

10. АВТОРСКА СПРАВКА на научните приноси във всички трудове

на гл. ас. д-р Пламен Христов Чуков

Авторската справка се базира на 36 научни публикации (реферирани в базата данни Scopus), включително една глава от книга, и 5 публикации в сборници от конференции. Върху тези работи към днешна дата в Scopus са забелязани 1199 цитата (с изключени самоцитати от всички автори) със съответстващ Хирш индекс (*h-index*) 17. Научните изследвания в основата на тези публикации са проведени основно в ИФХ-БАН, CanmetENERGY-Natural Resources Canada и Университета на Алберта, Канада. Основните и резултати могат да се групират в следните, традиционни за ИФХ-БАН, области:

1. Механизми на стабилизация на петролни емулсии от тип вода/масло и влияние на различните петролни фракции.
2. Дизайн на оригинална научна апаратура за изследване на тънки течни филми.
3. Кинетика на изтичане и взаимодействия в тънки течни филми, образувани между капка/мехурче и плоска твърда повърхност.
4. Връзка между адсорбционните свойства на ПАВ върху фазова граница вода/въздух и поведението на тънките течни филми.

Основните приноси по гореизброените области на научен интерес са обобщени по-долу, като препратките към съответните публикации следват номерацията в приложения документ „Списък на всички публикации, изобретения и научно-приложни разработки, които се оценяват по съвкупност“.

1. Механизми на стабилизация на петролни емулсии от тип вода/масло и влияние на различните петролни фракции. [6, 10-12, 14, 15, 17- 20, 22, 23, 25, 26, 31, 33, 35]

В процеса на добив на петрол се получават изключително стабилни емулсии от тип вода/масло, които са крайно нежелателни. Механизмът на стабилизация на тези емулсии не е изяснен напълно и за решаването на този проблем проведохме серия от систематични моделни изследвания с тънки течни емулсионни филми. Тези изследвания доведоха до по-добро разбиране на механизмите на стабилизация и изясниха влиянието на редица фактори, които определят стабилността на петролните емулсии.

1.1. Ефект на концентрацията на битум и състава на разтворителя (ароматен/алифатен). Изследвани са тънки течни емулсионни филми от битумни разтвори с различна концентрация и състав на разтворителя (смеси на толуен (ароматен) и хептан (алифатен)). Беше установено, че времената на живот, дебелините и скоростта на изтичане на филмите вода/битум зависят от концентрацията на битум. За разтворители с предимно алифатен характер, свойствата на емулсионните филми се променят рязко при добре дефинирано критично разреждане (отношението разтворител/битум), съвпадащо с критичното разреждане за агрегация и преципитация на асфалтени в обема на разтвора, при което свойствата на емулсиите се променят драстично. Микроскопските наблюдения показаха, че над критичното разреждане, границите вода/масло се „втвърдяват“ и се образуват малки агрегати от асфалтени.

1.2. Предложен е нов механизъм за стабилизиране на петролните емулсии от типа вода/масло [6, 10, 11, 12]. Агрегацията на асфалтени може да стабилизира петролните емулсии посредством формирането на 3D макро-структура в масления филм, разделящ приближаващите се водни капчици. Тези 3D структури може да модифицират реологичните свойства на течността във филма в неньютонова течност, която се характеризира с напрежение на провлачване (гел). Това от своя страна може да спре изтичането на филма преди достигане на критичната дебелина на късане и по този начин да има стабилизиращ ефект върху емулсията. Предложеният нов механизъм за стабилизиране не предполага амфифилен характер на асфалтените (какъвто те не притежават, въпреки подобни твърдения в някои публикации по темата). Предложеният нов механизъм позволи да обясним експериментално получените криви на кинетиката на изтичане на тънките филми, повисоките от очакваните равновесни дебелини на филма и наблюдаваните „не-изтичащи димпли“.

1.3. Ролята на различните битумни фракции за стабилизирането на емулсии вода/масло. [12] Изследвани са кинетиката на изтичане, равновесните дебелини и времената на живот на тънки филми вода/масло, стабилизирани с битум, с асфалтени и с битум с премахнати асфалтени, всички разтворени в толуен. Получените резултати показаха, че асфалтените стабилизируют филмите при много по-ниски концентрации в сравнение с битум и битум без асфалтени. Филмите стабилизирани с асфалтени изтичат значително по-бавно от тези с битум и битум без асфалтени, и са със значително по-голяма

дебелина (40-90 nm) от тези с битум без асфалтени (~10 nm). Ефектите на стареене на филма, като увеличаване на дебелината, образуване на агрегати и „втвърдяването“ на границите на филма, се наблюдават само за филмите стабилизирани с асфалтени и не се регистрират за другите две системи. Тези резултати показват ключовата роля на асфалтените за стабилизацията на петролните емулсии.

