

УДК 553.982.2

АГРЕГИРОВАНИЕ И КОАГУЛЯЦИЯ АСФАЛЬТЕНОВ В ПЛЕНКЕ НЕФТИ: ФИЗИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРОДУКТОВ ПОВЕРХНОСТНЫХ ОТЛОЖЕНИЙ

Коржов Юрий Владимирович¹,
ykor1962@mail.ru

Орлов Сергей Анатольевич²,
yunitov@mail.ru

¹ Югорский государственный университет,
Россия, 628011, г. Ханты-Мансийск, ул. Чехова, 16.

² АНО «Югорский центр нанотехнологий»,
Россия, 628007, г. Ханты-Мансийск, ул. Чехова, 45.

Актуальность работы обусловлена практической значимостью изучения процессов агрегирования асфальтенов пленочной нефти и определения размерных параметров микро- и наноструктур осажденных частиц. Проводимые ранее исследования по осаждению асфальтенов из растворов нефти в *n*-гексане не были связаны с изучением таких объектов, как «пленочная нефть – пары *n*-гексана». В связи с этим самостоятельный научный интерес представляют исследования по разработке методов визуализации процессов коагуляции и осаждения асфальтенов в пленках нефти.

Цель работы: получить данные о процессе агрегирования асфальтенов пленочной нефти на поверхности твердого тела в условиях дестабилизирующего воздействия паров *n*-гексана; изучить морфологию и определить размерные параметры осажденных асфальтенов.

Методы исследования. Для регистрации быстротекущих процессов на поверхности пленок нефти в парах *n*-алкана применялась микровидеосъемка. Визуализация процесса коагуляции и осаждения асфальтенов в пленках нефти осуществлялась с помощью цифровой оптической микроскопии. Морфология и структурные параметры осажденных асфальтенов определялись методом атомно-силовой микроскопии.

Результаты и выводы. Установлено, что в системе «пленка нефти – пары *n*-гексана» стадии агрегирования асфальтенов предшествуют процессы локальной деформации поверхности пленки в местах адсорбции и проникновения в нефтяную фазу насыщенных паров *n*-гексана. Характерное движение микрочастиц асфальтенов в пленке нефти, фиксируемое методом цифровой оптической микроскопии, объясняется циркулирующим движением дисперсной среды. Методом атомно-силовой микроскопии определены размерные параметры структуры осажденных асфальтенов. Показана возможность применения метода атомно-силовой микроскопии для визуализации смол и масел в адсорбированном состоянии. Результаты исследования показывают, что процесс осаждения асфальтенов нефти на поверхности твердого тела идет в неравновесных условиях. Данная работа может быть использована для развития комплексной методики изучения процессов агрегирования и коагуляции асфальтенов в пленках нефти с использованием цифровой оптической микроскопии и микровидеосъемки, для исследования морфологии осажденных наноструктур асфальтенов с помощью атомно-силовой микроскопии.

Ключевые слова:

Асфальтены, пленочная нефть, нефтяная дисперсная система, агрегация, коагуляция и осаждение асфальтенов, поверхностное натяжение, оптическая микроскопия, атомно-силовая микроскопия.

Введение

Современные технологии разработки месторождений нефти достаточно часто формируют условия, при которых асфальтены нефти теряют устойчивость, агрегируют и осаждаются в виде твердой фазы. Установлено, что дестабилизация нефтяной дисперсной системы в объеме пласта возникает из-за изменения температуры и давления, концентрации растворенного газа, действия реагентов. Изменяя пластовые условия, можно попытаться управлять процессами структурообразования в нефтяной системе, воздействуя на характер взаимодействия между парафинами, смолами и асфальтенами.

Для выделения асфальтенов из нефти чаще всего используют их способность осаждаться из нефтяной системы при добавлении низкомолекулярных *n*-алканов. С применением этих углеводородных растворителей проводится изучение условий агрегативной (седиментационной) устойчивости асфальтенов нефтей с основной целью – повышение

эффективности технологий извлечения остаточной нефти. Предполагается, что процесс агрегирования асфальтенов в пленках нефти и образование отложений на твердой поверхности происходит сходным образом в природных условиях и в лабораторной ячейке, поэтому результаты лабораторных экспериментов отражают особенности процессов, протекающих в пластах.

К настоящему времени молекулярное и надмолекулярное строение асфальтенов нефтей изучено разными физическими и физико-химическими методами [1–4]. Из современных методов исследования агрегативной и кинетической устойчивости асфальтенов нефти следует отметить методы атомно-силовой и оптической микроскопии. Новым научным успехом является получение изображений более чем ста отдельных молекул асфальтенов методами атомно-силовой и туннельной сканирующей микроскопии [5]. Анализ изображений позволил уточнить важный вопрос, касающийся моле-

кулярного строения асфальтенов, так как ранее считалось, что они представляют собой либо «острова» из полициклических фрагментов с алкильными заместителями, либо «архипелаги», в которых «острова» связаны между собой углеводородными цепочками. По данным атомно-силовой и туннельной микроскопии, было установлено, что большинство молекул асфальтенов относятся к «островному» типу, с небольшим включением «архипелагов» [5].

В данной работе методом цифровой оптической микроскопии проведено наблюдение за поверхностью пленки нефти при поглощении ею паров н-гексана. В результате наблюдения установлена интенсивность и длительность этого взаимодействия. Визуализирован процесс агрегации и коагуляции асфальтенов. Для изучения морфологии, адсорбированных на твердой поверхности асфальтенов, смол и масляных фракций применялась атомно-силовая сканирующая микроскопия (АСМ). Данный подход позволил установить, что адсорбционное равновесие для смол и асфальтенов достигается в разные промежутки времени, так как наблюдалось последовательное образование обособленных концентрационных зон из осажденных асфальтенов, смол и масел на ровной поверхности подложки кварца.

Теоретические основы

Дисперсные свойства нефти проявляются благодаря асфальтенам, определяемым как фракция, не растворимая в легких алканах C_5 – C_9 , и смолам – фракции деасфальтензированной нефти, склонной к сильной адсорбции на поверхностно-активных материалах [6–16]. Исходя из молекулярного строения, между асфальтенами и смолами сырых нефтей трудно провести четкую границу – различия имеют не столько качественный, сколько количественный характер. Общепринята многоблочная модель макромолекул смол и асфальтенов

[10–12, 16], согласно которой макромолекулы состоят из отдельных структурных блоков, включающих полициклические (~4–20 циклов) [5, 12], частично ароматизированные, ядра и алкильные цепи и мостики, имеющие сульфидные, эфирные и другие группы (рис. 1, а). Большинство молекул в маслах обычно содержат одну такую структурную единицу, в смолах – до трех и в асфальтенах – до пяти единиц (рис. 1, б). Часть таких полиароматических структурных блоков пространственно организованы в более крупные макрочастицы [3, 5, 10, 13, 14, 16], состоящие в среднем из 5 слоистых частиц (рис. 1, с).

В рамках модели, предложенной в 1961 г. Т.Ф. Йеном [13], с применением атомно-силовой сканирующей микроскопии, масс-спектрометрии, флуоресцентных методов и рентгеновской дифракции при изучении молекулярной диффузии установлено, что размеры молекул (рис. 1, а) нефтяных асфальтенов достигают 10–50 Å, включая алкильные цепи длиной до 20 Å [5, 16], смолисто-асфальтеновые «пачечные» структуры в сырых нефтях имеют диаметр того же порядка (до 40–50 Å), включая по 4–6 молекулярных слоев [3, 15], по краям которых располагаются преимущественно короткие насыщенные группы C_1 – C_5 , но присутствуют также линейные и разветвленные цепи до C_{20} и более [11, 14]. Данные образования в нефти принято называть *наноагрегаты* (рис. 1, б). При высокой концентрации они способны объединяться в кластеры или *агрегаты* (рис. 1, с), образуя в нефти вязкоупругую сетку. Узлы в сетке – агрегаты – включают до 8 наноагрегатов, без перекрывания, но с возможным взаимодействием алкановых цепей [3, 16]. Вязкоупругая сетка асфальтенов устойчива в нефти, пока сохраняется определенная плотность сольватных оболочек из смол вокруг наноагрегатов, которая зависит, в определенных пределах, от температуры, давления и растворяющей способности среды.

