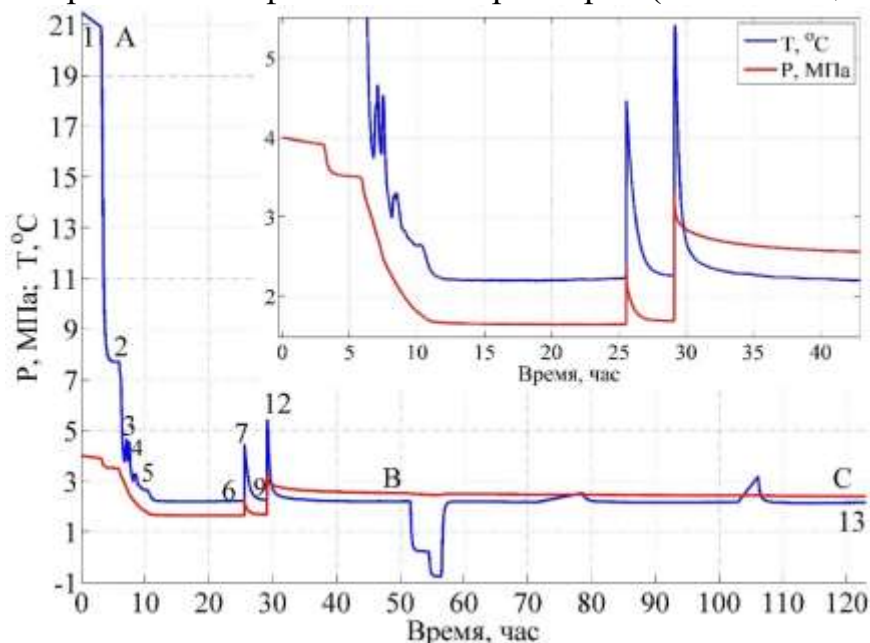


Рисунок 4.2 – Изменение температуры иглы в образце (синяя кривая) и давления (красная кривая) в большой камере высокого давления в процессе формирования гидрата  $\text{CO}_2$  в порах образца. На одной вертикальной шкале рассматривается два параметра:  $T$  [ $^\circ\text{C}$ ] и  $P$  [МПа]. Пики 7, 12 соответствуют дополнительному напуску газа  $\text{CO}_2$  в камеру с образцом. В состояниях образца *A*, *B*, *C* проводили измерения теплофизических параметров образца.

Процесс формирования гидрата  $\text{CO}_2$  сопровождался снижением давления и периодически значительным повышением температуры. После падения давления в системе до равновесного (цифра 6  $PT$ -кривой) осуществлялся напуск углекислого газа из баллона в камеру (участок 6–7), что привело к дополнительному разогреву образца и, так как процесс формирования гидрата не закончился, давление продолжало падать (участок 7-9). Сначала оно упало на равновесную кривую и далее падало вдоль нее (участок 8-9). В цифре 9 осуществлялся последний напуск  $\text{CO}_2$  из баллона в камеру (участок 9-11). После последнего напуска скорость падения давления постепенно снижалась, что связано с переходом большей части свободной воды в гидратное состояние, устанавливался квазистационарный режим, в котором проводились измерения теплофизических параметров образца в состояниях *B* и *C* (см. В Таблица 4.2 приведены полученные теплопроводность ( $\lambda$ ))

и объемная теплоемкость ( $\rho C$ ) образца в состояниях  $A$ ,  $B$ ,  $C$ , а также оценки объемной доли гидрата:  $\delta_h(\Delta\rho C)$  – рассчитана по изменению объемной теплоемкости образца, с использованием формулы (4.2); и независимая оценка  $\delta_h(\Delta P)$  – рассчитана согласно количеству газа  $\text{CO}_2$ , перешедшего в гидратную фазу.

Таблица 4.2). Температура образца в процессе измерений оставалась существенно ниже соответствующей равновесной температуры ( $\sim 6^\circ\text{C}$ ) [Фадеева и др., 2020].

### **Определение теплофизических параметров образца и оценка его гидратосодержания.**

Из практики хорошо известно, что в случае присутствия воды, под давлением контакт иглы со средой значительно улучшается, так что температурные датчики теплопроводных иглолок измеряют непосредственно температуру среды вблизи зонда [Фадеева, Дучков, Пермяков, 2016]. Таким образом, теплопроводность ( $\lambda$ ) и температуропроводность ( $a$ ) образца в разных состояниях можно определять минимизацией невязки между предобработанными (см. раздел 2.6) экспериментальными термограммами измерительной иглы (датчик 2) и теоретическими термограммами, рассчитанными по формуле (0.8), при известной тепловой мощности нагревателя [Фадеева и др., 2020].

Важным моментом при определении теплофизических параметров образца является аккуратное исключение теплового фона термостата из записанных в ходе эксперимента термограмм. На графиках (см. Рисунок 4.3) представлены очищенные от фона термостата термограммы измерительной иглы для образца в состояниях  $A1$ ,  $B$  и  $C$  (см. В Таблица 4.2 приведены полученные теплопроводность ( $\lambda$ ) и объемная теплоемкость ( $\rho C$ ) образца в состояниях  $A$ ,  $B$ ,  $C$ , а также оценки объемной доли гидрата:  $\delta_h(\Delta\rho C)$  – рассчитана по изменению объемной теплоемкости образца, с использованием формулы (4.2); и независимая оценка  $\delta_h(\Delta P)$  – рассчитана согласно количеству газа  $\text{CO}_2$ , перешедшего в гидратную фазу.



Таблица 4.2) [Фадеева и др., 2020].

Используемая в измерениях тепловая мощность нагревателя составила 0.98 Вт/м для образца в состоянии *A1* и 0.49 Вт/м в случае образца в состояниях *B* и *C*. Так как теплофизические параметры образца в состояниях *B* и *C* очень близки, то их термограммы накладываются друг на друга. Поэтому на правом графике (Рисунок 4.3) термограммы сдвинуты по вертикали: термограмма *A* поднята на 0.01°C, термограмма *C* опущена на 0.01°C, термограмма *B* не перемещалась [Фадеева и др., 2020].

Термограммы нагревательной иглы (датчик 1) для образца в состояниях *A1*, *B* и *C* показаны на Рисунок 4.4. При измерениях двухигольчатым зондом в гидратосодержащем образце происходит тепловое воздействие на гидрат, что потенциально может привести к его разложению. В термограммах, полученных для нагревательной иглы в образце с гидратом (состояния *B* и *C*), сложно выделить прямолинейный в логарифмическом масштабе времени участок термограммы. Поэтому для ее описания теория должна учитывать изменения, происходящие в

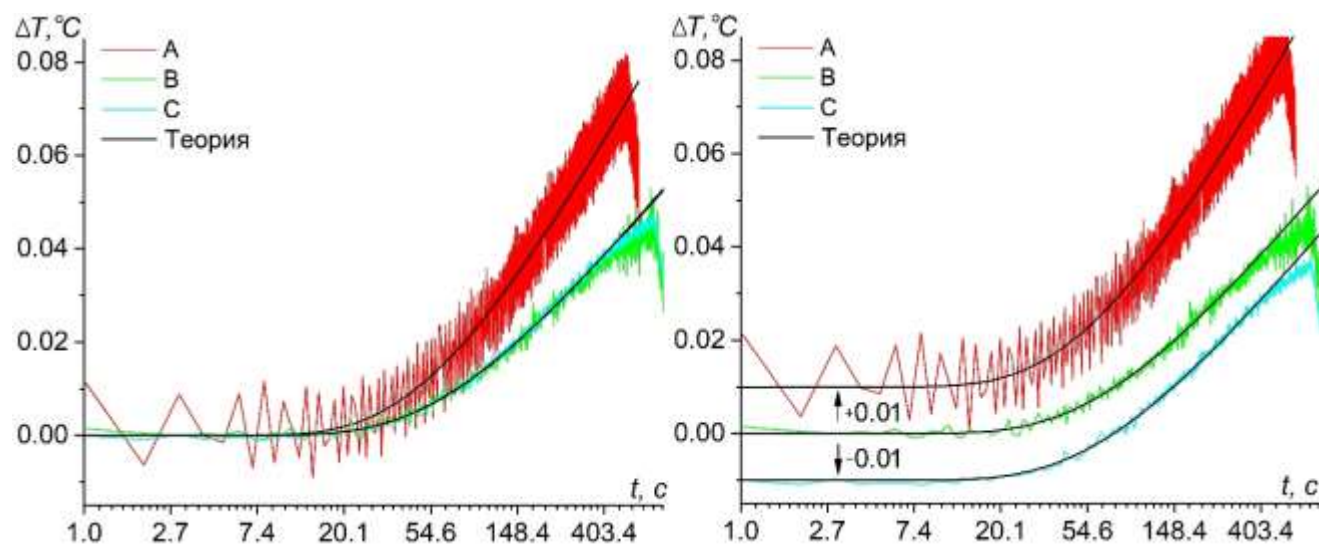


Рисунок 4.3 – Подготовленные экспериментальные (цветные линии) и рассчитанные теоретические (черные линии) термограммы датчика 2 для образца в состояниях *A1*, *B* и *C* – красная, зеленая и голубая термограммы, соответственно (слева), и они же с *A1* и *C*, сдвинутыми на 0.01°C соответственно вверх и вниз для удобства визуализации (справа).

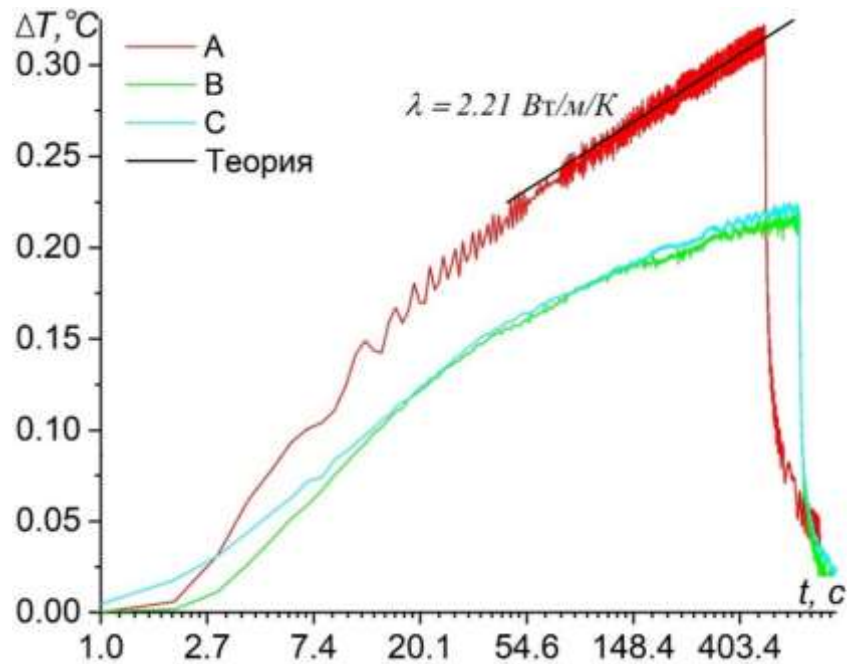


Рисунок 4.4 - Подготовленные экспериментальные термограммы датчика 1 для образца в состояниях A1, B и C (красная, зеленая и голубая термограммы соответственно). Наклон теоретической прямой (черная прямая), описывающей часть термограммы A1, соответствует теплопроводности  $\lambda=2.21 \text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}$ .