1.4. Разделяне и характеризирание на подфракциите на асфалтени, отговорни за стабилизирането на емулсии вода/масло. [15, 17, 19, 23, 25] Обикновено асфалтените се разделят на подфракции въз основа на тяхната разтворимост в разтворители с различна степен на алифатно съдържание. Ние предложихме процедура за разделяне на асфалтените въз основа на техния афинитет към фазовата граница вода/масло. Беше установено, че подфракцията на асфалтените с най-голям афинитет към фазовата граница (IAA) представлява по-малко от 2 % от всички асфалтени (WA), но премахването ѝ има драматичен ефект върху свойствата на емулсионните филми. Беше установено също, че IAA подфракцията се адсорбира необратимо на границата масло-вода и образува повърхностни слоеве с нисък модул на свиваемост. Двете основни подфракции, IAA и останалите асфалтени (RA) са характеризирани чрез различни химични анализи и резултатите бяха използвани за конструирането на усреднени (типични) химични структури на IAA и RA. Симулации с молекулярна динамика (MD) използващи получените усреднени структури показва, че IAA молекулите се самоорганизируют в обема на разтвора образувайки супермолекулярни структури и формират пореста мрежа на междуфазовата граница, което е в съгласие с предложението от нас за механизъм в предишната експериментална работа [12]. При по-нататъшно усъвършенстване на процедурата на разделяне на асфалтените подфракции, беше изследван ефекта на типа на разтворителя (отношението ароматен/алифатен) върху химичния състав и свойства на извлечените IAA фракции.

1.5. Ефект на агрегацията на асфалтени върху реологичните свойства на разтвори на битум [18, 22, 31, 43] Вискозитетът на битумни разтвори с толуен, хептан и хептол (смес от хептан и толуен (80:20, обемни)) е изследван в продължение 30 дни. Установено е, че над критичното разреждане за преципитация на асфалтените, вискозитетът на разтворите намалява във времето, докато в толуен и под критичните разреждания за разтворители съдържащи хептан, няма забележима промяна във вискозитета. Намаляването на вискозитета е обяснено с агрегацията на асфалтените и последващо образуване на

кълстери, които се утаяват и в резултат на това намаляват съдържанието на асфалтени в разтвора. Наблюдаваната зависимост на вискозитета от времето, показва че агрегацията на асфалтени е продължителен процес с времева скала от седмици, а не се ограничава само със сравнителния кратък период на първоначална масивна преципитация. [18, 31] Няколко чисти течности (етанол, метанол и вода) и битум, разреден в хептол с концентрации над и под критичното разреждане за преципитация на асфалтните бяха изследвани в нано-флуиден чип. Кинетиката на запълване на наноканала под действието на капилярните сили беше измерена за всеки разтвор и сравнена с теоретични модели. За да се изследва хипотезата за не-нютоново поведение на разреден битум, беше разработен модел за капилярно запълване за течност на Бингам. Сравнението между експерименталните данни за кинетиката на запълване и теоритичните оценки показва, че моделът използващ течност на Бингам описва по-добре от модела на нютонова течност реологичното поведение на битумните разтвори над критичното разреждане (от 5% и 11% битум). Тези изследвания демонстрират потенциала на микрофлуидните платформи за изучаване на течението на въглеродороди в пореста среда. [22, 31, 43]

1.6. Механизми за дестабилизация на емулсии вода/суров петрол. [14, 16]

