

# Химия и технология топлив и масел

## 5(591)'2015

Научно-технический журнал  
Издается с 1956 года  
Выходит один раз в два месяца

Свидетельство о регистрации  
№ 01441.  
Выдано 4 августа 1992 г.  
Министерством печати  
и информации  
Российской Федерации

Издается в США фирмой  
«Springer Science + Business Media, Inc.»

Английская версия включена в ведущие  
мировые реферативные базы данных

Главный редактор  
**А. И. Владимиров** – к.т.н., проф.

Зам. главного редактора  
**Б. П. Туманян** – д.т.н., проф.

Редакционная коллегия  
**С. Н. Волгин** – д.т.н., проф.  
**И. Б. Грудников** – д.т.н., проф.  
**Ю. Л. Ищук** – д.т.н., проф. (Украина)  
**И. П. Карлин** – д.х.н., проф.  
**В. Л. Лашхи** – д.т.н., проф.  
**А. Лукса** – д.т.н., проф. (Польша)  
**А. М. Мазгаров** – д.т.н., проф.  
**Е. Д. Радченко** – д.т.н., проф.  
**В. А. Рябов** – Генеральный  
директор Ассоциации  
нефтепереработчиков России  
**Е. П. Серегин** – д.т.н., проф.

Издается в Российском  
государственном университете  
нефти и газа им. И. М. Губкина

Включен в перечень изданий  
Высшей аттестационной комиссии  
Министерства образования  
и науки РФ

## Содержание

### АКТУАЛЬНЫЕ ПРОБЛЕМЫ

- В. П. Рева, А. Э. Филатенков, Ю. Н. Мансуров, В. Г. Курявый.* 5  
Влияние продолжительности механической активации  
продуктов пиролиза растительного сырья  
на термическую устойчивость формируемых  
многослойных углеродных нанотрубок

### Альтернативные топлива

- М. А. Ершов, Е. В. Трифонова, И. Ф. Хабибуллин, В. Е. Емельянов.* 10  
Химмотологические требования к биоэтанольным топливам  
E30 и E85 и перспективы их применения

### ТЕХНОЛОГИИ

- П. М. Тюкилина, В. Н. Мельников, В. А. Тыщенко,* 15  
*В. В. Ермаков, А. А. Пименов.*  
Использование метода анализа многомерных данных  
при разработке технологии производства высококачественных  
дорожных битумов

### НЕФТЕХИМИЯ

- С. М. Леденёв, Ю. В. Попов, Д. А. Кроман, В. А. Павлова.* 21  
Каталитическое сульфидирование фракции  $\alpha$ -олефинов  $C_{12}$ – $C_{14}$

### ИССЛЕДОВАНИЯ

- Ю. А. Хамзин, Р. Р. Шириязданов, А. Р. Давлетшин,* 23  
*Ф. Ш. Вильданов, Е. А. Ипатова, М. Н. Рахимов,*  
*Э. Г. Теляшев, Р. Р. Абдюшев, Л. С. Дойницына.*  
Олигомеризация пропан-пропиленовой фракции нефтезаводских газов  
на суперкислотных катализаторах на основе пиллар-глин

- З. Т. Дмитриева.* 26  
Образование смол в использованных маслах как результат  
конформационно-структурного изменения их углеводородов

- В. И. Медведев, П. А. Гуцин, В. С. Якушев, А. П. Семенов.* 30  
Исследование влияния степени переохлаждения  
при образовании гидратов метан-пропановой газовой смеси  
на равновесные условия их разложения

- Р. Р. Закиева, И. И. Гуссамов, Р. М. Гадельшин,* 36  
*С. М. Петров, Д. А. Ибрагимова, Р. З. Фахрутдинов.*  
Влияние модифицирования сополимером этилена  
с винилацетатом на эксплуатационные свойства  
вяжущего и асфальтобетона на его основе

### ЭКОЛОГИЯ

- В. Н. Манжай, М. С. Фуфаева.* 40  
Изготовление криогелей на основе поливинилового спирта  
как способ рациональной утилизации отработанных масел

- Э. М. Мовсум-заде, А. А. Никитина, А. С. Беляева, Р. В. Кунакова.* 44  
Переработка кислого гудрона в поверхностно-активное вещество  
для разделения водонефтяных эмульсий и повышения нефтеотдачи

- Д. Д. Фазуллин, Г. В. Маврин, И. Г. Шайхиев.* 49  
Изменение размеров частиц и дзета-потенциала дисперсной фазы  
водоэмульсионных сточных вод на разных стадиях очистки

### ОБЗОРЫ

- С. В. Егазарьянц, В. А. Винокуров, А. В. Вутолкина,* 52  
*М. Ю. Таланова, В. И. Фролов, Э. А. Караханов.*  
Технологические процессы переработки нефтяных шламов

## ИННОВАЦИОННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ В НЕФТЕГАЗОВОМ КОМПЛЕКСЕ

- Н. Р. Альмяшева, А. А. Новиков, Е. Ю. Кожевникова,  
А. В. Гольшкин, А. В. Барков, В. А. Винокуров.* 59  
Получение биоэтанола из лигноцеллюлозного сырья  
с помощью ксилотрофных базидиомицетов
- Б. П. Тонконогов, Л. Н. Багдасаров, С. В. Лопата, В. В. Осечкин.* 65  
Мощнее действие сложных эфиров многоатомных спиртов  
в моторных маслах
- А. Канцела, А. Санчес, Р. Макейрас, В. Альфонсин.* 67  
Моделирование процесса паровой конверсии природного газа  
для получения водорода высокой чистоты
- Р. К. Абдулрахман, М. Х. С. Зангана, И. М. Себастин.* 71  
Извлечение компонентов  $C_{2+}$  из природного газа с использованием  
турбодетандера: ситуационное исследование и моделирование
- Ван Ланьцзе.* 73  
Синтез и применение загустителя для экологически безопасного  
бурового раствора на нефтяной основе
- Чжун Ин, Чжан Хао, Шао Чжэньбинь, Ли Кай.* 77  
Исследование режимов движения газа в микро- и нанопорах  
сланцевых газовых месторождений
- Ян Хао.* 81  
Влияние свойств горных пород на устойчивость ствола скважины

# Chemistry and Technology of Fuels and Oils

## 5<sup>(591)</sup>'2015

Head Editor

**A. I. Vladimirov** – Cand. Eng. Sci., prof.

Associate Editor

**B. P. Tumanyan** – Dr. Eng. Sci., prof.

Editorial Board

**S. N. Volgin** – Dr. Eng. Sci., prof.

**I. B. Grudnikov** – Dr. Eng. Sci., prof.

**Yu. L. Ishchuk** – Dr. Eng. Sci., prof.  
(Ukraine)

**I. P. Karlin** – Dr. Chem. Sci., prof.

**V. L. Lashkhi** – Dr. Eng. Sci., prof.

**A. Luksa** – Dr. Eng. Sci., prof. (Poland)

**A. M. Mazgarov** – Dr. Eng. Sci., prof.

**E. D. Radchenko** – Dr. Eng. Sci., prof.

**V. A. Ryabov** – Director General of the Oil Refiners and Petrochemists Association

**E. P. Seregin** – Dr. Eng. Sci., prof.

Редактор

**Н. Н. Петрухина**

Ответственный секретарь

**О. В. Любименко**

Графика и верстка

**В. В. Земсков**

Подготовка материалов

**С. О. Бороздин**

Адрес редакции:

119991,

ГСП-1, Москва, В-296,

Ленинский просп., 65.