образце вблизи нагревательной иглы. При рассмотрении термограмм второй иглы (датчик 2) на относительно небольших временах нагрева (до 400 с) мы пренебрегаем вкладом теплоты возможного разложения гидрата в теплоемкость образца [Фадеева и др., 2020].

Полученные оценки теплопроводности ( $\lambda$ ) и объемной теплоемкости ( $\rho C$ ) образца в состояниях A1, B, C, а также основанные на этих значениях оценки объемной доли гидрата  $\delta_h(\Delta\rho C)$ , рассчитанные по формуле (4.2), приведены в **Таблица 4.2** приведены полученные теплопроводность ( $\lambda$ ) и объемная теплоемкость ( $\rho C$ ) образца в состояниях A, B, C, а также оценки объемной доли гидрата:  $\delta_h(\Delta\rho C)$  – рассчитана по изменению объемной теплоемкости образца, с использованием формулы (4.2); и независимая оценка  $\delta_h(\Delta P)$  – рассчитана согласно количеству газа  $\text{CO}_2$ , перешедшего в гидратную фазу.

**Таблица 4.2.** Там же дана независимая оценка объемной доли гидрата  $\delta_h(\Delta P)$ , вычисленная по формуле:  $\delta_h = m_h / (\rho_h \phi V_{sam})$ , где  $m_h = N_{\text{CO}_2} \cdot M_{\text{CO}_2} / \gamma$  – масса

наработанного в объеме образца гидрата  $\text{CO}_2$ , рассчитанная из количества молей газа  $\text{CO}_2$  перешедшего в гидратную фазу:

$$N_{\text{CO}_2} = \frac{P_i \cdot V_g}{Z_i R T_i} - \frac{P_f \cdot V_g}{Z_f R T_f}, \quad (4.3)$$

где индекс  $i$  – начальные;  $f$  – конечные значения температуры ( $T$ ) образца, давления ( $P$ ) и коэффициента сжимаемости углекислого газа в системе ( $Z = \frac{PV_m}{RT}$ ), где  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $V_m$  – молярный объем,  $M_{\text{CO}_2}$  – молярная масса  $\text{CO}_2$ ,  $\gamma$  – массовая доля  $\text{CO}_2$  в гидрате.

Количество газа  $\text{CO}_2$  перешедшего в гидратную фазу оценивалось согласно изменениям термобарического состояния системы в процессе наработки гидрата (см. Рисунок 4.1) по формуле (4.3). Коэффициент сжимаемости газа  $\text{CO}_2$  находился из уравнения состояния Пенга-Робинсона:

$$Z^3 - (1-B)Z^2 + (A-2B-3B^2)Z - (AB-B^2+B^3) = 0, \quad (4.4)$$

где коэффициенты  $A = \frac{a(T)P}{R^2T^2}$ ,  $B = \frac{bP}{RT}$ , и параметры

$$a(T) = 0.457235 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \left( 1 + k \cdot \left( 1 - \sqrt{\frac{T}{T_c}} \right) \right)^2, \quad b = 0.077796 \frac{RT_c}{P_c},$$

$k = 0.37464 + 1.54226\omega - 0.26992\omega^2$ ,  $\omega$  – ацентрический фактор,  $T_c$ ,  $P_c$  – критические температура и давление газа-гидратообразователя являются табличными (см. Таблица 4.1) [Лысов, Рыков, 2014].

Уравнение реакции образования гидрата углекислого газа записывается в виде:  $n\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})} + \text{CO}_{2(\text{г})} = \text{CO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}_{(\text{тв})}$ , где (ж), (г) и (тв) – жидкое, газообразное и твердое состояния,  $n$  – гидратное число. Значение  $n$  для гидрата углекислого газа, полученное различными авторами, варьируется от 5.77 до 7.18, для определенности нами принято  $n \approx 6.5$  [Circone et al., 2003]. Из известного гидратного числа легко

определить массовую долю  $\text{CO}_2$  в гидрате:  $\gamma = \frac{M_{\text{CO}_2} \cdot 1}{M_{\text{CO}_2} \cdot 1 + M_{\text{H}_2\text{O}} \cdot n} = 0.273$ .

Таблица 4.1 - Критические свойства и ацентрические факторы газов метана и углекислого газа.

газ	$M$ , г/моль	$P_c$ , МПа	$T_c$ , К	$\omega$	$Z_c$
CH <sub>4</sub>	16.04	4.604	190.6	0.013	0.28473
CO <sub>2</sub>	44.01	7.386	304.7	0.255	0.27408

Разброс оценочных значений  $\delta_h(\Delta\rho C)$  получен, исходя из формул и разброса значений объемной теплоемкости образца. Систематическая погрешность не рассматривалась, так как в расчетах используется относительное изменение теплоемкости образца в двух состояниях: в состоянии  $A1$  ( $\rho C_{eff2}$ ) и в состоянии  $B$  или  $C$  ( $\rho C_{eff1}$ ). Разброс оценочных значений  $\delta_h(\Delta P)$  вычислен, исходя из погрешностей определения температуры, давления и объема, занимаемого газом CO<sub>2</sub> в системе [Фадеева и др., 2020].

Объемная теплоемкость образца в состоянии  $A2$  ( $2.59 \cdot 10^6$  Дж/м<sup>3</sup>/К) получилась выше теплоемкости образца в состоянии  $A1$  ( $2.26 \cdot 10^6$  Дж/м<sup>3</sup>/К), что, вероятно, связано с растворением газа CO<sub>2</sub> в воде и повышением его давления в порах образца. При этом теплопроводность наоборот оказалась ниже и составила 1.94 Вт/(м·К), что, вероятно, вызвано увеличением рассеяния тепла газом CO<sub>2</sub>. После понижения температуры камеры, по мере наработки гидрата в порах образца, его теплоемкость и теплопроводность падают. Уменьшение теплоемкости образца вызвано переходом воды в гидратную фазу. Уменьшение теплопроводности вызвано увеличением рассеяния тепла, вероятно, из-за ухудшения сцепления зерен песка.

Из полученных оценок гидратосодержания образца в состояниях  $B$  и  $C$  (см. В Таблица 4.2 приведены полученные теплопроводность ( $\lambda$ ) и объемная теплоемкость ( $\rho C$ ) образца в состояниях  $A$ ,  $B$ ,  $C$ , а также оценки объемной доли гидрата:  $\delta_h(\Delta\rho C)$  – рассчитана по изменению объемной теплоемкости образца, с использованием формулы (4.2); и независимая оценка  $\delta_h(\Delta P)$  – рассчитана согласно количеству газа CO<sub>2</sub>, перешедшего в гидратную фазу.

Таблица 4.2 можно заключить, что в эксперименте практически вся вода перешла в гидрат углекислого газа, так как в этом случае доля гидрата в порах составляет:  $s_h = m_w / [(1 - \gamma)\rho_h \phi V_{sam}] = 0.55$ .

### Экспериментальная оценка гидратосодержания образца

В Таблица 4.2 приведены полученные теплопроводность ( $\lambda$ ) и объемная теплоемкость ( $\rho C$ ) образца в состояниях *A*, *B*, *C*, а также оценки объемной доли гидрата:  $\delta_h(\Delta\rho C)$  – рассчитана по изменению объемной теплоемкости образца, с использованием формулы (4.2); и независимая оценка  $\delta_h(\Delta P)$  – рассчитана согласно количеству газа  $\text{CO}_2$ , перешедшего в гидратную фазу.

Таблица 4.2 - Теплофизические параметры образца в процессе формирования в его порах гидрата  $\text{CO}_2$  и оценки объемной доли наработанного в порах гидрата.

Состав и термобарическое состояние образца	Теплофизические параметры		Доля гидрата в порах	
	$\lambda$ , Вт/(м·К)	$\rho C$ , Дж/(м <sup>3</sup> ·К)	$s_h(\Delta\rho C)^*$	$s_h(\Delta P)^{**}$
<i>A1</i> : песок, вода, газ $\text{CO}_2$ $T = 22 \text{ }^\circ\text{C}$ , $P = 1 \text{ атм}$	2.21±0.02	$(2.26\pm 0.05) \cdot 10^6$		
<i>A2</i> : песок, вода, газ $\text{CO}_2$ $T = 21 \text{ }^\circ\text{C}$ , $P = 39 \text{ бар}$	1.94±0.02	$(2.59\pm 0.05) \cdot 10^6$		
<i>B</i> : песок, гидрат, вода, газ $\text{CO}_2$ $T = 2.2 \text{ }^\circ\text{C}$ , $P = 25 \text{ бар}$	1.75±0.02	$(2.04\pm 0.05) \cdot 10^6$	0.51±0.1	0.53±0.03
<i>C</i> : песок, гидрат, вода, газ $\text{CO}_2$ $T = 2.2 \text{ }^\circ\text{C}$ , $P = 24 \text{ бар}$	1.74±0.02	$(2.01\pm 0.05) \cdot 10^6$	0.57±0.1	0.54±0.03

\* – оценка, полученная по изменению объемной теплоемкости образца, из формулы (4.2)

\*\* – оценка, полученная по изменению термобарических условий в системе

Как видно из Таблица 4.2 полученная согласно предложенному способу оценка гидратосодержания хорошо согласуется с независимой оценкой. Таким образом, данные лабораторного эксперимента (оценки содержания гидрата  $\text{CO}_2$  в модельном образце на основе измерений теплофизических параметров образца в разных условиях: до и после формирования в его порах гидрата) подтверждают возможность оценки гидратосодержания песчаной среды согласно измерениям её объемной теплоемкости в (а) условиях стабильного существования гидрата, с гидратом в порах и (б) вне последних условий, без гидрата.

При разбросе значений теплоемкости  $\pm 0.05 \cdot 10^6$  Дж/(м<sup>3</sup>·К) минимальная доля гидрата, которая может быть зафиксирована в образце с большой газовой составляющей, равна примерно 20 % порового пространства. В случае же полного насыщения водой, что характерно для донных отложений, теплоемкость осадка изменяется значительно, и минимальная доля гидрата, которая может быть зафиксирована в порах осадка, составит около 10 % при той же точности измерения теплоемкости [Фадеева и др., 2020].

