

Karakterisering av silika nanopartikler for økt oljeutvinning

Masteroppgave i

Petroleumsteknologi – Reservoarkjemi

Birgitte Pettersen



Kjemisk Institutt

Universitetet i Bergen

September 2014

Forord

Først og fremst ønsker jeg å takke mine veiledere Harald Høiland og Kristine Spildo for god veiledning og støtte under arbeidet med masteroppgaven. Deres innspill og veiledning har vært av stor betydning for det endelige resultatet. Takk til andre vitenskapelige ansatte som har bidratt med kunnskap og opplæring i laboratorieinstrumenter under det eksperimentelle arbeidet, spesielt Tore Skodvin og Ketil Djurhuus.

Jeg vil takke Centre for Integrated Petroleum Research (CIPR) for utlån av deres laboratorier og laboratorieutstyr.

Videre vil jeg takke medstudenter som gjennom studietiden har bidratt til et godt studentmiljø, samarbeid og faglige diskusjoner. En spesiell takk rettes til Endre Ivar Sæ som har vært en viktig støtte i det eksperimentelle arbeidet og under skrivingen.

Til slutt vil jeg takke familie og venner for støtte og motivasjon gjennom hele studietiden. Camilla Hopland har hatt troen på meg hele veien og er blant mine viktigste motivatorer. Min søster og samboer Lene Marie Pettersen har også vært en viktig støtte og kilde til avkobling under innspurten av mastergraden.

Birgitte Pettersen

Bergen, august 2014

Sammendrag

Anvendelsen av silika nanopartikler for EOR-formål krever stabile dispersjoner ved typiske reservoarforhold. Optimale silikadispersjoner vil være stabile over lengre tid ved nøytrale pH-verdier og høye elektrolyttkonsentrasjoner.

I dette prosjektet undersøkes stabiliteten av hydrofile silika nanopartikler dispergert i vandige løsninger. Dispersjonene vil undersøkes ved varierende ionestyrke ved NaCl, pH og partikkelkonsentrasjon. Toleransen for det divalente Ca^{2+} -kationet vil også studeres. Prosjektet tar i tillegg for seg undersøkelser av silikapartiklenes oppførsel ved en vann/oljegrænseflate. Grenseflatespenningen er målt mellom silikadispersjoner ved ulike pH og n-dekan, for å undersøke om endring av grenseflatespenning vil være en mekanisme for mobilisering av olje og økt oljeutvinning ved silikapartikler.

Partiklene i studiet er to hydrofile silikapartikler av ulik størrelse. Dermed vil også variasjoner i stabilitet som følge av partikkelstørrelse kunne studeres. Samtidig undersøkes en silikapartikkel modifisert med polyetylenglykol (PEG)-kjeder på overflaten for å se hvordan endret overflatekjemi påvirker stabiliteten.

Stabilitetsstudiene baserer seg på målinger av gjennomsnittlig partikkelstørrelse i dispersjonene ved dynamisk lysspredning (DLS), samt visuelle observasjoner. Zetapotensialet er også målt i dispersjoner for å undersøke variasjonen som funksjon av pH og salinitet.

I Levasil-dispersjonene ble kritisk saltkonsentrasjon for NaCl bestemt til 1 m%. Ca^{2+} har vist større effekt på zetapotensialet og i destabilisering av dispersjonene enn det monovalente Na^{+} -kationet ved høy pH. En lavere absoluttverdi av zetapotensialet er observert å gi økt stabilitet mot elektrolytter. Basert på stabilitetsstudiene vil ikke de umodifiserte Levasil- og AeroDisp-partiklene holde seg stabil over tid ved typiske reservoarforhold.

Høyere grad av ustabilitet som følge av lav repulsjon mellom silikapartiklene ved lav pH er ventet fra DLVO-teorien, men ikke observert. Resultatene viser at stabiliteten ikke utelukkende kan forklares fra absoluttverdien av zetapotensialet.

Effekten av partikkelkonsentrasjon har ikke vist seg å være signifikant i undersøkt konsentrasjonsintervall. Partikkelstørrelse har imidlertid vist seg viktig for dispersjonsstabiliteten. Basert på ulike oppførsel hos Levasil- og AeroDisp-partiklene, gir en lavere partikkelstørrelse høyere dispersjonsstabilitet.

PEG-modifiserte partikler har vist høy stabilitet over tid. Zetapotensialet er lavt i absoluttverdi i hele det undersøkte pH-området og tilsats av elektrolytter gir ikke signifikant effekt på zetapotensialet eller dispersjonsstabiliteten.

Målinger av grenseflatespenning ved introduksjon av silikapartikler i et system av vann og n-dekan viser ingen signifikant effekt av de umodifiserte silikapartiklene. SiPEG-partiklene gir en senket grenseflatespenning som følge av PEG-gruppene.

Nomenklatur

Forkortelser

CSC	Kritisk saltkonsentrasjon (Critical Salt Concentration)
DLS	Dynamisk lysspredning (Dynamic Light Scattering)
DLVO	Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek
EOR	Økt oljeutvinning (Enhanced Oil Recovery)
IEP	Isoelektrisk punkt
IFT	Grenseflatespenning (Interfacial Tension)
m%	Masseprosent
M ⁿ⁺	Motion med ladning n+ hvor n = 1,2,3...
PEG	Polyetylenglykol
pH	Hydrogenpotensial

Symboler

B	Formfaktorkonstant, funksjon av dråpeform.	[]
γ	Grenseflatespenning	[mN/m]
ε	Dielektrisk konstant	[]
κ^{-1}	Debye lengde	[nm]
η	Dynamisk viskositet hos fluid	[Pa·s]
ρ	Tetthet	[kg/m ³]
v	Sedimenteringshastighet	[m/s]
ζ	Zetapotensial	[V]
λ	Konduktivitet	[S/m]
C	Konsentrasjon	[M]
d	Gjennomsnittlig partikkelstørrelse	[nm]
D	Diffusjonskonstant	[m ² /s]
$f(ka)$	Henrys funksjon	[]

g	Gravitasjonsakselerasjonen	$[\text{m/s}^2]$
I	Ionestyrke	$[\text{M}]$
k_B	Boltzmanns konstant	$[\text{J/K}]$
m	Masse	$[\text{kg}]$
r	Partikkelradius	$[\text{m}]$
R	Krumningsradius ved dråpeapeks	$[\text{m}]$
T	Temperatur	$[\text{K}]$
U_E	Elektroforetisk mobilitet	$[\text{m}^2/\text{Vs}]$
z	Ionevalens	$[\]$

Innholdsliste

Forord	III
Sammendrag	V
Nomenklatur	VII
Forkortelser	VII
Symboler	VII
1 Introduksjon	1
1.1 Silika overflatestruktur og vekselvirkninger	1
1.1.1 Overflatemodifisering	3
1.2 Kolloidal stabilitet	5
1.3 Teorier for observert oppførsel hos silikadispersjoner	8
1.4 Nanopartikler i EOR.....	12
1.4.1 Økt oljeutvinning ved endret fukt, grenseflatespenning og fluidegenskaper	12
1.4.2 Økt oljeutvinning ved mikroskopisk divergering.....	14
1.5 Problemstilling	16
2 Eksperimentelt arbeid	17
2.1 Kjemikalier	17
2.1.1 Silika.....	17
2.1.2 Salt.....	17
2.1.3 Buffere.....	18
2.1.4 n-dekan	19
2.2 Eksperimentelle instrumenter	20
2.2.1 Partikkelstørrelsesfordeling ved dynamisk lysspredning	20
2.2.2 Målinger av zetapotensial.....	22
2.2.3 Grenseflatespenning ved pendant drop-målinger.....	24
2.2.4 pH – målinger.....	26
3 Stabilitetsstudier	27
3.1 Effekt av partikkel- og NaCl-konsentrasjon.....	27
3.1.1 Visuelle observasjoner	28
3.1.2 DLS-målinger.....	30
3.1.3 pH-variasjoner som funksjon av salinitet og partikkelinnhold	40
3.2 Effekt av CaCl ₂	43
3.3 Effekt av pH	46
4 Målinger av zetapotensial	51

4.1 Effekt av NaCl-konsentrasjon	51
4.2 Effekt av CaCl ₂	54
5 Silika i vann/dekan-grenseflaten.....	57
6 Diskusjon.....	59
Effekt av salinitet på dispersjonsstabilitet	59
Effekt av pH på dispersjonsstabiliteten	60
Zetapotensial	61
Effekt av partikkelkonsentrasjon og -størrelse på dispersjonsstabiliteten	62
Grenseflatespenning	63
EOR-anvendelser	64
7 Konklusjon.....	65
8 Videre arbeid	67
Referanseliste.....	69
Vedlegg A: Visuelle observasjoner	73
A.1 Levasil	73
A.2 AeroDisp	76
A.3 SiPEG	79
Vedlegg B: Partikkelstørrelsesfordeling	81
B.1 Levasil	81
B.1.1 300 ppm Levasil	81
B.1.2 3000 ppm Levasil	83
B.1.3 5000 ppm Levasil	84
B.1.4 10000 ppm Levasil	86
B.1.5 Som funksjon av pH	87
B.2 AeroDisp.....	89
B.2.1 300 ppm	89
B.2.2 3000 ppm	90
B.2.3 5000 ppm	92
B.2.4 10000 ppm AeroDisp.....	93
B.3 SiPEG	95
Vedlegg C: Målinger av zetapotensial.....	97
C.1 Levasil	98
C.2 AeroDisp.....	99
C.3 SiPEG	100
Vedlegg D: Grenseflatespenning.....	101

D.1 Buffere i n-dekan.....	102
D.2 Buffere med 0,5 m% NaCl i n-dekan	104
D.3 Silika i buffer med 0,5 m% NaCl	106
Vedlegg E: Beregning av usikkerhet	109

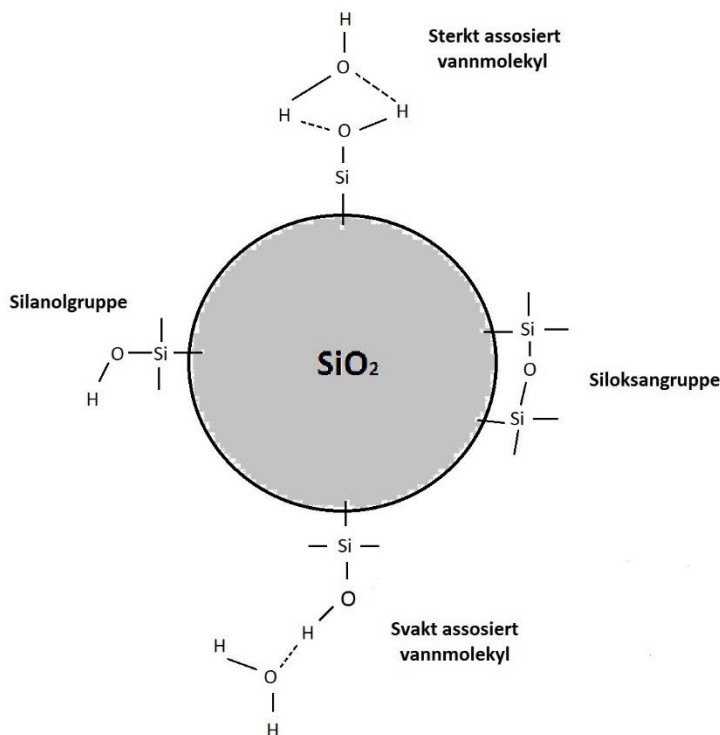
1 Introduksjon

Nanoteknologi har fått økt interesse fra olje- og gassbransjen og utviklingen har vært betydelig det siste tiåret [1-6]. En av de mulige anvendelsene av nanopartikler er i metoder for økt oljeutvinning, EOR. Hydrofile silika nanopartikler har i forsøk vist potensiale for EOR-anvendelser [1]. Silika har mange bruksområder og silikaoverflaten sammen med stoffets kjemisk-fysisk egenskaper er mye studert [7]. Kostnaden for fremstilling av silika er lav, samtidig som overflaten kan modifiseres enkelt og kostnadseffektivt [8-10]. Den lave tilsetningsmengden som er nødvendig ved nanopartikler som følge av det høye spesifikke overflatearealet, gir minimal påvirkning på kostnad og miljø [3, 11, 12]. Silika nanopartikler vil være et miljøvennlig alternativ til enkelte andre kjemikalier benyttet i EOR, blant annet polymerer [13].