РГУ нефти и газа

им. И. М. Губкина,

редакция «ХТТМ»

Телефон/факс: (499) 135-8875

e-mail: [httm@list.ru](mailto:httm@list.ru)

Материалы авторов не возвращаются.

Формат 60 x 84 1/8.

Бумага мелованная и офсетная.

Печать офсетная.

Усл. печ. л. 7.

Тираж 1000 экз.

Отпечатано ООО «Стринг»

E-mail: [String\\_25@mail.ru](mailto:String_25@mail.ru)

## Contents

### CURRENT PROBLEMS

*V. P. Reva, A. E. Filatenkov, Yu. N. Mansurov, and V. G. Kuryavyi.* 5  
Influence of Duration of Mechanical Activation of Vegetal Material  
Pyrolysis Products on Thermal Stability  
of Moldable Multilayer Carbon Nanotubes

### Alternative Fuels

*M. A. Ershov, E. V. Trifonova, I. F. Khabibullin, and V. E. Emel'yanov.* 10  
Chemmotological Requirements of E30 and E85 Bioethanol Fuels  
and Their Potential Uses

### TECHNOLOGY

*P. M. Tyukilina, V. N. Mel'nikov, V. A. Tyshchenko,* 15  
*V. V. Ermakov, and A. A. Pimenov.*  
Use of Multidimensional Data Analysis Method  
for Developing High-Quality Road Asphalt Production Technology

### PETROCHEMISTRY

*S. M. Ledenyov, Yu. V. Popov, D. A. Kroman, and V. A. Pavlova.* 21  
Catalytic Sulfidation of C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub> α-Olefin Fractions

### RESEARCH

*Yu. A. Khamzin, R. R. Shiryazdanov, A. R. Davletshin,* 23  
*F. Sh. Vil'danov, E. A. Ipatova, M. N. Rakhimov,*  
*E. G. Telyashev, R. R. Abdyushev, and L. S. Doinitsyna.*  
Oligomerization of Propane-Propylene Fraction of Oil Refinery Gases  
on Pillared Clay Based Superacidic Catalysts

*Z. T. Dmitrieva.* 26  
Resin Formation in Used Oils due to Conformational  
and Structural Changes of Their Hydrocarbons

*V. I. Medvedev, P. A. Gushchin, V. S. Yakushev, and A. P. Semenov.* 30  
Influence of Degree of Overcooling During Formation of Methane-Propane  
Gas Mixture Hydrates on Equilibrium Conditions of Their Decomposition

*R. R. Zakieva, I. I. Gussamov, R. M. Gadel'shin, S. M. Petrov,* 36  
*D. A. Ibragimova, and R. Z. Fakhrutdinov.*  
Effect of Modification of Ethylene-Vinyl Acetate Copolymer  
on Performance Properties of Binder and Asphalt Concrete Based on It

### ECOLOGY

*V. N. Manzhai and M. S. Fufaeva.* 40  
Preparation of Cryogels Based on Polyvinyl Alcohol  
as Efficient Used Oil Utilization Method

*E. M. Movsum-zade, A. A. Nikitina, A. S. Belyaeva, and R. V. Kunakova.* 44  
Conversion of Acidic Heavy Resid to Surfactant  
for Separating Water-Oil Emulsions and Increasing Oil Production

*D. D. Fazullin, G. V. Mavrin, and I. G. Shaikhiev.* 49  
Change in Particle Size and Zeta-Potential of Disperse Phase  
of Water-Emulsifying Wastewaters at Various Treatment Stages

### REVIEWS

*S. V. Egazar'yants, V. A. Vinokurov, A. V. Vutolkina,* 52  
*M. Yu. Talanova, V. I. Frolov, and E. A. Karakhanov.*  
Technological Oil Sludge Treatment Processes

## TECHNOLOGIES FOR RECOVERY OF HIGH-VISCOSITY CRUDE OILS AND NATURAL BITUMENS

- N. R. Al'myasheva, A. A. Novikov, E. Yu. Kozhevnikova,  
A. V. Golyshkin, A. V. Barkov, and V. A. Vinokurov.* 59  
Ethanol Production from Lignocellulosic Biomass  
Using Acid Peat Basidiomycetes
- B. P. Tonkonogov, L. N. Bagdasarov,  
S. V. Lopata, and V. V. Osechkin.* 65  
Detergent Action of Esters of Polyatomic Alcohols in Motor Oils
- A. Cancela, A. Sanchez, R. Maceiras, and V. Alfonsin.* 67  
Simulation of Natural Gas Steam Reforming  
to Obtain High-Purity Hydrogen
- R. K. Abdulrahman, M. H. S. Zangana, and I. M. Sebastine.* 71  
Optimal Ngl Recovery from Natural Gas Using Turboexpander:  
a Case Study and Simulation
- Wang Lanjie.* 73  
Preparation and Application of Viscosifier  
for Environment-Friendly Oil-Based Drilling Fluid
- Zhong Ying, Zhang Hao, Shao Zenbin, and Li Kai.* 77  
Mechanisms of Gas Transport in Micro-  
and Nano-Scale Matrix Pores in Shale Gas Reservoirs
- Yang Hao.* 81  
Influence of Stratum Properties on Wellbore Stability

## ***Влияние продолжительности механической активации продуктов пиролиза растительного сырья на термическую устойчивость формируемых многослойных углеродных нанотрубок***

В. П. Рева<sup>1</sup>, А. Э. Филатенков<sup>1</sup>, Ю. Н. Мансуров<sup>1</sup>, В. Г. Курявый<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Дальневосточный федеральный университет (г. Владивосток),

<sup>2</sup>Институт химии Дальневосточного отделения РАН (г. Владивосток),

E-mail: festurvp@mail.ru

Изучено влияние продолжительности механоактивации аморфного углерода, полученного пиролизом растительного сырья, на морфологию формируемых многослойных углеродных нанотрубок. Максимальный выход нанотрубок наблюдается при 36-часовой механоактивации аморфного углерода. Выход нанотрубок существенно зависит от типа растительного сырья, подвергнутого пиролизу. Показано, что длительная механическая активация углеродной композиции в варио-планетарной мельнице приводит к образованию агрегатов, состоящих из многослойных нанотрубок и аморфного углерода, и потере термической устойчивости нанотрубок. Данное обстоятельство определяет снижение содержания углеродных нанотрубок в продуктах вакуумного отжига, проводимого с целью рафинирования нанотрубок.