## Результаты

Способ оценки гидратосодержания сред с низкой газопроницаемостью основывается на аддитивном свойстве объемной теплоемкости этих сред. Сравнение объемных теплоемкостей среды с газогидратом в порах (в условиях его стабильного существования) и среды без газогидрата (вне условий его стабильности) позволяет определить количество гидрата в порах.

Объемная теплоемкость среды в разных условиях получена согласно описанной в разделе 2.7 второй главы методике определения теплофизических параметров образцов.

Гидратосодержание сред оценивается согласно полученным соискателем формулам:

- для среды со стопроцентным насыщением порового пространства водой и гидратом (характерно для донных отложений);
- для среды с водой, гидратом и газом в порах (с учетом газовой составляющей).

Последовательность реализации предложенного способа следующая:

- 1) В гидратосодержащую среду внедряется двухигольчатый высокотеплопроводный измерительный зонд. Разогрев среды нагревательной иглой и одновременное измерение температур (термограмм) нагревательной и измерительной игловок контролируется регистрирующей системой (см. раздел 2.3). Расстояние между иглками зависит от масштаба измерительной системы (размеров игловок).

2) Выполняются измерения объемной теплоемкости среды в условиях стабильного существования в ней газогидрата. Объемная теплоемкость в этом состоянии будет складываться из объемных долей теплоемкостей минерального скелета, газогидрата, воды и газа-гидратообразователя (см. раздел 4.1). В условиях донных отложений такие измерения можно выполнять с помощью колонкового пробоотборника, обеспечивающего захват и измерения теплофизических параметров донных отложений;

3) Выполняются измерения объемной теплоемкости среды вне условий стабильного существования газогидрата. Объемная теплоемкость среды в этом состоянии будет складываться из объемных долей теплоемкостей минерального скелета, воды и газа (см. раздел 4.1). В случае использования колонкового пробоотборника, при его поднятии на судно давление в отобранной пробе начнет падать и газогидрат разложится на газ и воду, тогда повторное измерение объемной теплоемкости пробы позволит определить её гидратосодержание.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результатом диссертационной работы являются два способа оценки гидратосодержания песчаных образцов, на основе выполненных теплофизических лабораторных экспериментов. Эти способы рассматриваются как перспективные для практического применения для осадочных пород. Их значимость состоит в однозначном выявлении газогидрата в породе и оценке его количества за счет сопоставления измерений, проведенных в условиях стабильного существования газогидрата и вне этих условий (либо в условиях его разложения).

Разработанные способы оценки гидратосодержания песчаных пород могут применяться в лабораторных исследованиях, например, как контролирующие содержание газогидрата при изучении акустических, электрических, механических или других параметров гидратосодержащих сред. Благодаря возможности масштабирования созданных измерительных игольчатых зондов, предложенные способы могут быть адаптированы для оценки гидратосодержания донных отложений с использованием геотермического зонда, измеряющего теплопроводность и объемную теплоемкость осадков.

Первый способ оценки гидратосодержания состоит в проведении сравнительных теплофизических измерений, которые позволяют рассчитать затраченную на разложение газогидрата энергию и определить объем, в котором произошло его разложение. В результате обработки этих данных можно рассчитать массу газогидрата в единице объема среды вокруг нагревателя. Возможная область применения - обнаружение предложенным способом гидратов в угольных пластах. В поровом пространстве угольного пласта в стабильных для существования гидрата метана термобарических условиях при наличии даже небольшого количества поровой воды метан может переходить в гидратную твердую фазу. Известные на сегодняшний день геофизические методы не позволяют подтвердить или опровергнуть наличие гидратов в угольных пластах.

Второй способ оценки гидратосодержания применим к донным осадкам глубоких водоемов. Теплофизические измерения можно выполнять с помощью колонкового пробоотборника, обеспечивающего захват и измерение



теплофизических характеристик донных осадков вначале на дне (в условиях стабильного существования газогидрата) и далее по мере поднятия осадка в пробоотборнике на судно, при разложении газогидрата. Как вариант, измерения могут проводиться с использованием погружных геотермических зондов, путем проведения сравнительных измерений в осадках, где его состав известен и выдержан на некоторой площади с измерениями на участках с неизвестным составом осадка. Разница объемных теплоемкостей породы в разных точках измерений позволит определить количество газогидрата в породе.

Преимущество разработанного измерительного устройства и методики определения теплофизических параметров сред с помощью двухигольчатого зонда состоит в получении и теплопроводности и температуропроводности среды, в то время как устройства, используемые в работах В. А. Голубева [Голубев, 1998], Von Herszen [Von Herszen, Maxwell, 1959], М.Е. Пермякова [Пермяков, 2010] и А.Д. Дучкова [Дучков и др., 2012], позволяли измерить только теплопроводность.

В дальнейшем соискатель планирует провести лабораторные эксперименты предложенными способами со смесью песка-глины и с углем, разработать и создать двухигольчатый зонд, измеряющий теплофизические, электрические и акустические характеристики осадочных пород, что даст возможность определять их состав (объемные доли твердой матрицы, гидрата, воды, нефти, газа или других поронаполнителей) *in situ* (без извлечения породы на поверхность).

Использование более сложных многофункциональных зондов для исследования несцементированных пород *in situ* было показано, например, при определении теплоемкости и диэлектрической проницаемости почвы с помощью двухигольчатого зонда и теории распространения в среде теплового и электромагнитного импульсов [Ochsner, Horton, Ren, 2001]. Областью применения таких зондов может стать как определение объемных долей порового флюида и вмещающего скелета осадочной породы при нормальных условиях, так и состава породы в условиях высоких давлений и температур.

**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Аюнов Д.Е., Пермьяков М.Е., Фадеева И.И., Манченко Н.А. Изучение физических свойств гидратосодержащих сред в лаборатории // Современные проблемы и будущее геокриологии: Тезисы докладов III Всероссийского научного молодежного геокриологического форума (Якутск, 24 июня – 13 июля 2013 г.). – Якутск: Изд-во мерзлотоведения СО РАН. 2013. С. 38 – 39.
2. Бабичев А.П., Бабушкина Н.А., Братковский А.М. и др. Физические величины: Справочник под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. — Москва: Энергоатомиздат, 1991. 1232 с.
3. Богородский В.В., Гаврило В.П. Лед. Физические свойства. Современные методы гляциологии. – Л.: Гидрометеиздат, 1980. 384 с.
4. Буханов Б.А. Закономерности изменения теплопроводности газо- и гидратосодержащих пород при различных термобарических условиях: канд. диссертация геол.-мин. наук. / Б.А. Буханов – Москва, 2013. 163 с.
5. Бык С.Ш., Макогон Ю.Ф., Фомина В.И. Газовые гидраты. – М.: Химия, 1980. 296 с.
6. Васильев Л.А., Танеева С.А. Теплофизические свойства пористых материалов. – Минск: Наука и техника, 1971. 268 с.
7. Воробьев А.Е., Малюков В.П. Инновационные технологии освоения месторождений газовых гидратов: Учеб. пособие. 2-е изд., испр. и доп. – М.: РУДН, 2009. 289 с.
8. Гаврильев Р.И. Теплофизические свойства горных пород и напочвенных покровов криолитозоны. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 1998, 280 с.
9. Гинсбург Г.Д., Соловьев В.А. Субмаринные газовые гидраты. – СПб.: ВНИИОкеангеология, 1994. 199 с.
10. Голубев В.А. Свидетельства присутствия газогидратов в верхнем слое донных осадков озера Байкал: результаты измерений теплопроводности *in situ*. – ДАН, 1998. Т. 358. № 3. С. 384-388.
11. ГОСТ 26450.2-85. Породы горные. Метод определения коэффициента абсолютной газопроницаемости при стационарной и нестационарной фильтрации.

Введен с 27.02.85. N 424

12. ГОСТ 7076-99. Материалы и изделия строительные. Метод определения теплопроводности и термического сопротивления при стационарном тепловом режиме. Госстрой России, ГУП ЦПП, 2000. ISBN 5-88111-224-5
13. Гольмшток А.Я. Разломообразование и условия стабильности газовых гидратов в осадках озера Байкал. // Физика Земли. 2014. № 4. С. 70-85.
14. Гольмшток А.Я. Многоканальное сейсмическое профилирование, газовые гидраты и моделирование условий образования грязевых вулканов на озере Байкал. // Фундаментальная и прикладная гидрофизика. 2016. Т. 9. № 3. С. 18-31.
15. Гольмшток А.Я. Термобарический режим гидратсодержащих осадков на дне моря при включении в них длинного источника тепла. // Фундаментальная и прикладная гидрофизика. 2018. Т. 11. № 4. С. 107-121.
16. Гольмшток А.Я., Дучков А.Д., Рощина Н.А. О возможности обнаружения донных скоплений газовых гидратов геотермическим методом // Вопросы геофизики. Вып. 38. – СПб.: изд-во С.-Петербур. ун-та. 2005. С. 130–147. (Ученые записки СПбГУ; № 438).
17. Григорьев И.С., Мейлихов Е.З. Физические величины. Справочник. – М.: Энергоатомиздат, 1991. 1232 с.
18. Гройсман А.Г. Теплофизические свойства газовых гидратов. – Новосибирск: Наука, 1985. 94 с.
19. Дмитриевич А.Д. Определение теплофизических свойств строительных материалов. – М.: Госстройиздат, 1963. 204 с.
20. Кондратьев Г. М. Тепловые измерения. М.: Машгиз, 1957. 244 с.
21. Дучков А.А., Дучков А.Д., Фадеева И.И. Количественная оценка гидратосодержания в донных осадках (по результатам лабораторных измерений теплопроводности). – Новосибирск: Газовые гидраты в экосистеме Земли' 2014: Программа конференции и тезисы докладов, 2014. 26 с.
22. Дучков А.Д., Аюнов Д.Е., Родякин С.В., Ян П.А. Изучение взаимосвязей между теплопроводностью и пористостью, проницаемостью, влажностью осадочных пород Западно-Сибирской плиты. // Георесурсы, 2018. 20(4). Ч.2. С. 206-

215.

23. Дучков А.Д., Дучков А.А., Пермьяков М.Е., Манаков А.Ю., Голиков Н.А., Дробчик А.Н. Лабораторные измерения акустических свойств гидратосодержащих песчаных образцов (аппаратура, методика и результаты) // Геология и геофизика, 2017. Т. 58. № 6. С. 900-914.

24. Дучков А.Д., Голиков Н.А., Дучков А.А., Манаков А.Ю., Пермьяков М.Е., Дробчик А.Н. Аппаратура для изучения акустических свойств гидратосодержащих пород в лабораторных условиях // Сейсмические приборы, 2015а. Т. 51. № 2. С. 44-55.

