

БЪЛГАРСКА АКАДЕМИЯ НА НАУКИТЕ  
ИНСТИТУТ ПО ФИЗИКОХИМИЯ „АКАД. РОСТИСЛАВ КАИШЕВ“  
СЕКЦИЯ „ПОВЪРХНОСТИ И КОЛОИДИ“

---

Николай Недялков Панчев

**Метод за електромикробиинтерферометрични изследвания на  
емулсионни филми от типа вода-масло: разработка и  
приложения**

АВТОРЕФЕРАТ

на дисертация, представена за присъждане на образователната  
и научна степен „Доктор“  
Направление 4.2 Химически науки (Физикохимия)

Научен ръководител: доц. д-р Христо Христов

Научен консултант: акад. Дочи Ексерова

---

София 2022

Дисертационният труд съдържа 152 страници, 84 фигури, таблици и илюстрации.  
Цитирани са 159 източника.

Номерацията на частите, фигурите и таблиците в автореферата съответства на тази от дисертацията.

## **Увод**

Един от основните проблеми, които възникват при производството на суров петрол, е образуването на стабилни емулсии от типа вода-масло-вода. Основната цел в индустриалната практика е разрушаването на тези емулсии и постигането на успешно фазово разделяне на водата от нефта. Известно е, че образуването на устойчиви на скъсване емулсионни филми е един от основните фактори, които определят стабилността на емулсиите.

Изследванията на изтичането на филмите и тяхното скъсване могат да осигурят полезна информация за механизмите на коалесценция между капките, които до момента не са добре изяснени. За разрушаването на емулсионния филм е необходимо да се приложи външна сила, която да преодолее стабилизиращото разклинящо налягане. Това може да бъде постигнато както чрез въздействие с механично капиллярно налягане, така и с прилагане на електрическо поле върху филма. В промишлената практика един от предпочитаните методи за дестабилизиране на петролните емулсии е именно използването на външни DC електрически полета. Към момента, съществуващата информация за количествени изследвания на емулсионни филми е учудващо недостатъчна, предвид тяхното практическо значение.

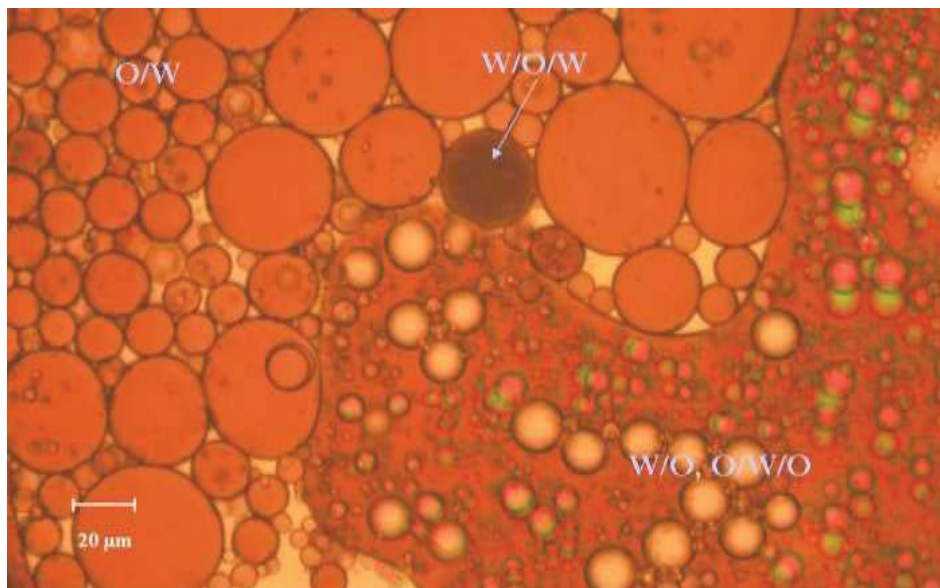
## **Структура на дисертацията**

Дисертацията се състои от 10 глави. В първите 4 от тях е направен преглед на състоянието на проблема и литературен обзор. В Глава 1 е показано образуването и природата на петролните емулсии. В Глава 2 е поставен фокус върху стабилността на тези емулсии и ролята на тънките течни филми в петролните изследвания. В Глава 3 са представени различни промишлени методи за разрушаване на петролните емулсии като е акцентирано върху електрическите методи. Глава 4 е посветена на теоретичните и експериментални изследвания на механизмите на електро-индуцирано скъсване на обемни диелектрични слоеве, тънки течни филми и бислойни липидни мембрани. По-нататък в дисертацията следва описание на експерименталната част, където е дефинирана целта на работата, показано е разработването на експерименталната методология и избора на материали. В Главите 5-10 са описани експерименталните резултати и е направен техния анализ. Дисертацията завършва с описание на перспективите за бъдещи приложения на предложения експериментален метод и списък на основните приноси.

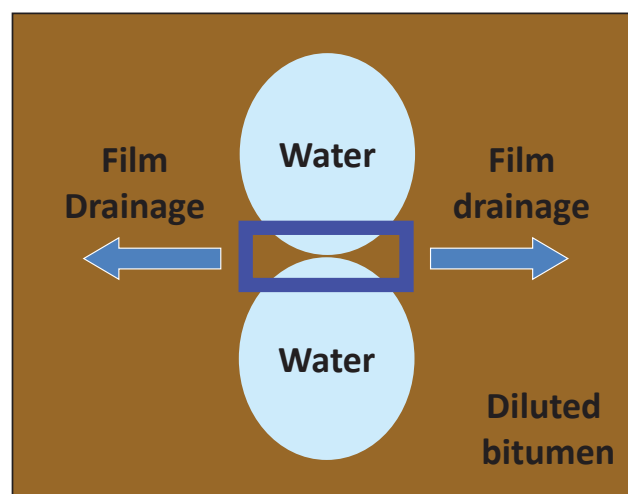
## Глава 5. Експериментална методика и материали

### 5.1 Цел

При производството на суров петрол често явление е образуването на два типа емулсии, а именно вода в масло (W/O) и масло във вода (O/W), (снимка 5.1). При вода в масло емулсиите, маслото е непрекъснатата фаза, докато водните капчици са диспергираната фаза. Обикновено w/o емулсиите са по-стабилни и представляват основното предизвикателство за разделяне на фазите в петролната индустрия. По този начин основният въпрос е как да се премахне водата?

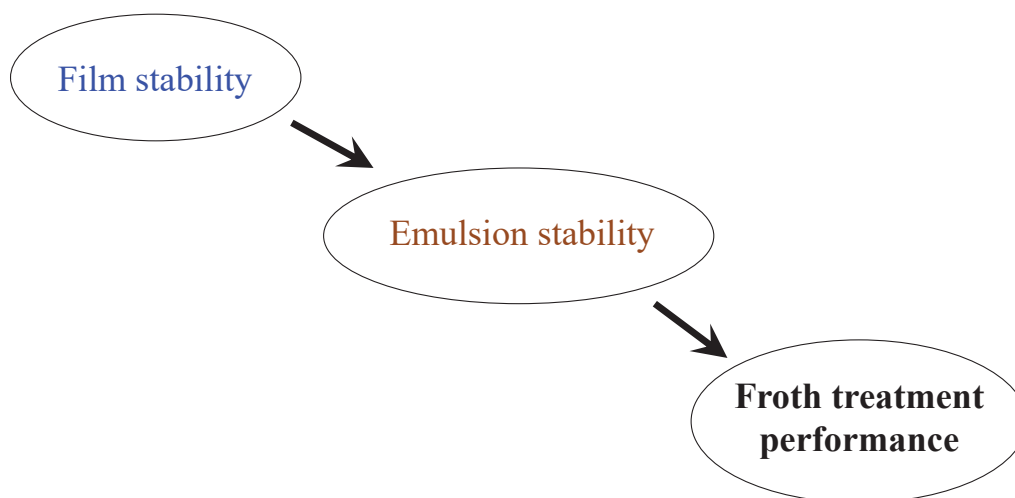


Снимка 5.1. Едновременно образуване на реални емулсии от типа вода в масло и масло във вода [Syncrude Ltd]



Фигура 5.1. Схематично представяне на образуването на маслен филм между две водни капчици в контакт.

Както вече бе споменато в литературният обзор, значението на филмовите изследвания следва от факта, че стабилността на филмите до голяма степен определя стабилността на емулсията.



**Целта на дисертацията** е да се разработи нов метод за изучаване на емулсионни филми от типа вода в масло, който съчетава приложение на АС или DC поляризация и оптична микроинтерферометрия. За тази цел е разработена нова измервателна клетка, както и надграждане на апаратурата за изследване на течни филми, thin liquid film – pressure balance technique (TLF-PBT).

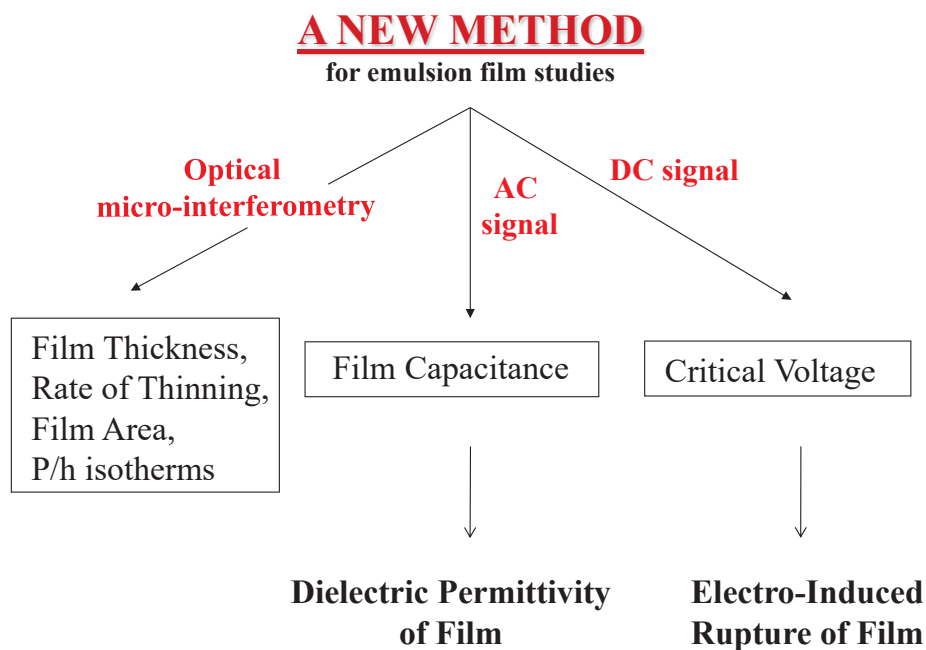
Трите основни задачи при прилагането на новата техника са: i) измерване на критичното напрежение на скъсване и установяването му като параметър, характеризиращ стабилността на филма, ii) изследване на ефекта от размера на филма върху електро-индуцираното скъсване, iii) получаване на капацитета на филма.

## 5.2 Разработка на електро-микроинтерферометричният метод

Проучванията на емулсионните филми от типа вода в масло са ограничени. Особено за случаите на приложени външни електрически полета има само едно проучване на Anklam et al. Въпреки това, този метод не позволява независимо определяне на параметрите на филма, както и действителното разклинящо налягането (вместо това измерват "псевдо налягане"). Основното предимство на предложения нов метод е, че в рамките на един филмов образец е възможно да се определят самостоятелно най-важните параметри на филма както чрез микроинтерферометрични измервания, така и чрез електрически измервания:

- Диаметър на филма (микрометри),

- Дебелина на филма (нанометри),
- Скорост на изтичане на филма (нм/сек),
- Време на живот на филма,
- Критично напрежение на скъсване на филма,  $V_{cr}$  (DC напрежение)
- Ефект на приложеното електрическо поле върху повърхностните сили (истински изотерми на разклинящото налягането),
- Електрически капацитет на филма и относителната диелектрична проникваемост на филма (AC напрежение).