**Ключевые слова:** растительное сырье, пиролиз, аморфный углерод, механическая активация, углеродные нанотрубки, вакуумный отжиг, термическая устойчивость.

## ***Influence of Duration of Mechanical Activation of Vegetal Material Pyrolysis Products on Thermal Stability of Moldable Multilayer Carbon Nanotubes***

V. P. Reva, A. E. Filatenkov, Yu. N. Mansurov, and V. G. Kuryavyi.

The influence of duration of mechanical activation of amorphous carbon produced by vegetal material pyrolysis on the morphology of moldable multilayer carbon nanotubes is studied. The maximum nanotube yield is observed when amorphous carbon is mechanically activated for 36 hours. The nanotube yield depends a great deal on the type of vegetal materials submitted to pyrolysis. It is demonstrated that prolonged mechanical activation of carbon composite in a vario-planetary mill leads to formation of aggregates consisting of multilayer nanotubes and amorphous carbon and to loss of thermal stability of nanotubes. This fact is responsible for the decrease in carbon nanotube content in products of vacuum annealing carried out for nanotube purification.

**Key words:** vegetal material, pyrolysis, amorphous carbon, mechanical activation, carbon nanotubes, vacuum annealing, thermal stability.

## ***Химмотологические требования к биоэтанольным топливам E30 и E85 и перспективы их применения***

М. А. Ершов, Е. В. Трифонова, И. Ф. Хабибуллин, В. Е. Емельянов  
ОАО «ВНИИ НП»,

E-mail: erшовma@vniinp.ru

В настоящее время в России реализуется комплексная программа развития биотехнологий. Ключевое направление программы — создание благоприятных условий для производства биоэтанола, который может применяться в качестве компонента стандартных автомобильных бензинов, а также специальных биоэтанольных топлив. В статье представлены технические

требования к экспериментальным образцам биоэтанольных топлив E30 и E85, разработанные в рамках выполнения в ОАО «ВНИИ НП» научно-исследовательской работы, конечная цель которой — создание технологии производства топлив E30 и E85 с минимальной себестоимостью с последующим внедрением в региональном масштабе.

**Ключевые слова:** биоэтанол, E85, E30, автомобильный бензин, среднеэтанольное топливо.

### *Chemmotological requirements of E30 and E85 bioethanol fuels and their potential uses*

M. A. Ershov, E. V. Trifonova, I. F. Khabibullin, and V. E. Emel'yanov

Currently, a comprehensive biotechnology development program is being implemented in Russia. The key direction of the program is creation of favorable conditions for production of bioethanol that can be used as a component of standard automotive gasolines as well as of special-purpose bioethanol fuels. This article lists the technical specifications for experimental specimens of E30 and E85 bioethanol fuels developed within the ambit of scientific research work at ОАО VNII NP, the ultimate goal of which is to develop an E30 and E85 fuels production technology at minimal cost and to subsequently employ it on a regional scale.

**Key words:** bioethanol, E30, E85, automotive gasoline, mid-grade ethanol fuel

### *Использование метода анализа многомерных данных при разработке технологии производства высококачественных дорожных битумов*

П. М. Тюкилина<sup>1</sup>, В. Н. Мельников<sup>1</sup>, В. А. Тыщенко<sup>1</sup>, В. В. Ермаков<sup>2</sup>, А. А. Пименов<sup>2</sup>

<sup>1</sup>ОАО «Средневожский научно-исследовательский институт по нефтепереработке»,

<sup>2</sup>Самарский государственный технический университет,

E-mail: TukilinaPM@svniinp.ru

Рассмотрена возможность использования анализа многомерных данных для прогнозирования свойств нефтяных дорожных битумов. Построенная прогностическая модель позволила определить оптимальный состав сырья и технологические параметры процесса окисления для получения улучшенных битумов. Определены положительные и отрицательные коррелирующие переменные из наборов данных: свойства сырья, параметры процесса окисления, свойства окисленного битума. С использованием результатов проведенного анализа разработана технология производства улучшенных битумов применительно к технологическим условиям битумного производства ОАО «Сызранский НПЗ».

**Ключевые слова:** нефтяной битум, анализ многомерных данных, прогностическая модель, групповой углеводородный состав.

### *Use of multidimensional data analysis method for developing high-quality road asphalt production technology*

P. M. Tyukilina, V. N. Mel'nikov, V. A. Tyshchenko, V. V. Ermakov, and A. A. Pimenov

The possibility of analyzing multidimensional data for predicting properties of petroleum road asphalts is examined. Construction of a prognostic model helped determine the optimal feedstock composition and technological parameters of the oxidation process for getting improved asphalts. The positive and negative correlating variables, viz., feedstock properties, oxidation process parameters, and properties of oxidized asphalts, are determined from the data set. The analysis results were used to develop a technology for producing improved asphalts under conditions of asphalt production by ОАО Syzranskii NPZ (OJSC Syzran Refinery).

**Key words:** petroleum asphalt, multidimensional data analysis, prognostic model, group hydrocarbon composition.

### ***Каталитическое сульфидирование фракции $\alpha$ -олефинов $C_{12}$ – $C_{14}$***

С. М. Леденёв, Ю. В. Попов, Д. А. Кроман, В. А. Павлова

Волгоградский государственный технический университет,

E-mail: dmiroshnikova@mail.ru

Исследован процесс сульфидирования фракции  $\alpha$ -олефинов  $C_{12}$ – $C_{14}$  в присутствии различных производных диалкилдитиофосфорной кислоты. Определены оптимальные концентрация катализатора и продолжительность проведения процесса, позволяющие получить высокосернистый продукт с содержанием химически связанной серы 24,8% мас. Продукт может быть предложен для использования в качестве присадки, улучшающей трибологические свойства смазочных материалов.

**Ключевые слова:** сульфидирование, высокосернистая присадка, трансмиссионное масло, противозадирные свойства, фракция олефинов.