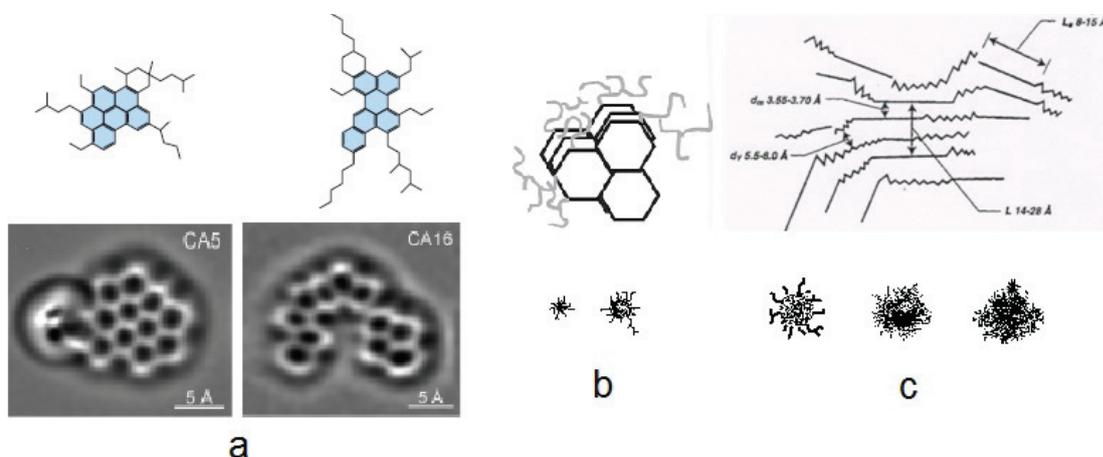


Рис. 1. Гипотетические структуры и фактические изображения молекул асфальтенов, полученных методом атомно-силовой микроскопии (а) [5], наноагрегаты (б) и агрегаты (с) нефтяных асфальтенов [3, 13]

Fig. 1. Hypothetical structures and real images of asphaltene molecules obtained with the atomic force microscopy (AFM) (a) [5], nanoaggregates (b) and the aggregates (c) of oil asphaltenes [3, 13]

Смоли и асфальтены это склонные к ассоциации и адсорбции молекулы. Фактически они формируют полярную дисперсную систему нефти, в которой смолы, с одной стороны, имеют тенденцию к образованию ассоциатов с асфальтенами и окружают их в виде сольватных оболочек, а с другой – хорошо растворяются в легких углеводородах, обеспечивая стабильность дисперсного раствора.

Энергетическое состояние нефтяной коллоидной системы наиболее адекватно моделируется на основании первичных принципов рассмотрения молекулярных систем, основанных на учете составляющих энергии Гельмгольца в условиях разработки пласта (постоянство порового объема) и энергии Гиббса для ненарушенного пласта (постоянство давления). Однако они не дают надежно прогнозирования осаждения асфальтенов из-за отсутствия единого мнения о строении и молекулярной массе асфальтенов, размере частиц и ряде связанных с этим параметров системы (поверхностное натяжение на границе асфальтен–нефть, асфальтен–порода, количество адсорбированных слоев асфальтенов на поверхности породы и др.). Но после появления новейших работ Лео Гросса и Оливера Маллинса в области исследования строения молекул асфальтенов и их свойств [5] такая возможность появляется.

Для нефти в условиях пласта, при постоянстве пластового давления, свободная энергия Гиббса (ΔG) асфальтенов выражается как сумма составляющих свободной энергии системы. Количество и форма представления энергетических составляющих может различаться в зависимости от задач моделирования и порядка их влияния на систему.

Для *гомогенной* коллоидной системы обычно используют уравнение (1), включающее два потенциала, учитывающее термодинамическое состояние системы ($\Delta G_{\text{энтр}}$ и $\Delta G_{\text{давл}}$) и потенциал растворимости ($\Delta G_{\text{раств}}$) молекул:

$$\Delta G = \Delta G_{\text{энтр}} + \Delta G_{\text{давл}} + \Delta G_{\text{раств}} = -S\Delta T + V\Delta P + n_m \cdot n_A (\delta_A - \delta_m)^2, \quad (1)$$

где n_m и n_A – число молей мальтенов и асфальтенов в объеме (для простоты понимания под мальтенами подразумевают всю нефтяную систему за вычетом асфальтенов, то есть это взаиморастворенные углеводороды, гетероатомные компоненты и смолы, создающие растворяющую асфальтены нефтяную матрицу), а δ_A и δ_m – параметры растворимости асфальтенов и мальтенов, характеризующие плотность энергии когезии, учитывающие дисперсионное, полярное и водородное взаимодействие [16, 17].

В стационарных пластовых условиях основным фактором давления ($\Delta G_{\text{давл}}$) является гравитация в различных частях пласта, а энтропийный фактор ($\Delta G_{\text{энтр}}$) выражает тепловое движение частиц, уравнение (1) приобретает вид (2) [3, 16]:

$$\Delta G = kT(n_m \cdot \ln \varphi_m + n_A \cdot \ln \varphi_A) + V\Delta \rho g h + n_m \cdot n_A (\delta_A - \delta_m)^2, \quad (2)$$

где φ_m и φ_A – мольные объемы мальтенов и асфальтенов, соответственно; k – постоянная Больцмана; T – абсолютная температура; $\Delta \rho g h$ – плавучесть асфальтеновых частиц в объеме V , где $\Delta \rho$ – разность плотности между асфальтенами и нефтяной фазой.

Для *неравновесного* состояния, возникающего в результате технологического воздействия на пласт, когда в коллоидную систему вводятся новые компоненты, изменяется внутренняя электростатическая активность и в уравнении состояния Гиббса (3) требуется учитывать гетерогенность системы и вводить силовую составляющую вклада поверхностных сил новых образующихся фаз (например, асфальтенового осадка):

$$\Delta G = kT(n_m \cdot \ln \varphi_m + n_A \cdot \ln \varphi_A) + kT \ln(C_A(h_0)/C_A(h_i)) + \sigma \Delta A + n_m \cdot n_A (\delta_A - \delta_{mm})^2, \quad (3)$$

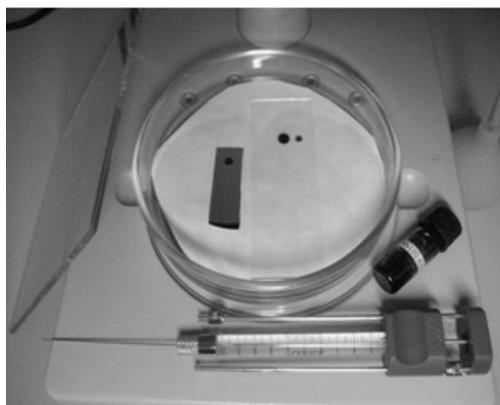
где $C_A(h_0)$ и $C_A(h_i)$ – концентрация асфальтеновых частиц на различных уровнях h пласта; σ – поверхностное натяжение фазовых границ; A – площадь межфазной поверхности.

Учитывая, что асфальтены могут находиться в нефти в различных формах (молекулы, наноагрегаты, агрегаты, кристаллический или аморфный осадок), в тех или иных случаях на систему будут оказывать воздействие одни факторы и являться условно нулевыми другие. Достигнутая в настоящее время обобщенная концепция рассмотрения нефтяной дисперсной системы является основой получения новых экспериментальных данных для лучшего согласования и калибровки математических моделей.