25. Дучков А.Д., Голиков Н.А., Дучков А.А., Манаков А.Ю., Пермьяков М.Е., Дробчик А.Н., Орлов Р.В., Фадеева И.И. Формирование образцов неконсолидированных осадков, содержащих газогидраты, и изучение их акустических свойств [Электронный ресурс] // Петрофизическое моделирование осадочных пород: IV Балтийская школа-семинар (BalticPetroModel 2015) (г. Петергоф, 14-18 сентября 2015 г.). 2015б. С. 24-27.

26. Дучков А.Д., Истомин В.Е., Соколова Л.С. Геотермический метод обнаружения газовых гидратов в донных осадках акваторий // Геология и геофизика, 2012. Т. 53. № 7. С. 920-929.

27. Дучков А.Д., Казанцев С.А. Тепловой поток через дно западной части Черного моря // Геология и геофизика. 1985. № 8. С. 113-123.

28. Дучков А.А., Карчевский А.Л. Определение глубинного теплового потока по данным мониторинга температуры донных осадков // Сиб. журн. индустр. математики. 2013. Т. 16, № 3. С. 61–85.

29. Дучков А.Д., Клеркс Я., Казанцев С.А. Тепловой поток Телецкого озера // Геол. и геоф. 1995. Т. 36 № 10 С. 143-153.

30. Дучков А.Д., Манаков А.Ю., Казанцев С.А., Пермьяков М.Е., Огиенко А.Г. Экспериментальное моделирование и измерение теплопроводности пород, содержащих гидраты метана // Докл. РАН, 2006. Т. 408. № 5 С. 656—659.

31. Дучков А.Д., Манаков А.Ю., Казанцев С.А., Пермьяков М. Е., Огиенко А. Г. Измерение теплопроводности синтетических образцов донных осадков,

содержащих гидраты метана // Физика Земли, 2009а. № 8. С. 42—50.

32. Дучков А.Д., Манаков А.Ю., Пермьяков М.Е., Казанцев С.А. Результаты исследований, направленных на развитие геотермического метода поисков поддонных скоплений гидратов метана // ГЕО-Сибирь-2009. Т. 2. Недропользование. Горное дело. Новые направления и технология поиска, разведки и разработки месторождений полезных ископаемых: сборник матер. V Междунар. научн. конгресса «ГЕОСибирь-2009», 20—24 апреля 2009б г. Новосибирск, СГГА, 2009б. С. 183—188.

33. Дядин Ю. А., Гущин А. Л. Газовые гидраты // Соросовский образовательный журнал. 1998. № 3. С. 55—65.

34. Ефремова А.Г., Жижченко Б.П. Обнаружение кристаллогидратов газов в осадках современных акваторий // Доклады Академии Наук СССР. 1974. Т. 214. № 5. С. 1179—1181.

35. Истомин В.А. Якушев В.С. Газовые гидраты в природных условиях. – М.: Недра, 1992. 236 с. ISBN 5-247-02442-7.

36. Казакевич Г.И., Клочкова Л.В., Повещенко Ю.А., Тишкин В.Ф. Математическое исследование системы уравнений газогидратных процессов в пористой среде // Журн. Средневолжского матем. о-ва. 2011. Т. 13, № 1. С. 7—11.

37. Казанцев С.А., Фадеева И.И. Устройство для оперативного измерения температуропроводности слабосцементированных пород // Интерэкспо Гео-Сибирь. 2015. Т. 2, № 2. С.82—85.

38. Калинин А.Н., Соколова Л.С., Дучков А.Д., Черепанов В.Я. Исследования теплового компаратора применительно к измерениям теплопроводности горных пород // Геология и геофизика. 1983. № 3. С.116—122.

39. Кальяк А.А., Казанцев С.А., Фадеева И.И. Устройство для измерения теплофизических свойств слабосцементированных пород: патент на полезную модель № 213321. Опубликовано: 06.09.2022 Бюл. № 25.

40. Карслоу Г., Егер Д. Теплопроводность твердых тел. – М.: Наука, 1964. 488 с.

41. Кобранова В.Н. Петрофизика // Недра, Москва, 1986 г., 392 стр., УДК: 550.83(075.8).

42. Коллет Т.С., Льюис Р., Такаши У. Растущий интерес к газовым гидратам. // Schlumberger, Нефтегазовое обозрение, 2001. Т.6. № 2. С. 38-54.
43. Кутас Р.И., Кравчук О.П., Бевзюк М.И. Диагностика газогидратоносности придонного слоя осадков Черного моря по результатам измерения их теплопроводности *in situ* // Геофизический журнал. 2005. Т. 27. № 2. С. 238–244.
44. Кэрролл Д. Гидраты природного газа // пер. с англ. — М.: ЗАО «Премимум Инжиниринг», ил. (Промышленный инжиниринг). 2007. 316 с.
45. Лысов В.Г., Рыков Ю.Г. О вычислении фазового равновесия в задачах многокомпонентной фильтрации // Препринты ИПМ им. М.В. Келдыша. 2014. № 94. 20 с.
46. Макогон Ю.Ф., Требин Ф.А., Трофимук А.А., Черский Н.В. Обнаружение залежи газа в газогидратном состоянии. // Докл. АН СССР, 1971. Т. 196. №1.
47. Макогон Ю. Ф. Гидраты природных газов. – М.: «Недра», 1974. 208 с.
48. Макогон Ю.Ф. Природные газогидраты: открытие и перспективы. // Газовая промышленность, 2001. №5. С. 10–16.
49. Макогон Ю.Ф. Природные газовые гидраты: распространение, модели образования, ресурсы // Рос. хим. журн. 2003. Т.47. № 3. С.70-79.
50. Макогон Ю.Ф. Газогидраты. История изучения и перспективы освоения. // Геология и полезные ископаемые Мирового океана, 2010. №2. С. 5–21.
51. Максимов А.М. Математическая модель объемной диссоциации газовых гидратов в пористой среде: учет подвижности водной фазы. // ИФЖ. 1992. Т. 62, № 1. С. 76-81.
52. Манаков А.Ю., Дучков А.Д. Лабораторное моделирование гидратообразования в горных породах (обзор) // Геология и геофизика. 2017. Т. 58. № 2. С. 290-307.
53. Матвеев В.Г., Рот А.А. Новые разработки аппаратуры для автоматизации морских геотермических исследований на шельфе. Геотермические исследования на дне акваторий. – М.: Наука, 1988. С. 98–107.
54. Нигматулин Р.И., Шагапов В.Ш., Сыртланов В.Р. Автомодельная задача о разложении газогидратов в пористой среде при депрессии и нагреве // ПМТФ. 1998.

Т. 39. № 3. С. 111-118.

55. Никитин Б.А. Избранные труды – М.: изд-во АН СССР, 1956. 315 с.

56. Никитин Д.С., Хуторской М.Д., Никитин А.С. Бесконтактные измерения теплофизических свойств горных пород на установке ТС14 // Процессы в геосредах. 2016. № 7. С. 246–254.

57. Обжиров А.И., Шакиров Р.Б. Комплексные геолого-геофизические исследования газогидратов в Охотском море // Геология и геоэкология континентальных окраин Евразии. Вып. 4. Геология и полезные ископаемые окраинных морей Евразии. – М.: ГЕОС, 2012. С. 122–136.

58. Осипова В.А. Экспериментальное исследование процессов теплообмена. – М.: Энергия, 1969. 392 с.

59. Пермяков М.Е. Эффективная теплопроводность гидратосодержащих образцов по результатам лабораторных измерений при различных Р-Т-условиях: дис. кан. тех. наук / М.Е. Пермяков. Новосибирск, 2010, 89 с.

60. Пермяков М.Е., Манченко Н.А., Дучков А.Д., Манаков А.Ю., Дробчик А.Н., Манштейн А.К. Моделирование и измерение электросопротивления гидратосодержащих песчаных образцов в лабораторных условиях // Геология и геофизика. 2017. Т. 58. № 5. С. 792-800.

61. Пермяков М.Е., Фадеева И.И., Дучков А.Д., Манаков А.Ю., Дучков А.А., Голиков Н.А., Дробчик А.Н., Манченко Н.А. Лабораторное моделирование гидратосодержащих сред и исследование их физических свойств // IV Международная научно-практическая конференция молодых ученых и специалистов памяти акад. А.П. Карпинского (г. Санкт-Петербург, 16-20 февраля 2015 г.): Материалы конференции – Изд-во ВСЕГЕИ. СПб. 2015. С. 550-554.

62. Пирсон Г.Л., Беккер Дж. А., Грин С.Б. Свойства и применения термисторов – термически чувствительных сопротивлений. // Bell. Syst. Techn. J. 1947. 26, 1; перевод с английского А. П. Перелешинной. 6 с.

63. Повещенко О.Ю., Гасилова И.В., Галигузова И.И., Дорофеева Е.Ю., Ольховская О.Г., Казакевич Г.И. Об одной модели флюидодинамики в пористой среде, содержащей газогидраты // Матем. моделирование. 2013. Т. 25, № 10. С. 32–

42.

64. Повещенко Ю.А., Подрыга В.О., Попов И.В., Попов С.Б., Рагимли П.И., Казакевич Г.И. Численное моделирование диссоциации газогидратов в пористой среде в одномерной постановке. // Ученые записки Казанского университета. Серия ф.-м. науки. 2019. Т. 161, кн. 2. С. 205–229.

65. Пономарев С.В., Исаева И.Н., Мочалин С.Н. О выборе оптимальных условий измерения теплофизических свойств веществ методом линейного «мгновенного» источника тепла // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2010. Т. 76, № 5. С. 32 – 36.

66. Попов Ю.А., Семенов В.Г., Коростелев В.М., Березин В.В. Определение теплопроводности горных пород с помощью подвижного источника тепла // Изв. АН СССР. Физика земли. 1983а. № 7. С.86–93.

67. Попов Ю.А. Теоретические модели для определения тепловых свойств горных пород на основе подвижных источников тепловой энергии // Известия вузов. Сер. «Геология и разведка». 1983б. № 9. Статья 1. С. 97 – 105; 1984. № 2. Статья 2. С. 83 – 91.

68. Самарский А.А., Вабищевич П.Н. Вычислительная теплопередача. – М.: Едиториал УРСС, 2003. 784 с.

69. Самарский А.А., Моисеенко Б.Д. Экономическая схема сквозного счета для многомерной задачи Стефана. // ЖВМиМФ. 1965. Т. 5. № 5. С. 816 – 827.

70. Смирнов В.Г., Манаков А.Ю., Дырдин В.В., Исмагилов З.Р. Исследование образования и разложения гидратов метана в порах природного угля // Вестник Кузбасского государственного технического университета. 2014. № 2. С. 27–30.