### ***Catalytic sulfidation of $C_{12}$ – $C_{14}$ $\alpha$ -olefin fractions***

S. M. Ledenëv, Yu. V. Popov, D. A. Kroman, and V. A. Pavlova

The process of sulfidation of  $C_{12}$ – $C_{14}$   $\alpha$ -olefin fractions in the presence of various dialkyl dithiophosphoric acid derivatives is studied. The optimal catalyst concentrations and process duration that help get a high-sulfur product containing 24.8 wt. % chemically bound sulfur are determined. The product can be recommended as an additive for improving tribological properties of lubricants.

**Key words:** petroleum asphalt, multidimensional data analysis, prognostic model, group hydrocarbon composition.

### ***Олигомеризация пропан-пропиленовой фракции нефтезаводских газов на суперкислотных катализаторах на основе пиллар-глин***

Ю. А. Хамзин, Р. Р. Шириязданов, А. Р. Давлетшин, Ф. Ш. Вильданов, Е. А. Ипатова, М. Н. Рахимов, Э. Г. Теляшев, Р. Р. Абдюшев, Л. С. Дойницына

Уфимский государственный нефтяной технический университет,

E-mail: petroleum9@bk.ru

Предложены суперкислотные каталитические системы на основе сульфатированного оксида циркония, смешанных гетерополикислот и наноразмерного порошка никеля, нанесенных на кислотно-активированный монтмориллонит. Исследованы закономерности процесса олигомеризации пропан-пропиленовой фракции на суперкислотных катализаторах в широком диапазоне температур, давлений, объемных скоростей подачи сырья. Установлено, что наибольшими перспективами с точки зрения внедрения процесса олигомеризации на нефтеперерабатывающих предприятиях обладают катализаторы со степенью модификации монтмориллонита нанопорошком никеля 2,5%, показавшие наилучшую активность и селективность по тримерам пропилена.

**Ключевые слова:** олигомеризация, пропан-пропиленовая фракция, монтмориллонит, гетерополикислоты, сульфатированный оксид циркония.

## ***Oligomerization of propane-propylene fraction of oil refinery gases on pillared clay based superacidic catalysts***

Yu. A. Khamzin, R. R. Shiriyazdanov, A. R. Davletshin, F. Sh. Vil'danov, E. A. Ipatova, M. N. Rakhimov, É. G. Telyashev, R. R. Abdyushev, and L. S. Doinitsyna

Superacidic catalyst systems based on sulfated zirconia, mixed heteropoly acids, and nano-sized nickel powder applied on acid-activated montmorillonite are proposed. The mechanisms of propane-propylene fraction oligomerization process on superacidic catalysts are studied in a wide range of temperatures, pressures, and volumetric feedstock feeding rates. It is shown that catalysts with a degree of montmorillonite modification with 2.5% nano-sized nickel, which exhibit the best activity and propylene trimer selectivity, are the most promising from the point of introduction of the oligomerization process at oil-processing/refining enterprises.

**Keywords:** oligomerization, propane-propylene fraction, montmorillonite, heteropoly acids, sulfated zirconia.

## ***Образование смол в использованных маслах как результат конформационно-структурного изменения их углеводородов***

З. Т. Дмитриева

Институт химии нефти Сибирского отделения РАН (г. Томск)

E-mail: ztd@ipc.tsc.ru

Методами ИК- и ЯМР-спектроскопии исследован механизм образования смолистых соединений при эксплуатации промышленных и моторных масел. На основании анализа спектров образцов отработанного масла и выделенных из него смол в сравнении со спектром свежего масла сделан вывод о том, что помимо окислительного механизма, смолистые соединения в маслах образуются за счет олигомеризации углеводородов. Молекулы последних в процессе термомеханических деформаций претерпевают глубокое изменение стереоструктуры на уровне искажения торсионных углов и длин связей, которое приводит к повышению потенциальной энергии, соответствующей диссоциации связей R–C...H в углеводородах, повышению их кислотности, что и обуславливает олигомеризацию по этим протонированным связям — начальный акт процесса олигомеризации и образования ароматических углеводородов, или старения масла. Искажение стереоструктуры углеводородов в процессе эксплуатации масел остается в механохимической памяти молекул. Поэтому очищенное отработанное масло в отсутствие окисления углеводородов при хранении темнеет вследствие образовавшихся хромофорных –C–H кислот, которые в присутствии щелочных реагентов нейтрализуются.

**Ключевые слова:** промышленное масло, отработанное масло, смолы, ИК-спектроскопия, <sup>1</sup>H ЯМР-спектроскопия, протонированные углеводороды, олигомеризация.

## ***Resin formation in used oils due to conformational and structural changes of their hydrocarbons***

Z. T. Dmitrieva

The mechanism of formation of resinous compounds during use of industrial and motor oils is studied by IR and NMR spectroscopy. Based on a comparative analysis of the spectra of samples of the used oil and the resins separated therefrom and the spectrum of a fresh oil it is concluded that, beside oxidative mechanism, resinous compounds in oils are formed due to oligomerization of the hydrocarbons. The molecules of the latter suffer, in the thermomechanical deformation process, profound stereostructural change at the level of distortion of torsion angles and lengths of bonds, which leads to increase in potential energy, corresponding dissociation of R–C...H bonds in hydrocarbons, and increase of their acidity, which stimulates oligomerization at these protonated bonds, i.e., initiates the oligomerization process and formation of aromatic hydrocarbons, or aging of the oil. The distortion of the stereostructure of the hydrocarbons in the oil use process stays in the mechanochemical memory of the molecules. That



is why purified used oil, even without oxidation of the hydrocarbons during storage, darkens because of the formed chromophoric C–H acids, which are neutralized in the presence of alkaline reagents.

**Keywords:** industrial oil, used oil, resins, IR spectroscopy, <sup>1</sup>H-NMR spectroscopy, protonated hydrocarbons, oligomerization.

***Исследование влияния степени переохлаждения при образовании гидратов метан-пропановой газовой смеси на равновесные условия их разложения***

В. И. Медведев, П. А. Гушчин, В. С. Якушев, А. П. Семенов

РГУ нефти и газа имени И. М. Губкина,

E-mail: semyonovanton@mail.ru

Изучено влияние начальной степени переохлаждения на равновесные условия разложения гидратов модельной газовой смеси 95,66% мол. CH<sub>4</sub> + 4,34% мол. C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>. Для обеспечения высокой степени превращения воды в гидрат в опытах на установке RCS6 в качестве жидкой фазы использовали 0,1% мас. раствор додецилсульфата натрия (SDS). Нарботку гидратов проводили при охлаждении в изохорных условиях на установке GHA350 и в изохорно-изотермических условиях на установке RCS6. Для разложения полученные образцы гидратов нагревали в изохорных условиях со скоростью 0,2 К/ч. Анализ полученных кривых разложения свидетельствует о том, что при гидратообразовании исследуемой газовой смеси в зависимости от начальных условий образуются как смешанные метан-пропановые гидраты различного состава, так и гидрат метана. Показано, что с ростом начальной степени переохлаждения при гидратообразовании возрастает доля образовавшегося гидрата метана. Кривая равновесных условий гидратообразования имеет для газовой смеси не просто экспоненциальный характер, как предполагалось ранее, а более сложную конфигурацию. Полученные данные свидетельствуют о множественности равновесных условий гидратообразования газовых смесей в зависимости от степени переохлаждения системы при гидратообразовании.