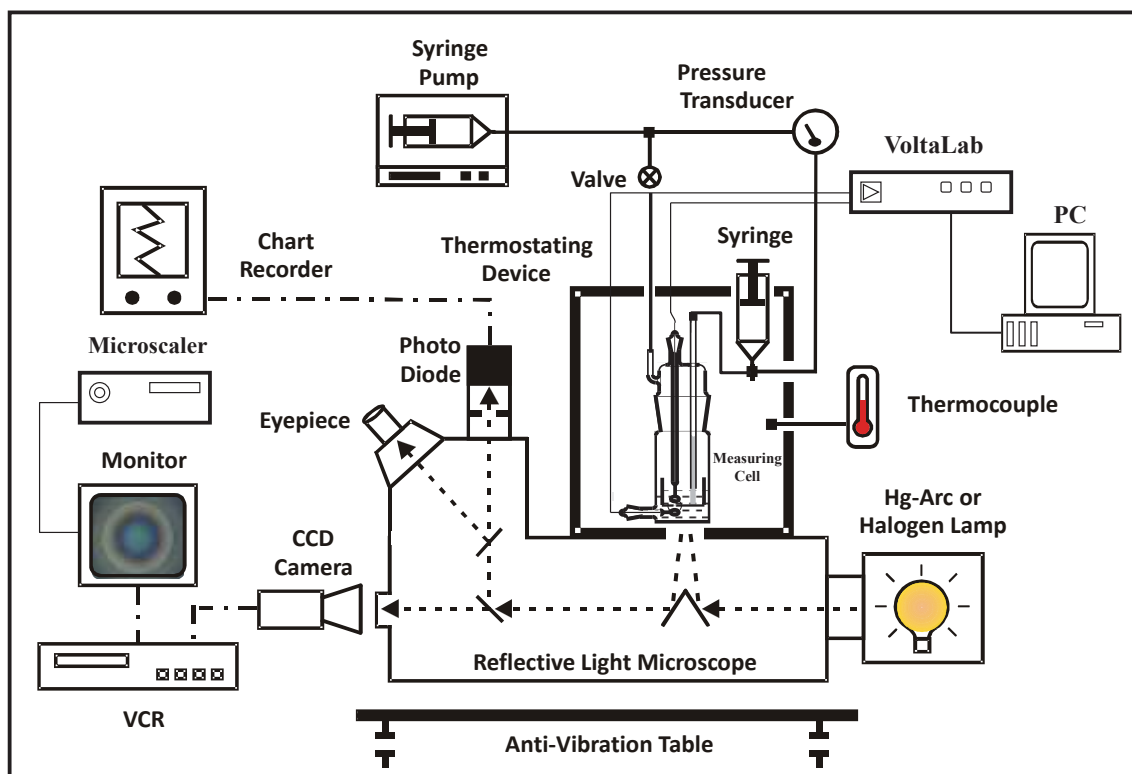


Фигура 5.2.1. Параметри, които могат да бъдат получени чрез новия метод

Схемата на новата версия на TLF-PBT за провеждане на оптични и електрически измервания върху единични филми е показана на фигура 5.2.2. Измервателната клетка (представена отделно на Фиг. 5.2.4) се поставя в термостатиращо устройство, което е монтирано върху инвертен inverted Axiovert 100 reflected light microscope (Carl Zeiss). Филмът се наблюдава на монитор (Sony, PVM-14N2A,) чрез CCD видео камера (Hitachi, VK-C370) и изображенията на филма се записват на цифров видеорекодер (Sony, DSR-25). Видео microscaler (FOR.A Company, IV-550) с резолюция  $\pm 1$  микрон е свързан към монитора, което дава

възможност за контрол на диаметъра на филма с висока точност. Капилярното налягане се контролира чрез регулиране на височината на разтвора в капилярната тръбичка, като се използва ръчно управлявана микрометрична спринцовка (Gilmont Instruments). Дебелината на филма се определя по микроинтерферометричния метод на Scheludko и Ekerova използвайки монохроматичен филтър (546 nm). Светлината от микроскопа е насочена през ирисна диафрагма, с диаметър  $\sim 10$  микрона, фокусирана върху филма. Отразената светлина премина през втора диафрагма, разположена точно преди фотодиода. Интензивността на отразената светлина се измерва с високочувствителен ниско-светлинен и ниско-шумов Si-photodiode (Hamamatsu Corporation) и се записва на компютър или хартиен рекордер.

VoltaLab 80 (Radiometer Analytical PGZ 402 with VoltaMaster 4 software version 5.6) се използва за прилагане на електрическа поляризация и за измерване на електрическите свойства на филма. Резистор от  $20 \text{ m}\Omega$  е свързан успоредно на измервателната клетка. VoltaLab 80, работещ в честотен диапазон от 1MHz до 100 kHz, се контролира от компютър.



Фигура 5.2.2. Схема на модифицирания TLF-PVT за оптични и електрически измервания



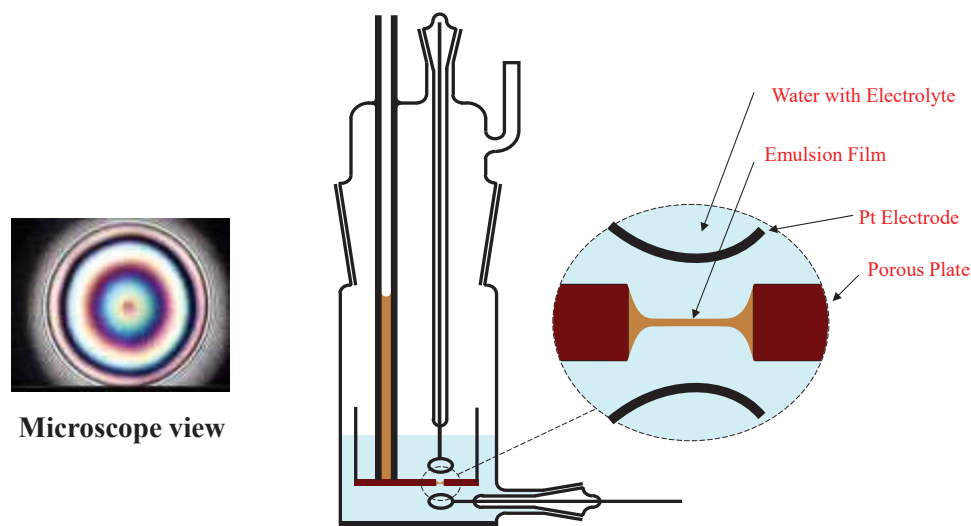
Снимка 5.2.3. TLF-PBT за оптични и електрически измервания

Основната част на адаптираната TLB-PBL апаратура за изследване на емулсионните филми е новата измервателна клетка, показана на фигура 5.2.4. Има две основни части към тази измервателна клетка: долна част, състояща се от стъклен цилиндър с оптично плоско дъно, което позволява на филма да се гледа отдолу с отразена светлина и представлява резервоар за външната водна фаза. Горната част, проектирана така, че да затвори измервателната клетка, се състои от стъклена чаша с пореста пластина, която държи филма, капилярна епруветка за подвеждане на маслената фаза. В порестата стъклена пластинка е пробита дупка (0.75 mm). На увеличената картинка са показани порестата пластинка, филма, мениска и двойката електроди. Горната част на клетката се потапя във водния електролитен разтвор, съдържащ се в резервоара, образуващ долната част на измервателната клетка. При сглобена клетка двете водни фази са електрически изолирани: едната е вътре в чашата на филма, а другата във външния резервоар. Два платинени електрода са използвани за прилагане на електрически сигнали върху масления филм. Фарадеев кафез заобикаля измервателната клетка.

Порестата пластина се хидрофобизира чрез наkisване в разтвор на 20% хлоротриментилсилан (чистота 98%, Acros) в циклохексен (reagent grade, Fisher Scientific) в продължение на 24 часа и след това с 50% битумен разтвор в толуен в



продължение на 72 часа. За процедурата за почистване на стъкло бяха използвани безводен етилов алкохол (reagent grade, Fisher Scientific) и толуен.



Фигура 5.2.4. Модифицирана клетка на Scheludko-Eherowa за електрооптични изследвания на емулсионните филми

### 5.3 Материали

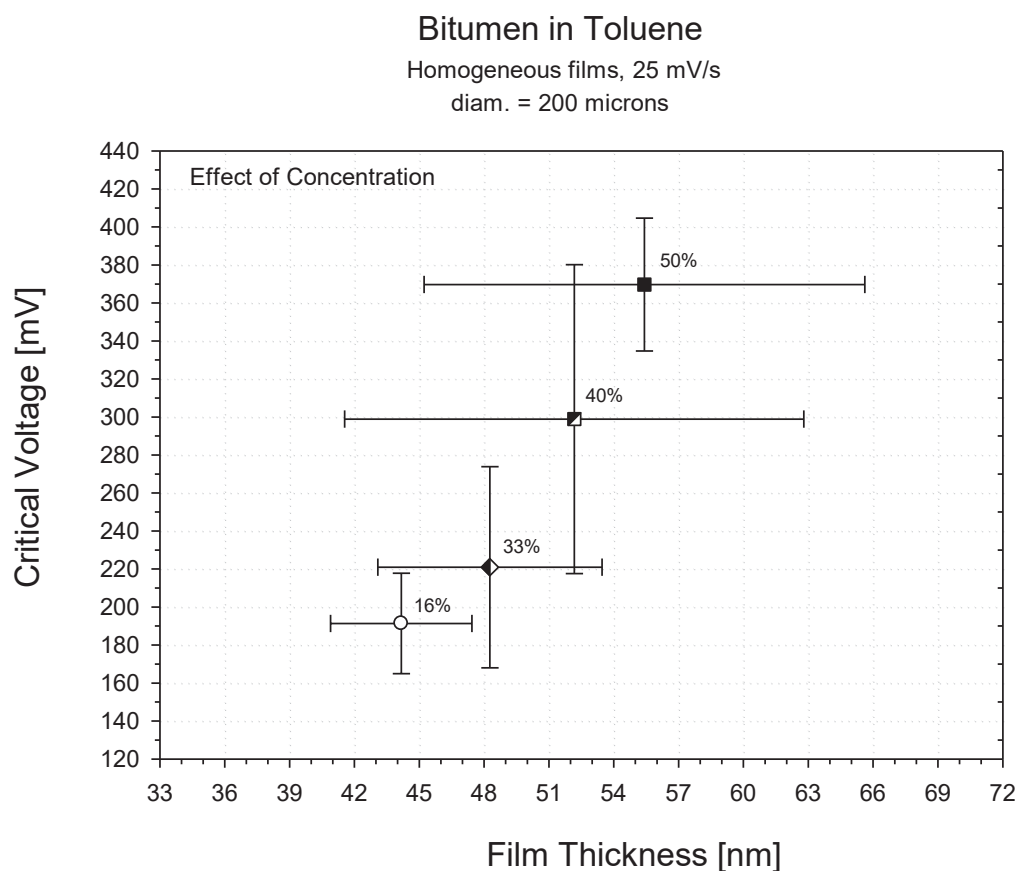
В дисертацията са изследвани филми, стабилизирани с моделни повърхностно активни вещества, и филми, образувани от реални комплексни разтвори от битум и асфалтени. Изследвани са следните системи:

- Abil разтворен в декан
- Лецитин разтворен в толуен
- Асфалтени, разредени в толуен
- Битум, разреден в толуен, хептан и хептол

**Синтетичният сърфактант Abil** представлява кополимер с поли-силоксанов гръбнак и поли (етилен оксид) / поли (пропиленоксид) и C16 присадки (ABIL EM-90) с общо средно молекулно тегло 62,000.



### 6.1.1 Ефект на концентрацията на битум-разреден в-толуен



Фигура 6.1.1. Ефект на концентрацията на битум-разреден-в толуен върху критичното напрежение

Фигура 6.1.1 показва, че повишаването на съдържанието на битум, разреден в толуен, води до по-високи напрежения на скъсване. Всички филми имат постоянен диаметър 200 микрона и стъпково напрежение от 25 mV/s се прилага върху равновесни филми, които имат съответни хомогенни дебелини. Изследваният концентрационен обхват е 16 ÷ 50%. повишаването на концентрацията е последвано от образуването на по-дебели равновесни филми.