Экспериментальная часть

Визуализация межфазных взаимодействий на основе оптической микроскопии

Дестабилизация пленочной нефти заключается в осаждении асфальтенов и адсорбции смол и масляных фракций на поверхности твердого тела в парах *n*-гексана из капель объема 50 микролитров. Все лабораторное оборудование размещается на предметном столе микроскопа МБС-10, предназначенного для наблюдения объемных объектов и протекающих процессов: капли, микрокапли нефти, растекание, осаждение, образование прозрачных и непрозрачных пленок. Съемка осуществляется с помощью окулярной цифровой камеры для скоростной видеосъемки ВидеоСпринт/G2/M (до 10000 кадров/сек) либо цифровой окулярной камерой DCM 500. На рис. 2 представлены принадлежности, необходимые для лабораторного исследования. Для опытов использовали стеклянные чашки Петри с крышкой. На дно чашки клали фильтровальную бумагу и смачивали её 1 или 2 мл *n*-гексана. В качестве подложек использовали пластинки полированного монокристаллического кремния 10×10×0,4 мм, поверхность которых была окислена на глубину 0,8 мкм в производственных условиях. Поверхностность такой подложки по химическому составу представляет слой SiO₂, а



a/a



б/б

Рис. 2. а) принадлежности и инструменты для проведения опытов с пленками нефти; б) сканирующий зондовый микроскоп SolverPRO 47H

Fig. 2. a) accessories and tools for experiments with oil films; b) scanning probe microscopy SolverPRO 47H

по физическим свойствам подобна кварцу. Шероховатость поверхности подложки составляла 0,3–0,4 нм. Кроме этих подложек использовались предметные стекла для оптической микроскопии. Капли нефти наносили на подложку с помощью микрошприца или дозатора пипеточного, помещали в чашку Петри, насыщенную парами н-гексана, закрывали крышкой (рис. 2, а). При экспозиции нефти в парах н-гексана с помощью стереоскопического микроскопа МБС-10 можно было наблюдать, как она растекалась и последовательно изменялась её форма, цвет, прозрачность пленки, следить за её движением при наклоне подложки, а также наблюдать, как движутся частицы асфальтенов, идет их агрегация и осаждение. Полученные пленки нефти имели толщину порядка 200–300 мкм.

Визуализация межфазных взаимодействий на основе АСМ

Для исследования продуктов осаждения асфальтенов использовался сканирующий зондовый микроскоп SolverPRO 47H (рис. 2, б). Измерения проводились на воздухе при нормальных условиях. Для сканирования поверхности использовали зонды из монокристалла нитрида кремния с консолью 100 мкм и жесткостью от 5,5 до 10 Н/м. Согласно паспортным данным, острие зонда имеет радиус закругления 10 нм, угол схождения – не более 22°. Для получения изображения рельефа поверхности использовался прерывисто-контактный режим, минимизирующий влияние зонда на поверхность. Выполнялось сканирование образцом при неподвижном зонде. Детализация наноструктур на АСМ-изображениях достигалась применением приемов контрастирования путем регистрации сигнала рассогласования фазы колебаний зонда атомно-силового микроскопа – «фазовый контраст» и амплитуда.

Характеристика образца нефти

Нефть Западно-Салымского месторождения, пласты АС₁₁¹ и АС₁₁² (Ачимовская толща), скважина 50346. Интервал перфорации 2222–2226 м, пластовая температура 87 °С. Отбор на устье. Плотность 882,6 кг/м³, вязкость кинематическая при 20 °С – 23,3 мм²/с, содержание асфальтенов – 1,95 мас. % (по ГОСТ 11851–85), смолы не определены, вода – менее 0,03 % – следы (по ГОСТ 2477–65), объемная доля фракции выкипающей до 350 °С – 54 %.

Результаты и обсуждение

Дестабилизация нефтяной дисперсной системы внутри нефтяного пласта с практически гарантированным понижением вязкости остаточной нефти и образованием твердой фазы асфальтенового осадка происходит при физико-химическом воздействии растворителей, состоящих из легких насыщенных углеводородов метанового ряда. Эти растворители могут закачиваться в пласт вместе с водой, используемой для поддержания пластового давления. В качестве растворителя используется природный или попутный газ, газолин, легкая нефть, широкая фракция летучих углеводородов [18–20]. В пласте осаждающие асфальтены реагенты воздействуют не на объем нефти, а на границы раздела фаз, свойства которых зависят от контактирующих веществ: нефть–вода, нефть–газ (СО₂ или метан), нефть–порода.

В выполняемых нами экспериментах на поверхность пленок нефти воздействовали паровой фазой осадителя (н-гексана). Пленки нефти образовывались при растекании капель нефти, наносимых на поверхность стекла или окисленную кремниевую пластинку в атмосферных условиях и при температуре 22–24 °С. Со значительными допущениями моделировали следующие пластовые условия:

- пленки нефти объемом 50 мкл на поверхности стекла или окисленной кремниевой пластинки соответствуют размерам на уровне $\sim 1/2$ объема тетраэдрических и октаэдрических пустот идеального кварцевого песка с размером частиц 0,4–0,6 мм, то есть пленки нефти в трещине коллектора-песчаника;
- микрокапли смачивают поверхность, имея поверхность растекания с краевым углом $\varphi < 90^\circ$;
- атмосферные условия эксперимента близки по свойствам полярности к парам (или жидкости) воды, которые контактируют с пленками нефти в трещине песчаника, поэтому поверхность раздела нефть–воздух формируется теми же нефтяными молекулами, которые образуют поверхность раздела нефть – пластовая вода;
- пленки гомогенны в объеме, но в слоях, примыкающих к кварцевой поверхности, и на границе нефть–воздух концентрируются полярные компоненты, создавая полярную поверхность раздела.

Процесс наблюдения за изменениями на поверхности пленки нефти начинался немедленно после помещения капли нефти в камеру, насыщенную парами н-гексана. На рис. 3 представлена выборка кадров из видеопленки, показывающая изменение формы поверхности пленки нефти в результате воздействия молекул н-гексана. Кадровый период микровидеосъемки 12,5 мс. Первый кадр показывает исходное, невозмущенное состояние поверхности нефти в момент времени $t=0$, второй кадр – через 100 мс, третий – 130 мс, четвертый – 150 мс, а пятый – 600 мс. Представленный на рис. 3 процесс деформации и восстановления формы на отдельном участке поверхности пленки нефти возникает из-за локального уменьшения поверхностного натяжения в результате абсорбции в жидкую нефтяную фазу паров н-гексана. При наблюдении за всей поверх-

ностью пленки можно зафиксировать множество подобных процессов, которые длились в течение нескольких секунд, а затем начинался другой процесс – коагуляция асфальтенов, проходящий интенсивно, но с меньшей скоростью.

Анализ результатов видеосъемки показывает, что адсорбция на поверхности нефти микроскопических капель из паров н-гексана может значительно уменьшить межфазное поверхностное натяжение в локальной области пленки с деформацией поверхности и последующим восстановлением её формы. Параметры съемки не позволили зафиксировать детали процесса мгновенного разрушения межфазного поверхностного слоя, однако процесс деформации участка поверхности и её релаксации удалось зафиксировать достаточно отчетливо.

На рис. 4, а представлено фото капли нефти, растекшейся на подложке. В результате действия паров н-гексана в ней происходит процесс коагуляции асфальтенов, при котором наблюдается изменение цвета и прозрачности капли. На рис. 4, б можно видеть конечный результат этого процесса.

Микровидеосъемка процесса коагуляции асфальтенов показала, что сначала образуются агрегаты из асфальтенов. Их образование происходит в процессе движения, с последующим еще большим укрупнением агрегатов до флоккул. Движение частиц имеет радиальную направленность, от центра к краю, и обусловлено циркулирующим движением среды в вертикальной плоскости. При столкновениях частицы сцепляются и движутся совместно в циркулирующем потоке дисперсной среды с большой скоростью, что указывает на значительное понижение вязкости нефти. Микрочастицы оседают на краю капли, образуя кольцо с характерным рисунком. При застревании новых агрегатов между уже осевшими частицами наблюдается их быстрое вращение вокруг собственной оси.