**Ключевые слова:** смешанные метан-пропановые гидраты, гидрат метана, степень переохлаждения, фазовое равновесие, додецилсульфат натрия.

***Influence of degree of overcooling during formation of methane-propane gas mixture hydrates on equilibrium conditions of their decomposition***

V. I. Medvedev, P. A. Gushchin, V. S. Yakushev, and A. P. Semenov

The influence of initial degree of overcooling on equilibrium conditions of decomposition of hydrates of a model gas mixture comprised of 95.66 % mol. CH<sub>4</sub> + 4.34 % mol. C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> is studied. To ensure a high degree of conversion of water to hydrate, 0.1 wt. % sodium dodecyl sulfate (SDS) solution was used as the liquid phase in experiments in an RCS6 Sapphire Rocking Cell instrument. The hydrates were produced by cooling under isochoric conditions in a GHA350 gas hydrate autoclave and under isochoric-isothermic conditions on an RCS6 instrument. The obtained hydrated samples were decomposed by heating under isochoric conditions at the rate of 0.2 K/h. Analysis of the decomposition curves indicates that, depending upon the initial conditions, both mixed methane-propane hydrates of various compositions and methane hydrate are formed when the test gas mixture is hydrated. It is demonstrated that the proportion of the formed CH<sub>4</sub> hydrate rises with rise of the initial degree of overcooling during hydrate formation. The curve depicting the equilibrium hydrate decomposition conditions has for the gas mixture not simply an exponential nature as proposed earlier, but a more complex configuration. The obtained data point to a multiplicity of equilibrium conditions of hydrate decomposition of gas mixtures as a function of the degree of overcooling of the system during hydrate formation.

**Key words:** mixed methane-propane hydrates, methane hydrate, degree of overcooling, phase equilibrium, sodium dodecyl sulfate.

## ***Влияние модифицирования сополимером этилена с винилацетатом на эксплуатационные свойства вяжущего и асфальтобетона на его основе***

Р. Р. Закиева<sup>1</sup>, И. И. Гуссамов<sup>1</sup>, Р. М. Гадельшин<sup>1</sup>, С. М. Петров<sup>1,2</sup>,  
Д. А. Ибрагимова<sup>1</sup>, Р. З. Фахрутдинов<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Казанский национальный исследовательский технологический университет,

<sup>2</sup>Казанский (Приволжский) федеральный университет,

E-mail: psergeim@rambler.ru

Работа посвящена модифицированию дорожного битума сополимером этилена с винилацетатом. Выявлены закономерности изменения физико-химических свойств модифицированных битумов и характеристик асфальтобетонных покрытий на их основе от состава сополимера и его содержания в вяжущем. Модифицирование органического вяжущего сополимером EVA приводит к улучшению низкотемпературных и адгезионных свойств битума, уменьшению пенетрации, растяжимости, повышению температуры размягчения. Увеличение содержания винилацетатных групп в EVA с 12,5 до 28% ведет к возрастанию деформационно-прочностных и адгезионных свойств сополимера, что отражается и на свойствах полимерно-битумных композиций. Происходит резкое изменение пенетрации битума: чем больше концентрация EVA и содержание в нем винилацетатных групп, тем меньше пенетрация.

**Ключевые слова:** дорожный битум, сополимер этилена с винилацетатом, асфальтобетон.

## ***Effect of modification of ethylene–vinyl acetate copolymer on performance properties of binder and asphalt concrete based on it***

R. R. Zakieva<sup>1</sup>, I. I. Gussamov<sup>1</sup>, R. M. Gadel'shin<sup>1</sup>, S. M. Petrov<sup>1,2</sup>, D. A. Ibragimova<sup>1</sup>, and R. Z. Fakhrutdinov<sup>1</sup>

This work is devoted to modification of road asphalt with ethylene–vinyl acetate (EVA) copolymer. The mechanisms of change in physicochemical properties of modified asphalts and characteristics of asphalt concrete pavements based on the copolymer-modified asphalt and its content in the binder are deciphered. Modification of the organic binder with EVA copolymer improves low-temperature and adhesion properties of the asphalt, reduces penetrability and extensibility, and elevates softening temperature. Increase in content of vinyl acetate groups in the EVA copolymer from 12.5 to 28% leads to enhancement of deformation resistance and adhesion properties of the copolymer, which is reflected also on the properties of polymer-asphalt composites.

Drastic change occurs in asphalt penetration: the higher the EVA concentration and the content of vinyl acetate groups in it, the less the penetration.

**Keywords:** road asphalt, ethylene–vinyl acetate copolymer, asphalt concrete.

## ***Изготовление криогелей на основе поливинилового спирта как способ рациональной утилизации отработанных масел***

В. Н. Манжай, М. С. Фуфаева

Институт химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук

E-mail: maria81@ipc.tsc.ru

Получены образцы криогелей, сформированные из водных растворов поливинилового спирта и содержащие полимерной матрице отработанные минеральные масла. Исследовано влияние содержания и состава минеральных масел на реологические и физико-химические свойства криогелей. Разработан способ формирования топливных брикетов из криогелей, наполненных частицами кокса и пропитанных отработанным минеральным маслом. Изучены механические и

теплофизические свойства наполненных брикетов. Теплота сгорания сухих брикетов практически равна теплоте сгорания чистого кокса, а по прочности брикеты не уступают древесным породам на основе сосны и ели. Предлагаемый способ позволяет утилизировать отработанные масла с получением топливных брикетов.

**Ключевые слова:** криогель, поливиниловый спирт, отработанное масло, модуль упругости, гидрофильные свойства, топливный брикет.

### *Preparation of cryogels based on polyvinyl alcohol as efficient used oil utilization method*

V. N. Manzhai and M. S. Fufaeva

I

Samples of cryogels produced from aqueous solutions of polyvinyl alcohol and containing used mineral oils in the polymer matrix were obtained. The influence of content and composition of the mineral oils on the rheological and physicochemical properties of the cryogels was studied. A method for producing fuel briquettes from the cryogels filled with coke particles and impregnated with used mineral oil was developed. The mechanical and thermophysical properties of the filled briquettes were studied. The heat of combustion of dry briquettes is practically the same as the heat of combustion of clean coke, and in strength the briquettes are not inferior to pine and spruce wood. The proposed method can be used to utilize used oils for fuel briquette production.