Kapittel 1.1 beskriver overflatestrukturen og vekselvirkninger hos silikapartikler. Kolloidal stabilitet vil beskrives i kapittel 1.2. Observasjoner og teorier i forbindelse med silika sin oppførsel i dispersjoner er gitt i kapittel 1.3. Kapittel 1.4 gir en oversikt over mekanismene for økt oljeutvinning ved nanopartikler. Problemstillingen vil beskrives i kapittel 1.5.

1.1 Silika overflatestruktur og vekselvirkninger

Egenskapene til dispersjoner av silikapartikler avhenger av silikaoverflatenes struktur samt assosierte vannmolekyler [14, 15]. Overflaten av silika er en kompleks struktur av ulike grupper, hvor silanolgrupper (Si-OH) bestemmer en hydrofil og svakt syrlig oppførsel [9]. Tilstedeværelsen av silanolgrupper på silikaoverflaten ble rapportert av Hofmann i 1934 [14]. Disse gruppene virker som bindingssteder for vannmolekyler ved hydrogenbindinger. Ett vannmolekyl er kapabel til hydrogenbinding med to silanolgrupper på en gang [16]. Dette gir en sterkt hydratisert overflate, og silika oppfører seg som et lyofilt kolloid når silanoloverflaten er relativt udisosiert. Zhuravlev [15] fant at silanolgrupper er den mest sannsynlige forbindelsen på overflaten av amorføs, fullt hydroksylert silika og at én -OH gruppe svarer til et overflate Si-atom. I enhver beskrivelse av overflaten til amorføs silika vil hydroksyleringen, i form av overflate silanolgrupper og bundet vann samt hydroksylgrupper inne i silikaskjelettet, være av kritisk viktighet [17, 18]. Allen og Matijevic [16] rapporterer også at silikaoverflaten domineres av silanolgrupper (Si-OH eller Si-OH₂) og er sterkt hydratiserte, mens hos aerosiler hvor partiklene er dannet i luft, vil en betydelig andel av overflaten bestå av relativt inerte siloksangrupper (Si-O-Si). Eisenlauer og Killmann [19] skriver at silikaoverflatene bærer, avhengig av forbehandling, hovedsakelig silanolgrupper som er hydrofile regioner, og relativt inert siloksangrupper som er hydrofobe regioner. De mener at silika hydrosoler bør ses på som hydrofil heller enn hydrofob. Figur 1.1.1 illustrerer ulike grupper som kan være tilstede på silikaoverflaten.



Figur 1.1.1: Figuren viser ulike grupper som kan være tilstede på silikapartikkelens overflate.

Protoneringen og deprotoneringen av silanolgruppene avgjør overflateladningen av nanopartiklene og utstrekningen av de elektrostatiske kreftene [15]. Dissosiering av silanolgrupper og adsorpsjon av hydroksylioner gir silika en negativ overflateladning, som vist i reaksjonsligning 1.1 og 1.2 [5, 15, 19].



Dispersjonsstabiliteten vil i stor grad henge sammen med silikapartikkelens overflatestruktur og -ladning [9]. Overflatestrukturen og -ladningen er stekt avhengig av dispersjonens pH-verdi. Ved økende pH vil likevekten forskyves mot høyre i formel 1.1 og 1.2. Metin et al. [6] har funnet en betydelig variasjon i overflatestrukturen hos silika nanopartikler med varierende pH. De rapporterer at tykkelsen av vann- og ionelaget bundet til partikkelen vil endres ved endringer i pH og overflateladning.

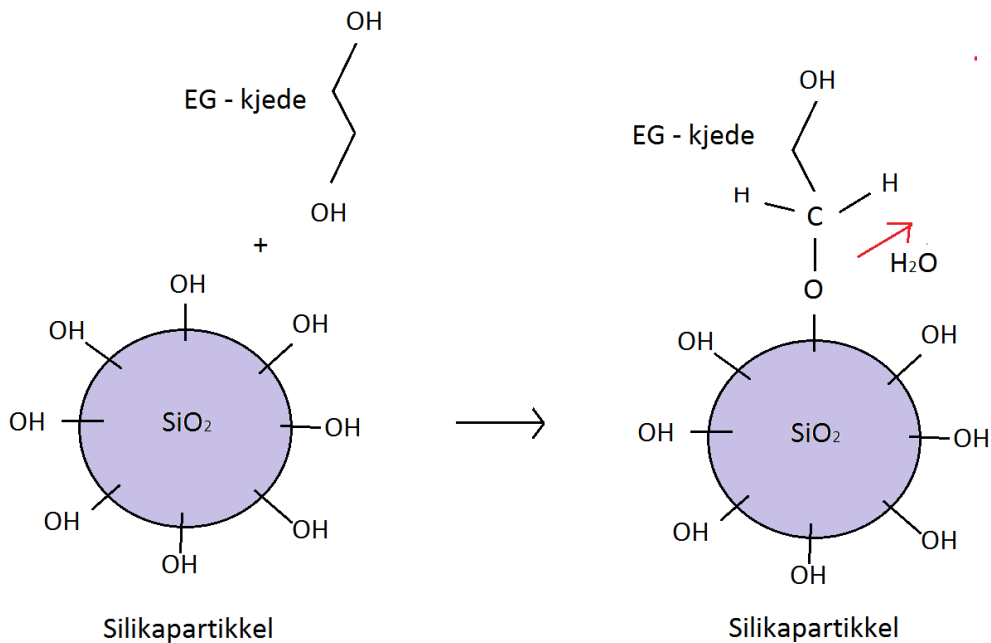
Oppførselen til silika avhenger sterkt av behandlingshistorie og resultater kan kun sammenlignes dersom prøvene er behandlet likt [20]. Dispergeringsmediet og -metoden vil være av stor betydning for de endelige dispersjonsegenskapene [19]. For maksimal effektivitet ønskes en homogen fordeling av partiklene i en kontinuerlig fase [12]. Ulike vekselvirkninger i dispersjonen avgjøres av dispergeringsmediet og dispergeringsprosedyren

påvirker blant annet partikkelstørrelsesfordelingen [19]. Flere forskere fremhever ultralyd som den beste dispergeringsmetoden [19, 21]. Eisenlauer og Killmann [19] fant at ultralyd var den beste dispergeringsmetoden for å gi standardiserte, stabile Aerosil-hydrosoler. Dataene viser at partikler fra ultralyd består av mange mindre, nær sfæriske primære partikler i aggregater av begrenset størrelse. Ultralyd reverserer agglomereringen og gir dispersjoner med aggregater av begrenset størrelse. Orts-Gil et al. [9], samt Enomoto et al. [22, 23] har imidlertid observert agglomerering og en økende gjennomsnittlig partikkelstørrelse ved økende ultralydintensitet. Ultralyd kan bryte agglomerater lokalt, men fremmer også agglomerering på grunn av økt partikkel-partikkel vekselvirkninger [9]. Enomoto et al. [23] rapporterte en kritisk partikkelstørrelse på omtrent 300 nm, hvor ingen videre agglomerering fant sted som følge av ultralyd.

1.1.1 Overflatemodifisering

En metode for å stabilisere og endre egenskapene hos partikkeldispersjoner er gjennom modifisering av partikkeloverflaten [5]. Overflatemodifisering kan kontrollere graden av hydrofilitet og forbedre salttoleransen, særlig overfor divalente kationer [8]. Funksjonalisering med kortkjedede surfaktanter brukes gjerne for å forhindre flokkulering og faseparasjon [24]. Slike modifiseringer av silikaoverflaten gir økt sterisk hindring mellom partiklene og kan skjerme mot elektrolytter slik at agglomerering hindres [24]. Eisenlauer et al. [25] beskriver polymeradsorpsjon som en metode for ladnings- og sterisk stabilisering, men trekker frem at aggregering og destabilisering også kan forekomme som følge av bindinger mellom polymerene. De rapporterer at adsorpsjon og flokkulering ved polymere er av størst betydning hos silikatyper hvor både silanolgrupper og hydrofobe grupper som siloksan eller metyl eksisterer.

Oppførselen til funksjonaliserte nanopartikler avhenger sterkt av de festede gruppene [24]. Vekselvirkningene blir vanskeligere å beskrive som følge av en multiplisitet av krefter både på atom- og nanopartikkelnivå. Når to modifiserte silikapartikler nærmer seg, vil både virkningene mellom festede grupper og hydrodynamiske krefter være signifikant ved moderate separasjonsavstander. De hydrodynamiske kreftene øker med minkende separasjonsavstand. Ved svært små separasjonsavstander blir overflategruppene tett pakket og kreftene øker raskt og er rent repulsive [24].



Figur 1.1.1.1: Figuren illustrerer hvordan PEG-kjeder bindes til silikaoverflaten. I dette eksempelet består kjeden av kun én etylenglykol (EG)-gruppe. Knekkpunktene i kjeden illustrerer CH_3 .