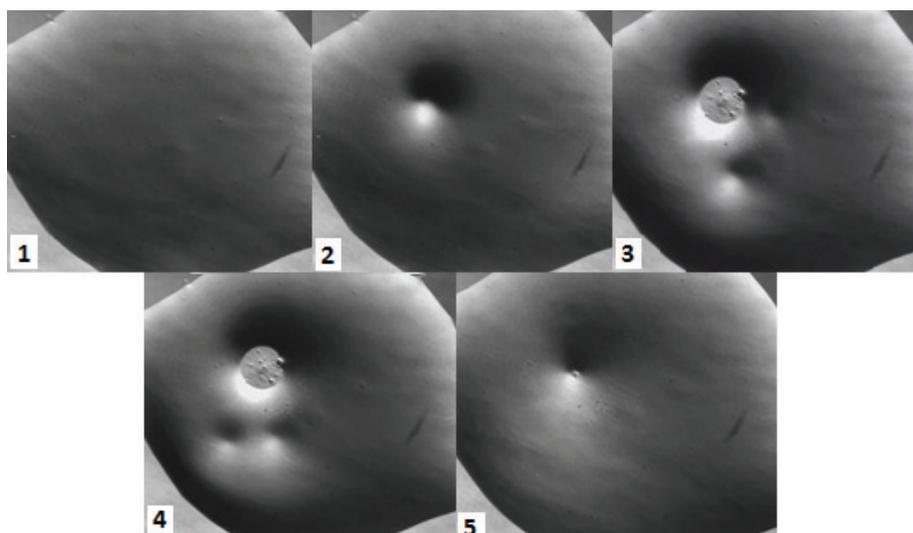


Рис. 3. Взаимодействие паров н-гексана с поверхностью капли нефти

Fig. 3. Interaction of n-hexane vapours with the surface of an oil drop

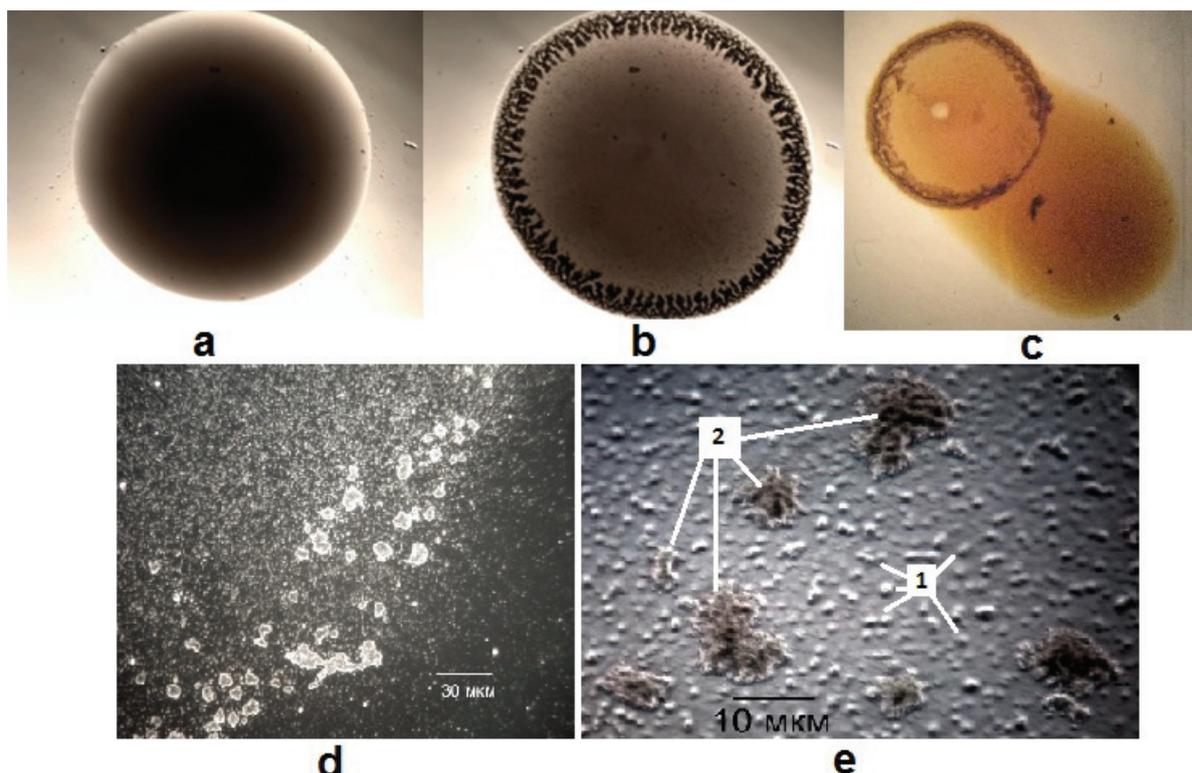


Рис. 4. Последовательность осаждения асфальтенов (а-с) и микрофотографии асфальтеновых структур (d, e) на поверхности подложки: а) исходная капля нефти (диаметр 3 мм); б) образование кольца из агрегатов асфальтенов, просветление капли; с) отделение легких фракций нефти от области осаждения асфальтенов при наклоне подложки; d) фрагмент области адсорбции асфальтенов, полученный методом фазового контраста; e) агрегаты (1) и флоккулы (2) асфальтенов

Fig. 4. Sequence of deposition of asphaltenes (a-c) and micrographs of structures of asphaltenes (d, e) on the surface of the substrate: a) the original oil droplet (the diameter is 3 mm); b) the formation of ring of the asphaltene aggregates, drop enlightment; c) the separation of oil light fractions from the asphaltene deposition area; d) the fragment of asphaltene deposition area obtained by the phase contrast method; e) the aggregates (1) and flocules (2) of asphaltenes

На рис. 4, с можно видеть, как при малейшем наклоне подложки от осажденной твердой фазы асфальтенов отделяется жидкая деасфальтизированная компонента нефти. На рис. 4, d представлена микрофотография фрагмента поверхности в кольцевой области, полученная методом фазового контраста. На ней видны крупные осевшие частицы – флоккулы. Цифрой 1 на рис. 4, e обозначены мелкие агрегаты из асфальтенов, а цифрой 2 – флоккулы из агрегатов асфальтенов. Размер адсорбированных флоккул асфальтенов в среднем от 1 до 5 мкм, наиболее крупных частиц из них – от 5 до 10 мкм. Флоккулы размером 5 мкм и более имеют рыхлую структуру, что видно на рис. 4, e.

Применение микроскопии фазового контраста позволило установить, что на поверхности раздела подложка – пленка нефти образуется тонкий слой из адсорбированного вещества. Структура вещества была изучена методом атомно-силовой микроскопии и описана ниже. Установлено, что адсорбированный слой не растворяется в н-гексане, но растворяется в толуоле. Было сделано предположение – это адсорбированные кластеры наноагрегатов асфальтенов.

Учитывая, что основной целью работы было изучение самоорганизации нефтяной системы на поверхности твердого тела в неравновесных условиях действия паров н-гексана, мы не оценивали кинетические аспекты процесса. Но можно отметить, что цифровая обработка микро-видео данных с применением компьютерной денситометрии и сегментации деталей изображения [21] позволит оценить значение константы скорости коагуляции асфальтенов.

Уравнение (4), описывающее процесс образования отложений асфальтенов в результате деасфальтизации микрообъема капли, имеет вид:

$$\frac{dN(t)}{dt} = K(N_0 - N(t))^2, \quad (4)$$

где K – константа скорости коагуляции; N_0 – исходное количество частиц; $N(t)$ – количество частиц в момент времени t .

Отсюда можно найти целый ряд параметров системы [22]:

- связь константы скорости коагуляции с вязкостью среды и температурой (5):

$$K = \frac{4}{3\eta} kT, \quad (5)$$

где η – кинематическая вязкость системы; k – постоянная Больцмана;

- связь константы скорости коагуляции с коэффициентом диффузии (6):

$$K = 8\pi dD, \quad (6)$$

где d – размер частиц дисперсной фазы (асфальтенов, смол); D – коэффициент диффузии;

- связь коэффициента диффузии, размера частиц дисперсной фазы и вязкости системы (уравнение Энштейна–Стокса (7)):

$$D = \frac{1}{6\pi\eta d} kT, \quad (7);$$

- критическое значение поверхностного или межфазного натяжения (уравнение Ребиндера–Щукина (8)):

$$\sigma_{кр} = \frac{\beta}{d^2} kT, \quad (8)$$

где $\beta=15...30$ – безразмерный коэффициент, учитывающий форму частиц и изменение энтропии