**Keywords:** cryogel, polyvinyl alcohol, used oil, elasticity modulus, hydrophilic properties, fuel briquette.

### *Переработка кислого гудрона в поверхностно-активное вещество для разделения водонефтяных эмульсий и повышения нефтеотдачи*

Э. М. Мовсум-заде<sup>1</sup>, А. А. Никитина<sup>2</sup>, А. С. Беляева<sup>2</sup>, Р. В. Кунакова<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Уфимский государственный нефтяной технический университет,

<sup>2</sup>Башкирский государственный аграрный университет,

<sup>3</sup>Уфимский государственный университет экономики и сервиса

E-mail: oosripr1@rambler.ru

На основе анализа технологий переработки кислых гудронов с получением ПАВ предложен новый способ переработки с получением многофункционального нефтепромыслового реагента, заключающийся в очистке кислого гудрона от свободной серной кислоты путем смешения с водой в отношении 1:6 и дальнейшей нейтрализации полученного раствора аммиаком до значения pH 8–9. Для определения функциональных свойств полученного ПАВ использовали жидкий раствор и кристаллический порошок, полученный в результате выпаривания. Реагент отличается высокими моющей (до 97%) и деэмульгирующей (до 85%) способностями. Результаты математического моделирования процесса нефтewытеснения с применением функции Бакли – Леверетта показали, что при закачке в пласт раствора реагента коэффициент нефтеизвлечения увеличивается до 0,66 (вязкость нефти 50 мПа·с). Лабораторные стендовые испытания показали увеличение коэффициента нефтеизвлечения до 0,73 (вязкость нефти 30 мПа·с). Таким образом, реагент может применяться в качестве деэмульгатора, нефтewытесняющего агента, технического моющего средства.

**Ключевые слова:** кислый гудрон, деэмульгатор, нефтewытесняющий реагент, нефтепромысловый реагент, техническое моющее средство.

### *Conversion of acidic heavy resid to surfactant for separating water-oil emulsions and increasing oil production*

É. M. Movsum-zade, A. A. Nikitina, A. S. Belyaeva, and R. V. Kunakova

Based on analysis of acidic heavy resid processing technologies with production of surfactants, we are proposing a new processing method allowing for multifunctional oilfield reagent production, which

consists in removal of free sulfuric acid from the acidic heavy resid by mixing with water in 1:6 ratio and further neutralization of the obtained solution with ammonia to pH 8-9. To determine the functional properties of the surfactant produced, we used a liquid solution and a crystalline powder obtained by evaporation. The reagent is distinguished by high detergent (up to 97%) and demulsifying (85%) capacity. The results of mathematical modeling of the oil displacement process using Buckley-Leverett function (equation) showed that the oil extraction coefficient rises to 0.66 (oil viscosity 50 mPa·sec) when solution of the reagent is injected into the reservoir. Laboratory bench tests showed rise of oil extraction coefficient to 0.73 (oil viscosity 30 mPa·sec). Thus, the reagent can be used as demulsifier, oil displacement agent, and technical detergent.

**Keywords:** acidic heavy resid, demulsifier, oil displacement agent, oilfield agent, technical detergent.

### *Изменение размеров частиц и дзета-потенциала дисперсной фазы водоземulsionных сточных вод на разных стадиях очистки*

Д. Д. Фазуллин<sup>1</sup>, Г. В. Маврин<sup>1</sup>, И. Г. Шайхиев<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Казанский (Приволжский) федеральный университет,

<sup>2</sup>Казанский национальный исследовательский технологический университет,

E-mail: denr3@yandex.ru

Исследованы коллоидные свойства устойчивых высокодисперсных эмульсий: свежей и отработанной смазочно-охлаждающей жидкости (СОЖ) и водоземulsionных сточных вод. Свежая СОЖ монодисперсная, размер частиц дисперсной фазы равен 0,086 мкм. Размер частиц дисперсной фазы отработанной СОЖ составляет 0,05–0,15 мкм. Определены тенденции изменения коллоидных свойств отработанной СОЖ в процессе очистки на стадиях коалесцентной очистки, сорбции нефтепродуктов композиционным сорбентом, ультрафильтрации, нанофильтрации, доочистки на ионообменной мембране. После мембранных методов очистки происходит увеличение среднего размера частиц и уменьшение абсолютного значения дзета-потенциала из-за разрушения эмульсии, частицы мгновенного укрупняются вследствие потери заряда в процессе прохождения через поры мембран.

**Ключевые слова:** сточные воды, эмульсия, мембрана, дзета-потенциал, смазочно-охлаждающие жидкости.

### *Change in particle size and zeta-potential of disperse phase of water-emulsifying wastewaters at various treatment stages*

D. D. Fazullin, G. V. Mavrin, and I. G. Shaikhiev

The colloidal properties of stable highly disperse emulsions of fresh and waste lubricating-cooling fluid (LCF) and water-emulsifying wastewaters are studied. Fresh LCF is monodisperse, the disperse phase particle size is 0.086  $\mu\text{m}$ . The particle size of disperse phase of waste LCF is 0.05-0.15  $\mu\text{m}$ . Tendencies for change in colloidal properties of waste LCF in the treatment process at the stages of coalescence cleaning, oil products sorption by composite sorbent, ultrafiltration, nanofiltration, and final cleaning on ion-exchange membrane were determined. After membrane cleaning, the average particle diameter increases and the absolute zeta-potential value decreases due to emulsion breakdown, and the particles instantly become large due to loss of charge while passing through the membrane pores.

**Key words:** wastewaters, emulsion, membrane, zeta-potential, lubricating-cooling fluid.

### *Технологические процессы переработки нефтяных шламов*

С. В. Егазьянц<sup>1</sup>, В. А. Винокуров<sup>2</sup>, А. В. Вутолкина<sup>1</sup>,  
М. Ю. Таланова<sup>1</sup>, В. И. Фролов<sup>2</sup>, Э. А. Караханов<sup>1</sup>

<sup>1</sup>МГУ имени М. В. Ломоносова,

<sup>2</sup>РГУ нефти и газа имени И. М. Губкина,

E-mail: kar@petrol.chem.msu.ru

В обзоре рассмотрены современные эффективные способы переработки нефтешламов и кислых гудронов. Детально проанализированы технологии обезвоживания, отверждения, экстракции растворителями, термической переработки, в том числе в присутствии катализаторов, методы совместной переработки нефтешламов и твердых топлив: горючих сланцев, углей. Отмечается, что доминирующими критериями эффективности технологии утилизации нефтяных отходов должны быть экономическая эффективность и снижение уровня экологической нагрузки на окружающую среду.