Silika kan enkelt modifiseres med en rekke ulike funksjonelle grupper, fra hydrofile til hydrofobe [7]. Hydrogenatomer fjernes da fra partikkeloverflaten og erstattes med funksjonelle grupper. Kjeder av polyetylenglykol, PEG, er en mulig gruppe for modifisering av silikaoverflaten [7]. Silanolgruppene reagerer da med ende av alkoholgruppen hos PEG og danner Si-O-C binding hvor et vannmolekyl vil frigis [26]. Figur 1.1.1.1 illustrerer adsorpsjon av en PEG-kjede på silikaoverflaten. Eisenlauer et al. [25] mener en kombinasjon av hydrogenbindinger mellom etergruppene på PEG og silanolgruppene, og hydrofobe vekselvirkninger mellom hydrokarbongruppene og siloksangruppene, er mekanismen for adsorpsjon av PEG til silikaoverflaten. PEG-modifiseringen endrer silikaoverflatens topologi, kjemi og vekselvirkninger [26]. I forsøk har PEG-modifisert silika vist de beste helhetlige egenskapene for anvendelser i olje- og gassutvinning [8]. Modifiseringen påvirker ioneadsorpsjonen til overflaten i sterk grad [7]. Silika kan også modifiseres med silan for økt stabilitet og kan silaneres med ulike funksjonelle grupper for ønskede egenskaper [5].

1.2 Kolloidal stabilitet

En vandig dispersjon av nanopartikler er definert som stabil når antallet partikler i et enhetsvolum er konstant med hensyn på tiden [6]. Dispersjoner vil som regel ikke være stabil over lengre tid [27]. De er kinetisk stabiliserte som hindrer aggregering, men ikke termodynamisk stabilisert. Tiden etter dispergering er derfor en viktig faktor. Stabilitet i kolloidal vitenskap brukes ikke kun i termodynamisk forstand [21]. Kolloidalt stabile dispersjoner vil si at de kolloidale partiklene ikke agglomererer og sedimenterer ved en betydelig hastighet.

Kolloidal stabilitet er beskrevet i Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek (DLVO)-teorien [28, 29]. Flere faktorer innvirker på stabiliteten til silikadispersjoner. Blant de viktigste faktorene finnes partiklenes overflateladning som er proporsjonalt til zetapotensialet, samt dispersjonens elektrolyttkonsentrasjon [5]. Stabiliteten hos silikadispersjoner tilegnes ofte et høyere zetapotensial [30]. En høyere overflateladning gir sterkere elektrostatiske krefter. Tilsats av elektrolytter skjærer partiklenes ladning og komprimerer det elektriske dobbeltlaget. Debye-lengden, κ^{-1} , gir et mål på utstrekningen av dobbeltlaget. For en enkel, symmetrisk elektrolytt i vann ved 25 °C, er κ^{-1} gitt ved ligning 1.3.

$$\kappa^{-1} = \frac{0,3041}{|z|\sqrt{C}} \quad (1.3)$$

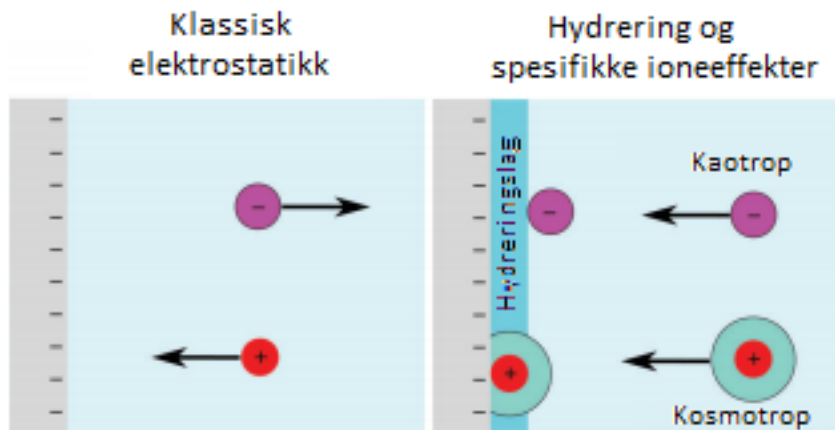
hvor κ^{-1} er Debye-lengden i nm, z er elektrolyttens valens og C er elektrolyttkonsentrasjonen i M.

Materialer med lavt isoelektrisk punkt, IEP, som silika adsorberer fortrinnsvis dårlige hydratiserte ioner, slik at adsorpsjonen av kationer til silikaoverflaten følger Hofmeister-serien [31]. Den opprinnelige Hofmeister-serien rangerte ioner i effektiviteten i å utfelle negativt ladde proteiner, og er gitt i rekkefølgen av deres evne til å stabilisere proteinløsninger [32]. Hofmeister-serien for kationer er gitt i formel 1.4 [33].



Graden av hydratisering øker mot høyre i ligning 1.4. Hofmeister-effekter eller spesifikke ioneffekter har vært kjent i 150 år, men DLVO og andre klassiske teorier kan ikke forklare ionespesifikke krefter mellom kolloidale partikler kvantitativt [33]. Hofmeister-effekter viser seg vanligvis ved saltkonsentrasjoner over omtrent 10^{-2} M og er avhengig av samspillet mellom overflatekjemi, overflate ladningstetthet, pH, buffer, samt mot ionens polariserbarhet og ionestørrelse. Hofmeister-effektene er forbundet med hydratisering. Overflatehydratisering kommer som en følge av pakking av vannmolekyler i overflateområdet og gir opphav til

strukturelle repulsive hydreringskrefter som gir stabilitet til dispersjonssystemer. Ioner kan penetrere hydratiseringslaget avhengig av deres egen hydratisering. De svakt hydratiserte kationene til venstre i Hofmeister-serien kalles kaotrope, mens kationene til høyre kalles kosmotrope. De kaotrope kationene bryter vannstrukturen og kan ikke penetrere inn i hydratiseringslaget. De kosmotrope vil derimot fremme vannstrukturen og kan trenge inn i hydratiseringslaget. Disse ionespesifikke effektene er illustrert i figur 1.2.1 og sammenlignet med ioneoppførsel i klassisk elektrostatikk.



Figur 1.2.1: Figuren illustrerer ioner ved klassisk elektrostatikk og ved et hydratiseringslag på overflaten når spesifikke ioneffekter tas hensyn til. Modifisert fra [33].

I noen systemer følges den direkte Hofmeister-serien, ofte ved uorganiske materialer med lavt IEP som silika, mens andre systemer følger den reverserte serien [32, 33]. Direkte eller invers Hofmeister-serie bestemmes ofte av fortegnet på partikkelens overflateladningen til, men kan også avgjøres av partikkelens hydrofile eller hydrofobe karakter [32]. Parsons et al. [33] beskriver at forhold som pH, saltkonsentrasjon, salttype og buffer kan reversere rekkefølgen av Hofmeister-serien.

De spesifikke ioneffektene og ioneadsorpsjon på overflaten påvirker zetapotensialet, IEP og kritisk saltkonsentrasjon (CSC) [31]. Ved høye saltkonsentrasjoner skjermes partikkelens overflatepotensial og ladningen nøytraliseres. Høye saltkonsentrasjoner kan føre til adsorpsjonen av motioner i så stor grad at en ladningsreversering forekommer [33]. Både zetapotensialet og CSC er sterkt avhengig av pH [16]. Avhengig av direkte eller invers Hofmeister-serie vil mindre eller mer hydratiserte ioner gi lavere absoluttverdi av zetapotensialet og skifte IEP mot høyere pH-verdier. På samme vis vil CSC øke mot høyre eller venstre i formel 1.4, slik at en lavere konsentrasjon kreves av de mindre eller mer hydratiserte kationene for koagulering [31].

Dispersjonens partikkelkonsentrasjon har også innvirkning på stabiliteten [21]. Long og Ross [30] rapporterer at partikkelkonsentrasjonen i dispersjonen vil påvirke bulkeegenskaper som stabilitet mot elektrolytter, reologi og konsentrasjon av frie hydrogenioner i likevekt med dispergert fase. Ved høye konsentrasjoner av partikler vil det elektriske dobbeltlaget overlappes hos nærliggende partikler. Mondragon et al. [21] mener at partikkelkonsentrasjonen

er den viktigste faktoren for egenskapene til et nanofluid på grunn av økt kollisjonshyppighet og økte vekselvirkninger mellom partiklene ved høyere konsentrasjoner. De forklarer at ved lave partikkelkonsentrasjoner vil gjennomsnittlig avstand mellom partiklene være lang sammenlignet med partikkelradien, slik at de kan bevege seg fritt som følge av Brownske bevegelser. Ved høyere partikkelkonsentrasjoner derimot begrenser nabopartikler partikkelbevegelsen. Hydrodynamiske vekselvirkninger og kollisjoner blir her viktigere, slik at aggregeringsprosessene øker [34]. Orts- Gil et al. [9] har funnet at partikkelstørrelsen hos silika minker med økende silikakonsentrasjon på grunn av økte repulsive vekselvirkninger mellom partiklene.

Flere forfattere beskriver partikkelstørrelsen betydning for dispersjonsstabiliteten [22, 34, 35]. Stokes lov for sedimenteringshastigheten i tynne dispersjoner av små sfærer er gitt ved formel 1.5.

$$v = \frac{2\Delta\rho gr^2}{9\eta} \quad (1.5)$$

hvor v er sedimenteringshastigheten i m/s, $\Delta\rho$ er tetthetsforskjellen mellom partikkel og fluid i kg/m^3 , g er gravitasjonsakselerasjonen i m/s^2 , r er partikkelradien i m og η er den dynamiske viskositeten til fluidet i Pa·s.

Formel 1.5 viser at sedimenteringshastigheten øker sterkt med økende partikkelradius. Hendraningrat et al. [34] observerte at dispersjonene med nanopartikler av høyest partikkelstørrelse agglomererte raskere. Iler [35] har funnet at den kritiske konsentrasjonen av kalsiumioner som kreves for destabilisering av silika øker med minkende partikkelstørrelse. Han forklarer dette med at et kritisk antall kalsiumioner per kvadratnanometer er nødvendig for koagulering. Den høyere krumningen hos små partikler fører til at adsorberte kalsiumioner på silikaoverflaten frastøtes av naboioner med en resultantkraft vekk fra overflaten. En høyere kalsiumkonsentrasjon i løsningen kreves dermed for koagulering av mindre partikler. Enomoto et al. [22] sier at konsentrasjonen av OH-grupper på partikkeloverflaten øker med minkende partikkelstørrelse. Dette vil gi sterkere hydratiserte overflater ved små partikler.

Temperaturen spiller en kinetisk rolle ved å øke partiklenes kinetiske energi som resulterer i hyppigere kollisjoner [5]. En høyere energibarriere, ved for eksempel lavere elektrolyttkonsentrasjon, kreves dermed for å opprettholde stabiliteten. Ved injeksjon av partikkeldispersjoner i reservoaret vil også formasjonslitologien påvirke stabiliteten. Motsatt ladde bergarter kan adsorbere partikler og indusere partikkelaggregering. Anioniske partikler som silika har en tendens til å adsorbere til kalkstein og dolomitt, mens kationiske partikler har økt affinitet til sandstein. Partikkeladsorpsjon kan føre til plugging og redusert permeabilitet [5].