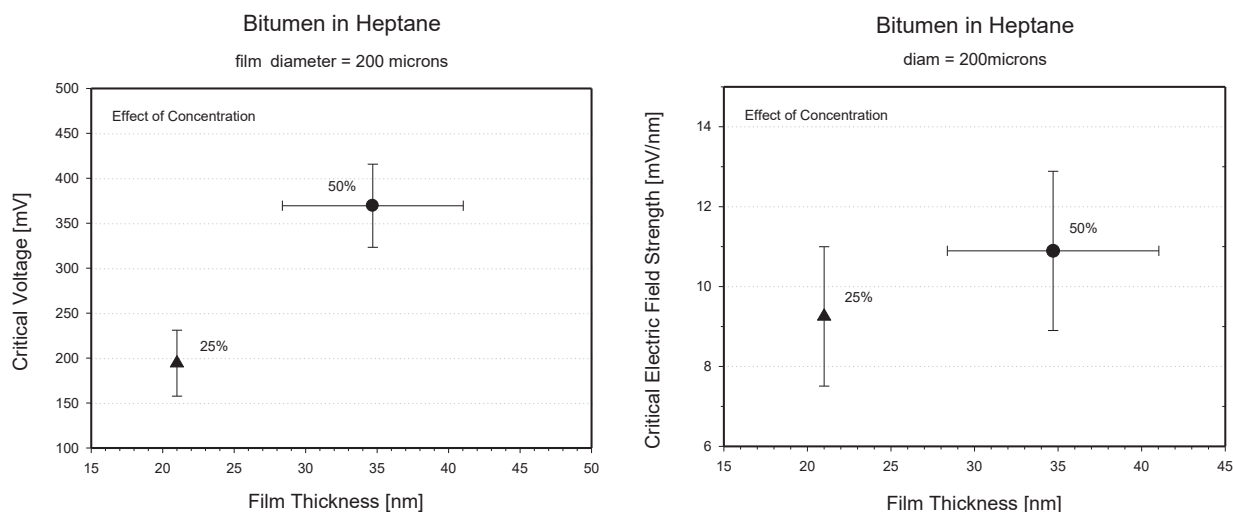
Сравнението на средните стойности на силата на електрическото поле при различни концентрации са показани в таблицата по-долу.

Conc. [%]	E [mV/nm]
16	4.3
33	4.6
40	5.8
50	6.7

Таблица 6.1.1. Ефект на концентрацията на битум-разреден-в толуен върху критичната сила на полето

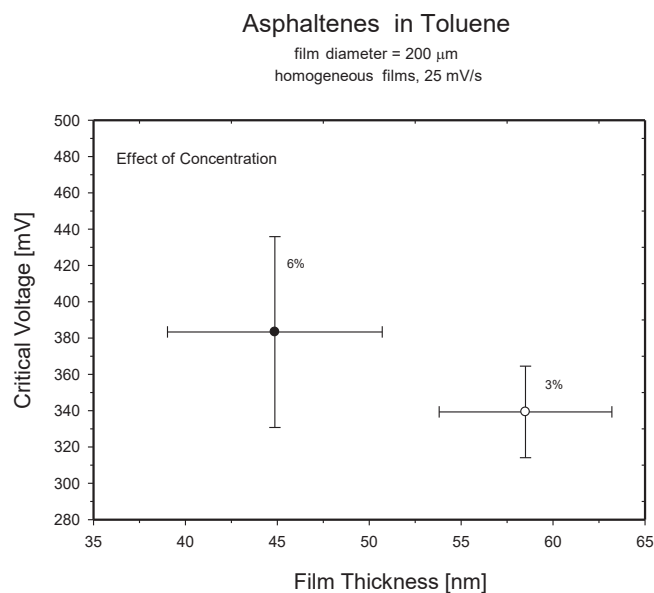
Така, освен критичните напрежения, стойностите за силата на полето също предполагат увеличаване на стабилността с концентрацията.

### 6.1.2 Ефект на концентрацията на битум-разреден в хептан



Фигура 6.1.2. Ефект на концентрацията на битум-разреден-в хептан върху критичното напрежение и силата на електрическото поле

### 6.1.3 Ефект на концентрацията на асфалтени-разредени в толуен

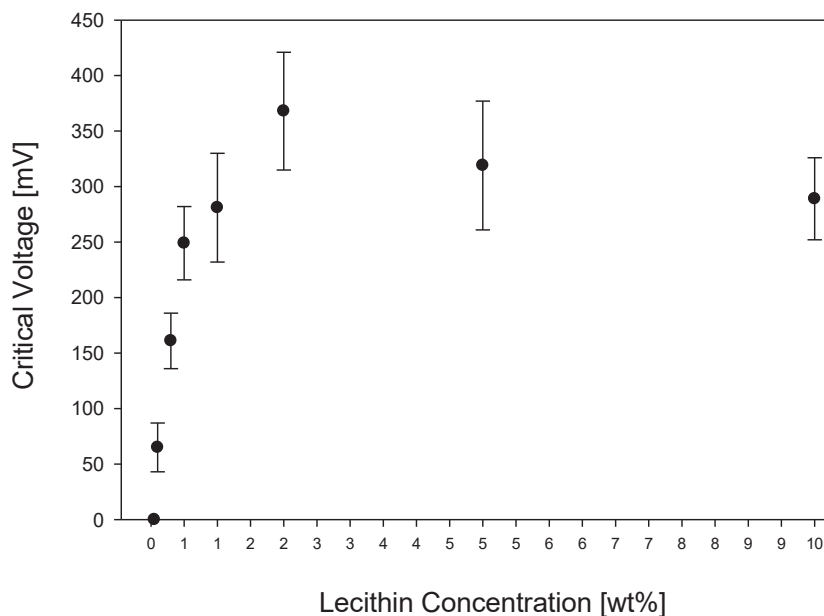


Фигура 6.1.3. Ефект на концентрацията на асфалтени-разредени в толуен върху критичното напрежение

Както в случая с битумните филми, всички асфалтенови филми са с диаметър 200 микрона и са с хомогенна равновесна дебелина. Получените критични стойности

на напрежението показват, че повишаването на асфалтеновото съдържание води до образуване на по-стабилни филми. Средните стойности на силата на електрическото поле за 6% е 8.5 мВ/нм и 5.9 мВ/нм за 3%.

#### 6.1.4 Ефект на концентрацията на лецитин-разреден в толуен

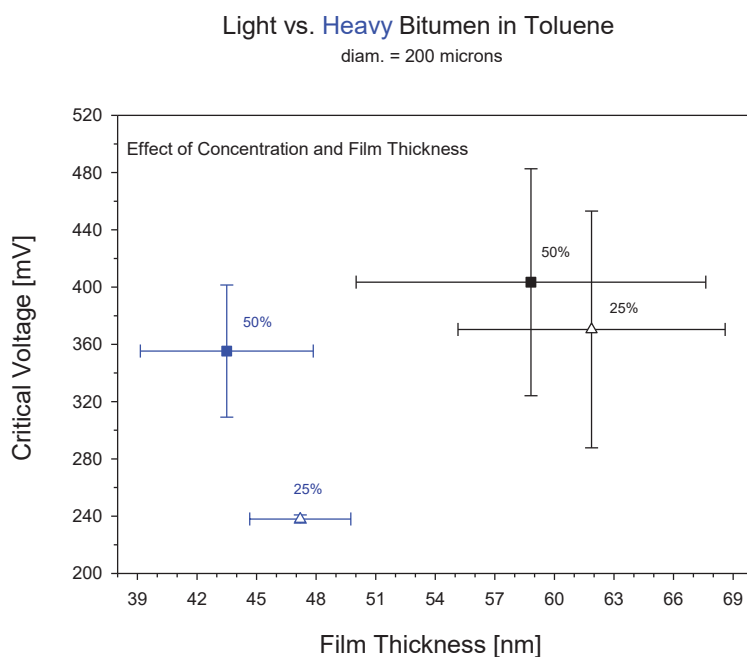


Фигура 6.1.4. Ефект на концентрацията на лецитин-разреден в толуен върху критичното напрежение (диам. = 200 микрона, 25 мВ/с)

Графиката показва първоначално увеличаване на стабилността с концентрацията, последвана от появата на плато. В тези моделни експерименти първоначалната промяна на концентрацията е в много тесни диапазони, в рамките на няколко процента. Въпреки това, получената чувствителност на критичните напрежения е значителна, от 50 мВ до около 400 мВ, с много по-малко припокриване на разсейването на данните. В това отношение има изразена разлика в сравнение със сложните битумни и асфалтенови системи. По този начин резултатите ясно демонстрират необходимостта от изучаването на моделни системи.

#### 6.2 Ефект на типа битум

На фигура 6.2 е показано сравнителното изследване между тежки и леки битумни фракции. Филмите от тежък битум показват образуването на много по-тънки равновесни филми, отколкото тези от лек тип.



Фигура 6.2. Ефект на концентрацията на лек (символите вдясно) и тежък битум-разреден в толуен върху критичното напрежение

Conc. [%]	E [mV/nm]
25 (heavy)	5.1
25 (light)	6
50 (heavy)	8.2
50 (light)	6.8

Таблица 6.2. Ефект на концентрацията на лек и тежък битум-разредени в толуен върху средните критични сили на полето

При филмите от лек битум, нито критичните стойности на напрежението, нито силата на полето предполагат наличието на значителен ефект от концентрацията върху стабилността, докато това не е така за филмите от тежък битум. При бърз поглед върху критичните напрежения може да се заключи, че тежките битумни филми са по-малко стабилни.

Параметърът сила на полето отново става полезен, тъй като показва, че тежките битумни филми са по-стабилни от леките филми при 50%, т.е. относително сходни критични напрежения трябва да се прилагат върху много по-тънки "тежки" филми. Една възможна причина за това е, че по-тънките филми стават по-структурирани /подредени и това би могло да допринесе за тяхната издръжливост. При по-ниските

концентрации от 25%, относително близките стойности на силите на полето за двата вида битум показват доста сходна стабилност. Получените критични напрежения, обаче, се различават значително. Можем да заключим, че в повечето изследвани случаи параметърът сила на полето потвърждава изводите от критичните стойности на напрежението, но в някои случаи може да обърне тенденциите при анализа на стабилността.

Основните експериментални резултати в тази глава могат да бъдат обобщени по следния начин:

- Критичното напрежение и силата на полето са подходящи параметри, характеризиращи стабилността на филмите, проявявайки чувствителност към промени в концентрацията на ПАВ, към вида ПАВ и към типа органичен разтворител.
- За случаите на битумни филми в толуен, равновесната дебелина нараства с увеличаване на концентрацията. В концентрационния диапазон 16÷50%, средните стойности на критичните напрежения нарастват от 190 mV до 370 mV, а средните критични електрически полета от 4.3 mV/nm на 6.7 mV/nm.
- Равновесните битумни филми в хептан също увеличават дебелината си при промяна на концентрацията от 25% на 50%. Тези филми показват сходно повишаване на критичните напрежения, но техните средни критични полета са значително по-високи (9.3 mV/nm и 11 mV/nm) в сравнение със съответните толуенови филми, което се дължи на тяхната по-ниска дебелина.
- За разлика от битумните филми, равновесната дебелина на асфалтоновите филми в толуен не нараства с концентрацията, а точно обратното. Повишаването на асфалтоновото съдържание от 3% на 6% води до намаляване на средната дебелина от 58 nm на 45 nm. Получените средни критични напрежения (340 mV срещу 383 mV), тяхното разсейване и средните критични полета (5.9 mV/nm срещу 8.5 mV/nm) показват умерено увеличение на стабилността с концентрацията.
- Сравнението на критичните напрежения между битумни и асфалтонови филми в толуен с еднаква дебелина от около 45 nm индикира, че асфалтоновите филми са значително по-стабилни, въпреки тяхната по-ниска концентрация.
- Моделните лецитинови филми в толуен показват, че в диапазона от много малки концентрационни промени, 0.2% ÷ 2%, измереното повишение на

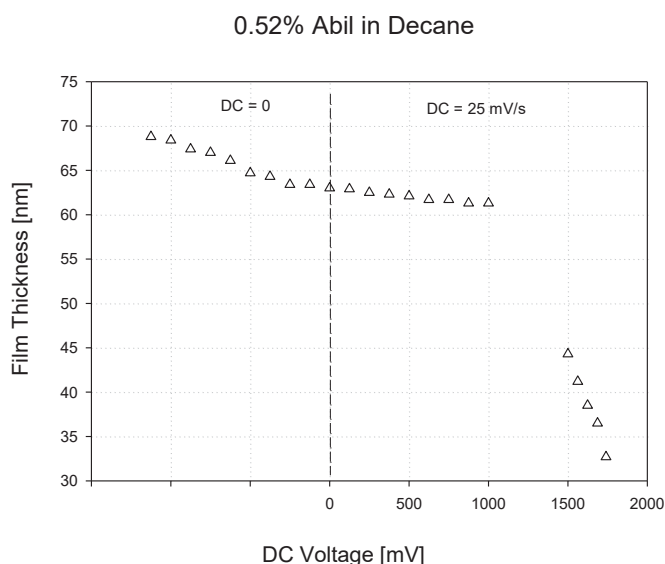
критичните напрежения е внушително ( $50 \text{ mV} \div 400 \text{ mV}$ ) с много по-малко припокриване на разсейването на данните. Това нагледно демонстрира силно изразената разлика в чувствителността на моделните лецитинови филми в сравнение с комплексните битумни и асфалтенови системи.