**Ключевые слова:** нефтешлам, кислый гудрон, отверждение, экстракция, пиролиз.

### *Technological oil sludge treatment processes*

S. V. Egazar'yants<sup>1</sup>, V. A. Vinokurov<sup>2</sup>, A. V. Vutolkina<sup>1</sup>, M. Yu. Talanova<sup>1</sup>, V. I. Frolov<sup>2</sup>, and É. A. Karakhanov<sup>1</sup>

Modern efficient oil sludge and acidic heavy resid processing methods are reviewed. Technologies for dewatering, hardening, solvent extraction, thermal treatment, including in the presence of catalysts, and combined oil sludge and solid fuel (oil shales, coals, etc.) treatment methods are analyzed in detail. It is noted that the dominant criteria of efficiency of oil waste utilization technology should be economic effectiveness and reduced stress on the environment.

**Keywords:** oil sludge, acidic heavy resid, hardening, extraction, pyrolysis.

### *Получение биоэтанола из лигноцеллюлозного сырья с помощью ксилотрофных базидиомицетов*

Н. Р. Альмяшева, А. А. Новиков, Е. Ю. Кожевникова, А. В. Голышкин, А. В. Барков, В. А. Винокуров

РГУ нефти и газа имени И. М. Губкина

E-mail: gubkin.nanotech@gmail.com

Проведен обзор научной литературы по применению ксилотрофных базидиальных грибов для предобработки, гидролиза и сбраживания лигноцеллюлозного сырья. Рассмотрено влияние условий культивирования на эффективность переработки. Основными недостатками консолидированной биопереработки растительного сырья в этанол с помощью базидиомицетов являются низкая концентрация этанола на выходе и большие временные затраты на предобработку.

**Ключевые слова:** биоэтанол, ксилотрофные базидиомицеты, лигноцеллюлозное сырье, консолидированная биопереработка.

### *Ethanol production from lignocellulosic biomass using acid peat basidiomycetes*

N. R. Al'myasheva, A. A. Novikov, E. Yu. Kozhevnikova, A. V. Golyshkin, A. V. Barkov, and V. A. Vinokurov

The scientific literature on the use of acid peat basidial fungi for pretreatment, hydrolysis, and fermentation of lignocellulosic biomass is reviewed. The influence of cultivating conditions on the treatment effectiveness is studied. The major deficiencies of consolidated bioprocessing of vegetable

materials into ethanol using basidiomycetes are low ethanol concentration at the outlet and long pretreatment time.

**Keywords:** bioethanol, acid peat basidiomycetes, lignocellulosic biomass, consolidated bioprocessing.

### *Можущее действие сложных эфиров многоатомных спиртов в моторных маслах*

Б. П. Тонконогов, Л. Н. Багдасаров, С. В. Лопата, В. В. Осечкин

РГУ нефти и газа имени И. М. Губкина,

E-mail: lopata.stepan@gmail.com

На примере сложных эфиров многоатомных спиртов показана возможность уменьшения формирования высокотемпературных отложений в двигателях внутреннего сгорания. Смешением сложных эфиров многоатомных спиртов и нефтяных масел гидрокрекинга получены композиции, которые превосходят чистые сложные эфиры карбоновых кислот по термоокислительной стабильности.

**Ключевые слова:** базовые масла, оптическая плотность, сложные эфиры многоатомных спиртов, высокотемпературные отложения.

### *Detergent action of esters of polyatomic alcohols in motor oils*

B. P. Tonkonogov, L. N. Bagdasarov, S. V. Lopata, and V. V. Osechkin

The possibility of reducing high-temperature deposit formation in internal combustion engines is shown with reference to esters of polyatomic (polyhydric) alcohols. Composites that are superior to pure esters of carboxylic acids in thermooxidative stability were produced by mixing esters of monoatomic (monohydric) alcohols and petroleum hydrocracking motor oils.

**Keywords:** base oils, optical density, esters of polyatomic alcohols, high-temperature deposits.

### *Моделирование процесса паровой конверсии природного газа для получения водорода высокой чистоты*

А. Канцела<sup>1</sup>, А. Санчес<sup>1</sup>, Р. Макейрас<sup>2</sup>, В. Альфонсин<sup>2</sup>

<sup>1</sup>University of Vigo (Vigo, Spain),

<sup>2</sup>Defense University Center, Escuela Naval Militar (Marin, Spain),

E-mail: rmaceiras@uvigo.es

Представлены результаты моделирования паровой конверсии метана с целью получения водорода для топливных элементов. Процесс проводится в четырех реакторах в три стадии: паровая конверсия метана, конверсия СО в СО<sub>2</sub> и избирательное окисление монооксида углерода.

**Ключевые слова:** водород, топливный элемент, паровая конверсия.

### *Simulation of natural gas steam reforming to obtain high-purity hydrogen*

A. Cancela, A. Sanchez, R. Maceiras, and V. Alfonsin

The results of simulation of steam reforming of methane to produce hydrogen for fuel cells are presented. The process is implemented in four reactors in three stages: steam reforming of methane, CO conversion to CO<sub>2</sub>, and selective oxidation of CO.

**Keywords:** hydrogen, fuel cells, steam reforming, renewable.

## ***Извлечение компонентов C<sub>2+</sub> из природного газа с использованием турбодетандера: ситуационное исследование и моделирование***

Р. К. Абдулрахман<sup>1</sup>, М. Х. С. Зангана<sup>1</sup>, И. М. Себастин<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Koya University (Kurdistan region, Iraq),

<sup>2</sup>Teesside University (UK),

E-mail: ribwar.abdulrahman@koyauniversity.org

В среде Aspen HYSYS проведено моделирование процесса извлечения углеводородов C<sub>2+</sub> из природного газа с использованием турбодетандера. Установлено влияние давления в деметанизаторе на степень извлечения углеводородов C<sub>2+</sub>.

**Ключевые слова:** ШФЛУ, Aspen HYSYS, турбодетандер, деметанизатор

## ***Optimal ngl recovery from natural gas using turboexpander: a case study and simulation***

R. K. Abdulrahman, M. H. S. Zangana, and I. M. Sebastine

Associated gas from oil wells is the most common raw natural gas in Middle East countries and comprises about 70% of Iraq's natural gas resources. Associated gas is usually loaded with considerable amounts of C<sub>2+</sub> hydrocarbons. Liquids from these hydrocarbons, commonly referred to as NGLs, include ethane, propane, butanes, and natural gasoline. They can be used as fuel or as feedstock in refineries and petrochemical plants, while the heavier portion can be used as gasoline-blending stock. To produce pipeline-quality dry natural gas and to meet safe delivery and combustion specification, they must be removed and recovered from the raw natural gas stream. This being the case, this study is aimed at stimulating and maximizing NGL recovery by applying the latest V.8 Aspen HYSYS simulator and examining the demethanizer feed pressure.