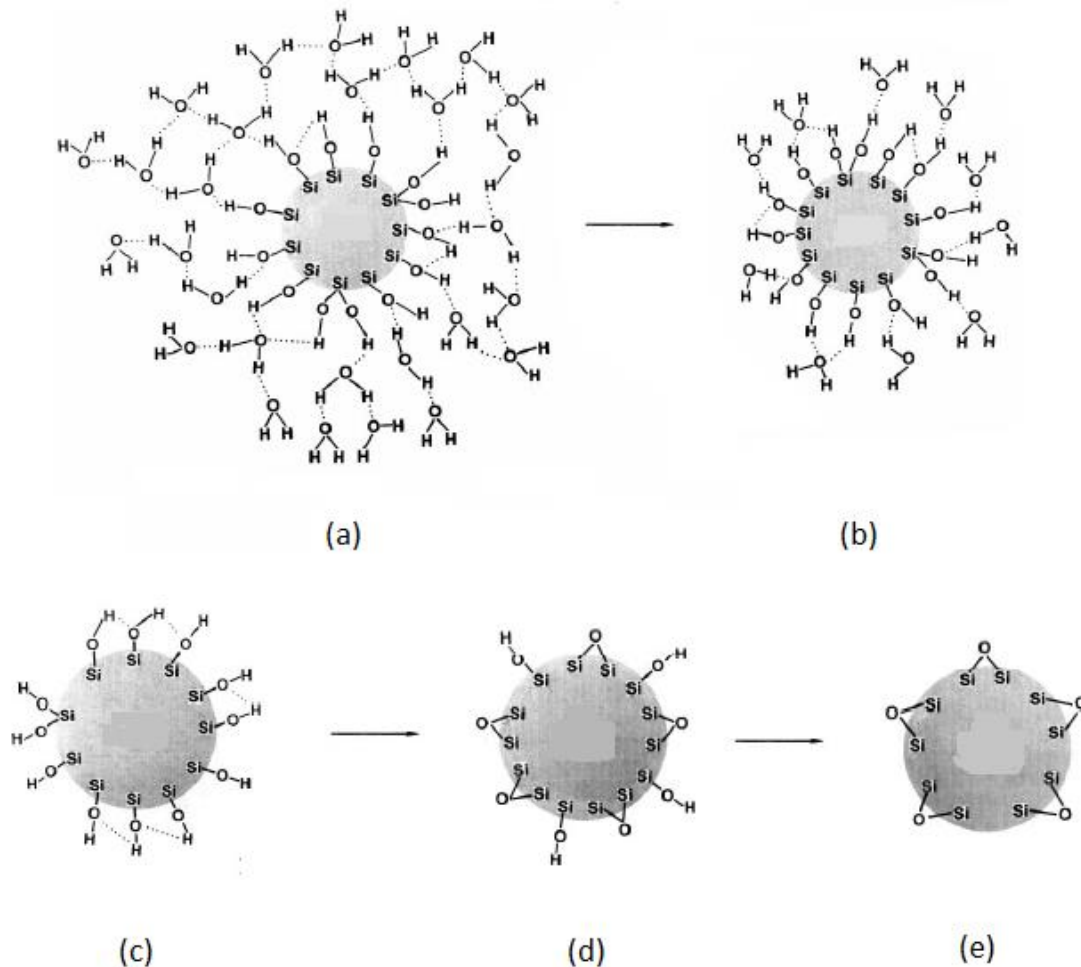
1.3 Teorier for observert oppførsel hos silikadispersjoner

Silika har blitt studert i flere tiår, men oppførselen i vandig løsning er uvanlig og fortsatt dårlig forstått [20, 31]. Flere forfattere har forsøkt å forklare den observerte trenden hvor maksimal stabilitet er observert ved lave pH-verdier hvor overflateladningen er minimal, mens koagulering forekommer ved høyere pH-verdier hvor silikaoverflaten er sterkt negativt ladd [21].

Kitchener [6] rettet i 1971 oppmerksomheten til den anomale stabiliteten hos silika ved minimalt zetapotensial som ikke er forutsagt av DLVO-teorien. Franks [31] har funnet at ved pH under 4-5 er silika stabil selv opp til en konsentrasjon av monovalent salt på 1,0 M. Etter som pH økes vekk fra IEP, opplevde forfatteren at en lavere saltkonsentrasjon krevdes for å koagulere dispersjonene. Dette sier han står i kontrast til de fleste kolloider, som krever mindre salt for koagulering når pH går mot IEP. Den eksepsjonelle stabiliteten mot elektrolytter er karakteristisk for amorføs silika [36]. Innen visse pH-områder er stabile dispersjoner observert selv i mettede elektrolyttløsninger.

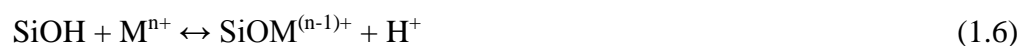
Det diskuteres derfor om DLVO er anvendbar for silikasystemer og om det finnes andre repulsive krefter i tillegg til en elektrostatiske repulsjonen [37, 38]. DLVO-teorien er bekreftet ved lave elektrolyttkonsentrasjoner og store separasjonsavstander [20]. Ved kortere avstander gjør en repulsiv kraft av kort rekkevidde seg gjeldende [39]. Denne kraften kan observeres ved direkte kraftmålinger på silikaoverflaten [31]. Det debatteres fortsatt over opprinnelsen til denne kraften, men sannsynligvis er det strukturelle repulsive krefter fra hydratiseringslag eller sterisk repulsjon fra overflatefibre av silisiumsyre [31, 38].

Colic et al. [20] rapporterte tilstedeværelsen av et tykt hydratiseringslag på silikaoverflaten ved lave pH-verdier. De mener dette forklarer den observerte oppførselen hos silika, og at ustabilitet oppstår ved høyere pH-verdier på grunn av nedbryting av det beskyttende laget av strukturerte vannmolekyler. Peng et al. [40] forklarer at når silikaoverflaten er fullt hydroksylert, adsorberes H_2O og dekker alle SiOH-gruppene som følge av multippel hydrogenbinding. Grabbe og Horn [38] tilegner også den observerte repulsive kraften til en hydratiseringsrepulsjon og observerte at variasjoner i silanoltettheten som følge av ulike behandlinger av silikaoverflaten, ikke påvirket hydratiseringsrepulsjonen. Figur 1.3.1 illustrerer hydratiseringslaget rundt silikapartikkelen og nedbrytelsen av dette.



Figur 1.3.1: Figuren illustrerer dehydreringen av silikaoverflaten, modifisert fra [17]. I (a) er overflaten dekket av multilag av vann, mens i (b) er det redusert til et monolag. I (c) er det kun overflate-silanolgrupper igjen. I (d) har flere av silanolgruppene gått over til siloksanbindinger og i (e) er alle silanolgruppene blitt siloksan.

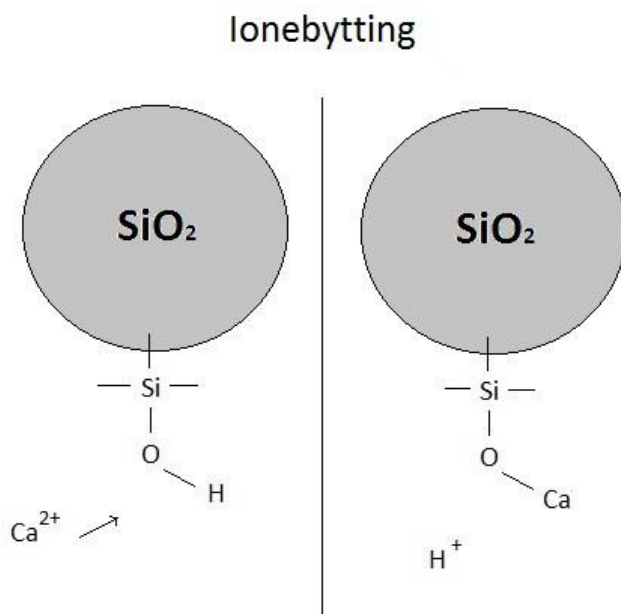
Hydratiseringslaget kan brytes ned ved høye temperaturer [17, 39] eller som følge av ionebytting [20, 40]. Data fra Allen og Matijevic [16] indikerer at ionebytting fører til redusert stabilitet. Ionebyttingen endrer silikaoverflaten fra sin stabile silanolform, hvor en rekke sterkt hydratiserte silanolgrupper eksisterer, til en overflate som består av en blanding av intakte silanolgrupper og dissosierte silanolgrupper. Forfatterne skriver reaksjonen for ionebytting som gitt i ligning 1.6



hvor M^{n+} er et ion med ladning $n+$. Verdien for pH og elektrolyttkonsentrasjon hvor ionebytting begynner avhenger hovedsakelig av motionet. Tendensen et ion har til å ionebytte øker med ladning, mindre oppløst volum og større polariserbarhet av ionet [16].

Allen og Matijevic [41] rapporterer at opp til omtrent pH 3,5 er antallet utvekslede silanoliske protoner neglisjerbart. Ved lave verdier av pH og saltkonsentrasjon forekommer det altså lite eller ingen ionebytting. Konsekvensen er en silikaoverflate i sin mest stabile silanolform med et sterkt og fullstendig hydratiseringslag. Over pH 6 er det rapportert om rask ionebytting. Opp til ca. pH 8 forekommer det en direkte bytting av protoner for motioner som følge av spesifikk adsorpsjon av motionene. Over pH 8 øker mengden av frigitte protoner raskere, slik at antallet av frigitte protoner overgår antallet av utvekslede protoner. Motionene vil da i hovedsak være lokalisert i det diffuse dobbeltlaget. Helt i yttergrensen med høy pH-verdi og høy elektrolyttkonsentrasjon er overflaten i sin fullstendige utvekslede form. Allen og Matijevic [16, 41] argumenterer for at ionebyttingsmekanismen er den viktigste enkeltfaktoren i destabilisering av silika.

Kationer ionebytter i rekkefølgen gitt i Hofmeiser-serien, i direkte eller invers rekkefølge avhengig av partikkelen og dispersjonsforholdene. Colic et al. [20] mener at i tillegg til ioneadsorpsjon og -bytting, må ionevekselvirkninger med hydratiseringslaget tas hensyn til i forbindelse med krefter av kort rekkevidde. Mindre og mer hydratiserte ioner som litium gir mindre grad av repulsjon av kort rekkevidde.



Figur 1.3.2: Figuren illustrerer ionebytting på silikaoverflaten hvor ett hydrogenatom erstattes av ett kalsiumion.

Ved Ca²⁺ som motion forekommer en 1:1 bytting av adsorbent Ca²⁺ per frigitt H⁺ [37]. Figur 1.3.2 illustrerer ionebytting ved Ca²⁺. Når et kalsiumion erstatter et silanolproton, får silikaoverflaten en ekstra positiv ladning og resulterer i en netto senkning i negativ ladning på partikkelen [35]. Samtidig mister overflaten et sted for hydrogenbinding med vann [16]. Dermed blir én eller flere av sterkt adsorberte vannmolekyler strippet fra overflaten for hvert erstattede silanolproton.