## Глава 7. Електро-индуцирана динамика на филмите

В този раздел, въз основа на моделната Abil система, въвеждаме нов тип изотерма, а именно изотермата DC напрежение-дебелина на филма и съответната сила на електрическото поле-дебелина изотерма.

### 7.1 DC напрежение-дебелина изотерми за Abil филми

При този експериментален подход дебелината на филма се измерва постоянно по време на целия процес на прилагане на напрежението до скъсването. Това ни позволява конструирането на изотермите DC напрежение-дебелина. Получените резултати представят очевидно доказателство за компресиращото действие на приложеното външно поле и дават подробности за промените, които филмът претърпява.



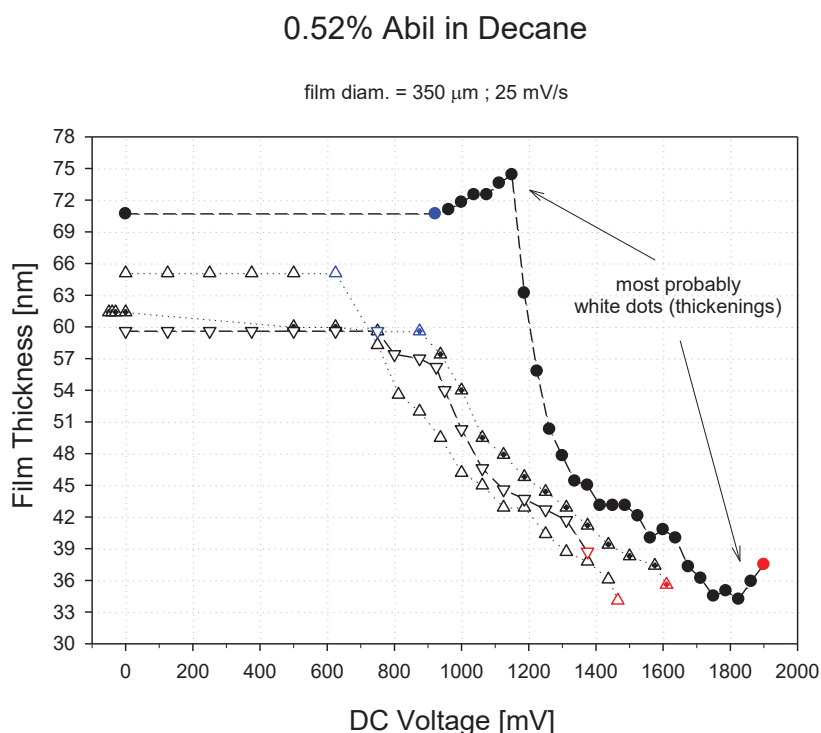
Фигура 7.1. Изотерма на напрежението с дебелината за 0.52% абил-в-декан филм, диаметър = 500 микрона

Неравновесният филм изтича много бавно без прилагане на DC напрежение и накрая достига равновесната дебелина от 63 nm. На този етап външното напрежение се прилага стъпково със скорост  $25 \text{ mV} / \text{s}$ . Първоначално увеличаването на напрежението



е малко и до 1000 mV дебелината на филма остава почти еднаква, т.е. наблюдава се само леко намаление от 2 nm. По-нататъшното увеличаване на напрежението води до забележително намаляване на дебелината на филма и загуба на стабилност. При дадено напрежение от 1015 mV дебелината на филма започва да намалява рязко. Това напрежение наричаме "прагово" напрежение. Накрая филмът се къса при критично напрежение от 1740 mV и дебелина на скъсване 32.7 nm.

### 7.1.1 Възпроизводимост на изотермите напрежение-дебелина



Фигура 7.1.1. Изотерми напрежение-дебелина за 0.52% абил-в-декан филми, диаметър = 350 микрона (червените и сините символи обозначават критичните и праговите стойности)

Фигура 7.1.1 представя възпроизводимостта на динамиката, предизвикана от прилагането на напрежение, за филми с диаметър 350 микрона. Във всички случаи, непосредствено след DC приложението бели точки се появяват във филмите и след известно време тези дебелите "острови" изчезват.

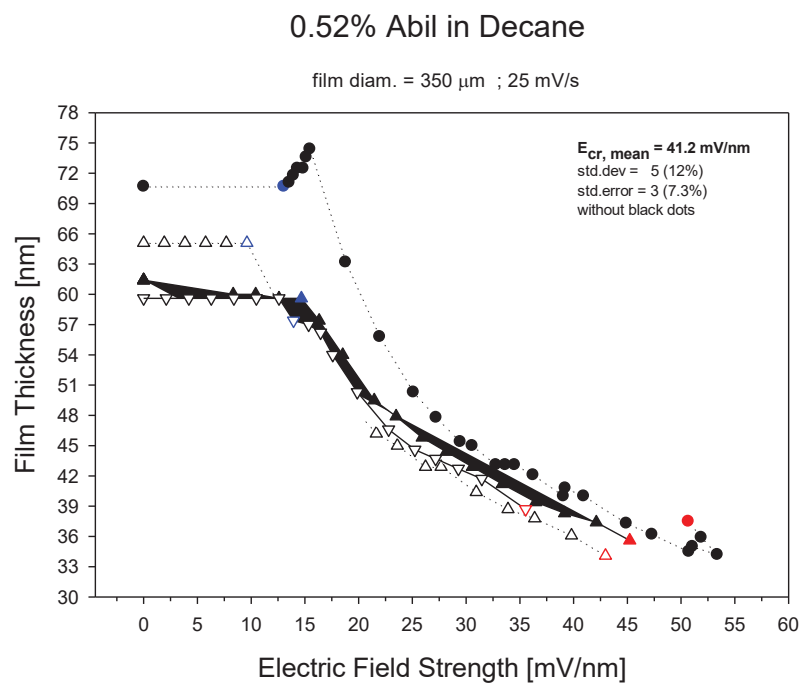
Трябва да се спомене, че по време на формирането на тази "мрежа" от бели точки филмът между точките става по-тъмен, по този начин по-тънък. Точната дебелина на тези места е трудно да бъде измерена. Появата на тези точки може да

предполага, че изстисканата течност от филма се събира в наблюдаваните бели удебелявания. Формирането на тези по-дебели области може да се осъществи непосредствено преди или след праговото напрежение. Въпреки това, те винаги се появяват веднага след прилагането на напрежението.

Най-общо казано, кривите на фигурата показват разумна възпроизводимост, като се има предвид стохастичната природа на появата на прагова нестабилност и окончателното скъсване.

## 7.2 Изотерми електрическа сила на полето - дебелина

Следващата фигура представлява същият експеримент, но резултатите са нанесени в координатите на електрическото поле и дебелина на филма. Фигурата показва добра възпроизводимост на кривите, които са скупчени заедно. Праговите полета, при които филмите започват да губят стабилността си, са в диапазона 10÷15 мВ/нм.

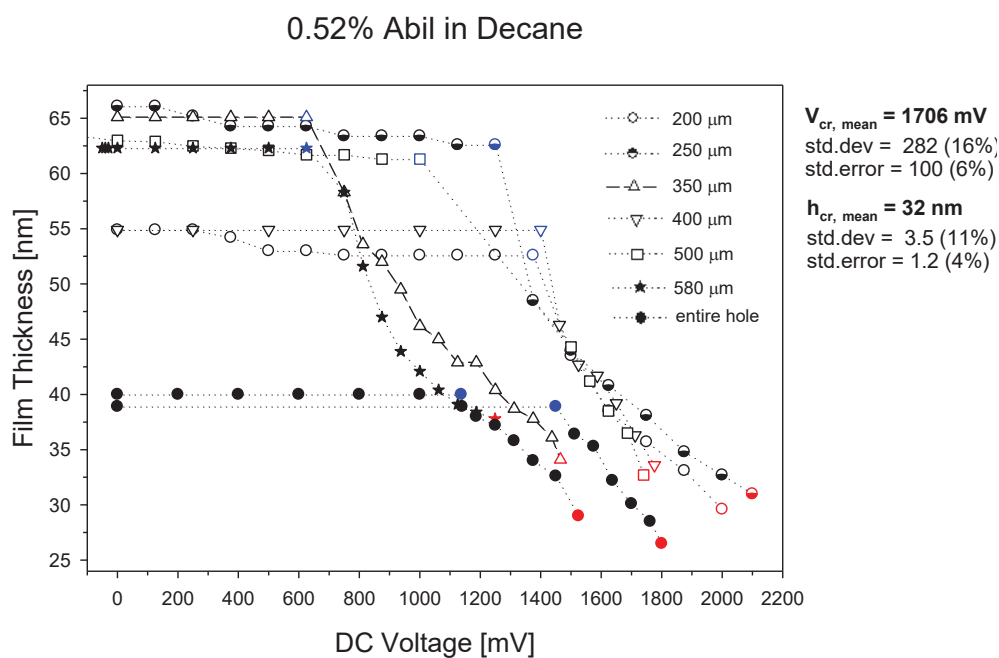


Фигура 7.2.1. Изотерми електрическа сила на полето - дебелина за 0.52% абил-декан филми, диаметър = 350 микрона (червените и сините символи обозначават критичните и праговите стойности)

### 7.3 Изотерми напрежение-дебелина при различни размери на филмите

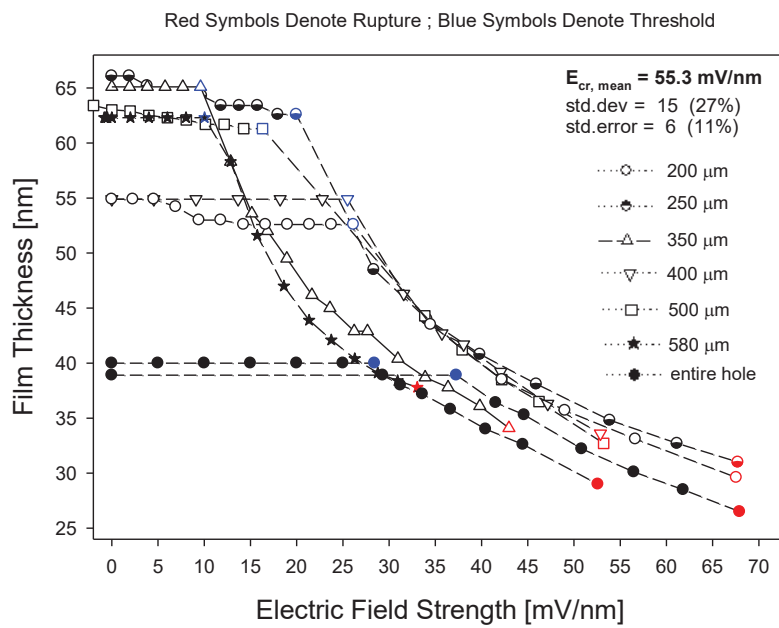
Следващият набор от резултати илюстрира филми, които са изследвани в по-широк диапазон от диаметри,  $200 \div 750$  микрона. За най-големия филм (черни кръгчета) дебелината се измерва в най-тънката част, тъй като филмът показва значителен дебелинен профил. За останалата част от филмите дебелината се измерва в центъра.