**Keywords:** Natural gas liquids, process optimization, NGL recovery, process simulation. Aspen HYSYS, turboexpander, demethanizer.

## ***Синтез и применение загустителя для экологически безопасного бурового раствора на нефтяной основе***

Ван Ланьцзе

College of Chemistry and Environmental Engineering, Yangtze University (JingZhou, China),

E-mail: wanglanjiewang@126

Разработан экологически безопасный загуститель KLD-1 для бурового раствора на нефтяной основе. Загуститель получен методом эмульсионной сосополимеризации в растворе масла неионогенного мономера, анионного мономера и водорастворимого мономера. Полученный загуститель оказался эффективным в повышении вязкости и напряжения сдвига, уменьшении фильтратоотдачи бурового раствора на нефтяной основе и успешно прошел испытания в газовой скважине угольного месторождения Фусинь 2.

**Ключевые слова:** буровой раствор на нефтяной основе, экологически безопасный загуститель, повышение вязкости.

## ***Preparation and application of viscosifier for enviroment-friendly oil-based drilling fluid***

Wang Lanjie

There has been much research worldwide on viscosifier for water-based drilling fluid, but research on viscosifier for oil-based drilling fluid is still in the exploratory stage and effective viscosifier for oil-based drilling fluid is lacking. An environment-friendly viscosifier, KLD-1, for oil-based drilling fluid has been

developed by reverse emulsion polymerization based on reaction of non-ionic, anionic, and water-soluble monomers in oil solution. The KLD-1 viscosifier is effective in increasing viscosity and shearing force, resisting temperature, and reducing biological toxicity and preparation cost (by about 12%). It has been used successfully in the Fuxin 2 coal field gas well.

**Keywords:** oil-based drilling fluid, environment-friendly viscosifier, preparation, viscosity and shearing force increasing, environment protection.

### ***Исследование режимов движения газа в микро- и нанопорах сланцевых газовых месторождений***

***Чжун Ин<sup>1,2</sup>, Чжан Хао<sup>1,2</sup>, Шао Чжэньбинь<sup>1,2</sup>, Ли Кай<sup>1</sup>***

<sup>1</sup>School of Energy, Chengdu University of Technology,

<sup>2</sup>The State Key Laboratory of Oil and Gas Reservoir Geology and Exploitation, Chengdu University of Technology (Chengdu, China),

E-mail: 18681383280@163.com

В сланцевых породах газ может находиться в порах, размер которых варьируется от  $10^{-6}$  до  $10^{-9}$  м, как в свободном, так и в адсорбированном состоянии. В настоящей статье приведены результаты исследований механизмов и характеристик движения газа, отклоняющегося от закона Дарси, в сланцевых газовых пластах. Процесс фильтрации газа разделен на фильтрацию в порах органического и неорганического вещества на основе числа Кнудсена. Предложены новые уравнения течения для различных режимов течения, учитывающие влияние адсорбции-десорбции, эффекты проскальзывания и диффузии Кнудсена и водонасыщенность. Новые предложенные уравнения течения были модифицированы с учетом влияния толщины адсорбционного слоя и толщины пленки воды на стенках пор.

**Ключевые слова:** режим течения газа, адсорбция-десорбция, эффект проскальзывания, диффузия Кнудсена, пленка воды.

### ***Mechanisms of gas transport in micro- and nano-scale matrix pores in shale gas reservoirs***

Zhong Ying, Zhang Hao, Shao Zenbin, and Li Kai

Shale gas may occur in pores ranging in size from  $10^{-6}$  to  $10^{-9}$  in both adsorbed and free states. This paper reports the results of research on the mechanisms and characteristics of gas transport in shale gas reservoirs, which deviates from the Darcy Law. The gas migration process is divided into migration in organic and inorganic matrix pores based on Knudsen number. The new models proposed for various flow modes take account of the effect of adsorption-desorption, slippage, Knudsen diffusion, and water saturation. The new flow models were modified with due regard for adsorption layer thickness and water film thickness on pore walls. The proposed new diffusion-flow model can be applied for designing and developing shale gas reservoir.

**Keywords:** gas transport mechanism, adsorption-desorption, slippage effect, Knudsen diffusion, water film.

### ***Влияние свойств горных пород на устойчивость ствола скважины***

Ян Хао

China University of Geosciences (Beijing, China) Key Laboratory on Deep Geodrilling Technology, Ministry of Land and Resources (China),

E-mail: yanghao\_0302168@yahoo.com.cn



С помощью численного моделирования предпринята попытка изучения влияния свойств разбуриваемых пластов на устойчивость ствола скважины. Результаты исследования показали, что с увеличением коэффициента неравномерности главных напряжений окно плотности бурового раствора (ОПБР) как для проницаемых, так и для непроницаемых пород сужается. Для проницаемых горных пород повышается вероятность возникновения проблем с устойчивостью стенок скважины. При постоянном коэффициенте неравномерности главных напряжений давление, при котором происходит потеря устойчивости и обрушение стенок скважины (обвалообразование), и давление гидроразрыва пласта (ГРП) линейно возрастают. С ростом порового давления ОПБР сужается; с увеличением предела прочности горной породы на растяжение ОПБР увеличивается; с увеличением силы сцепления молекул ОПБР также увеличивается. ОПБР для проницаемых пород шире, чем для непроницаемых; с увеличением внутреннего угла трения ОПБР расширяется; с увеличением эффективного напряжения ОПБР сужается.

**Ключевые слова:** устойчивость стенок скважины, проницаемость, давление обрушения, давление гидроразрыва пласта.

### *Influence of stratum properties on wellbore stability*

Yang Hao

The influence of stratum properties on wellbore stability was studied by numerical simulation. The results showed that the drilling mud density window (DMDW) for both permeable and impermeable strata narrows with increase in ground stress non-uniformity coefficient. The probability of wellbore wall instability increases where the strata are permeable. If the ground stress non-uniformity coefficient is constant, the pressure at which stability loss and wellbore wall collapse occur, and the stratum fracture pressure (SFP) rises linearly, with the fracture pressure rising faster than the collapse pressure. The DMDW narrows with rise in pore pressure, widens with increase in stratum tensile strength and with increase in molecule cohesion force, is wider for permeable strata than for impermeable strata, widens with increase of internal friction angle, and narrows with increase in effective stress. The DMDW is not affected by increase in Poisson's ratio and porosity if there is no permeation, becomes smaller if there is permeation. In the absence of supporting force, the wellbore stability declines drastically and formation near the wellbore also becomes unstable.

**Keywords:** wellbore stability, stratum property, permeation, collapse pressure, fracture pressure.