Flere forfattere har diskutert tilstedeværelsen av et overflatelag av silisiumsyre ved lave pH-verdier som gir partiklene sterisk stabilitet rundt IEP [6]. Disse tynne syrefibrene på overflaten kan utvide rekkevidden av dobbeltlagrepulsjonen slik at den rekke lenger enn van der Waals attraksjonen. Samtidig genererer syrefibrene en tilleggs sterisk repulsjon av kort rekkevidde [42]. Et beskyttende lag av silisiumsyre er særlig betydelig i eldede systemer [19]. Colic et al. [20] rapporterer at silikaoverflater lagd ved plasma eller flamme kan stabiliseres ved adsorberte lag av silisiumsyre. Vigil et al. [39] har observert at hydrofile silikaoverflater undergår sakte strukturelle og kjemiske endringer ved vekselvirkninger med vann og hverandre. De har observert svelling av overflaten hos silikapartikler og mener dette kommer av et tykt gelélignende lag av silanol- og silisiumsyregrupper. Disse gruppene vokser ved vann tilstede som følge av hydroksylering og dette gir et tredimensjonalt nettverk av polymeriske silanolkjeder som blir til silisiumsyre ved tap av protoner. Gelélaget gir en polymerlignende sterisk repulsjon i tillegg til å bidra til utvidet dobbeltlagrepulsjon. Forfatterne trekker også fram at kovalente bindinger kan forekomme mellom de utstående gruppene på motstående overflater.

Depasse og Watillon [36] foreslår spesifikke kjemiske bindinger mellom partiklene som koaguleringsmekanisme, heller enn ionebytting og dehydrering av silikaoverflaten. Forfatterne trekker frem syre-basebindinger i form av saltbindinger og dissosierte silanolbindinger som blir til siloksanbindinger. De mener det ikke er indikasjon på at hydreringen av silika minker med økende pH, og at hydreringsmodellen ikke forklarer effekten av kationene i veldig basisk media. Enomoto et al. [22] forklarer også agglomerering av silikapartikler ved dannelsen siloksangrupper fra silanolgrupper. Iler [35] mener at brodannelse ved kalsiumioner er den mest sannsynlige destabiliseringsmekanismen. Han rapporterer at SiO^- -grupper vil binde seg til adsorberte Ca^{2+} på en kolliderende partikkel. Zerrouk et al. [37] trekker også fram $\text{SiO}^- \text{Ca}^{2+} \text{--- O-Si}$ bindinger mellom to partikler som koaguleringsmekanisme.

1.4 Nanopartikler i EOR

Partikler på nano- og mikronivå har lenge blitt brukt i metoder for økt oljeutvinning [5]. To typer fluider refereres til som nanofluider. Micellære løsninger inkluderer surfaktanter og mikroemulsjoner og kalles myke fluider. Disse fluidene kan fluktuere mellom micellær- og friflytende surfaktanttilstand. Harde nanopartikler i dispersjon er forskjellig ved at de er faste, kolloidale partikler og beholder sin strukturelle integritet selv i fortynnet tilstand. Historisk er nano-micellære fluider brukt i EOR. Forskning viser håp for anvendelser av harde nanopartikkelfluider [5]. utfordringer med lav sveipeeffektivitet, fukt, formasjonsødeleggelse og dyre utvinningsmetoder kan potensielt løses ved implementeringen av nanopartikler [43]. Nanopartiklene kan lett entre og strømme i porestrukturen da porediameteren i normale oljereservoarer er i størrelsesorden av mikrometer, og kan gi ønskede endringer på ønsket sted [12]. En mulighet er å bruke nanopartikler til å forbedre ytelsen ved vannflømming for økt mikroskopisk fortrengningseffektivitet [1]. Nanopartikler kan også anvendes for å stabilisere kjemikalier og grenseflater ved andre EOR-metoder, som for eksempel nanopartikkelstabiliserte emulsjoner og skum [10, 44, 45].

Felles for alle anvendelser av nanopartikler er at partiklene kan løses eller dispergeres i en kontinuerlig fase, samt at dispersjonen holder seg stabil [5]. Transporten og mobiliteten til nanopartiklene i brønnen og i formasjonen er sterkt påvirket av dispersjonsstabiliteten [6]. Reservoarforholdene med hensyn på temperatur, pH og elektrolyttkonsentrasjon kan spenne over et vidt spekter [7]. Ekstreme miljøer kan destabilisere dispersjonene slik at fluidet blir ineffektiv og i verste fall gi betydelige skader på reservoaret [5]. Konsekvensen av destabilisering er større for harde enn myke nanofluidsystemer.

Tradisjonell EOR fokuserer på kapillære, viskøse og gravitasjonskrefter, mens nanoteknologi vil fokusere på nanoskalakrefter som intermolekylære krefter og skillekraft [2, 43]. Dette kan involvere flere fysiske/kjemiske vekselvirkninger som kan føre til effektiv mikroskopisk fortrengning med påfølgende lave residuelle oljemetninger. Nanopartiklenes unike egenskaper kan være direkte nyttig for å frigi fanget olje fra porene [12]. Valg av nanopartikkelsystem avhenger av ønsket effekt i formasjonen [3]. Studier har vist at hydrofile nanopartikler øker oljeutvinningen og har dermed stort potensiale for anvendelser i EOR [1, 2] Oljefortrengningsmekanismen ved nanopartikler er imidlertid ikke klart forstått [1]. Som regel tilegnes observert senkning i residuell oljemetning til fuktendringer, senkning i grenseflatespenning (IFT), viskositets- og tetthetsendringer, selektiv plugging eller andre fysisk-kjemiske vekselvirkninger [12].

1.4.1 Økt oljeutvinning ved endret fukt, grenseflatespenning og fluidegenskaper

Nanopartikler kan øke oljeutvinningen ved å forbedre både fluid-bergart vekselvirkninger og egenskapene hos injeksjonsfluidet og formasjonsfluidene [2, 12]. Vekselvirkning mellom fluid og bergart kan føre til adsorpsjon av nanopartikler på bergartsoverflaten og resultere i endret fukt og varmeoverføringskoeffisient [12]. Fukt har en vital rolle i oljeproduksjon og

forståelsen av fuktoppførselen under flømming er kritisk ettersom denne påvirker mange viktige reservoaregenskaper som relative permeabiliteter, fordelingen av fluidene i porennettverket og fluidstrømningen under utvinningsprosessen [2, 12, 43]. Vannfuktede formasjoner produserer generelt bedre enn oljefuktede formasjoner, mens intermediære fuktet formasjoner produserer bedre enn vannfuktede formasjoner igjen [3]. Bruken av hydrofile silika nanopartikler for å endre bergartsfukten og følgende effekt på oljeutvinningen er rapportert av flere forfattere [1, 8].

Surfaktanter er tradisjonelt brukt til å redusere IFT [11]. Skreddersydde nanopartikler kan også endre de kjemiske vekselvirkningene mellom fluidene og resultere i en endret IFT [12]. Ved en signifikant senkning i IFT kan nanopartiklene gi mobilisering av fanget olje. Fordelen med nanopartiklene er at den nødvendige tilsetningsmengden er lav, samt lett tilgjengelighet til grenseflaten [11, 12].

Injeksjonsfluidet kan få økt viskositet, tetthet, termisk konduktivitet og spesifikk varme som følge av de tilsatte nanopartiklene [45]. Oljeegenskapene kan også oppgraderes gjennom katalytiske reaksjoner og oljen kan blant annet få senket viskositet som resulterer i økt mobilitet [12]. Endret faseoppførsel og mobilitet hos fluidene øker utvinningsfaktoren. Fortrengningsprosessen forbedres når vannets relative permeabilitet reduseres, mens oljens økes.

Torsæter et al. [1, 2] har undersøkt effekten av hydrofile nanopartikler på oljeutvinning. De observerte senket IFT og endret fukt ved introduksjon av nanopartikler til et system av saltløsning og olje. Økende konsentrasjon av nanopartikler og lavere partikkelstørrelse ga lavere kontaktvinkel og mer vannfuktet bergart. Høyest utvinning ble observert ved intermediære fuktede bergarter. De konkluderer med at fuktendring kan være en av fortrenningsmekanismene involvert og at Brownske bevegelser kan være en av energiene som driver fortrenningen. Drevet av trykk fra bulkfluidet kan nanofluidet spres langs bergartsoverflaten og adsorpsjon kan skje slik at kontaktvinkelen endres og mer olje kan fortrennes. Kjerneflømmingsforsøk ga en tilleggsutvinning fra nano-EOR helt opp til 10% ved silikakonsentrasjon 0,05 m% [2]. De rapporterer også at nano-EOR kan være mulig for modne felt hvor utvinningsfaktoren har nådd over 70%. Hendraningrat et al. [34] målte dynamisk IFT mellom en oljefase og hydrofile silika nanofluider av ulike partikkelkonsentrasjoner. En senkning i IFT ble observert og partikkelkonsentrasjonen påvirket IFT betydelig. En høyere konsentrasjon ga lavere IFT og likevekt ble nådd raskere.

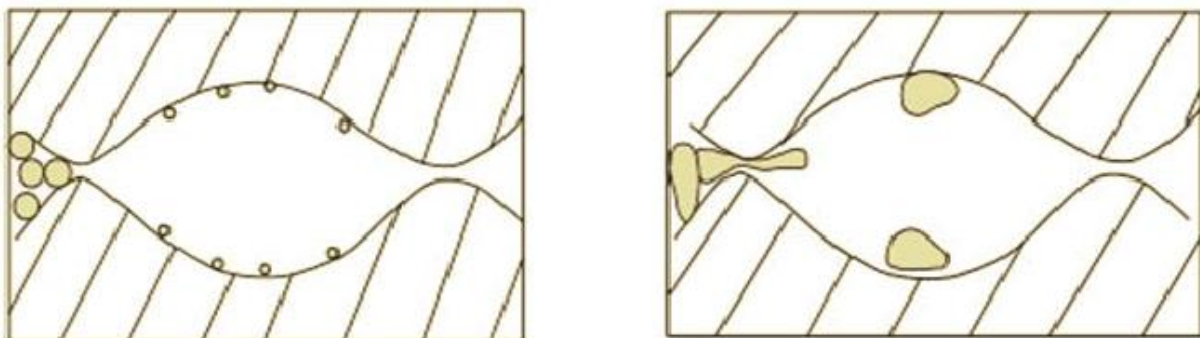
Ogolo et al. [3] rapporterer at bergartsfukten kan endres avhengig av nanopartiklene som injiseres. Forsøkene har vist at silika og aluminiumoksider er lovende for EOR-anvendelser. De observerte at Al_2O_3 reduserte oljeviskositeten, mens SiO_2 endret bergartsfukten. Videre beskriver forfatterne at valget av den kontinuerlige fasen er like viktig som valg av nanopartikler, ettersom effekten av nanopartiklene avhenger av dispergerende fase. Den kontinuerlige fasen kan bidra positivt eller negativt på utvinningen ved siden av effekten av nanopartiklene. Egenskapene til den kontinuerlige fasen må være kjent slik at ikke effekten av disse blir feilaktig tilskrevet nanopartiklene. Destillert vann senket oljeutvinningen, mens bruken av etanol som dispergent førte til senket IFT. Etanol kan forbedre utvinningen alene ettersom alkoholen senker IFT.