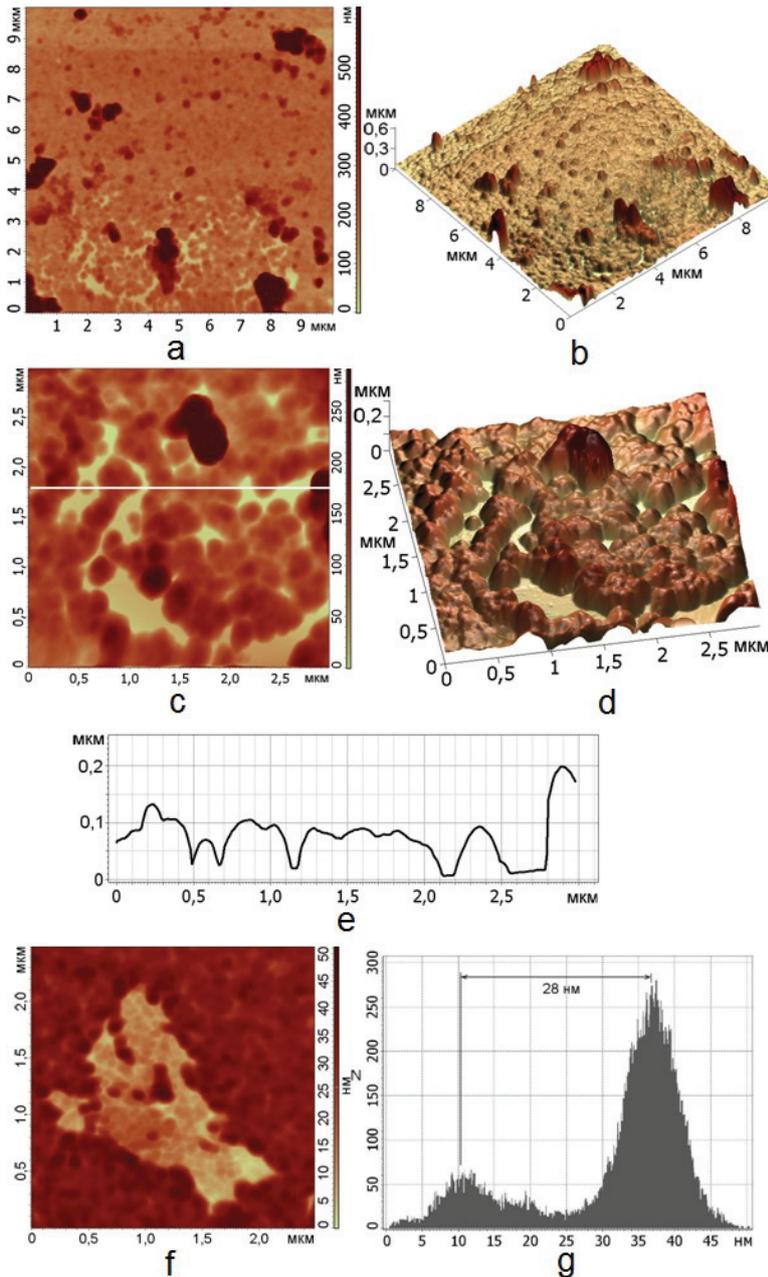


Рис. 5. АСМ-изображение (и элементы его обработки) фрагмента области осаждения асфальтенов на поверхности подложки: а), б), с), d), f) 2D и 3D-изображения; с) профиль сечения по координате $y=1,8$ мкм; г) плотность распределения значений функции $Z(X,Y)$

Fig. 5. AFM-image (and its processing) of a part of deposition of asphaltenes on the surface of the substrate: а), b), с), d), f) 2D and 3D images; с) the profile of cross section in the coordinate $y=1,8$ μm; г) the distribution density of $Z(X,Y)$ function values

при коагуляции или диспергировании коллоидных частиц [22, 23].

Для решения задачи определения морфологии и размера (d) дисперсных частиц – кластеров наноагрегатов асфальтенов – применен метод АСМ. С целью минимизации действия острия зонда применялся бесконтактный режим сканирования исследуемой поверхности.

На рис. 5, *a* и *b* приведены двух- и трехмерные АСМ-изображения поверхности подложки со слоями осажденных асфальтенов после стекания подвижной деасфальтизированной нефти из зоны осаждения. Масштаб АСМ-изображений по координатной оси z отличается от масштаба осей x и y в несколько раз, что приводит к вытянутости объектов по этой оси. Зафиксирована двухслойная структура адсорбата. На поверхности слоя наблюдаются наноагрегаты асфальтенов размером от 10 до 100 нм и агрегаты размером от 0,1 до 0,35 мкм, флоккулами можно назвать образования с размером от 0,3 до 1 мкм. Между частицами на поверхности подложки есть свободное пространство, этот фрагмент поверхности использован для проведения профиля сечения и измерения размеров отдельных адсорбированных частиц. По профилю сечения (рис. 5, *e*), проведенному по координате $y=1,8$ мкм на рис. 5, *c*, диаметр самых мелких структур, измеренный в их основании, составляет 100–130 нм, а их высота – от 50 до 100 нм. Наиболее крупные частицы имеют размеры до 350 нм.

По изображению двухслойной структуры, состоящей из агрегатов асфальтенов (рис. 5, *f*), сделана статистическая оценка средних размеров частиц (d) в верхнем слое адсорбированных класте-

ров наноагрегатов асфальтенов. Расстояние между пиками гистограммы значений плотности распределения функции $Z(X_i Y_j)$ (рис. 5, *g*), соответствует среднему размеру частиц в верхнем слое $d=28$ нм. Этот размер был принят за диаметр кластера наноагрегата ассоциативных асфальтеновых структур нефтяной дисперсной системы [24]. В таком случае величина критического поверхностного натяжения асфальтенов при температуре 298 К, оцененная на основании уравнения (8), составляет $0,8...1,5 \cdot 10^{-4}$ Дж/м².

При значениях $\sigma \leq \sigma_{кр}$ в нефтяной дисперсной системе будет происходить самопроизвольное диспергирование асфальтенов, а при значениях $\sigma > \sigma_{кр}$ – образование кластеров наноагрегатов, осаждение и образование флоккул. Можно сделать предположение, что наблюдаемый в работе процесс перехода пробы нефти из равновесного в неравновесное состояние происходил из-за изменения значения поверхностного натяжения асфальтенов нефти, в результате действия паров *n*-гексана, т. е. добавления в систему новой компоненты. Приведенные в работе уравнения (2) и (3) описывают эти два состояния асфальтенов.

Для выяснения характера взаимодействия между кластерами наноагрегатов асфальтенов в слое (рис. 6, *a*) нами был проведен простой и наглядный опыт. Участок поверхности размером 2×2 мкм сканировали в контактном режиме (рис. 6, *b*). Прилипания асфальтенов к зонду не происходило, все сдвинутые им асфальтены остались на образце и образовали флоккулу.

По морфологическим признакам так ведет себя структура, обладающая скорее вязкоупругими

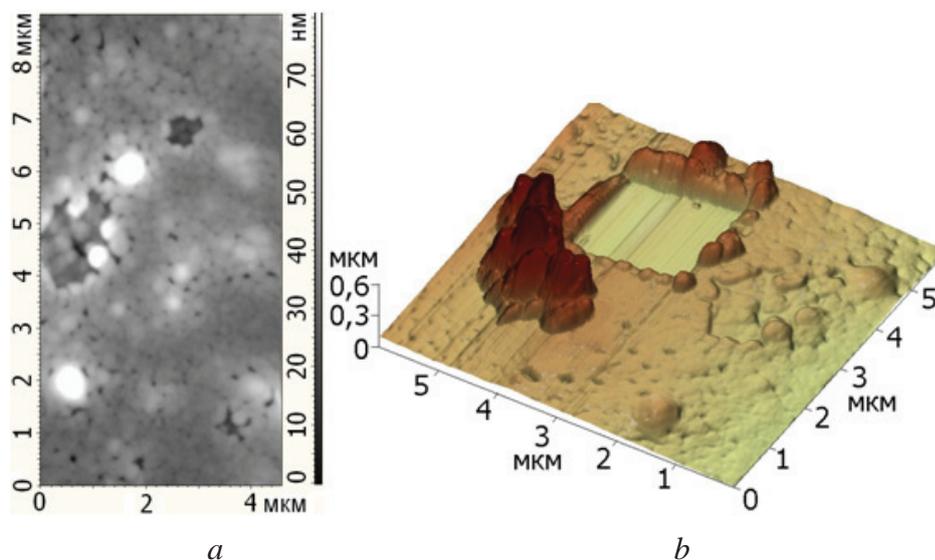


Рис. 6. АСМ-изображение многослойного покрытия асфальтенами поверхности подложки: а) вид сверху; б) трехмерное изображение рельефа поверхности с углублением прямоугольной формы, сделанной зондом атомно-силового микроскопа в многослойном покрытии асфальтенами подложки

Fig. 6. AFM-image of the multilayer coating of the substrate surface with the asphaltenes: a) the top view; b) the three-dimensional image of the surface relief with the rectangular shaped recess made by a probe of the atomic force microscope in the multilayer coating of the asphaltenes substrate

свойствами, чем пластическими или хрупкими. Механическое воздействие на адсорбированный слой, обладающий вязкоупругими свойствами, приводит к отрыву слоя от адсорбционной поверхности и мгновенному сворачиванию частиц во флоккулу. Образующиеся флокулярные и более крупные структуры, из-за слабой связи с подложкой, могут быть сорваны со своего места потоком деасфальтизированной нефти и перенесены в другое место.