Модифицираната версия на клетката на Шелудко-Ексерова [26] с дозираща система, описана по-долу в параграф 2.3, беше използвана за изследване на ефекта на деемулгатори за дестабилизиране на моделни петролни емулсии. Изследван е ефектът на биоразградим полимерен деемулгатор (ЕС300) върху емулсионни филми от асфалтени разтворени в хептол 50:50 (смес от хептан и толуен в обемно съотношение 50:50). Сравнени са два начина за добавяне на деемулгатора: (1) ЕС300 беше предварително добавен към маслената фаза; (2) Тънкия филм се образува от разтвор на асфалтени и след установяване на равновесна дебелина във филма се добавя деемулгатор. Филмите без деемулгатор са стабилни и добавянето на ЕС300 предизвиква тяхното късане в рамките на 20 s. Експериментите с модифицираната клетка потвърдиха и ефекта на предозиране на деемулгатора. Наблюдавахме стабилизиращ ефект при по-високи от оптималните концентрации на ЕС300. Сравнението на експерименталните резултати между система с дозиране и системата с предварително добавяне на деемулгатора потвърди предимствата на модифицираната клетка за изследване на петролни емулсии по начин, който моделира по-точно реалните индустриални процеси. В допълващи експерименти с реометър AR-G2 (TA instruments,

САЩ) с геометрия на пръстен с двойна стена, бяха измерени вискоеластичните модули на прехлъзване на фазовата граница вода/масло (2 g/L асфалтен в (хептол 50:50)). Тези експерименти показаха постепенно изграждане на граничен слой с доминиращ еластичен компонент („втвърдяване на границата“), който при добавяне на ЕС300, започва да намалява и достига до $G \sim 0$ N/m, напълно „течен“ граничен слой. За системата с предварително смесени асфалтени/ЕС300, измерихме незначителни вискоеластични модули. И двата вида експерименти сочат, че механизмът на дестабилизация е свързан с разрушаването на асфалтеновата мрежа, образувана на границата масло-вода, от деемулгатора ЕС300.

Изследвания с полимерни ЕО-РО деемулгатори установи, че добавяне на деемулгатор „омекотява“ междуфазовата граница (т.е. намалява еластичния модул), както при прехлъзване така и при дилатация. Изследването на макроструктурите и химичния състав на асфалтеновия слой показа, че деемулгатора постепенно прониква в асфалтеновия слой. Експерименти с микроскопия под ъгъла на Брюстер (ВАМ) и атомно-силова микроскопия (AFM) потвърдиха проникването на деемулгатора в слоя с асфалтени и промяната на неговата морфология. [14]

2. Дизайн на оригинална научна апаратура за изследване на тънки течни филми. [6, 16, 22, 26]

2.1. Дизайн на комбиниран инструмент за изследване на тънки течни филми по микроинтерферометричния метод с възможност за прилагане на постоянно или променливо електрично поле. Като част от моята специализация в CanmetENERGY, разработих нова, високо автоматизирана апаратура за микроинтерферометрично изследване на тънки течни филми, която едновременно позволява прилагането на постоянно или променливо електрично поле върху емулсионен филм от тип вода/масло. [6, 32]. Чрез специално разработена LabVIEW програма, тази апаратура позволява автоматизиран контрол на образуването на филма, както и на регистрацията и анализа на експерименталните данни за интензитета на отразената монохроматична светлина, приложеното налягане и температура. Независимото измерване на дебелината и размера на филма по микроинтерферометричната методика от една страна, и използването на електрохимична импеданс спектроскопия на емулсионния филм от друга страна, предоставя изцяло нови възможности за изследване на структурата и стабилността на маслени филми

във водна среда [20]. Тази усъвършенствана апаратура е използвана за провеждане на серия от изследванията публикувани в [6, 10-12, 15, 17, 19, 20, 26, 33, 35].

2.2. Интегриран инструмент за изследване на изтичането на тънки течни филми между приближаващи се капка/мехурче и твърда плоска повърхност с директно измерване на силата на взаимодействие (Integrated Thin Liquid Film Force Apparatus (ITLFFA)). [16] Беше разработен, уникален ITLFFA инструмент за едновременно изследване на динамичната сила и профила на дебелините на тънък слой течност, образуван между деформируеми капка/мехурче и твърда повърхност. ITLFFA позволява измервания в широк диапазон от хидродинамични условия, със скорости на приближаване на деформируемата повърхност в интервала от 2 mm/s до 50 mm/s. Оборудван с високоскоростна камера, ITLFFA може да изследва силите на взаимодействие и динамиката на изтичане на изключително кратко живущи филми (милисекунди). Добре дефинираните и контролирани експериментални условия при ITLFFA, позволяват количествено сравнение/валидиране на измерените и теоретично изчислените сили на взаимодействие и профили на филма. ITLFFA беше успешно използван в нашите изследвания [16, 21, 24, 28] и в последващи работи на групата в Университета на Алберта.