Metin et al. [8] undersøkte adsorpsjon av silika nanopartikler på mineraloverflater og i vann/dekan-grenseflaten. De fant ingen signifikant adsorpsjon av silikapartiklene til kvarts- og kalsittoverflater. Grenseflatespenningen mellom vann og dekan ble heller ikke endret, og forfatterne konkluderer med at silikapartiklene ikke er amfifile. Dersom endringer i IFT skal forekomme, må partiklene overflatemodifiseres med grupper som kan adsorbere til grenseflaten.

1.4.2 Økt oljeutvinning ved mikroskopisk divergering

Plugging av reservoarlag for å redusere høypermeabiliteten i tyvsoner og hindre produksjon av uønskede fluider, vil kunne øke utvinningseffektiviteten og ytelsen til produksjonsfasilitetene [12]. Nanopartikler kan brukes til å kontrollere fluidtap under boreoperasjonen og til å redusere vann- eller gasskanalisering [46]. Nanopartikler for vannavkutting og profilkontroll er enklere å anvende enn polymerer uten å forårsake pluggingsproblemer. Nanofiltrering kan i tillegg rense og avsalte injeksjonsvannet både før og etter bruk [12]. Natriumsilikat i mikrometerskala er blitt anvendt for vannkontroll og nær-brønnbehandling [47].

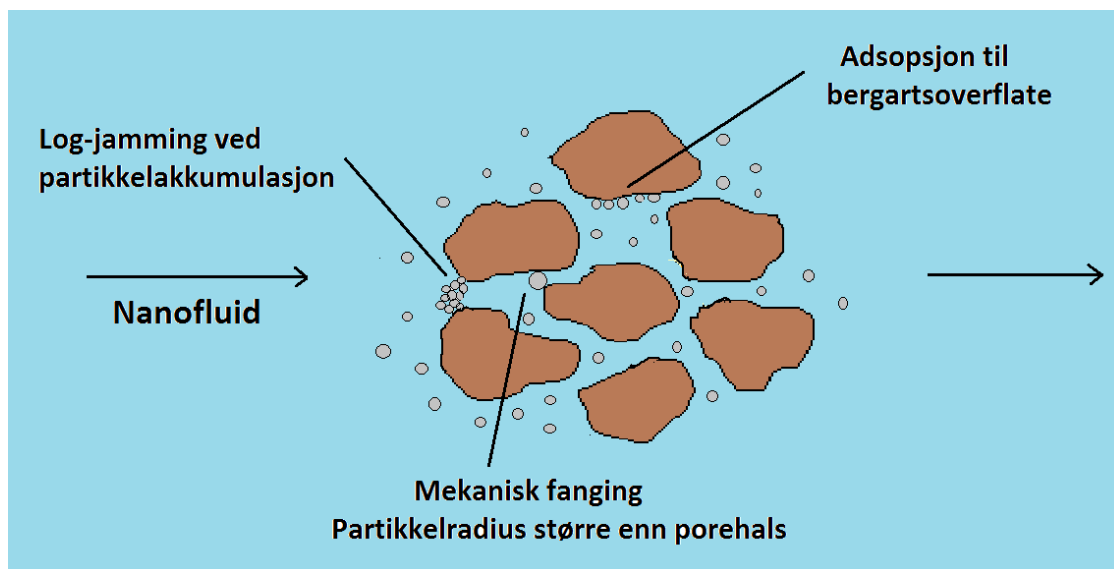
Størrelsesfordelingen av partikler er viktig for å forstå mekanismen for plugging [46]. Partiklenes propagering gjennom det porøse mediet avhenger av forholdet mellom størrelsen hos partikkel og porehals, samt partikkelstyrken. Det er forskjell mellom harde og bløte, deformerbare partikler, som illustrert i figur 1.4.2.1. Deformerbare partikler kan passere gjennom porehalsen mindre enn partikkeldiameteren ved høyt nok trykk. Tendensen til å plugge øker med økende partikkelkonsentrasjon [46].



Figur 1.4.2.1: Figuren illustrerer forskjellen mellom harde og elastiske nanopartikler ved strømning gjennom en porehals. Fra [46].

Henraningrat et al. [34] observerte at nanopartiklene ble fanget og avsatt i det porøse mediet. Skauge et al har undersøkt silikapartikler som EOR – agent gjennom flømmingsforsøk med hydrofil silika i Berea sandstein [13]. De forklarer at nanopartikler kan fanges i formasjonen ved ulike metoder. Mekanisk fanging skjer når partikler større eller lik som porehalsene vil fanges og blokkere porehalsene, og er godt dekket i litteraturen. Den andre mekanismen kalles log-jamming og ligner på mekanisk fanging. Her kan imidlertid partikler blokkere porer større

enn partikkelstørrelsen. Dette kan forklares ved massedifferansen mellom partikkelen og løsemiddelet. På grunn av redusert størrelse i porehalsen og det konstante differentialtrykket, øker strømningshastigheten i porehalsen sammenlignet med porekroppene. Ved inngangen til porehalsen vil vannmolekyler akselerere fortere enn de tyngre partiklene. Dette resulterer i en akkumulasjon av partikler ved porehalsinngangen. Porehalsradien vil gradvis reduseres og til slutt blokkeres. Hovedfaktorene som påvirker effekten av log-jamming er partikkelkonsentrasjon, effektiv hydrodynamisk størrelse, porestørrelsesfordeling og strømningsrate. Nanopartiklene kan også adsorbere til bergartsoverflaten og gi smalere porer og porehalsen. Adsorpsjon, mekanisk fanging og log-jamming er alle relevante for både elastiske partikler som CDG og uelastiske partikler som silika. De ulike pluggingsmekanismene er illustrert i figur 1.4.2.2.



Figur 1.4.2.2: Figuren illustrerer de ulike mekanismene nanopartiklene kan plukke eller tette igjen porer og porehalsen.

Flømmingsforsøk med 300 ppm hydrofil silika av Skauge et al. [13] viste lave retensjonsverdier og god propagering gjennom kjernen ettersom partiklene var for små til å blokkere porene. Forfatterne mener at log-jamming er den dominerende mekanismen for oljemobilisering ved silikapartikler. Undersøkelsen resulterte ikke i økt oljeutvinning ved partikler i saltløsning, og konklusjonen ble at log-jamming under vannfuktede forhold ikke er et godt nok kriterie for oljemobilisering. Ved silikapartikler i løsning med en polymerkonsentrasjon på 600 ppm, ble residuell oljemetning senket med 20%. De diskuterer om viskoelastiske effekter også er viktig i tillegg til log-jamming. Silika kan mobilisere olje ved log-jamming, men det kreves trolig en viss viskositet for å generere en oljebank som kan produseres. I motsetning til polymerer eller CDG partikler, er silikapartikler uelastiske og har ingen viskoelastiske egenskaper. Silikadispersjonene har viskositeter omtrent lik som dispergeringsmiddelet.

1.5 Problemstilling

Som nevnt er det nødvendig med stabile dispersjoner av silika nanopartikler for anvendelser i økt oljeutvinning. Stabilitet er viktig for god transport i brønn og formasjon, samt for ønsket effekt på oljefortrengningen.

Målet med arbeidet er å forsøke stabilitetsoppførselen til silika nanopartikler i vandig løsning ved forhold man kan finne i reservoaret. Reservoarforholdene vil ofte spenne over et vidt spekter. Det er dermed viktig å kjenne til effekten av ulike parametere på dispersjonsstabiliteten, slik at dispersjonenes begrensninger er kjent før implementering av et nanofluidsystem i reservoarinjeksjon.

I dette arbeidet undersøkes effekten av økende ionestyrke ved NaCl på dispersjonsstabiliteten. Samtidig vil toleransen for divalente kationer ved Ca^{2+} undersøkes. Dispersjonene vil også undersøkes ved varierende pH for å undersøke pH-områder som gir redusert stabilitet.

Valg av optimalt fluidsystem vil også inkludere en vurdering av passende partikkelkonsentrasjon og –størrelse. Et intervall av partikkelkonsentrasjoner vil undersøkes og betydningen av nanopartikelstørrelse undersøkes ved sammenligning av to hydrofile silikaprodukter av ulik partikkelstørrelse. En PEG-modifisert silikapartikel vil studeres for å se hvordan stabilitetsoppførselen endres ved funksjonelle grupper på silikaoverflaten.

Parameterne vil undersøkes som funksjon av tid ved dynamisk lysspredning og visuelle observasjoner. Målinger av zetapotensialet i dispersjoner ved ulike saliniteter og pH-verdier utføres for å se sammenhengen mellom zetapotensialets absoluttverdi og stabilitetsoppførsel. Samtidig vil grenseflatespenningen mellom silikadispersjoner og n-dekan måles for å bestemme partiklenes oppførsel ved en vann/olje-grenseflate.

Kapittel 1 har tatt for seg teori og forskning knyttet til prosjektet. Videre vil eksperimentelle metoder og kjemikalier presenteres i kapittel 2. Resultatene fra stabilitetsstudiene, måling av zetapotensial og grenseflatespenning fremvises i henholdsvis kapittel 3,4 og 5. I kapittel 6 oppsummeres og diskuteres med bakgrunn i litteraturen. Konklusjonen gis i kapittel 7 og kapittel 8 vil gi forslag til videre arbeid.

2 Eksperimentelt arbeid

De eksperimentelle metodene for prosjektet vil beskrives i dette kapittelet. Kjemikalier med oppgitte spesifikasjoner er gitt i kapittel 2.1. Det instrumentelle utstyret og prosedyrer vil beskrives i kapittel 2.2.

2.1 Kjemikalier

2.1.1 Silika

Tre ulike silikaprodukter er benyttet i de eksperimentelle målingene. Dette er vandige dispersjoner av silika nanopartikler. Produktene med oppgitte spesifikasjoner er gitt i tabell 2.1.1.1.

Tabell 2.1.1.1: Oversikt over silikaproduktene med oppgitte spesifikasjoner.