Во всех проведенных экспериментах образование третьего слоя асфальтенов не наблюдалось. Вместо него из агрегатов асфальтенов начинают образовываться флокулы, которые за счет конвективных потоков перемещаются к периметру ка-

пли, где оседают в виде кольцевого грубодисперсного депозита. Эти образования относительно подвижны и под действием механических факторов могут сдвигаться.

В результате процесса деасфальтизации капли осветленной нефти становятся настолько подвижными, что при малейшем наклоне подложки истекают из области отложения асфальтенов. Поэтому в данной работе было проведено изучение продуктов адсорбции при движении жидкой капли нефти по подложке. Наблюдения, сделанные при выполнении опыта, были обобщены в схеме, представленной на рис. 7, а.

На рис. 7, b, c представлены АСМ-изображения участков поверхности подложки, обозначенные на

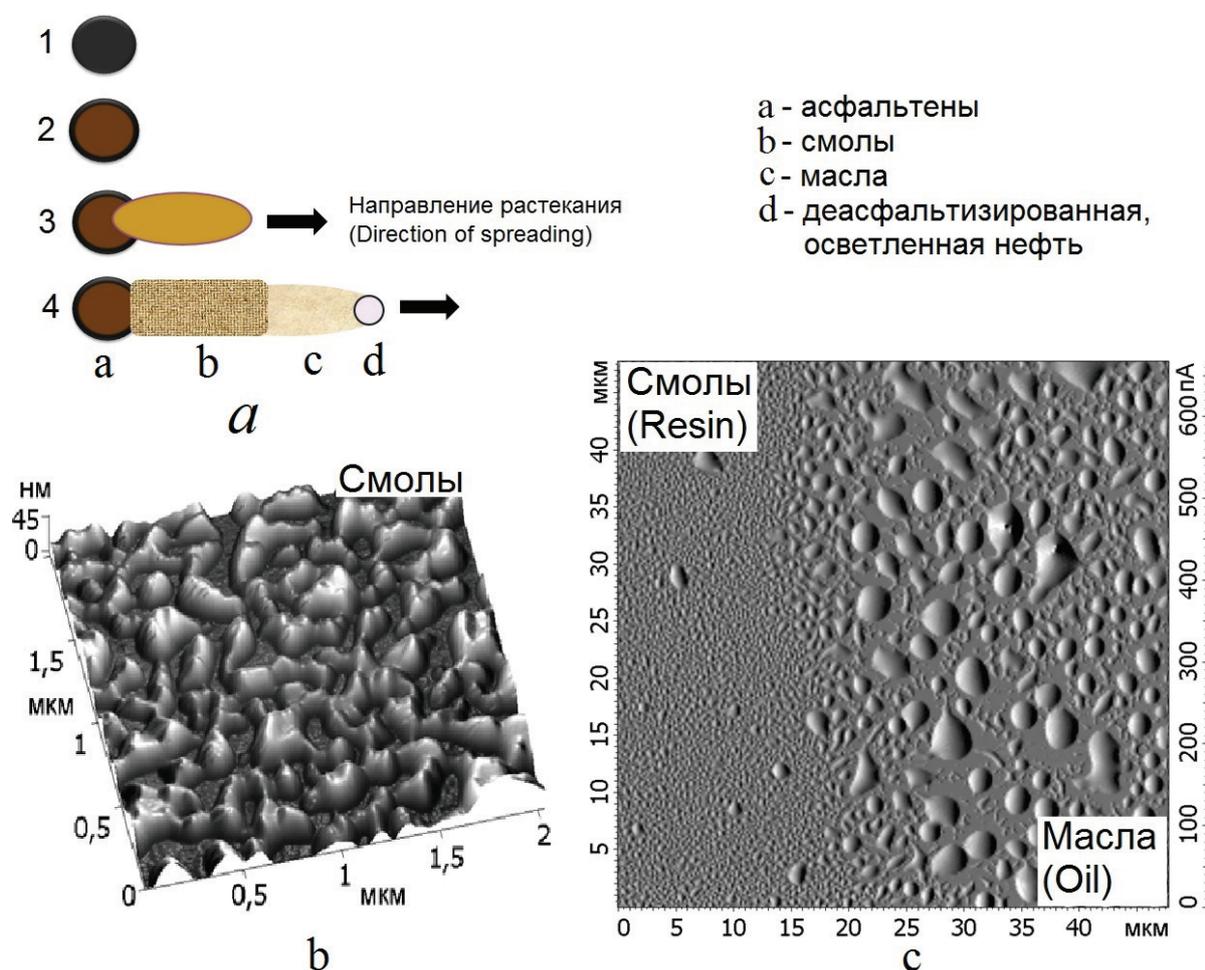


Рис. 7. А) схема процесса деасфальтизации капли нефти в парах *n*-гексана: 1 – исходная капля нефти на поверхности стекла; 2 – образование отложений из асфальтенов и осветление нефти; 3 – растекание подвижной, деасфальтизированной нефти по поверхности подложки; 4 – в процессе растекания капли нефти образуется адсорбат, состоящий из: а) асфальтенов и парафинов; б) смол; в) масел; г) деасфальтизированной и осветленной нефти. б) трехмерное АСМ-изображение фрагмента области адсорбции смол, что соответствует на рис. 7, А участку, обозначенному буквой «б». в) АСМ-изображение фрагмента поверхности с адсорбированными смолами и маслами

Fig. 7. А) the scheme of asphaltene precipitation of oil drop in *n*-hexane vapor: 1 is the initial oil drop on the glass surface; 2 is the formation of asphaltene deposit and oil lightening; 3 is movable spreading of mobile deasphaltizing oil on the surface of the substrate; 4 in the course of spreading of oil drop the adsorbate consisting from: a) asphaltene and paraffin; b) resins; c) oils; d) clarified liquid oil is formed; б) the three-dimensional ASM-image of a fragment of resin adsorption area that corresponds to the site designated with the letter «b» in fig. 7, a; в) the ASM-image of a fragment of the surface with the adsorbed resins and oils

рисунке 7, а, как «b» и «с» – смолы и масла. Трехмерное АСМ-изображение фрагмента поверхности с адсорбированными смолами показано на рис. 7, b. АСМ-изображение участка поверхности с адсорбированными смолами и маслами показано на рис. 7, с. Можно видеть, что в процессе растекания деасфальтизированной нефти происходила последовательная адсорбция смол и масел. Морфология области адсорбции смол существенно отличается от области адсорбции масел.

Наблюдаемое осаждение асфальтенов и последовательное разделение смол, масел и светлых фракций нефти в определенной мере схоже с ситовыми явлениями, сопровождающими течения нефти в пористой среде, и является результатом межфазных взаимодействий в самой нефтяной дисперсной системе и её отдельных микрокомпонентов с поверхностью растекания [3, 7].

Заключение

Используя оригинальную методику исследования процесса осаждения асфальтенов пленочной нефти в условиях дестабилизирующего воздействия паров н-гексана, охарактеризованы морфологические свойства агрегатов асфальтенов. На исследуемой поверхности зафиксировано несколько адсорбционно удерживаемых структурных образований из асфальтенов: наноагрегаты – 10–100 нм; агрегаты – 100–350 нм; флоккулы – 0,3–1 мкм. Методом оптической и атомно-силовой микроскопии установлено, что ближайший к поверхности подложки слой адсорбированного вещества представляет собой двухслойное образование из кластеров наноагрегатов асфальтенов. Верхний слой более рыхлый, чем нижний, и, возможно, менее упорядочен. По данным атомно-силовой микроскопии определена средняя толщина одного слоя, которая была принята за средний размер кластера наноагрегата асфальтенов $d=28$ нм.