Първото нещо, което трябва да се спомене, е липсата на зависимост на изотермите от размера на филма. До известна степен това се дължи на факта, че появата на праговото напрежение (началото на нестабилността) изглежда не зависи от размерите на филмите. Праговата поява до голяма степен обуславя хода на кривите. Най-общо казано, може да се отбележи, че след като нестабилността започне, наклоните на кривите (скоростта на принудителното изтъняване) изглеждат доста сходни и видимо успоредни. По-високите прагови стойности водят до по-високи критични стойности.



Фигура 7.3.1. Изотерми напрежение-дебелина, диаметър на филмите = 200-750 микрона, 25 мВ/сек. (червените и сините символи обозначават критичните и праговите стойности)

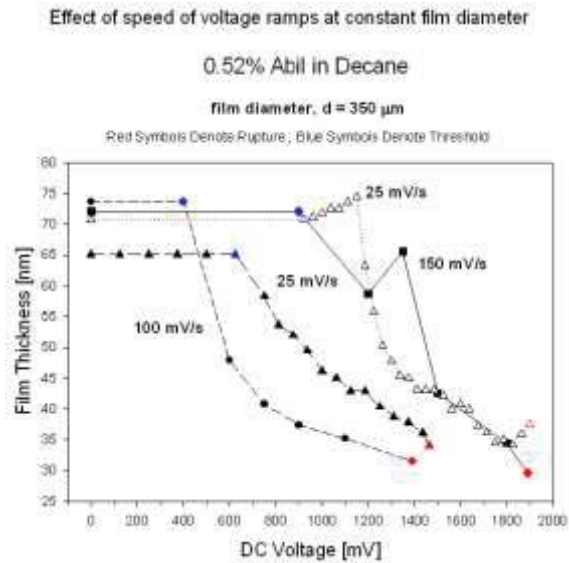
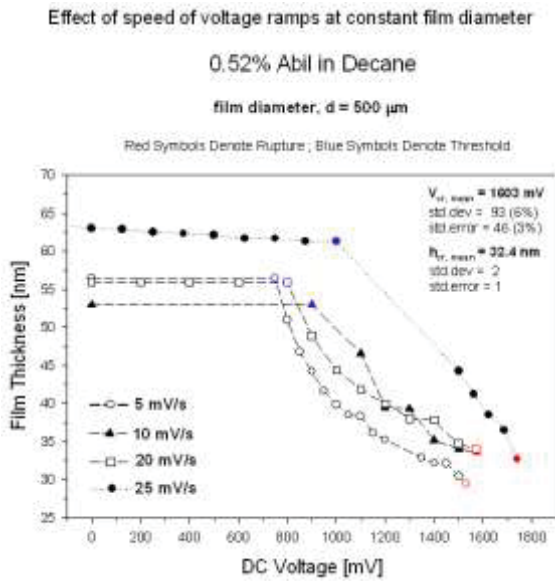
## 0.52% Abil in Decane



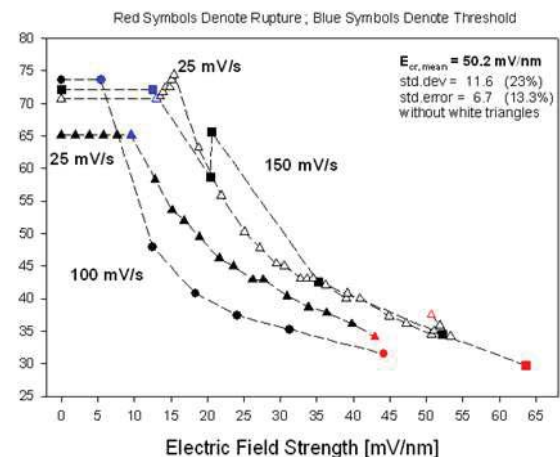
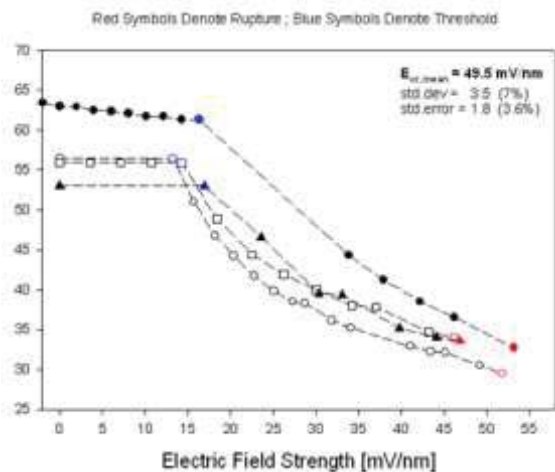
Фигура 7.3.2. Изотерми сила на полето-дебелина, диаметър на филмите = 200-750 микрона, 25 мВ/сек. (червените и сините символи обозначават критичните и праговите стойности)

### 7.4 Изотерми напрежение-дебелина при различни скорости на напрежението

Болшинството експерименти бяха проведени при стъпково напрежение от 25 мВ/сек. На графиките по-долу са илюстрирани само някои от примерните резултати в обхвата на стъпкови скорости 5÷150  $\text{mV} / \text{s}$ . Всички стойности попадат в разсейването на резултатите, и което е по-важно не може да се намери никаква тенденция от скоростта на подаване на напрежението.



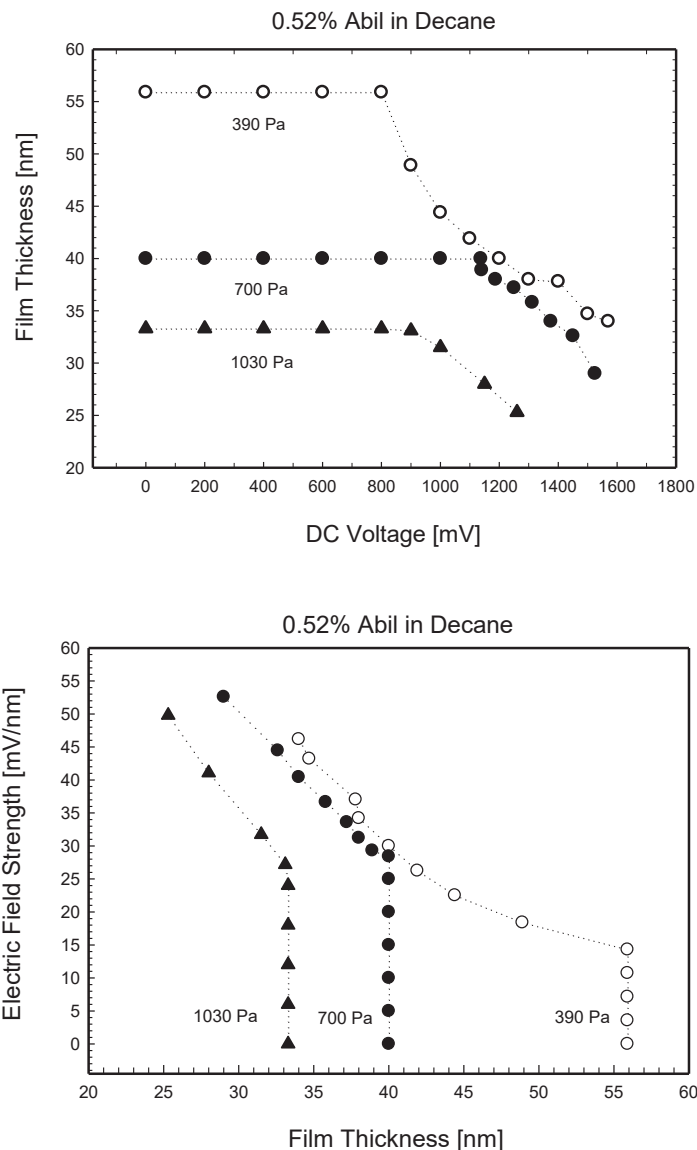
Фигура 7.4.1. Изотерми напрежение-дебелина за 0.52% филми от абил-в-декан при различни диаметри на филма и стъпкови скорости. а) 500 микрона, б) 350 микрона



Фигура 7.4.2. Изотерми сила на полето-дебелина за 0.52% филми от абил-в-декан при различни диаметри на филма и стъпкови скорости. а) 500 микрона, б) 350 микрона

## 7.5 Ефект на капилярното (механично) налягане върху изотермите напрежение-дебелина

Следващият подход включва прилагане на повишени механични налягания върху електрически стресирани филми. Тези налягания са поддържани постоянни по време на съответните експерименти. Целта на изследването е да се проучи дали електрическата нестабилност може да зависи от допълнително натискане от външната среда. Фигура 7.5 показва резултатите за деканови филми на Abil при три различни приложени капилярни налягания.



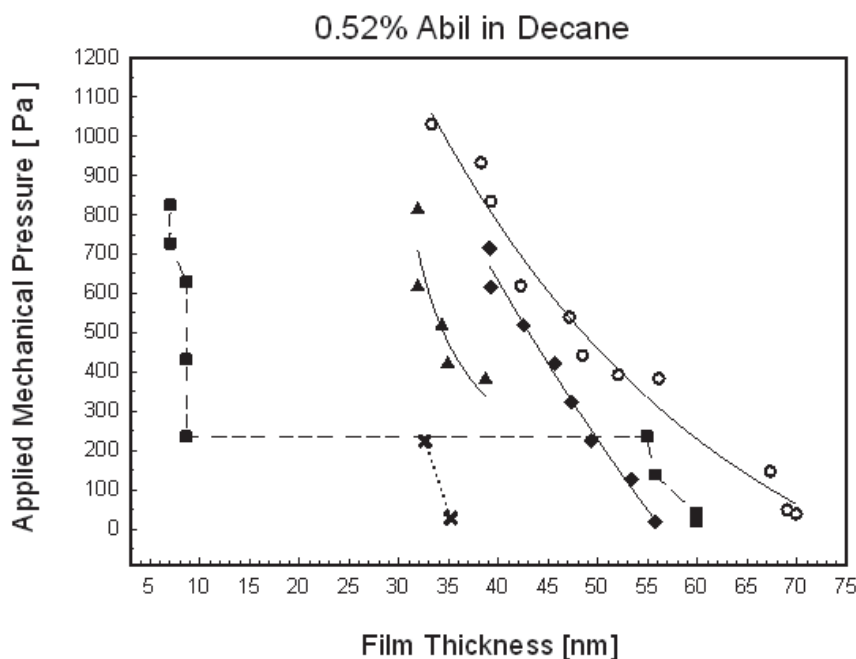
Фигура 7.5. А) ефект на DC напрежението върху дебелината на филма при различни приложени налягания; Б) развитие на силата на електрическото поле при различен механичен натиск.

Увеличението на приложеното капиллярно налягане (без напрежение) води до намаляване на дебелината на равновесния филм. Най-голямото приложено налягане е много близко до налягането на скъсването за филмите без DC. Освен това, при най-високото капиллярно налягане дебелината на скъсване пада до около 25 nm, стойност, която не се наблюдава за хомогенни филми при нисък натиск. При най-високото налягане критичното напрежение спада под 1300 mV. Това е до известна степен намаляване на тази стойност в сравнение с диапазона 1400÷2100 mV, който съответства на ниските налягания, при които филмите се образуват. Въпреки това, балансът между

намалената дебелина на скъсване и намаленото критично напрежение води до получаването на подобни критични електрически полета.

## 7.6 Ефект на напрежението върху изотермите капилярно налягане-дебелина

При този експериментален подход се работи в режим на постепенно увеличаване на капилярното налягане, като същевременно се поддържа постоянно напрежение. Това позволява въвеждането на друг параметър, характеризиращ стабилността на филма, а именно критично механично налягане на скъсване при определено DC напрежение. Този параметър съдържа комбинирания ефект от приложените механични и електрически напрежения върху стабилността. Така конструирана, изотермата дава възможност за изследване на ефекта на електрическата поляризация върху повърхностните сили.



Фигура 7.6. Измерени изотерми при приложени DC напрежения: 0 mV (кръгове); 500 mV (квадрати); 1000 mV (диаманти); 1350 mV (триъгълници); 1500 mV (x). Изотермата при 500 mV претърпява преход към много тънък черен филм и не се наблюдава скъсване.