71. Смирнов В.Г., Манаков А.Ю., Дырдин В.В., Исмагилов З.Р. Формирование гидратов метана в природном угле // Вестник научного центра по безопасности работ в угольной промышленности. 2017. № 1. С. 13–25.

72. Смирнова Т.С., Мирабидинов Ш.Н., Вахидова Л.М., Молотов С.А. Особенности освоения газовых гидратов криолитозоны // Вестник ПНИПУ. Геология. Нефтегазовое и горное дело. 2013. №6. С. 23–31.

73. Собисевич А.Л., Суетнова Е.И., Жостков Р.А. Эволюция газогидратных



скоплений в зонах глубоководных грязевых вулканов // ВУЛКАНОЛОГИЯ И СЕЙСМОЛОГИЯ, 2019. №2. С. 45–51.

74. Соловьев В.А. Глобальная оценка количества газа в субмаринных скоплениях газовых гидратов // Геология и геофизика, 2002. Т. 43 (7). С. 648–661.

75. Соловьев В.А. Природные газовые гидраты как потенциальное полезное ископаемое // Российский химический журнал, 2003. Т. XLVII. № 3. С. 59—69.

76. Суетнова Е.И. Накопление газгидратов и уплотнение накапливающихся осадков: проблема взаимовлияния процессов // Докл. РАН. 2007. Т. 415, № 6. С. 818–822.

77. Суетнова Е.И. Влияние режима осадконакопления и уплотнения осадков в субаквальных условиях на аккумуляцию газгидратов в зоне их стабильности // Физика Земли. 2008. № 9. С. 65–70.

78. Суетнова Е.И. Особенности аккумуляции газовых гидратов при различных уровнях флюидного давления, формирующегося в осадках при их накоплении // Геофизические исследования. 2009. Т. 10, № 2. С.69–76.

79. Суетнова Е.И. Аккумуляция газовых гидратов в окрестностях подводных грязевых вулканов // Геофизические исследования. 2016. Т. 17, № 4. С.37–46. DOI: 10.21455/gr2016.4-3

80. Сукманова Е.Н. Математическое моделирование процесса термической диссоциации газовых гидратов: канд. дис. ф.-м. наук / Е.Н. Сукманова. Новосибирск, 2013. 104 с.

81. Трифонов А.Г. Постановка задачи оптимизации и численные методы ее решения. 2015. [https://matlab.exponenta.ru/optimiz/book\\_2/](https://matlab.exponenta.ru/optimiz/book_2/)

82. Фадеева И.И. Развитие методики определения теплофизических параметров сред с помощью двухигольчатого теплового зонда // Трофимуковские чтения – 2019: Материалы Всероссийской молодежной научной конференции с участием иностранных ученых. (Новосибирск, 7-12 октября 2019 г.). 2019а. С. 90-92.

83. Фадеева И.И. Количественная оценка гидратосодержания лабораторных образцов с помощью двухигольчатого зонда // Геодинамика. Геомеханика и геофизика: Материалы девятнадцатой Всероссийской конференции (стационар

"Денисова пещера", Россия, Алтайский край, п. Солонешное, 22-28 июля 2019 г.). 2019б. С. 53-54.

84. Фадеева И.И. Исследования зависимости газопроницаемости нецементированных песчаных грунтов от их водонасыщенности // Проблемы геологии и освоения недр: Труды XXI Международного симпозиума им. акад. М.А. Усова студентов и молодых ученых, посвящ. 130-летию со дня рожд. проф. М.И. Кучина. 2017а. Т. 1. С. 504-505.

85. Фадеева И.И. Конструктивные особенности игольчатого зонда, используемого для определения теплофизических свойств горных пород // Интерэкспо ГЕО-Сибирь-2017. XIII Междунар. науч. конгр. (г. Новосибирск, 17-21 апреля 2017): Сборник материалов в 4 томах. 2017б. Т. 4. С. 95-99.

86. Фадеева И.И. Разработка полевой методики определения тепловых свойств различных сред // Проблемы геологии и освоения недр: Труды XX Международного симпозиума им. акад. М.А. Усова студентов и молодых ученых, посвящ. 120-летию со дня основания Томского политехнического университета. 2016а. Т. I. С. 503-504.

87. Фадеева И.И. Исследование температурного отклика геотермического зонда на внедрение в донные осадки // Интерэкспо ГЕО-Сибирь-2016. XII Междунар. науч. конгр. (г. Новосибирск, 18-22 апреля 2016 г.): Сборник материалов в 4 томах. 2016б. Т. 4. С. 65-70.

88. Фадеева И.И. Определение теплофизических свойств среды методом игольчатого зонда // Теория и численные методы решения обратных и некорректных задач: Пятая Международная молодежная научная школа-конференция (Новосибирск, Академгородок, 8–13 октября 2013 г.): Тезисы докладов. Сибирское научное издательство. Новосибирск. 2013. С. 91–92.

89. Фадеева И.И., Аюнов Д.Е., Дучков А.А. Исследование возможностей развития нестационарного метода определения теплофизических свойств линейным источником //Интерэкспо Гео-Сибирь. 2019. Т. 2. №. 3. С. 174–180.

90. Фадеева И.И., Дучков А.А. Теоретические и экспериментальные исследования теплофизических свойств гидратосодержащих пород [Электронный

ресурс] // Дегазация Земли: геология и экология – 2018: Международная конференция (г. Москва, 24-26 апреля 2018 г.). 2018. С. 1-7.

91. Фадеева И.И., Дучков А.А. Определение теплофизических свойств сред при помощи одноигольчатого зонда // Сибирский журнал индустриальной математики. 2017. Т. 20. № 4 (72). С. 80–89.

92. Фадеева И.И., Дучков А.Д., Казанцев С.А., Пермьяков М.Е. Моделирование распределения температуры при внедрении геотермического зонда в донные осадки // Фундаментальные и прикладные вопросы горных наук. 2015. № 2. С. 153–161.

93. Фадеева И.И., Дучков А.А., Карчевский А.Л. Теория метода игольчатого зонда для одновременного определения тепло- и температуропроводности различных сред // Интерэкспо Гео-Сибирь. 2014. Т. 2, № 3. С. 118–122.

94. Фадеева И.И., Дучков А.А., Пермьяков М.Е. Теплофизический метод количественной оценки гидратосодержания в образцах, имитирующих донные осадки // Геология и геофизика. 2016. Т. 57. № 6. С. 1251–1261.

95. Фадеева И.И., Дучков А.А., Пермьяков М.Е. Количественная оценка гидратосодержания в образце по данным измерения температурного поля от линейного источника тепла // Интерэкспо ГЕО-Сибирь-2013. IX Междунар. науч. конгр. (Новосибирск, 15 – 26 апреля 2013 г.): Междунар. науч. конф. "Недропользование. Горное дело. Новые направления и технологии поиска, разведки и разработки месторождений полезных ископаемых. Геоэкология": Сб. материалов в 3 т. Новосибирск. 2013. Т. 2. С. 46–51.

96. Фадеева И.И., Пермьяков М.Е., Аюнов Д.Е., Манченко Н.А. Методика одновременного измерения теплопроводности, температуропроводности и теплоемкости среды игольчатым зондом. // Трофимукские чтения – 2013: Материалы Всероссийской молодежной научной конференции с участием иностранных ученых. Новосибирск, 2013. С. 342–327.

97. Фадеева И.И., Дучков А.А., Манаков А.Ю., Аюнов Д.Е. Оценка количественного содержания гидрата  $\text{CO}_2$  в лабораторных образцах с помощью двух-игольчатого зонда. // Геофизические исследования, 2020. Т. 21. № 2. С. 61–77.

98. Фадеева И.И., Дучков А.Д., Манаков А.Ю., Дучков А.А., Пермяков М.Е., Голиков Н.А., Дробчик А.Н., Манченко Н.А. Лабораторные исследования физических свойств образцов, содержащих газы гидраты [Электронный ресурс] // Петрофизическое моделирование осадочных пород: III Балтийская школа-семинар (BalticPetroModel-2014) (г. Петергоф, 15-19 сентября 2014 г.). Петергоф. 2014. 18103 с.
99. Фатыхов М.А., Багаутдинов Н.Я. Разработка методики определения и экспериментальные исследования диэлектрических параметров газового гидрата в области высоких частот // Электронный научный журнал нефтегазовое дело. 2006. №2. 86 с.
100. Филиппов П.И. Приложение теории теплопроводности к теплофизическим измерениям. – Новосибирск: Наука, 1973. 62 с.
101. Хупер Ф.К. Зонд для измерения теплопроводности // Мерзлотные явления в грунтах. – Л.-М.: Изд-во иностр. лит-ры, 1955. С. 81-84.
102. Черский Н.В., Бондарев Э.А. О тепловом методе разработки газогидратных залежей // Докл. АН СССР. 1972. Т. 203. №3. С. 550–552.
103. Чувиллин Е.М., Буханов Б.А. Экспериментальное изучение теплопроводности мерзлых гидратосодержащих грунтов при атмосферном давлении // Криосфера Земли, 2013. Т. 17. № 1. С. 69–79.
104. Чувиллин Е.М., Буханов Б.А. Изменение теплопроводности газонасыщенных пород при гидратообразовании и замораживании-оттаивании. Часть 1. Методика исследований // Криосфера Земли, 2014а. Т. 18. № 1. С. 70–76.
105. Чувиллин Е.М., Буханов Б.А. Изменение теплопроводности газонасыщенных пород при гидратообразовании и замораживании-оттаивании. Часть 2. Результаты исследований // Криосфера Земли, 2014б. Т. 18. № 2. С. 57–65.
106. Чувиллин, Е.М., Д.А. Давлетшина, Б.А. Буханов, С.И. Гребенкин, М.В. Огиенко, Бадец К., Станиловская Ю.В. Влияние состава и давления газа на теплофизические свойства газонасыщенного песчаного грунта в мерзлом и талом состояниях // Криосфера Земли, 2020. 24. Вып. 1. С. 57–63.
107. Чудновский А.Ф. Теплофизические характеристики дисперсных материалов.

– М.: Физматгиз, 1962. 456 с.

108. Шагапов В.Ш., Мусакаев Н.Г. Динамика образования и разложения гидратов в системах добычи, транспортировки и хранения газа. – Москва: Наука, 2016. 238 с. ([https://www.rfbr.ru/rffi/ru/books/o\\_1963540](https://www.rfbr.ru/rffi/ru/books/o_1963540))

109. Шашков А.Г., Волохов Г.М., Абраменко Т.Н., Козлов В.П. Методы определения теплопроводности и температуропроводности. – М.: Энергия, 1973. 336 с.

110. Якушев В.С. Природный газ и газовые гидраты в криолитозоне. – М.: ГАЗПРОМ-ВНИИГАЗ, 2009. 192 с.