Produkt	Produsent	SiO ₂ -innhold [m%]	Gjennomsnittlig partikkelstørrelse [nm]	Spesifikt overflateareal [m ² /g]	pH område	Kommentar
Levasil 30/50	AkzoNobel	50	75	35	9-10	Hydrofil silika. Natriumstabilisert.
AeroDisp W1226	Evonik Industries	26	250	-	9-10	Hydrofil silika. Flammehydrolysert. Vandig dispersjon av Aerosil.
PEG	3M	18,92	10	-	10-11	5 nm silikakjerne med 5 nm belegg av PEG. 7 EG-enheter.

Ønsket konsentrasjon av silikapartikler tilberedt ved å fortynne produktene med destillert vann eller saltløsninger. Silikakonsentrasjoner på 300, 3000, 5000 og 10000 ppm er undersøkt. Silikaproduktene er veid inn på analysevekt og fortynnet med vann eller saltløsning på analysevekt eller overskålsvekt avhengig av den totale dispersjonsmassen. Dispersjonene er så blandet ved magnetisk røring i 5-10 minutter.

2.1.2 Salt

To saltprodukter er benyttet som utgangspunkt for tillagde saltløsninger. Spesifikasjonene for saltene er oppgitt i tabell 2.1.2.1.

Tabell 2.1.2.1: Salter med oppgitte spesifikasjoner.

Produkt	Produsent	Renhet
NaCl	Sigma-Aldrich	≥ 99,8%
CaCl ₂	MERCK	≥ 95,0%

NaCl er benyttet til å lage saltløsninger med NaCl- konsentrasjoner fra 0,03 – 2 m%. I de fleste eksperimentene er en NaCl-konsentrasjon på 0,5 m% benyttet. Samtidig er to ulike blandede saltløsninger av NaCl og CaCl₂ benyttet med tilsvarende ionestyrke som hos 0,5 m% NaCl. Tabell 2.1.2.2 gir konsentrasjoner for disse saltløsningene.

Tabell 2.1.2.2: Saltløsninger med NaCl- og CaCl₂-konsentrasjoner, ionestyrke og andel divalente ioner.

Saltløsning	Konsentrasjon NaCl [ppm]	Konsentrasjon CaCl ₂ [ppm]	Ionestyrke [mM]	Andel divalente ioner
Ren NaCl	5000	0	86	0
Blandet saltløsning 1	2513	1554	85	0,25
Blandet saltløsning 2	1169	2442	86	0,52

Saltløsningene er tillaget i mengder på 2 L og renses ved å filtrere gjennom en 0,45 µm membran.

2.1.3 Buffere

Ferdige tillagde buffere fra Fluka Analytical ble brukt til pH-justering. Tabell 2.1.3.1 gir oppgitte spesifikasjoner for bufferne.

Tabell 2.1.3.1: Buffere med oppgitte spesifikasjoner.

Produkt	Produsent	Innhold	pH	Tetthet [g/cm ³]
Buffer pH 4	Fluka Analytical	0,05 M C ₈ H ₅ KO ₄	4,008 (25°C)	1,00 (20°C)
Buffer pH 7	Fluka Analytical	0,032 M Na ₂ HPO ₄ 0,009 M KH ₂ PO ₄	7,413 (25°C)	1,00 (20°C)
Buffer pH 10	Fluka Analytical	Na ₂ B ₄ O ₇ < 0,5% NaOH	10,0 (20°C)	1,00 (20°C)
Buffer pH 12	Fluka Analytical	Na ₂ HPO ₄ NaOH	12,0 (20°C)	1,00 (20°C)

Ved pH-justering i silikadispersjonene er bufferne benyttet til fortykning av silikaproduktene til ønsket konsentrasjon. Ved salttilsetning er saltene gitt i tabell 2.1.2.2 løst i bufferne. CaCl₂

felte ut umiddelbart i buffer 7 og 12, slik at her er 1 M løsninger av NaOH og HCl benyttet til pH-justering. Produktene er gitt i tabell 2.1.3.2.

Tabell 2.1.3.2: Oppgitte spesifikasjoner for HCl og NaOH.

Produkt	Produsent	Renhet
Saltsyre	Sigma-Aldrich	$\geq 37\%$
Natriumhydroksid (fast)	AkzoNobel	$\geq 98,0\%$

2.1.4 n-dekan

n-dekan er benyttet som kontinuerlig fase i pendant drop-målinger. Spesifikasjonene for produktet er gitt i tabell 2.1.4.1.

Tabell 2.1.4.1: Oppgitte spesifikasjoner for n-dekan.

Produkt	Produsent	Renhet	Tetthet [g/cm ³]
n-dekan	Sigma-Aldrich	$\geq 99\%$	0,73

2.2 Eksperimentelle instrumenter

Malvern Zetasizer Nano ZS fra Malvern Instruments er benyttet til målinger av partikkelstørrelsesfordeling og zetapotensial.

Instrumentet benytter en 633 nm Ne-He laser [48]. Ved måling av partikkelstørrelsesfordelinger kan instrumentet utføre målinger for partikkelstørrelser i området 0,6 nm – 6 μm . Tilsvarende størrelsesområde ved måling av zetapotensial er 3 nm – 10 μm . Malvern Zetasizer Nano ZS bruker en 173° deteksjonsposisjon. Instrumentet er innstilt til å automatisk finne beste attenuator. 10 til 100 kontinuerlige løp per måling utføres avhengig av standardavviket.

Målinger av partikkelstørrelsesfordeling og zetapotensial ved Malvern Zetasizer er beskrevet i henholdsvis kapittel 2.2.1 og 2.2.2.



Figur 2.2.1: Malvern Zetasizer Nano ZS

2.2.1 Partikkelstørrelsesfordeling ved dynamisk lysspredning

Prinsipp:

Målinger av partikkelstørrelse benytter seg av dynamisk lysspredning (DLS) [48]. Partiklenes Brownske bevegelse måles og er relatert til partikkelstørrelsen. Mindre partikler får en høyere bevegelse enn større partikler som følge av de vilkårlige kollisjonene med omkringliggende partikler. Sammenhengen mellom den Brownske bevegelsen og partikkelstørrelse er definert i Stokes-Einstein ligningen, løst med hensyn på partikkelradien, r , i formel 2.1.

$$r = \frac{k_B T}{6\pi\eta D} \quad (2.1)$$

hvor r er partikkelradien i m, k_B er Boltzmanns konstant i J/K, T er temperaturen i K, η er fluidets dynamiske viskositet i Pa·s og D er diffusjonskonstanten i m^2/s .

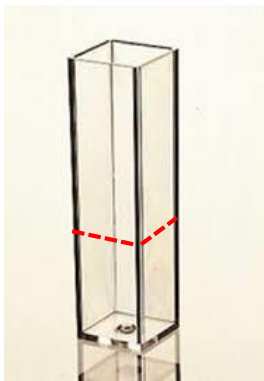
Instrumentet har en attenuator for å kontrollere laserintensiteten ettersom store partikler sprer mer lys enn de mindre. Rayleighs approksimasjon gir at spredningsintensiteten er proporsjonal til sin diameter opphøyd i sjette.

Når en prøve belyses av laseren, spres lyset i alle retninger. Partikkelen beveger seg og følgerlig endres spredningsmønsteret og gir en fluktuerende lysintensitet. Systemet måler raten

av fluktuasjonene og beregner partikkelstørrelsen ved bruk av en korrelasjonsfunksjon. Mindre partikler med høyere Brownsk bevegelse har en raskere fluktuerende intensitet.

Programvaren gir en intensitetsfordeling hvor intensiteten er gitt som funksjon av partikkelstørrelse. Intensitetsfordelingen kan konverteres til en volumfordeling ved Mie-teori og videre til en antallsfordeling som følges av en stor feilmargin.

Eksperimentell metode:

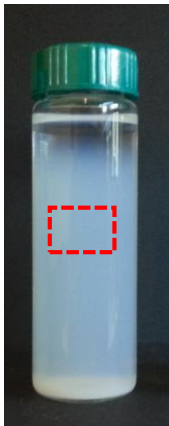


Prøvene sprøytes inn i plastkyvetter for engangsbruk vist i figur 2.2.1.1. Kyvetten fylles opp til kanten vist ved den stiplede linjen. For å unngå luftbobler i prøven, sprøytes væsken rolig nedover kanten av kyvetten.

Målingene er utført ved en temperatur på 22°C. Hver oppgitte partikkelstørrelse er et gjennomsnitt av fire påfølgende målinger.

Figur 2.2.1.1: Plastkyvette for engangsbruk i DLS-målingene. Den stiplede, røde linjen angir fyllekanten.

Usikkerhet:



Prøvetakingen gir en stor usikkerhet ved heterogene prøver. Silikadispersjonene vil bli ustabile med tid og resultere i fase-separasjon med segregerte og sedimenterte partikler. Utvalget som måles ved DLS er dermed ikke nødvendigvis representativt når dispersjonen er ustabil. Utvalget er tatt fra midten av prøven som vist i figur 2.2.1.2. Bunnfall er ikke tatt med i målecellen, slik at DLS-resultatene gir størrelsesfordelingen for partiklene gjenværende i dispersjoner. Standardavviket er beregnet fra de fire påfølgende målingene og brukes som måleusikkerhet.

Figur 2.2.1.2: Bildet viser en silikadispersjon og det røde rektangelet indikerer hvor i dispersjonen prøven til DLS-målingene er hentet.

2.2.2 Målinger av zetapotensial

Prinsipp:

Zetasizeren måler den elektroforetiske mobiliteten i en prøve ved metoden kalt Laser Doppler Velocimetry (LDV) [48]. LDV er basert på DLS sammen med en referansestråle. Prøvene fylles i en zetacelle med elektroder i begge ender. Lys sendes gjennom cellen, spres og genererer et fluktuerende intensitetssignal. Raten av fluktuasjonene er proporsjonal med partikkelhastigheten. En digital signalprosessor registrerer de karakteristiske frekvensene i det spredte lyset.

Suspenderte, ladde partikler tiltrekkes den motsatt ladde elektroden i zetacellen under påvirkning av et elektrisk felt. Den viskøse kraften virker i motsatt retning og senker partikkelhastigheten. Ved likevekt mellom disse to kreftene vil partikkelhastigheten være konstant, og kalles den elektroforetiske mobiliteten.

Henrys ligning, gitt i formel 2.2, benyttes for å beregne zetapotensialet fra den målte elektroforetiske mobiliteten:

$$U_E = \frac{2\epsilon\zeta f(ka)}{3\eta} \quad (2.2)$$

hvor U_E er den elektroforetiske mobiliteten i m^2/Vs , ϵ er den dielektriske konstanten, ζ er zetapotensialet i V og η er fluidets viskositet i Pa·s.

$f(ka)$ er Henrys funksjon og har én av to verdier: 1,5 eller 1,0. Smoluchowski-approksimasjonen brukes for målinger i vandig medium og moderate elektrolyttkonsentrasjoner ved partikler større en omtrent 200 nm. Her er $f(ka)$ lik 1,5. For mindre partikler i medier med lav dielektrisk konstant, brukes Huckel-approksimasjonen hvor $f(ka)$ er 1,0.