Определенный авторами размер наноагрегата асфальтенов позволил рассчитать критическое значение поверхностного или межфазного натяжения асфальтенов нефти при температуре 298 К и сделать предположение, что наблюдаемый в работе процесс перехода пробы нефти из равновесного в неравновесное состояние происходил из-за измене-

ния значения поверхностного натяжения асфальтенов нефти, в результате действия паров н-гексана, т. е. добавления в систему новой компоненты. Приведенные в работе уравнения (2) и (3) описывают эти два состояния асфальтенов.

Образование третьего слоя из кластеров наноагрегатов асфальтенов не наблюдалось, вместо него из кластеров наноагрегатов асфальтенов начинают образовываться агрегаты и флоккулы с последующим осаждением по периметру пленки в виде кольцевого грубодисперсного депозита.

Установлено, что при механическом воздействии острая зонда на асфальтеновые наноструктуры происходит отрыв частиц от адсорбционной поверхности и «сворачивание» их в флоккулы.

В работе показано, что деасфальтизированная пленка нефти даже при малых напряжениях сдвига отделяется от области осаждения асфальтенов и растекается по поверхности подложки. Пленка нефти, растекаясь по подложке, испытывает действие поверхностных сил со стороны подложки. Результатом этого взаимодействия является адсорбционное фракционирование нефти на смолы и масла, которые последовательно адсорбируются на поверхности твердого тела.

Полученные результаты позволяют сделать предположение, что при дестабилизации нефтяной дисперсной системы в нефтяном пласте на поверхности порового пространства может находиться вполне определенная доля осаждающихся асфальтенов – адсорбционно удерживаемая самоорганизующаяся система ассоциатов. Другая часть асфальтенов, структурированная в форме агрегатов и флоккул, образует отложения в виде твердой фазы по краям пленок нефти. Незначительная часть этой твердой фазы может двигаться вместе с деасфальтизированной нефтью.

Результаты исследования показывают, что данная работа может быть основой для развития комплексной методики изучения протекания неравновесных термодинамических процессов в пленках нефти при добавлении в эту систему новых компонент.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований по проекту 15-45-00057, вид проекта «урал_а, региональный конкурс Урал: инициативные».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Унгер Ф.Г., Андреева Л.Н. Фундаментальные аспекты химии нефти. Природа смол и асфальтенов. Институт химии нефти Сибирского отделения РАН. – Новосибирск: Наука. Сибирская издательская фирма РАН, 1995. – 192 с.
2. Ганеева Ю.М., Юсупова Т.Н., Романов Г.В. Асфальтеновые наноагрегаты: структура, фазовые превращения, влияние на свойства нефтяных систем // Успехи химии. – 2011. – Т. 80. – № 10. – С. 1034–1050.
3. Asphaltenes, Heavy Oils, and Petroleomics / O.C. Mullins, E.Y. Sheu, A. Hammami, A.G. Marshall. – New York: Springer Science+Business Media, LLC, 2007. – 677 p.
4. Asphaltenes Explained for the Nonchemist / O.C. Mullins, A.E. Pomerantz, A.B. Andrews, J.Y. Zuo // *Petrophysics*. – 2015. – V. 56. – № 3. – P. 266–275.
5. Unraveling the Molecular Structures of Asphaltenes by Atomic Force Microscopy / B. Schuler, G. Meyer, D. Pena, O.C. Mullins, L. Gross // *Journal of the American Chemical Society*. – July, 2015. – V. 31. – № 137. – P. 1–7.
6. Буря Е.Г. Исследование агрегативной устойчивости нефтей при взаимодействии с углеводородными растворителями: дис. ... канд. техн. наук. – М., 2002. – 106 с.
7. A New Model for Describing the Adsorption of Asphaltenes on Porous Media at a High Pressure and Temperature under Flow Con-

- ditions / N.N. Nassar, T. Montoya, C.A. Franco, F.B. Cortés, P. Pereira-Almao // *Energy Fuels*. – 2015. – V. 29. – № 7. – P. 4210–4221.
8. ГОСТ 11851–85. Нефть. Метод определения парафина. – М.: Стандартинформ, 2006. – 21 с.
9. Методы извлечения остаточной нефти / М.Л. Сургучев, А.Т. Горбунов, Д.П. Забродин и др. – М.: Недра, 1991. – 347 с.
10. Asphaltene Precipitation in Crude Oils: Theory and Experiments / E. Buenrostro-Gonzalez, C. Lira-Galeana, A. Gil-Villegas, J. Wu // *AIChE Journal*. – October 2004. – V. 50. – № 10. – P. 2552–2570.
11. Камьянов В.Ф. Высокомолекулярные гетероатомные компоненты нефтей: автореф. дис. ... д-ра хим. наук. – Томск, 1992. – 261 с.
12. Ferris S.W., Black E.P., Clelland J.B. Aromatic structures in asphaltic fractions // *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Develop.* – 1967. – V. 6. – № 2. – P.127–132.
13. Yen T.F. Structure of petroleum asphaltenes and its significance // *Energy Sources*. – 1974. – V. 1. – № 6. – P. 447–456.
14. Рентгено-дифракционный анализ смолисто-асфальтеновых компонентов западно-сибирской нефти / В.Ф. Камьянов, Н.В. Бодрая, П.П. Сивирилов, Ф.Г. Унгер, Т.А. Филимонова, В.Н. Чернявский // *Нефтехимия*. – 1989. – Т. 29. – № 1. – С. 1–13.
15. Groenzin H., Mullins O.C. Molecular Size and Structure of Asphaltenes from Various Sources // *Energy & Fuels*. – May 2000. – V. 14. – № 3. – P. 677–684.
16. A multicomponent diffusion model for gas charges into oil reservoirs / S. Pan, J.Y. Zuo, K. Wang, Y. Chen, O.C. Mullins // *Fuel*. – 2016. – V. 180. – P. 384–395.
17. Оценка параметра растворимости алкилфенолформальдегидных смол / Н.А. Охотина, Д.А. Ведашкина, М.Ф. Ильязов, А.П. Савельчев // *Вестник Казанского технологического университета*. – 2011. – № 7. – С. 114–118.
18. Single horizontal well process for solvent/solute stimulation: пат. США № 5167280 А. опубл.: 01.12.1992.
19. Combined steam and vapor extraction process (savex) for in situ bitumen and heavy oil production: пат. США № 6662872 В2. опубл.: 16.12.2003.
20. Способ извлечения высоковязких нефтей и природных битумов из залежи: пат. РФ № 2475636. опубл.: 20.02.2013. – Бюл. № 5.
21. Burger W., Burge M.J. *Digital Image Processing: an Algorithmic Introduction Using Java (Texts in Computer Science)*. 2nd edition. – New York: Springer, 2016. – 811 p.
22. Щукин Е.Д., Перцов Е.В., Амелин Е.А. *Коллоидная химия*. 7-е изд., испр. и доп. – М.: Изд-во «Юрайт», 2004. – 444 с.
23. Органические нефтяные отложения и их утилизация / А.З. Биккулов, Р.Г. Нигматуллин, А.К. Камалов, В.Ю. Шолом. – Уфа: Уфимск. гос. авиац. техн. ун-т, 1997. – 180 с.
24. Акбарзаде К., Асфальтены: проблемы и перспективы / К. Акбарзаде, А. Хаммами, А. Харрат, Д. Чжан, С. Алленсон, Д. Крик, Ш. Кабир, А. Джамалуддин, А.Дж. Маршал, Р.П. Роджерс, О.К. Маллинс, Т. Солбаккен // *Нефтегазовое обозрение*. – Лето, 2007. – С. 28–53.

Поступила 26.09.2016 г.

Информация об авторах

Коржов Ю.В., кандидат химических наук, доцент кафедры геологии Института природопользования Югорского государственного университета.

Орлов С.А., кандидат физико-математических наук, директор АНО «Югорский центр нанотехнологий».

UDC 553.982.2

AGGREGATION AND COAGULATION OF ASPHALTENES IN OIL FILM: PHYSICAL CHARACTERISTICS OF SURFACE DEPOSIT PRODUCTS

Yuriy V. Korzhov¹,
ykor1962@mail.ru

Sergey A. Orlov²,
yunitov@mail.ru

¹ Yugra State University,
16, Chekhov Street, Khanty-Mansiysk, 628011, Russia.

² Yugra Nanotechnology Center,
45, Chekhov Street, Khanty-Mansiysk, 628007, Russia.