111. Ялаев Т.Р. Методика построения обобщенных моделей эффективных упругих и тепловых свойств пород с учетом их внутренней структуры и флюидонасыщения: канд. дис. ф.-м. наук / Т.Р. Ялаев. Москва, 2017. 129 с.

112. Asher G.B. Development of computerized thermal conductivity measurement system utilizing the transient needle probe technique. Dissertation T-3335. Colorado. 1987.

113. Andreassen K., Berteussen K.A., Sognnes H., Henneberg K., Langhammer J., Mienert J. Multicomponent ocean bottom cable data in gas hydrate investigation offshore of Norway // *Journal of Geophysical Research*, 2003. V. 108. I. B8, <https://doi.org/10.1029/2002JB002245>

114. Archie G.E. The Electrical Resistivity Log as an Aid in Determining Some Reservoir Characteristics // *Petroleum Technology*, 1942, №5, pp. 54–62. <https://doi.org/10.2118/942054-G>

115. Assael M.J., Antoniadis K.D., Wakeham W.A. Historical evolution of the transient hot-wire technique // *Int. J. Thermophys*, 2010, vol. 31, № 6, pp. 1051–1072.

116. ASTM D 5334-00, Standard test method for determination of thermal conductivity by thermal needle probe procedure, 2000, 6 p.

117. Beck A. A steady state method for the rapid measurement of the thermal conductivity of rocks // *J. Sci. Instrum.*, 1957, vol. 34, pp. 186–189. doi:10.1088/0950-7671/34/5/304.

118. Bhatnagar G., Chapman W.G., Hirasaki G.J., Dickens G., Dugan B. Effect of

overpressure on gas hydrate distribution // Proceedings of the 6th International Conference on Gas Hydrates (ICGH 2008), Vancouver, British Columbia, CANADA, 2008, 9 p.

119. Blackwell J.H. A transient-flow method for determination of thermal constants of insulating materials in bulk // *J. app. Phys.*, 1954, 25(2), pp. 137–144.

120. Blackwell J.H. The axial-flow error in the thermal-conductivity probe. // *Canadian Journal of Physics*, 1956, vol. 34, pp. 412–417.

121. Bristow K.L., Kluitenberg G.J., Horton R. Measurement of soil thermal properties with a dual-probe heat-pulse technique January // *Soil Science Society of America Journal*, 1994, vol. 58, № 5, pp. 1288–1294.

122. Bukhanov B.A., Chuvilin E.M., Guryeva O.M., Kotov P.I. Experimental Study of the Thermal Conductivity of the Frozen Sediments containing Gas Hydrate // Proceedings of the 9th International Conference on Permafrost, University of Alaska, Fairbanks, USA, 29 June – 3 July, 2008, vol. 1, pp. 205-209.

123. Bünz S., Mienert J., Vanneste M., Andreassen K. Gas hydrates at the Storegga Slide: Constraints from an analysis of multicomponent, wide-angle seismic data // *Geophysics*, September 2005, 70(5), pp. B19-B34, DOI: 10.1190/1.2073887

124. Chen M.P., Riedel M., Hyndman R.D., Dosso S.E. AVO inversion of BSRs in marine gas hydrate studies // *Geophysics*, 2007, vol. 72, iss. 2, pp. C31-C43.

125. Chuvilin E.M., Bukhanov B.A. Thermal conductivity of frozen sediments containing self-preserved pore gas hydrates at atmospheric pressure: An experimental study // *Geosciences*, 2019, vol. 9, № 2, 65 p. <https://doi.org/10.3390/geosciences9020065>

126. Chuvilin E.M., Bukhanov B.A., Grebenkin S.I. et al. Thermal conductivity of bottom sediments in the East Siberian Arctic seas: a case study in the Buor-Khaya Bay // *Conf. GEOQuebec2015* (Quebec, Canada, Sept. 20–23, 2015), Quebec, 2015, 7 p.

127. Circone S., Stern L.A., Kirby S.H., Durham W.B., Chakoumakos B.C., Rawn C.J., Rondinone A.J., Ishii Y. CO<sub>2</sub> hydrate: synthesis, composition, structure, dissociation behavior, and a comparison to structure I CH<sub>4</sub> hydrate // *J. Phys. Chem. B*, 2003, vol. 107, №. 23, pp. 5529–5539.

128. Claussen W. F. Suggested structures of water in inert gas hydrates // *J. Chem. Phys.*,

1951, vol. 19, pp. 259–267.

129. Craven J.A., Roberts B.J., Bellefleur G., Spratt J., Cingel J., and Fernberg P. Recent magnetotelluric measurements at the Mallik gas hydrate production research well site, Northwest Territories // Ottawa – Ontario: Natural Resources Canada, 2009, 10 p. <https://doi.org/10.4095/247621>

130. Davidson D.W. Clathrate hydrates // NY Plenum Press, 1973, pp. 458 – 473.

131. Davidson D.W. Characterisation of natural gas hydrates by nuclear magnetic resonance and dielectric relaxation // Can. Journ. Chem., 1977, vol. 81, pp. 248 – 253.

132. Davidson D.W, Ripmeester J.A. NMR, NQR and Dielectric Properties of Clathrates // Inclusion Compounds; Academic Press: London, 1984, vol. 3, pp. 69–123.

133. Davidson D.W., Uilson G.I. The low frequency dielectric properties of ethylene oxide hydrate // Can Journ Chem., 1963, vol. 41, № 6, pp. 1424 – 1434.

134. de Wilde P., Griffiths R., Goodhew S. Validation of data analysis routines for a thermal probe apparatus using numerical data sets // Build. Simul. Springer-Verlag, 2008, vol. 1, № 1, pp. 36–45.

135. deMartin B.J. Laboratory Measurements of the Thermal Conductivity and Thermal Diffusivity of Methane Hydrate at Simulated in Situ Conditions. // Masters Thesis, Georgia Institute of Technology, Atlanta, GA, 2001, 135 p.

136. Dobrynin V.M., Korotajev Yu.P., Plyushev D.V. Gas hydrates – a possible energy resources // Long-term energy resources. Boston: Pitman. 1981, pp. 727-729.

137. Energy from Gas Hydrates: Assessing the Opportunities and Challenges for Canada // Council of Canadian Academies, 2008.

138. Energy Resource Potential of Methane Hydrate // US DOE Report, 2011.

139. Fadeeva I.I., Duchkov A.A. Quantitative estimation of the gas-hydrates content from the heating experiment with a needle probe // 9th International Conference on Gas Hydrates (ICGH9) (Denver, Colorado USA, June 25 - 30, 2017): Abstract. – 2017.

140. Fadeeva I.I., Dugarov G.A., Duchkov A.A., Manakov A.Y. Quantitative evaluation of gas hydrate saturation in sediments using a two-needle probe // 10th International Conference on Gas Hydrates (ICGH10). Singapore. Jun 21-26, 2020.

141. Gabitto J. F., Tsouris C. Physical Properties of Gas Hydrates: A Review // Journal

of Thermodynamics, 2010, vol. 2010, 12 p. <https://doi.org/10.1155/2010/271291>

142. Gough S.R. Dielectric properties of some clathrate hydrates of structure II. // *Journ Phys. Chem.*, 1973, vol. 77. № 25, pp. 2969 – 2976.

143. Gustafsson S.E. Transient plane source techniques for thermal conductivity and thermal diffusivity measurements of solid materials // *Review of Scientific Instruments*, 1991, vol. 62, iss. 3, pp. 797–804.

144. Haacke R.R., Westbrook G.K., Hyndman R.D. Gas hydrate, fluid flow and free gas: Formation of the bottom-simulating reflector // *Earth and Planetary Science Letters*. 2007, vol. 261, pp. 407–420.

145. Hardage B.A. and Murray P.E. P-SV Data Most Impressive Image // *AAPG Explorer*, 2006, 27, № 8, 30 p.

146. Huang D., Fan S. Measuring and modeling thermal conductivity of gas hydrate-bearing sand // *Journal of Chemical and Engineering Data*. 2004, vol. 49, pp. 1479–1482.

147. Huang D., Fan, S. Measuring and modeling thermal conductivity of gas hydrate-bearing sand // *Journal of Geophysical Research*. 2005, vol. 110, № B01311, 10 p. doi:10.1029/2004JB003314.

148. Jessop A. The effect of environment on divided bar measurements // *Tectonophysics*, 1970, 10, pp. 39–49.

149. Kluitenberg G.J., Ham J.M., and Bristow K.L. Error analysis of the heat pulse method for measuring soil volumetric heat capacity // *Soil Science Society of America Journal*, 1993, 57, pp. 1444-1451.

150. Karchevsky A.L. Analysis of solving of the inverse dynamical problem of seismics for horizontally stratified anisotropic media // *Russian Geology and Geophysics*, 2006, vol. 47, № 11, pp. 1150–1164.

151. Karchevsky A.L. Simultaneous reconstruction of permittivity and conductivity // *J. Inverse Ill-Posed Probl.*, 2009, vol. 17, № 4, pp. 385–402. DOI 10.1515/JIIP.2009.026.

152. Karchevsky A. L. Reconstruction of pressure velocities and boundaries of thin layers in thinly stratified layers // *J. Inverse Ill-Posed Probl.*, 2010, vol. 18, № 4, pp. 371–388. DOI 10.1515/jiip.2010.015.

153. Kelley C.T. Iterative Methods for Optimization // *Society for Industrial and*



Applied Mathematics, 1999, 188 p.

154. Kim H.C., Bishnoi P.R., Heidemann R.A., Rizvi S.S.H. Kinetics of methane hydrate decomposition // Chem. Eng. Sci., 1987, vol. 42, № 7, pp. 1645–1653.
155. Kumar P., Turner D.J., Sloan E.D. Thermal diffusivity measurements of porous methane hydrate and hydrate-sediment mixtures // Journal of Geophysical Research, 2004, vol. 109, B01207, 8 p.
156. Kvenvolden K.A. Gashydrates — geological perspective sand global change // Reviews of Geophysics, 1993, vol. 31, pp. 173-187.
157. Lee T.C., Duchkov A.D., Morozov S.G. Determination of thermal conductivity and formation temperature from cooling history of friction-heated probes // Geophysical Journal International, 2003, vol. 152, № 2, pp. 433–442.
158. Lide D. R. CRC Handbook of Chemistry and Physics // Boca Raton: CRC Press, 2009, pp. 2–65.
159. Lijith K.P., Malagar B.R.C., Singh D.N. A comprehensive review on the geomechanical properties of gas hydrate bearing sediments // Marine and Petroleum Geology, 2019, vol. 104, pp. 270–285. doi:10.1016/j.marpetgeo.2019.03.024.
160. Makogon Y.F. Natural gas hydrates – A promising source of energy // Journal of Natural Gas Science and Engineering, 2010, № 2, pp. 49–59.
161. Ng H.J., Robinson D.B. The prediction of hydrate formation in condensed systems // AIChEJ, 1977, vol. 23, pp. 477–482.
162. Ochsner T.E., Horton R., Ren T. Simultaneous water content, air-filled Porosity, and bulk density measurements with thermo-time domain reflectometry // Soil Science Society of America Journal, 2001, vol. 65, № 6, pp. 1618–1622.
163. Parrish W.R., Prausnitz J.M. Dissociation pressures of gas mixtures // Ind. Eng. Chem. Process Des. Devel. 1972, vol. 11, pp. 26–35.
164. Peng D.Y., Robinson D.B. A new two-constant equation of state // Ind. Eng. Chem. Fundam. 1972, vol. 15, №1, pp. 59–65.
165. Popov Yu., Tertychnyi V., Romushkevich R., Korobkov D., Pohl J. Interrelations between thermal conductivity and other physical properties of rocks: experimental data // Pure and Applied Geophysics. 2003, vol. 160, pp. 1137–1161.