2.3. Модифицирана клетка на Шелидко-Ексерова с дозираща система. [26] Беше разработена нова версия на клетката на Шелидко-Ексерова с дозиращ механизъм, който позволява модифициране на химичния състав на вече образуван тънък филм. Докато микроинтерферометричния метод с оригиналната клетка, се е доказал като ценен инструмент за изследване на стабилността на дисперсни системи като емулсии и пени, съществуват много индустриални приложения изискващи добавяне на различни химични помощни средства към вече формирани дисперсни системи с изградени адсорбционни слоеве. Тези приложения не могат да се моделират в традиционна клетка за изследване на тънки течни филми и модифицираната клетка позволява тяхното по-добро проследяване и изучаване. Потенциалът на новата клетка беше успешно демонстриран в изследване с демулгатор ЕС300. [26]

3. Кинетика на изтичане и динамични взаимодействия в тънки течни филми образувани между капка/мехурче и плоска твърда повърхност.

3.1. Влияние на скоростта на приближаване между мехурче и твърда плоска повърхност върху изтичането на тънък течен филм. [21] Динамиката на изтъняване на течен филм, образуван между въздушно мехурче и плоска повърхност от силициев диоксид, беше изследвана с помощта на ITLFFA в широк диапазон от хидродинамични условия (число на Рейнолдс от 0.005 до 135) и в присъствие на KCl. Установено е, че увеличаването на скоростта на приближаване на мехурчетата променя значително хидродинамичното налягане във филма и влияе на неговото изтичане чрез образуване на „димпъл“ и нарастване на времената на изтичане. Еволюцията на изтичане на филма е анализирана с помощта на модела на Stokes–Reynolds–Young–Laplace (SRYL). Сравнението между теория и експеримент показва, че този модел описва основните физически свойства на изтичане на филма (например началната дебелината за поява на „димпъл“ като функция на скоростта на приближаване на мехурчето). [24]

3.2. Изследване на гранични условия при граница вода - хидрофобна твърда повърхност чрез ITLFFA. [28, 16] Предложен е нов подход за определяне на степента на мобилност на граница водата / хидрофобна твърда повърхност, който използва еволюцията на профила на дебелината на тънкия филм. За дадена скорост на приближаване на мехурчето към повърхност с нарастваща хидрофобност и в присъствие на електролит беше установено, че: (1) За хидрофобните повърхности „димплите“ се образува при много по-малка дебелина на филма от тази за хидрофилния случай, което е индикация за намалено хидродинамично налягане върху мехурчето; (2) Скоростта на изтичане на течния филм се увеличава с увеличаване на хидрофобността на повърхността; (3) За разлика от случая на хидрофилна повърхност, където се наблюдават стабилни плоски филми, за хидрофобни повърхности регистрирахме само късаци се филми; (4) Късането на филма протича в рамките на милисекунди и обикновено започва при ръба на бариерния ринг, където и дебелината на филма е най-малка. Чрез сравняване на измерените профили на дебелината на филма във времето с теоретично получените по модела на Stokes–Reynolds–Young–Laplace, бяха оценени количествено граничните условия на приплъзване на водата върху повърхността на хидрофобизиран силициев диоксид с определена степен на нанограповост.

4. Връзка между адсорбционните свойства на фазова граница и кинетиката и стабилността на тънките течни филми. [1, 2, 3, 4, 5, 7, 8, 9, 13, 29]

4.1. Влияние на свойствата на адсорбционния слой върху поведението на пенни филми. [1-5, 8, 36, 37]. В поредица от работи ние изследвахме връзката между равновесните и динамичните адсорбционни свойства на единична повърхност и свойствата на пенните филми. Беше демонстрирано с различни по тип ПАВ, че адсорбционното поведение и дилатационната реология на повърхностните слоеве са тясно свързани с кинетиката на изтичане и стабилността на тънките пенни филми. Концентрациите, при които дилатационна еластичност има максимум, корелират с прехода от кратко живущи към по-стабилни филми. В същата концентрационна област се регистрира и увеличаване на вероятността за наблюдение на специфични черни образувания, черни точки и черни петна. Тези резултати се обясняват със специфичната хидродинамика на филмите, масопреноса на ПАВ от обема и в повърхностните слоеве, фактори които контролират тангенциалната подвижност на границите на филма и неговата стабилност.