The relevance of the discussed issue is caused by the practical significance of studying aggregation of asphaltenes in oil film and determining the dimensional parameters of micro- and nanostructures of the deposited components. The previously conducted researches on deposition of asphaltenes from solutions of oil in *n*-hexane were not associated with the study of such objects as «film oil – *n*-hexane vapors». For this reason, the studies on development of methods for imaging coagulation and deposition of asphaltenes in oil films are of special scientific interest.

The main aim of the study is to get the experimental data on aggregation of asphaltenes of film oil on the surface of a solid body in terms of destabilizing effects of *n*-hexane vapors; to study the morphology and determine the dimensional parameters of the precipitated asphaltenes.

The methods used in the study. The authors have applied microvideo for detecting fast processes on the surface of oil films in *n*-alkanes vapors. Coagulation and deposition of asphaltenes in oil films were visualized using digital optical microscopy. The morphology and structural parameters of the precipitated asphaltenes were determined by atomic force microscopy (AFM).

The results. It was ascertained that in the system «oil film – *n*-hexane vapor», the aggregation of asphaltenes is preceded by local deformation of the film surface in areas of adsorption and penetration of saturated vapor of *n*-hexane into the oil phase. Typical movement of microparticles of asphaltenes in oil film recorded by the digital optical microscopy can be explained by disperse medium circulation. Using the atomic force microscopy method the authors determined the dimensional parameters of the precipitated asphaltene structure. The paper demonstrates the possibility of applying the atomic force microscopy for imaging resins and oils in adsorbed state. The results show that oil asphaltenes deposition on a solid body surface is in nonequilibrium conditions. The research can be used to develop the integrated methodology to study aggregation and coagulation of asphaltenes in oil films using digital optical microscopy and microvideo, and to study the morphology of precipitated asphaltene nanostructures by the atomic force microscopy.

Key words:

Asphaltenes, film oil, oil dispersion system, aggregation, asphaltene precipitation and coagulation, surface tension, optical microscopy, atomic force microscopy.

The research was supported by the Russian Foundation of Fundamental Researches in the project 15–45–00057 «Regional competition «Ural»: initiative».

REFERENCES

1. Unger F.G., Andreeva L.N. *Fundamentalnyie aspekty khimii nef-ti. Priroda smol i asfaltenov. Institut khimii nef-ti Sibirskogo otdeleniya RAN* [Fundamental aspects of petroleum chemistry. The nature of resins and asphaltenes. Institute of petroleum chemistry, Siberian branch of the Russian Academy of Sciences]. Novosibirsk, Nauka Publ., Siberian publishing firm RAS, 1995. 192 p.
2. Ganeeva Yu.M., Yusupova T.N., Romanov G.V. Asphaltene nano-aggregates: structure, phase transformations, effect on the properties of petroleum systems. *Uspekhi khimii*, 2011, vol. 80, no. 10, pp. 1034–1050. In Rus.
3. Mullins O.C., Sheu E.Y., Hammami A., Marshall A.G. *Asphaltenes, Heavy Oils, and Petroleomics*. New York, Springer Science+Business Media, LLC, 2007. 677 p.
4. Mullins O.C., Pomerantz A.E., Andrews A.B., Zuo J.Y. Asphaltenes Explained for the Nonchemist. *Petrophysics*, 2015, vol. 56, no. 3, pp. 266–275.
5. Schuler B., Meyer G., Pena D., Gross L. Unraveling the Molecular Structures of Asphaltenes by Atomic Force Microscopy. *Journal of the American Chemical Society*, July 31, 2015, vol. 31, no. 137, pp. 1–7.
6. Burya E.G. *Issledovanie agregativnoy ustoychivosti nef-tey pri vzaimodeystvii s uglevodorodnymi rastvoritel'yami*. Dis. Kand. nauk [The study of aggregative stability of oils at interaction with hydrocarbon solvents. Cand. Diss.]. Moscow, 2002. 106 p.
7. Nassar N.N., Montoya T., Franco C.A., Cortés F.B., Pereira-Al-mao P. A New Model for Describing the Adsorption of Asphaltenes on Porous Media at a High Pressure and Temperature under Flow Conditions. *Energy Fuels*, 2015, vol. 29, no. 7, pp. 4210–4221.
8. *GOST 11851–85. Neft. Metod opredeleniya parafina* [State Standard. Oil. Method for determining paraffin]. Moscow, Standartin-form Publ., 2006. 21 p.
9. Surguchev M.L., Gorbunov A.T., Zabrodin D.P. *Metody izvleche-niya ostatochnoy nef-ti*. [Methods of extraction of residual oil]. Moscow, Nedra Publ., 1991. 347 p.
10. Buenrostro-Gonzalez E., Lira-Galeana C., Gil-Villegas A., Wu J. Asphaltene Precipitation in Crude Oils: Theory and Experiments. *AIChE Journal*, October 2004, vol. 50, no. 10, pp. 2552–2570.
11. Kamyarov V.F. *Vysokomolekulyarnye geteroatomnye komponenty nef-tey*. Dis. Dokt. nauk [High-molecular heteroatomic components of crude oils. Dr. Diss.]. Tomsk, 1992. 261 p.

12. Ferris S.W., Black E.P., Clelland J.B. Aromatic structures in asphaltic fractions. *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Develop.*, 1967, vol. 6, no. 2, pp. 127–132.
13. Yen T.F., Structure of petroleum asphaltenes and its significance. *Energy Sources*, 1974, vol. 1, no. 6, pp. 447–456.
14. Kamyarov V.F., Bodraya N.V., Sivirilov P.P., Unger F.G., Filimonova T.A., Chernyavskiy V.N. X-ray diffraction analysis of resinous-asphaltenic components of West Siberian oil. *Neftekhimiya*, 1989, vol. 29, no. 1, pp. 1–13. In Rus.
15. Groenzin H., Mullins O.C. Molecular Size and Structure of Asphaltenes from Various Sources. *Energy & Fuels*, May 2000, vol. 14, no. 3, pp. 677–684.
16. Pan S., Zuo J.Y., Wang K., Chen Y., Mullins O.C. A multicomponent diffusion model for gas charges into oil reservoirs. *Fuel*, 2016, vol. 180, pp. 384–395.
17. Okhotina N.A. Vedyashkina D.A., Ilyasov M.F., Savelchev A.P. Estimation of solubility parameter of alkylphenolformaldehyde resins. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta*, 2011, no. 7, pp. 114–118. In Rus.
18. Diaz Z., French R.N., Worren G.M. *Single horizontal well process for solvent/solute stimulation*: Pat. USA no. 5167280 A, 2012.
19. Gutek H., Harschnitz B., Myers R.D., Okazawa T. *Combined steam and vapor extraction process (savex) for in situ bitumen and heavy oil production*: Pat. USA no. 6662872 B2, 2003.
20. Yakubov M.R., Borisov D.N., Romanov G.V., Margulis B.Ya., Ibatullin R.R., Ibragimov N.G., Yakubson K.I. *Sposob izvlecheniya vysokovyazkikh neftey i prirodnykh bitumov iz zalezhi* [A method of extracting heavy oil and natural bitumen out of deposits]. Pat. RF no. 2475636, 2013.
21. Burger W., Burge M.J. *Digital Image Processing: an Algorithmic Introduction Using Java (Texts in Computer Science)*. 2nd edition. New York, Springer, 2016. 811 p.
22. Shehukin E.D. *Kolloidnaya khimiya* [Colloidal chemistry]. Moscow, Yurayt Publ., 2006. 444 p.
23. Bikkulov Z.A., Nigmatullin R.G., Kamalov A.K., Sholom V.Yu. *Organicheskie neftyanye otlozheniya i ikh utilizatsiya* [Organic sludge and their recycling]. Ufa, USATU Publ., 1997. 180 p.
24. Akbarzade K., Khammami A., Kharrat A., Zhang D., Allenson S., Crick D., Kabir S., Jamaluddin A. (Jamal), Marshall A.D., Rodgers R.P., Mullins O.K., Solbakken T. Asphaltene: problemy i perspektivy [Asphaltene: problems and prospects]. *Oil and gas review*. Summer 2007. pp. 28–53.

Received: 26 September 2016.

Information about the authors

Yuriy V. Korzhov, Cand. Sc., associate professor, Yugra State University.

Sergey A. Orlov, Cand. Sc., director of Yugra Nanotechnology Center.