166. Popov Y Optical scanning technology for non-destructive contactless measurements of thermal conductivity and diffusivity of solid matter // Giot M, Mayinger F, Celata GP (eds) Experimental heat transfer, fluid mechanics and thermodynamics. Proceedings of the 4th world congress on experimental heat transfer, fluid mechanics and thermodynamics, Belgium, Brussels, 1997, vol. 1, pp. 109–116.
167. Popov, Yu.; Beardsmore, G.; Clauser, C.; Roy, S. ISRM Suggested Methods for Determining Thermal Properties // Rock Mechanics and Rock Engineering, 2016, vol. 49, pp. 4179–4207. DOI 10.1007/s00603-016-1070-5
168. Ren S.R., Liu Y., Liu Y., Zhang W. Acoustic velocity and electrical resistance of hydrate bearing sediments // J. Petrol. Sci. Eng., 2010, vol. 70, pp. 52—55.
169. Resources to Reserves 2013 — Oil, Gas and Coal Technologies for the Energy Markets of the Future // IEA, 2013, pp. 186-188.
170. Riedel M., Bellefleur G., Mair S., Brent T.A., and Dallimore S.R. Acoustic impedance inversion and seismic reflection continuity analysis for delineating gas hydrate resources near the Mallik research sites, Mackenzie Delta, Northwest Territories, Canada // Society of Exploration Geophysicists, 2009, vol. 74, iss. 5, pp. 125–137. <https://doi.org/10.1190/1.3159612>
171. Riedel M., Willoughby E.C., Chopra S. Geophysical Characterization of Gas Hydrates // SEG Geophysical Developments Series, 2010, №14, 412 p.
172. Rosenbaum E.J., English N.J., Johnson J.K. Shaw D.W, Warzinski R.P. Thermal conductivity of methane hydrate from experiment and molecular simulation // Journal of Physics and Chemistry, 2007, vol. 111, pp. 13193–13205.
173. Schicks J.M., Spangenberg E., Giese R., Steinhauer B., Klump J., Luzi M. New approaches for the production of hydrocarbons from hydrate bearing sediments // Energies, 2011, vol. 4, № 1, pp. 151–172.
174. Sengers J.V. and Watson J.T.R. Improved international formulations for the viscosity and thermal conductivity of water substance // J. Phys. Chem. Ref. Data, 1986, vol. 15, №4, pp. 1291–1314.
175. Seol Y., Choi J.H., Dai S. Multi-property characterization chamber for geophysical-hydrological investigations of hydrate bearing sediments // Rev. Sci.

Instrum., 2014, vol. 85, pp. 084501-1–084501-8.

176. Shakhova N., Semiletov I., Sergienko V. et al. The East Siberian Arctic Shelf: Towards further assessment of permafrost-related methane flux and role of sea ice // *Philos Trans A Math Phys Eng Sci.* 2015. № 373 (2052). 20140451. DOI: 10.1098/rsta.2014.0451.
177. Sloan E.D., Dekker Jr.M. *Clathrate Hydrates of Natural Gases*, Second Edition // New York, 1998, 705 p.
178. Sloan E.D., Koh C.A. *Clathrate hydrates of natural gases*. Third edition. // New York: CRC Press, 2008, 752 p.
179. Spangenberg E., Kulenkampff J., Naumann R., Erzinger J. Pore space hydrate formation in a glass bead sample from methane dissolved in water // *Geophys. Res. Lett.*, 2005, vol. 32, L24301, 4 p.
180. Stackelberg M. Feste Gas Hydrate // *Naturwissenschaften*, 1949, vol. 11, pp. 327–333.
181. Stackelberg M., Müller H.R. On the structure of gas hydrates // *Chem. Phys.*, 1951, vol. 19, №9, pp. 1319–1320.
182. Stefan J. Uber die Theorie der Eisbildung, insbesondere uber die Eisbildung im Polarmeer // *Wiedemann Ann. Phys. u. Chem*, 1891, vol. 42, pp. 269–286.
183. Stoll R.D., Bryan G.M., Physical properties of sediments containing gas hydrates // *Journal of geophysical research*, 1979, 84, pp. 1629–1634.
184. Turner D.J., Kumar P., Sloan E.D. New technique for hydrate thermal diffusivity measurements // *International journal of Thermophysics*, 2005, vol. 26. №6, pp. 1681–1691.
185. Vander Waals J.H., Platteeu J.C. Clathrate solutions // *Adv. chem. phys.*, 1959, vol. 2, 57 p.
186. Von Herszen R., and A.E. Maxwell A.E. The measurement of thermal conductivity of deep-sea sediments by a needle-probe method // *Journal of Geophysical Research*, 1959, vol. 64, iss. 10, pp. 1557–1563.
187. Waite W.F., Pinkston J., Kirby S.H. Preliminary Laboratory Thermal Conductivity Measurements in Pure Methane Hydrate and Methane Hydrate-Sediment Mixtures: A

Progress Report. // Proceeding of the Fourth International Conference on Gas Hydrates. Yokohama, 2002, pp. 728–733.

188. Waite W.F., Gilbert L.Y., Winters W.J. & Mason D.H. Estimating thermal diffusivity and specific heat from needle probe thermal conductivity data // Review of Scientific Instruments, 2006, vol. 77, iss. 4, 044904. <https://doi.org/10.1063/1.2194481>

189. Waite W.F., Stern L.A., Kirby S.H., Winters W.J. and Mason D.H. Simultaneous determination of thermal conductivity, thermal diffusivity and specific heat in sI methane hydrate // Geophys. Journal International, 2007, vol. 169, pp. 767–774.

190. Waite W.F., Santamarina J.C., Cortes D.D., Dugan B., Espinoza D.N., Germaine J., Jang J., Jung J.W., Kneafsey T.J., Shin H., Soga K., Winter W.J., Yun T.S. Physical properties of hydrate-bearing sediments // Rev. Geophys., 2009, vol. 47, RG4003, 38 p.

191. Warzinski R.P., I.K. Gamwo, E.J. Rosenbaum, et al. Thermal properties of methane hydrate by experiment and modeling and impacts upon technology // Proceedings of the 6th International Conference on Gas Hydrates (ICGH 2008), Vancouver, British Columbia, CANADA, July 6-10, 2008.

192. Willoughby E.C., Schwalenberg K., Edwards R.N., Spence G.D., Hyndman R.D. Assessment of marine gas hydrate deposits: a comparative study of seismic, electromagnetic and seafloor compliance methods // Proceedings of the Fifth International Conference on Gas Hydrates (ICGH 5), Trondheim (Norway), 12–16 Jun 2005, page(s) 3014.

193. Winters W.J., Wilcox-Cline R.W., Long P., Dewri S.K., Kumar P., Stern L., Kerr L. Comparison of the physical and geotechnical properties of gas-hydrate-bearing sediments from offshore India and other gas-hydrate-reservoir systems // Marine and Petroleum Geology, 2014, vol. 58, pp. 139–167.

194. Wright J.F., Nixon, S.R., Dallimore S.R., Henniges J., Cote M.M., Thermal conductivity of sediments within the gas-hydrate-bearing interval at the JAPEx/JNOC/GSC et al. Mallik 5L-38 gas hydrate production research well // Scientific results from the Mallik 2002 gas hydrate production research well program, Mackenzie delta, Northwest Territories, Canada, GSC Bulletin 585, 2005, 10 p.

195. World Energy Outlook, IEA, 2013. <https://www.iea.org/reports/world->

[energy-outlook-2013](#)

196. Yousif M.H., Abass H.H., Selim M.S., Sloan E.D. Experimental and theoretical investigation of methane-gas-hydrate dissociation in porous media // SPE Reservoir Eng., 1991, vol. 6, № 1, pp. 69–76. doi: 10.2118/18320-PA.
197. Yuan T., G.D. Spence, R.D. Hyndman, T.A. Minshull, S.C. Singh Seismic velocity studies of a gas hydrate bottom-simulating reflector on the northern Cascadia continental margin: Amplitude modeling and full waveform inversion // Journal of Geophysical Research, 1999, vol. 104, iss. B1, pp. 1179–1191.

## ПРИЛОЖЕНИЕ А

Представленные в этом приложении математические выкладки принадлежат А.Я. Гольмштоку.

Если игольчатый зонд приближенно рассматривать как бесконечно длинную нить, совпадающую в декартовой системе координат с осью  $z$  и испускающую с единицы длины в единицу времени постоянное количество тепла ( $Q$ , Вт/м) в окружающую среду, распределение температуры в однородной безграничной характеризующейся параметрами теплопроводности ( $\lambda$ , Вт/(м·К)) и температуропроводности ( $a$ , м<sup>2</sup>/с) среде вокруг нити одинаково в любой ортогональной к источнику плоскости  $z=\text{const}$  (т.е. не зависит от координаты  $z$ ) и описывается уравнением теплопроводности в цилиндрических координатах:

$$\frac{a}{r} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \left( r \cdot \frac{\partial T}{\partial r} \right) - \frac{\partial T}{\partial t} = 0, \quad (0.1)$$

где  $T(r, t)$  - созданная линейным источником дополнительная температура среды в момент времени  $t$  [с] на расстоянии  $r$  [м] от оси:

$$T(r, t) = \tilde{T}(r, t) - T_0, \quad (0.2)$$

где  $\tilde{T}(r, t)$  и  $T_0 = \tilde{T}(r, 0)$  - текущая и начальная температура среды,  $r = \sqrt{x^2 + y^2}$  - расстояние от нагревательной нити в ортогональной к источнику плоскости.