Филмът при 500 мВ не е скъсан поради прехода към много тънък черен филм. Изотермата на този филм (след внезапния скок до много по-тънки дебелини) наподобява силно на изотермите на стеришно стабилизирани филми. Трябва да се

отбележи, че подобен преход беше наблюдаван в редки случаи сред многото експерименти.

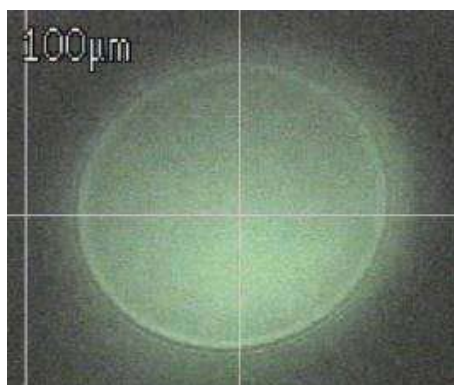
При липса на приложено напрежение, критичното налягане е 1025 Па. Изотермата при 1000 мВ показва, че действието на напрежението води до получаване на по-ниска стойност на критичното налягане, т.е. 720 Па. Освен това, при 1500 мВ беше възможно само две точки можем да бъдат измерени поради високата поляризация на повърхностите на филма и налягането на скъсване е само 225 Па. Общата тенденция за намаляване на критичното налягане с DC полето е забележима.

От фиг.7.6 е очевидно, че повишаването на поляризацията измества изотермите към по-ниски равновесни дебелини. Този експериментален факт представлява още една илюстрация за компресиращото действие на поляризацията.

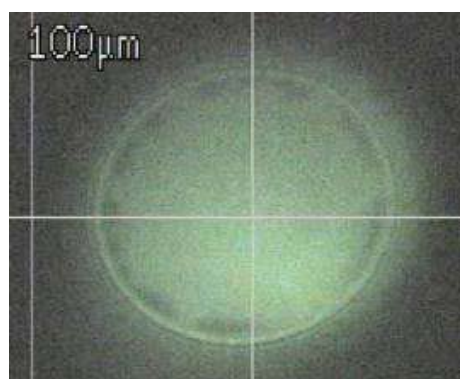
## Глава 8. Експериментални индикации за механизмите на електроиндуцираното скъсване на филма

### 8.1 Скъсване на дебелите битумни филми чрез образуване на черни петна

Фигура 8.1 показва изображения на равновесния филм (без напрежение) и по време на прилагане на напрежението. При даден DC потенциал, черни тънки петна започват да се появяват в периферията на филма. При по-нататъшно увеличаване на потенциала тези петна растат по размер и стават по-изразени. При дадено критично напрежение филмът се скъсва, вероятно в най-тънкото място на периферията. По този начин образуването на черни петна в периферията на филма и последващо изтичане на изцедения материал към меникуса дава експериментални улики за възможния механизъм на разрушаване на дебелите сиви филми.

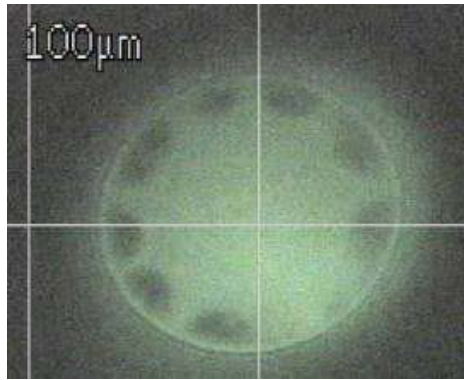


Без напрежение



Приложено напрежение

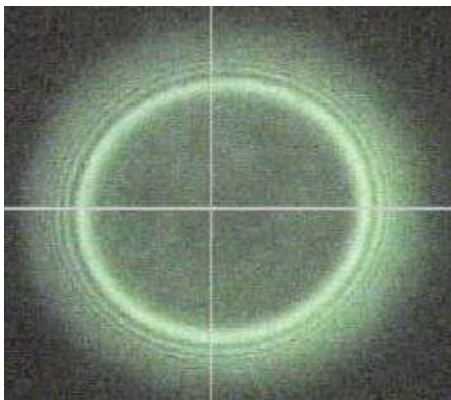




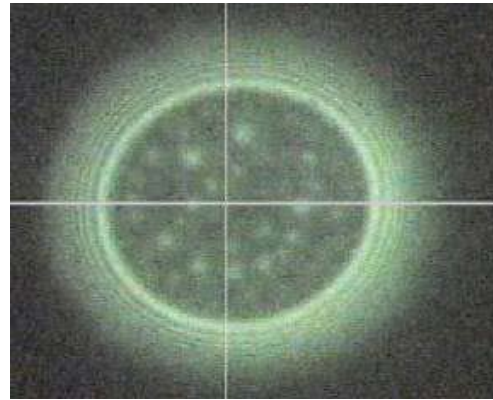
Критично напрежение

Фигура 8.1. Микрофотографски изображения по време на прилагането на DC напрежение върху 33% толуен-разредени битумни филми

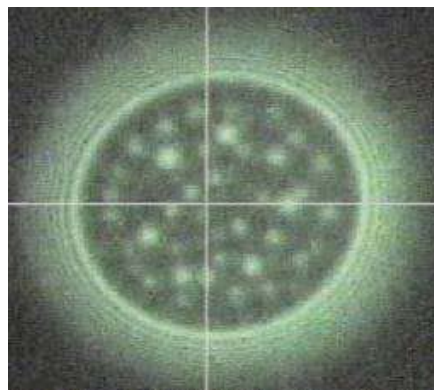
## 8.2 Скъсване на тънки черни битумни филми посредством образуване на бели петна



Без напрежение



Приложено напрежение



Критично напрежение

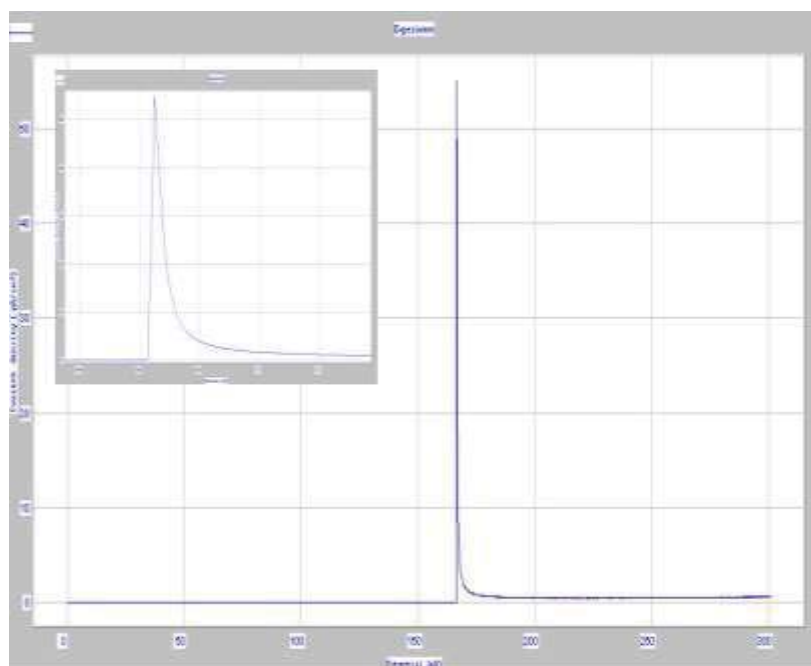
Фигура 8.2. Микрофотографски изображения по време на прилагането на DC напрежение върху 25% хептан-разредени битумни филми

Фигура 8.2 изобразява различна картина за появата на електро-хидродинамични нестабилности за случаите на по-тънки черни филми. При даден потенциал, дебели бели петна се образуват в цялата площ на филма. По-нататъшното увеличение на потенциала е последвано от увеличаването на броя на тези дебели острови, които стават още по-отличителни. Допускаме, че с повишаването на натиска филмът претърпява изтъняване, изстискания материал се събира в нарастващите локални удебелявания, докато фона на филма става по-тъмен. В крайна сметка филмът се скъсва някъде между тези петна, на най-тънкото място.

### 8.3 Измервания на електрическата проводимост

На фигурите 8.3.3 и 8.3.4 са показани резултатите за проводимостта на лецитин-стабилизиран толуенови филми и деканови филми от Abil. При ниски потенциали, проводимостта на системата е много ниска поради силно капацитивния характер на диелектричния маслен филм. Токът е много нисък (в нА диапазон) и линейно се увеличава с потенциала. По време на този етап двете повърхности на филма, които действат като кондензатор, придобиват заряд.

След като напрежението достигне критичната стойност, филмът се скъсва, натрупаният заряд се освобождава и бързо мигрира към електродите. По този начин проводимостта се увеличава рязко (микроампери).



Фигура 8.3.3. Плътност на тока и приложени напрежения за лецитинови (0.5%) филми в толуен. Не се наблюдава утечка на ток преди скъсването.



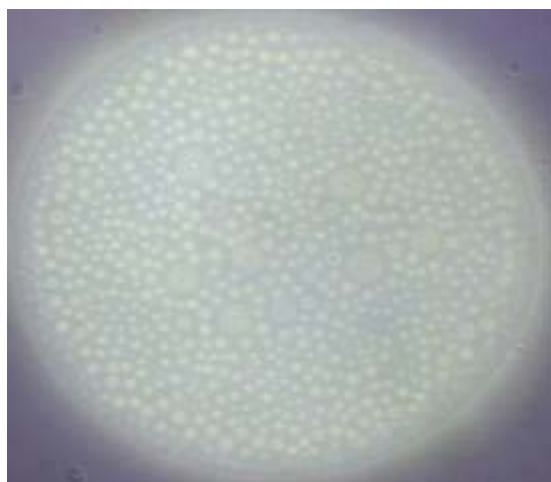
Фигура 8.3.4. Плътност на тока и приложени напрежения за филми от Abil (0.52%) в декан. Промяната на наклона на кривата е индикация за утечка на ток, непосредствено преди скъсването на филма (вертикален скок).

Кривата на проводимост за лецитиновия филм показва, че преминаващият ток през филма е незначителен преди скъсването. Филмите от Abil, от друга страна, провеждат ток по време на по-късните етапи на поляризация и показват наличието на значителни токови утечки непосредствено преди скъсването. По-високата проводимост на тези филми може да се дължи на проводимостта на молекулите на Abil. Подобни полимери с диметил силоксанов гръбнак са добре известни с техните проводими характеристики. Други възможни механизми за пренос на заряд представляват електро-индуцираното образуване на пори или трансфер на заряд чрез мицели.

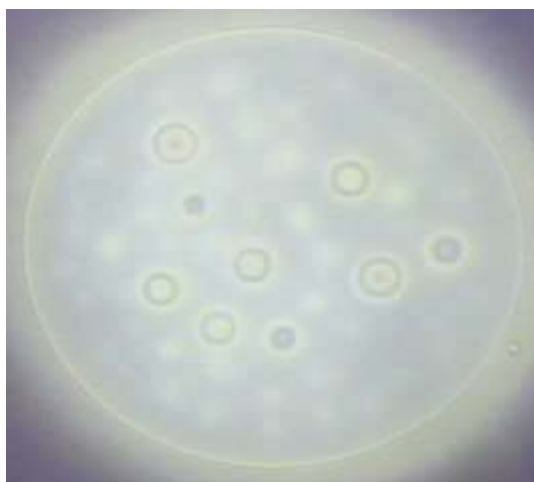
#### 8.4 Прилагане на DC потенциални цикли, + 500 / -500 mV

Фигура 8.4 показва директно прилагане на високи напрежения с различна полярност върху Abil филми в декан. Този подход се различава от постепенното налагане на стъпково напрежение, така че филмът незабавно е подложен на ефекта от високото електрическо напрежение с мигновено образуване на нестабилности.

След като електрическото поле бъде премахнато, нестабилностите изчезват и филмите възстановяват равновесното си състояние. Това показва обратимостта на компресивното действие на DC напрежението.