В начальный момент  $t=0$  при любом  $r \geq 0$  дополнительная температура  $T(r, t)$  в среде равна нулю и поскольку испускаемая источником энергия ограничена, то на бесконечном расстоянии от источника она также равна нулю:

$$T(r, t) \Big|_{t=0} = 0, \quad (0.3)$$

$$T(r, t) \Big|_{r=\infty} = 0 \quad (0.4)$$

В начальный момент ( $t=0$ ) включается линейный нагреватель и работает при постоянной мощности. Согласно закону Фурье тепловой поток от нагревателя выражается через произведение коэффициента теплопроводности на градиент температуры в среде:  $q(r, t) = -\lambda \frac{\partial T(r, t)}{\partial r}$ . Если в перпендикулярной к линейному

источнику плоскости выделить некоторую малую область внутри окружности

радиусом  $r=r_\rho$  с центром в источнике ( $r=0$ ), из симметрии задачи ясно, что суммарный поток тепла в единицу времени через эту окружность равен испускаемому источником количеству тепла  $Q$  за вычетом энергии  $Q_h(r_\rho; t)$ , затраченной на нагрев среды в области окружности  $r_\rho$ :

$$\oint_{2\pi r_\rho} q(r,t) dl = 2\pi r_\rho q(r_\rho, t) = -2\pi r_\rho \left( \lambda \frac{\partial T(r,t)}{\partial r} \Big|_{r=r_\rho} \right) = Q - Q_h(r_\rho, t). \quad (0.5)$$

В малой окрестности источника энергия  $Q_h(r_\rho; t)$ , затраченная на нагрев среды, непрерывно уменьшается с уменьшением радиуса  $r_\rho$ , и граничное условие в  $r=0$  можно выразить:

$$-2\pi\lambda \cdot \lim_{r \rightarrow 0} \left( r \frac{\partial T(r,t)}{\partial r} \right) = Q \quad (0.6)$$

Уравнение (0.1) при замене  $r$  на  $kr$  и  $t$  на  $k^2t$  не меняется. Такая особенность называется принципом подобия для уравнения теплопроводности. Условия (0.2), (0.3) и (0.4) также сохраняются при такой замене.

$$T(r,t) = T(kr, k^2t), \quad k = 1/2\sqrt{at}. \quad (0.7)$$

Исходя из принципа подобия (0.7), начальных и граничных условий (0.3)-(0.6), решение уравнения (0.1) запишется в виде:

$$\tilde{T}(r,t) = T_0 + \frac{Q}{4\pi\lambda} \cdot E_1 \left( \frac{r^2}{4at} \right). \quad (0.8)$$

Где  $E_1(s) = \int_s^\infty \frac{\exp(-\xi)}{\xi} d\xi$  - есть интегральная показательная функция, если ее

проинтегрировать по частям и разложить экспоненту в ряд:

$$E_1(s) = -\gamma - \ln s - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-s)^n}{n \cdot n!}$$

где  $s = r^2/4at$ ,  $\gamma = -\int_0^{\infty} e^{-\xi} \cdot \ln \xi d\xi = 0.57721566$  - постоянная Эйлера.

Из этого разложения видно, что при малых значениях  $s=r^2/4at$  интегральная показательная функция имеет вид:  $E_1(s) \xrightarrow{s \ll 1} -\gamma - \ln s$ . Поэтому выражение для текущей температуры  $\tilde{T}(r,t)$  на малых расстояниях  $r$  от источника и больших временах после начала нагрева  $t$  имеет линейный в логарифмическом масштабе времени вид:

$$\tilde{T}(r,t) \approx T_0 + \frac{Q}{4\pi\lambda} \ln\left(\frac{4at}{e^\gamma r^2}\right). \quad (0.9)$$

При использовании одноигольчатого зонда измеряется температура зонда в его средней части. По прошествии времени  $5 \cdot r_0^2/a$ , температурная зависимость в логарифмическом масштабе времени выходит на прямолинейный участок, наклон которого к оси времени обратно пропорционален искомой теплопроводности:

$$\lambda_i = \frac{Q}{4\pi} \frac{\ln(t_{i+1}/t_i)}{T_{i+1} - T_i}, \quad (0.10)$$

где  $\lambda_i$  – расчетная теплопроводность на временном интервале  $[t_i, t_{i+1}]$ ,  $T_i$  и  $T_{i+1}$  – температуры в соответствующие моменты времени  $t_i$  и  $t_{i+1}$ , при этом  $t_{i+1} > t_i > 5r_0^2/a$ .

Полученные простые выражения для распределения температуры в среде с бесконечно длинным линейным источником используются для определения коэффициента теплопроводности [Von Herszen, Maxwell, 1959; Дучков, Казанцев, 1985]. При этом допущение о большой длине хорошо обосновано, если измерения ведутся в центре цилиндрического стержня [Blackwell, 1954, 1956]. Остается открытым вопрос о возможности определения помимо теплопроводности параметра температуропроводности среды с помощью одноигольчатого зонда, который значительно искажает температурное поле вблизи нагревателя. П70



## ПРИЛОЖЕНИЕ Б

Определение параметра температуропроводности с помощью одноигольчатого зонда осложнено влиянием самого источника (цилиндрической иглы) на изменения температуры в среде, чтобы убрать это влияние, достаточно разнести нагреватель и температурный датчик, поэтому для определения температуропроводности, как правило, используют двухигольчатый зонд.

Применительно к двухигольчатому зонду в практике распространена методика мгновенного линейного источника тепла, которая состоит в том, что одна игла зонда является линейным нагревателем (нагревательная игла с температурным датчиком 1), а вторая – измерительная игла, с температурным датчиком 2 в средней ее части. На линейный нагреватель подается короткий электрический импульс, за время действия которого с ед. длины нагревателя выделяется тепло  $Q'$  [Дж/м], при этом датчик 2 регистрирует термограмму теплового импульса (производится запись изменения температуры измерительной иглы во времени с момента подачи импульса напряжения на нагревательную иглу). На практике длительность импульса приходится подбирать так, чтобы с необходимой точностью зарегистрировать измеряемую температуру. Из полученной термограммы находятся значение температурного максимума и время его наступления, из них определяются коэффициенты температуропроводности, объемной теплоемкости, и рассчитывается теплопроводность.

Математическая модель импульсной методики взята из [Карслоу, Егер, 1964] и описывает изменение распределения температуры в однородной среде с линейным нагревателем, расположенным на оси  $z$  ( $r=0$ ) и генерирующим в момент  $t=0$  тепловой импульс длительностью  $t_0 \rightarrow 0$ , растекающийся от линейного нагревателя. В случае, когда температура окружающей среды в начальный момент времени и на бесконечности равна 0, математически задача формулируется следующем виде:

$$\rho c \frac{\partial T(r,t)}{\partial t} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( \lambda \cdot r \frac{\partial T(r,t)}{\partial r} \right) + Q' \delta(t-0) \delta(r-0), \quad t > 0, \quad 0 < r < \infty$$

$$\frac{\partial T(0,t)}{\partial r} = 0, \quad T(r,0) = 0, \quad T(\infty,t) = 0$$

Решение этой задачи для мгновенного линейного источника тепла имеет вид [Карслоу, Егеръ, 1964]:

$$T(r,t) = \tilde{T}(r,t) - T_0 = \frac{Q'}{4\pi\lambda t} \cdot \exp\left(-\frac{r^2}{4at}\right). \quad (0.10.1)$$

Выражение (0.10.1) описывает максимум температуры измерительной иглы и, если взять от него производную по времени и приравнять ее к нулю, то можно получить формулу для определения температуропроводности:

$$a = r_m^2 / 4t_{\max}, \quad (0.10.2)$$

где  $r_m$  - расстояние от линейного источника до датчика 2 измерительной иглы,  $t_{\max}$  – момент времени, в который температура достигает максимального значения:

$$T(r_m, t_{\max}) = T_{\max} - T_0 = \Delta T_{\max}.$$

Если рассмотреть (0.10.1) в момент времени  $t_{\max}$  и подставить в него (0.10.2), то получим формулу для определения объемной теплоемкости:

$$\rho c = \frac{Q'}{\pi r_m^2 e \Delta T_{\max}}. \quad (0.10.3)$$

Зная, что теплопроводность есть произведение температуропроводности на объемную теплоемкость, получаем:

$$\lambda = \frac{Q'}{4\pi t_{\max} e \Delta T_{\max}}. \quad (0.10.4)$$

Параметры  $t_{\max}$  и  $\Delta T_{\max}$  определяются экспериментально из термограммы измерительной иглы.

Ограничение такой методики в условиях исследований геологических сред заключается в большой ее чувствительности к такому параметру измерительной системы, как расположение второй (измерительной) иглы относительно первой (нагревательной). Чем дальше измерительная игла расположена от нагревательной, тем меньше точность определения времени наступления максимума температуры измерительной иглы и его значения (происходит сильное размытие максимума).

Таким образом, расположение второй иглы должно зависеть от теплопроводности исследуемой среды, от чувствительности измерительного датчика и от степени зашумленности теплового сигнала [Пономарев, Исаева, Мочалин, 2010; Шапков и др., 1973]. Также в реальных измерениях тепловой импульс имеет конечную длительность, которую можно учесть, рассмотрев задачу постоянного нагрева в течении  $t_0$  линейным источником (аналогичную задачу, представленной в разделе 2.2). Решение такой задачи было описано в работах [Kluitenberg, Ham, Bristow, 1993; Bristow, Kluitenberg, Horton, 1994]:

$$T(r,t) = \begin{cases} \frac{Q}{4\pi\lambda} \cdot E_1\left(\frac{r^2}{4at}\right), & 0 \leq t \leq t_0 \quad (a) \\ \frac{Q}{4\pi\lambda} \cdot \left[ E_1\left(\frac{r^2}{4at}\right) - E_1\left(\frac{r^2}{4a(t-t_0)}\right) \right], & t > t_0 \quad (b) \end{cases}$$

Выражение (a) соответствует постоянному нагреву, (b) описывает максимум температуры измерительной иглы, продифференцировав его по времени и приравняв нулю получим выражение для определения теплопроводности:

$$a = \frac{r_m^2}{4} \left( \frac{t_0/t_{\max}}{t_{\max} - t_0} \right) / \ln\left( \frac{t_{\max}}{t_{\max} - t_0} \right) \quad (0.10.5)$$

Рассмотрев (b) в момент времени  $t_{\max}$  получаем выражение для определения объемной теплоемкости:

$$\rho C = \frac{Q}{4\pi a \Delta T_{\max}} \cdot \left[ E_1\left(\frac{r^2}{4at_{\max}}\right) - E_1\left(\frac{r^2}{4a(t_{\max} - t_0)}\right) \right] \quad (0.10.6)$$

Такие поправки остаются достаточно небольшими, что позволяет использовать на практике рассматриваемый метод без поправок.