а)



б)



в)



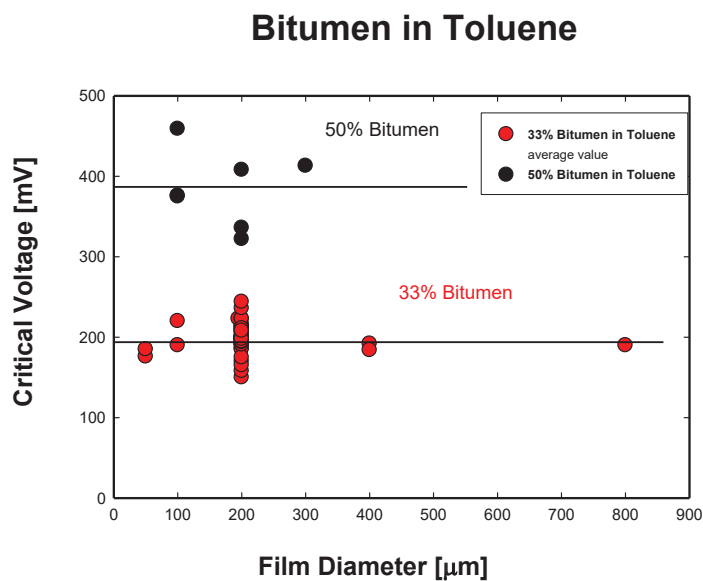
г)

Фигура 8.4. Прилагане на DC цикли върху 0.52% Abil филми в декан. а) непосредствено след прилагане на +500 mV, б) поддържане на +500 mV, в) мигновено след прилагане на - 500 mV, г) поддържане на -500 mV

## Глава 9. Ефект на площта на филма върху критичното напрежение

### 9.1 Филми от тежък битум в толуен

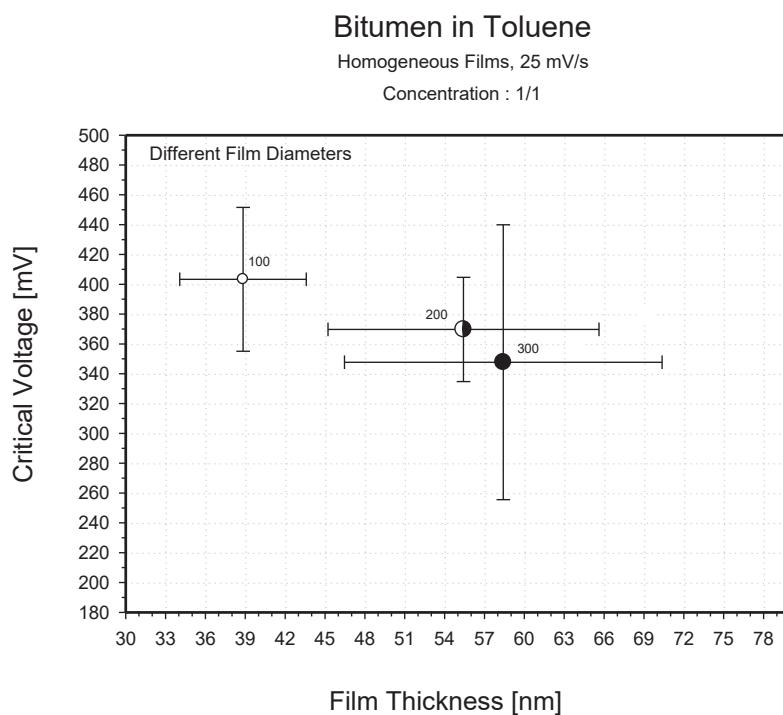
Фигура 9.1 представя резултатите за изследвани диаметри на филмите в диапазона 50÷800 микрона. Въпреки факта, че има ограничен брой експерименти от статистическа гледна точка, впечатлението е за липсата на очевидна зависимост от размера на филма. Това добре се вижда за случая на по-ниска концентрация (33%), където всички данни лежат в разсейването на стойностите за 200 микронните филми.

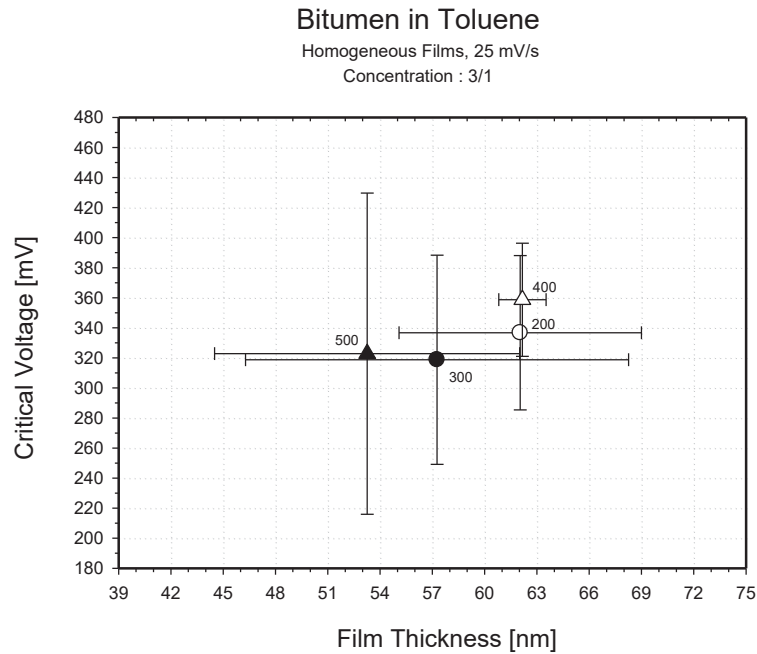


Фигура 9.1. Независимост на критичното напрежение от диаметъра на филми, образувани от тежък битум-разреден в толуен.

## 9.2 Филми от лек битум в толуен

Фигурите 9.2 показват зависимостта на стабилността на битумните филми при две концентрации, 50% и 25%. Филмите при високата концентрация бяха изследвани в диапазона от диаметри 100÷300 микрона, докато филмите при по-ниската концентрация варират в диапазона 200÷500 микрона. Всички изследвани филми са хомогенни и стъпковото напрежение е приложено върху равновесните филми.





Фигура 9.2. Независимост на критичното напрежение от диаметъра на филми, образувани от лек битум-разреден в толуен. А) концентрация на битум 50%, б) битумна концентрация 25%.

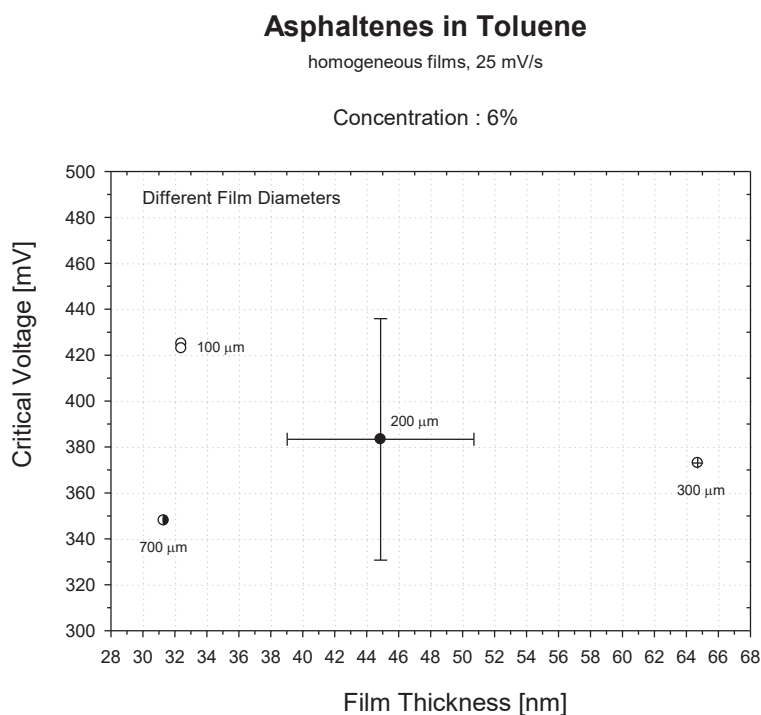
Conc. [%]	Film Diam. [ $\mu\text{m}$ ]	E [mV/nm]
25	200	5.5
25	300	5.6
25	400	5.8
25	500	6
50	100	10.2
50	200	6.7
50	300	5.9

Таблица 9.2. Средни стойности на критичната сила на полето за филми, образувани от лек битум-разреден в толуен.

При ниската концентрация е очевидно, че в рамките на изследвания диапазон от диаметри, измерените критични напрежения (и тяхното припокриване), както и средните критични сили на полето не предполагат наличие на зависимост на стабилността от размера на филмите. За случая на висока концентрация, между 200 и 300 микронните филми очевидно не съществува зависимост по отношение на средните критични напрежения, въпреки че разсейването за по-големите филми е доста по-голямо. Малките филми (100 микрона), обаче, се скъсват при чувствително по-високи сили на полето (10.2 мВ/нм). Това се дължи на малко по-високите критични напрежения и главно поради тяхната по-малка дебелина.

### 9.3 Филми от асфалтени в толуен

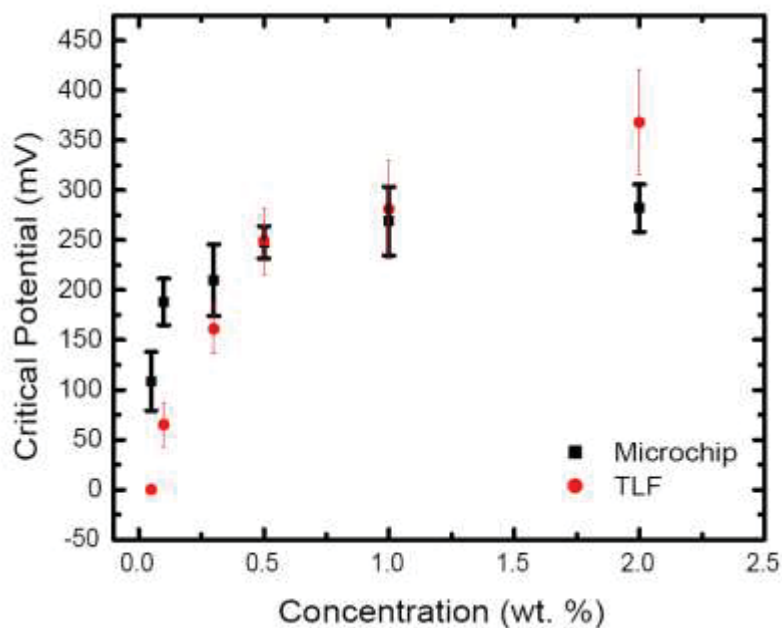
Филмите, стабилизирани от асфалтени, също не показват наличие на ефект на размера върху критичните напрежения. За отбелязване е широкият диапазон от диаметри (100÷700 микрона), който беше изследван и всички получени стойности попадат в разсейването на данните, получени за най-много измерените филми (200 микрона).



Фигура 9.3. Независимост на критичното напрежение от диаметъра за филми, образувани от асфалтени-разредени в толуен.

### 9.4 Сравнение между TLF-PBT филми и филми, образувание в микрофлуидни канали.

Фигура 9.4.2 изобразява промяната на критичното напрежение с концентрация на лецитин за толуенови филми, образувани в модифицираната измервателна клетка (TLF-PBT) и за филми, образувани в микрофлуидни чипове.



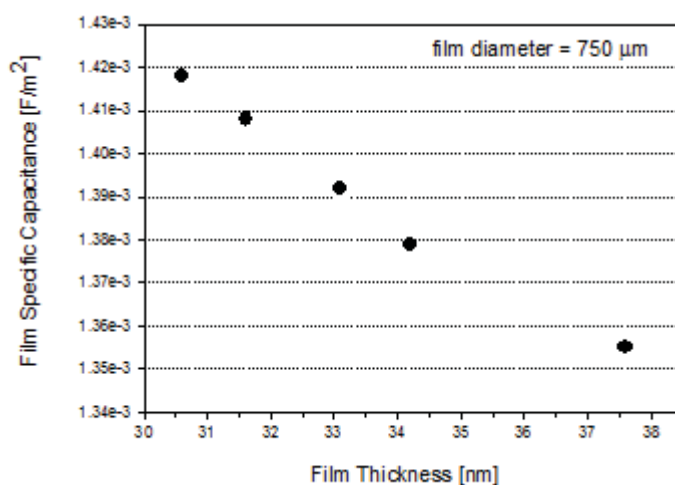
Фигура 9.4.2. Сравнение на критичните напрежения между TLF-PBT филми (200 микрона) и микрочипни филми (~13 микрона диаметър), стабилизирани с лецитин.

Както в случаите на TLF-PBT филмите, влиянието на много малки промени в концентрацията е ясно забележимо при изследването на стабилността на филмите, образувани в микрофлуидните канали. Резултатите и от двата метода ясно показват, че критичното напрежение е много чувствителен параметър към фини разлики в състоянието на адсорбционния слой. Получените стойности на критичните потенциали за 200 микрона и 13 микрона филми са много близки, което показва, че какъвто и да е механизмът на електро-индуцирано разрушаване, той не зависи от размера на филмите.



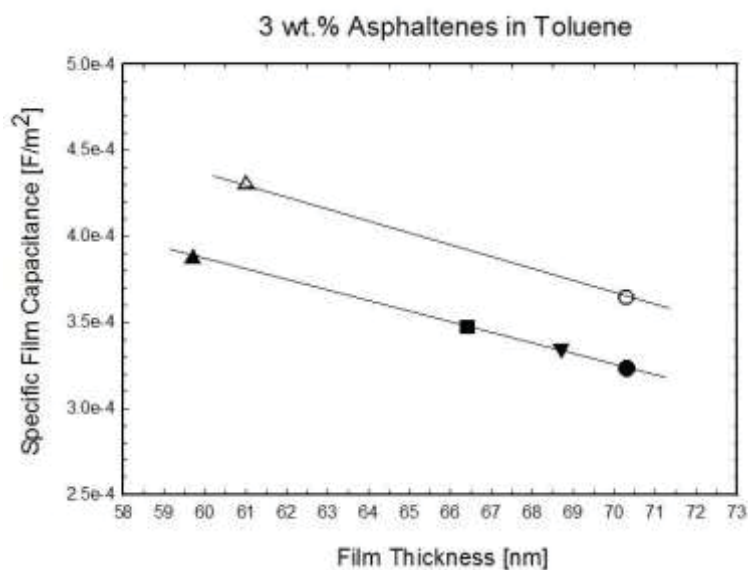
## Глава 10. Прилагане на АС електрическо поле

Фигура 10.2 дава зависимостта на изчисленият специфичен капацитет на филмите за равновесни филми с различни дебелини. Всички експерименти бяха извършени с филми с диаметър 750 микрона. От фигурата се вижда, че намаляването на дебелината на филма води до линейно увеличаване на капацитета. Данните за капацитета са използвани за изчисляване на относителната диелектрична проницаемост на филма при всяка дебелина. Получената средна стойност от всички експерименти е  $5.2 \pm 0.2$ .



Фигура 10.2. Зависимост на специфичния капацитет на филмите от дебелината на равновесния филм за 25% битум в толуен

При друг набор от експерименти са изследвани филми, образувани от 3% толуенови разтвори на асфалтени, при два постоянни диаметъра, Фигура 10.3. Изчислената стойност за диелектричната проницаемост е 2.6 за филми с диаметър 500 микрона, докато за по-малките филми (400 микрона) тя е 2.95. Получената разлика може да се дължи на експериментални артефакти и се нуждае от по-нататъшно изясняване.



Фигура 10.3. Специфичен капацитет на филмите (3% асфалтени в толуен) като функция от равновесната дебелина (диаметрите на филмите са 500 микрона и 400 микрона съответно за черните и белите символи).

## Основни приноси на дисертацията:

1. Разработен е нов метод за електро-микроинтерферометрични изследвания на вода-масло-вода емулсионни филми. Той е базиран на съществуващия thin liquid film – pressure balance technique (TLF-PBT). За целта клетката на Ексерова – Шелудко с порьозна пластинка е модифицирана като са добавени електроди и е осъществено надграждане на TLF-PBT. Това позволява комбинирано прилагане на AC или DC поляризации и оптическа микроинтерферометрия върху емулсионни филми. Важно предимство на метода е, че в рамките на един експеримент и върху същия филм, е възможно независимото определяне на най-важните параметри на филма. Дебелината и съответната скорост на изтичане са определени микроинтерферометрично, диаметърът на филма е наблюдаван оптически, критичното напрежение на скъсване е измерено директно, капацитетът на филма е определен от измерванията на електрическия импеданс. Това даде възможност за получаване на експериментални данни за директно изчисляване на относителната диалектична проницаемост на битумни и асфалтенови емулсионни филми. До момента не съществува метод, чрез който едновременно да бъдат изследвани свойствата на филма, както с електрически, така и с оптически средства.

**2. Измерени са критичните напрежения на скъсване на филмите и са получени съответните критични сили на електрическото поле.** Критичното напрежение се оказва подходящ параметър, характеризиращ стабилността на филмите, който е чувствителен към промени в концентрацията на ПАВ, към вида ПАВ и към типа органичен разтворител.

За случаите на битумни филми в толуен, равновесната дебелина нараства с увеличаване на концентрацията. Получените средни стойности на критичните напрежения и средните критични електрически полета нарастват с концентрацията. Равновесните битумни филми в хептан също увеличават дебелината си с повишаване на концентрацията. Тези филми показват сходно повишаване на критичните напрежения, но техните средни критични полета са значително по-високи в сравнение със съответните толуенови филми, което се дължи на тяхната по-ниска дебелина. За разлика от битумните филми, равновесната дебелина на асфалтоновите филми в толуен не нараства с концентрацията, а точно обратното. Получените средни критични напрежения, тяхното разсейване и средните критични полета показват умерено увеличение на стабилността с асфалтоновата концентрация. Сравнението на критичните напрежения между битумни и асфалтонови филми в толуен, имащи сходна дебелина (около 45 nm), дава индикации, че асфалтоновите филми са значително по-стабилни, въпреки тяхната по-ниска концентрация. Моделните лецитинови филми в толуен показват, че в диапазона от много малки концентрационни промени, измереното повишение на критичните напрежения е внушително, с много по-малко припокриване на разсейването на данните. Това нагледно демонстрира силно изразената разлика в чувствителността на моделните лецитинови филми в сравнение с комплексните битумни и асфалтонови системи.

Измерванията на стабилността на битумните и асфалтонови филми в диапазона от филмови диаметри 200÷800 микрона не дава индикации за наличие на зависимост от размера на филмите. Сравнението на критичните напрежения на TLF-PBT филмите (200 микрона диаметър), както и на филмите, изследвани чрез микрофлуидната апаратура (~13 микрона диаметър), стабилизирани с лецитин, потвърждава липсата на зависимост от размера на филмите.

**3. Предложен е нов тип изотерма DC напрежение-дебелина** и съответната изотерма сила на електрическото поле-дебелина за моделни деканови филми,

стабилизиран с Abil. След първоначалното електрическо стресиране на равновесните филми, тяхната дебелина остава постоянна. Последващо увеличение на напрежението води до внезапно и рязко намаление на дебелината и до загуба на стабилност. Това напрежение нарекохме „прагово напрежение за поява на нестабилност“. Изотермите напрежение-дебелина също така позволяват определянето на критичната дебелина на скъсване. Експериментите показват добра възпроизводимост на кривите напрежение – дебелина, предвид стохастичната природа на поява на прагово напрежение и необратимо скъсване. Като цяло, по-високите прагови напрежения водят до по-високи критични напрежения. Не се наблюдава зависимост в хода на изотермите от размера на филмите и от скоростта на стъпковото покачване на напрежението. Изследвано е влиянието на капилярното (механично) налягане върху изотермите напрежение – дебелина. С увеличаването на налягането, намалява както дебелината на скъсване, така и критичното напрежение.

4. Прилагането на постоянно DC напрежение върху изотермите капилярно налягане-дебелина позволява **въвеждането на друг параметър, характеризиращ електро-механичната стабилност – критично механично налягане на скъсване при дадено напрежение**. Повишаването на напрежението води до изместване на изотермите на разклинящо налягане към по-ниски дебелини като по този начин влияе върху действащите повърхностни сили във филма. С увеличаване на електричното поле се наблюдава намаляване на критичното налягане на скъсване.

5. **Получени са експериментални индикации за възможните механизми на електро-индуцирано скъсване**. Разрушаването на дебелите битумни филми възниква чрез образуването на тънки черни петна в периферията на филма, докато скъсването на тънки черни битумни филми протича чрез образуването на дебели бели точки в цялата площ на филма. Различното поведение на проводимостта на филмите от Abil и лецитин непосредствено преди скъсването (с и без токови утечки), подсказва наличието на различни механизми за разрушаване. Прилагането на редуващи се DC цикли с постоянно напрежение и променлива полярност демонстрира обратимостта на появата на нестабилности във филма.

### **Списък на публикациите по дисертацията:**

1. Panchev N., Khristov Khr., Czarnecki J., Exerowa D., Bhattacharjee S., Masliyah J., A new method for water-in-oil emulsion film studies, 2008, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, (1-3) 74-78, IF 4.539 (9 Citations)
2. Czarnecki J., Khristov K., Masliyah J., Panchev N., Taylor S.D., Tchoukov P., Application of Scheludko–Exerowa thin liquid film technique to studies of petroleum W/O emulsions, 2017, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2-10, IF 4.539 (9 Citations)
3. Panchev N., Khristov Khr., Czarnecki J., Electro-microinterferometric studies of water-in-oil emulsion films stabilized by natural and synthetic surfactants, Nanoscale Phenomena and Structures, edited by D.Kashchiev, prof.M.Drinov Publishing House, Sofia, 2008

### **Докладвания на материали по дисертацията:**

#### **Устни доклади**

1. N.Panchev, Khr. Khristov, Jan Czarnecki, A New Method for Electro-Microinterferometric Studies: Development and Application, NPS (Nanoscale phenomena and structures in bulk and surface phases), Feb 26-Mar 02, 2008, Sofia, Bulgaria
2. F.Mostowfi, P.Tchoukov, N.Panchev, Khr.Khristov, T.Dabros, J.Czarnecki, Electrohydrodynamic Instabilities in Emulsion Films, 27 th ECIS conference, 1-6 September, 2013, Sofia, Bulgaria
3. N.Panchev, Khr.Khristov, J.Czarnecki, A New Method for Electro-Microinterferometric Studies of Water-in-Oil Emulsion Films: Development and Application with Natural and Synthetic Surfactants, 27 th ECIS conference, 1-6 September, 2013, Sofia, Bulgaria
4. N.Panchev, Khr. Khristov , Jan Czarnecki , A New Method for Electro-Optical Studies of Water-in-Oil Emulsion Films: Development and Application, 6th International Workshop on Bubble and Drop Interfaces, July 06-10, 2015 Potsdam/Golm, Germany

#### **Постерни доклади**

1. J.Czarnecki, D.Exerowa, Khr. Khristov, J.Masliyah, E.Musiał and N.Panchev, Investigations of Emulsion Films using Electrochemical Methodology, 79th ACS Colloid and Surface Science Symposium, Clarkson University, June 12-15, 2005, Potsdam, NY, USA.

2. N.Panchev, Khr. Khristov , Jan Czarnecki, D.Exerowa, A New Method for Electro-Microinterferometric Studies: Development and Application, NPCIS 2007, Plovdiv, Bulgaria
3. N.Panchev, Khr. Khristov , Jan Czarnecki, Electro-Microinterferometric Studies of Water-in-Oil Emulsion Films Stabilized by Natural and Synthetic Surfactant, NPS (Nanoscale phenomena and structures in bulk and surface phases), 26 Feb-02 March, 2008, Sofia, Bulgaria
4. N.Panchev, Khr.Khristov, J.Czarnecki, A New Method for Electro-Microinterferometric Studies of Water-in-Oil Emulsion Films, 27 th ECIS conference, 1-6 September, 2013, Sofia, Bulgaria
5. N.Panchev, Khr. Khristov, J.Czarnecki, A New Method for Electro-Microinterferometric Studies of Water-in-Oil Emulsion Films: Development and Application with Natural and Synthetic Surfactants, SGI-FunD Symposium, 29-31 October 2015, Sofia, Bulgaria