Eksperimentell metode:

Zetacellen (DTS160), vist i figur 2.2.2.1, fylles sakte ved hjelp av en sprøyte. For å unngå luftbobler i cellen, fylles første halvdel med cellen opp ned, før resten fylles med cellen i riktig retning. Slik kan gravitasjonskraften slippe ut luft. Zetacellen plasseres i instrumentet med plater på hver side som skal hindre termisk sirkulasjon og Joule-oppvarming.



Figur 2.2.2.1: Bildet viser zetacellen med elektroder i hver ende.

Før og etter bruk vaskes zetacellen med destillert vann og etanol. Cellen skylles gjennom med gjeldende prøve før fylling. Tilsvarende som beskrevet for DLS-målingene under kapittel 2.2.1, tas utvalget til zetacellen fra midten av dispersjonene. Verdiene for zetapotensialet som oppgis under resultatene, er en gjennomsnittsverdi av fem påfølgende målinger, hvor den innenfor hver måling er satt til å gjøre fire undermålinger. Smoluchowski-approksimasjonen er benyttet til beregning av zetapotensialet. Målingene er utført ved en temperatur på 22 °C.

Usikkerhet:

Dersom luftbobler befinner seg i zetacellen, kan dette gi avvikende resultater. Instrumentet kan oppdage og informere om luftbobler tilstede under målingene. Prøvetakingen vil også medføre en usikkerhet som forklart for DLS-målingene i kapittel 2.2.1. Silikapartiklene har størrelser som listet i tabell 2.1.1.1. AeroDisp-partiklene har en oppgitt gjennomsnittlig partikkelstørrelse på 250 nm. Dermed ligger den noe over grensen av hva Smoluchowski-approksimasjonen tillater. Måleusikkerheten er beregnet som standardavviket mellom de fem påfølgende målingene.

2.2.3 Grenseflatespenning ved pendant drop-målinger

OCA 15Pro fra Dataphysics er benyttet til målinger av grenseflatespenning. Instrumentet kan måle kontaktvinkler, overflate – og grenseflatespenning ved ulike måleteknikker. I denne oppgaven benyttes pendant drop-metoden (PD, hengende dråpe) til bestemmelse av grenseflatespenning.

Prinsipp:

PD-metoden er en geometrisk metode for å bestemme overflate- eller grenseflatespenning [49]. Metoden heter pendant drop fordi en dråpe henger fra en kanyle. Dråpen kan være omgitt av luft eller et annet fluid.

Oppsettet består av et kamera med zoom og fokus, samt et sprøyteoppheng med dispergeringsenhet.

Dråpens form er hovedsakelig avhengig av gravitasjonskraften og grenseflatespenningen. Gravitasjonskraften forlenger dråpen, mens grenseflatespenningen prøver å minimalisere overflatearealet ved å holde dråpen sfærisk. I likevektstilstand er dråpeformens kurvatur karakteristisk. Young-Laplace ligningen er matematisk eksakt og definerer kraftlikevekten. Dermed kan grenseflatespenningen beregnes så lenge dråpen er stor nok til at formen er forskjellig fra sfærisk.

Omskriving av Young-Laplace ligningen med hensyn på grenseflatespenningen er gitt i formel 2.3.

$$\sigma = \frac{\Delta\rho g R^2}{\beta} \quad (2.3)$$

hvor σ er grenseflatespenning i N/m $\Delta\rho$ er tetthetsforskjellen mellom fasene i kg/m³, g er gravitasjonsakselerasjonen i m/s², R er krumningsradien ved apeksen av dråpen i m og β er en formfaktorkonstant og en funksjon av observert dråpeform.

Instrumentet analyserer dråpeformen og bruker Young-Laplace-tilpasningen til å beregne grenseflatespenningen. Programmet trenger informasjon om fasene til beregningen. Programvaren har en innebygget database over ulike fluider. Velges fluider herfra, blir tettheten til fasene automatisk lagt inn. I tillegg defineres gravitasjonsakselerasjonen og nålens ytre diameter oppgis og fungerer som referansestørrelse. Grenselinjer i dråpebildet plasseres for å definere dråpeområdet og nålen.



Figur 2.2.3.1: OCA 15Pro fra Dataphysics.

Eksperimentell metode:

Den kontinuerlige fasen plasseres i en glasskål, mens dråpefasen fylles i en sprøyte med nål. Sprøyten festes i instrumentet, med nålspissen i den kontinuerlige fasen. Nålposisjonen justeres slik at nålspissen er synlig i bildet. Ettersom den vertikale lengden som regel er lengre hos en hengende dråpe enn den horisontale lengden, ble kameraet snudd 90° for å få et så stort bilde som mulig. Kameraets zoom og fokus justeres for å få beste mulige bilde hvor dråpen fyller omtrent 90% av bildet. Lysstyrken kan stilles for å oppnå maksimal kontrast av dråpebildet. Grenselinjer i bildet plasseres rett under dråpespissen og under selve dråpen for å markere området av interesse. I tillegg plasseres to linjer som på nålen for å markere referansestørrelsen.

Luftbobler må ikke være tilstede i dråpen, dette vil ofte være synlig i bildet, da dette påvirker tetthet, form og volum av dråpen. Heller ikke andre forurensninger må være tilstede i dråpen.

Målingen kan foregå invertert eller ikke-invertert. Ikke-invertert vil si at omkringliggende medium har lavere tetthet en dråpen, slik at en vanlig nål kan brukes. Ved inverterte målinger, brukes en spesiell formet nål som er formet som en krok oppover. I denne oppgaven måles grenseflatespenning ved ikke-invertert måling.

Spesifikasjoner av utstyret brukt i forbindelse med målingene er gitt i tabell 2.2.3.1.

Tabell 2.2.3.1: Spesifikasjoner for utstyret brukt i forbindelse med PD-målingene.

Utstyr	Produsent	Navn	Volum/størrelse	Kommentar
Sprøyte	Braun	Braun 1 mL	1 mL	
Nål	DataPhysics	SNP-D 165/136	Ytre diameter 1,65 mm	Engangsnål
Glasscelle	DataPhysics	GC 10	10x10x10 cm	Optisk glass

Instrumentet måler grenseflatespenninger fra 10^{-2} til $2 \cdot 10^3$ mN/m med en oppløsning på $\pm 0,01$ mN/m.

Dråpen ble lagd så stor som mulig uten at den datt av før grenseflatespenningen ble stabilisert. Dermed varierer dråpevolumet avhengig av hvilket system som ble målt på. Mer nøyaktige målinger oppnås ved stor dråpe. Målingene er utført ved temperaturer fra 21-23 °C.

Usikkerhet:

Flere parametere vil påvirke grenseflatespenningen. Måleverdien vil endre seg med tid og er avhengig av temperatur. Tettheten til dråpefasen og kontinuerlig fase, samt dråpestørrelsen vil også være viktig for resultatet. Andre faktorer som gir usikkerhet i målingene er luftbobler i dråpen, forurensninger i systemet, samt fordamping eller adsorpsjon av fasene.

2.2.4 pH – målinger

Et bærbart Hack Lange pH-meter (H160-BNDL) fra Nerliens Meszansky AS, ble brukt for å måle pH-verdiene i silikadispersjonene. pH-metret har en glasselektrode med en ISFET (ion-sensitive field-effect transistor) probe. Måleområdet er fra -2 til 19 med en oppløsning på 0,1/0,01.



Figur 2.2.4.1: Bærbart Hack Lange pH-meter fra Nerliens Meszansky AS.

Prinsipp:

Ionekonsentrasjonen i prøvene sender strøm gjennom transistoren og gir ut en pH-verdi. Dersom ionekonsentrasjonen endres, fører dette til en endring i strømmen og følgende en ulik pH-verdi.

Eksperimentell metode:

Elektroden senkes ned i prøven og holdes konstant til pH-verdien stabiliseres. Proben rengjøres med destillert vann og tørkes med fint papir. Før bruk, kalibreres instrumentet ved hjelp av buffere med pH-verdier på 7,00, 4,01 og 10,01.

Usikkerhet:

Måleusikkerheten er estimert til $\pm 0,3$ basert på flere målinger i samme dispersjon.

3 Stabilitetsstudier

Stabiliteten er undersøkt for silikadispersjoner ved varierende konsentrasjon av partikler og NaCl. Resultatene er gitt i kapittel 3.1. Videre undersøkes effekten av det divalente kationet Ca^{2+} på dispersjonsstabiliteten og er vist i kapittel 3.2. Kapittel 3.3 gir resultatene fra undersøkelsene av dispersjonsstabiliteten ved varierende pH.

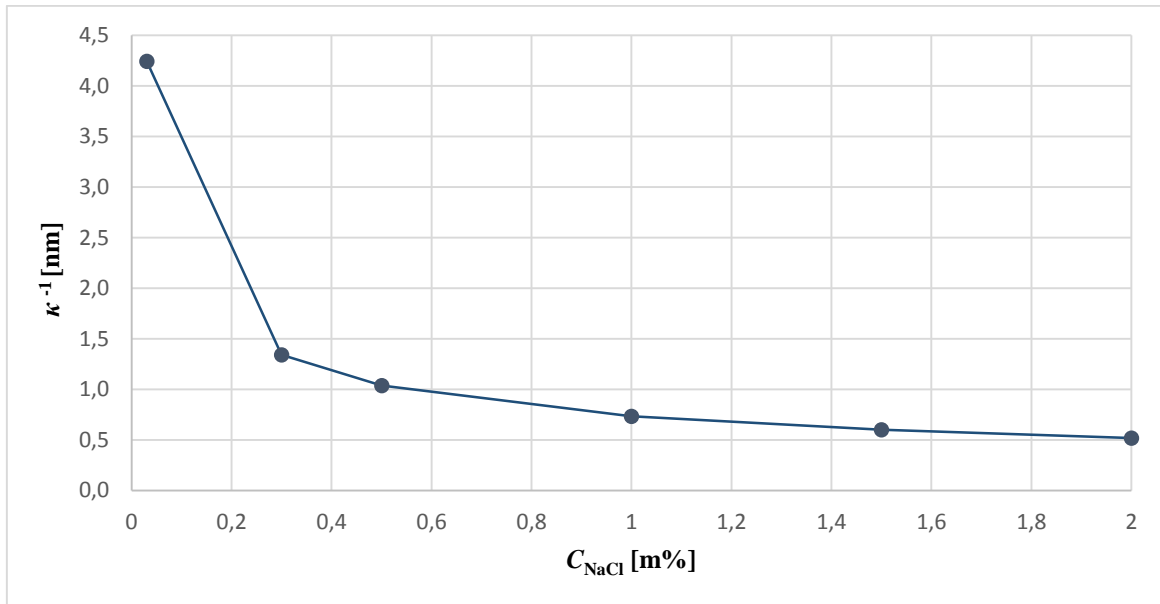
Studiene baserer seg på visuelle observasjoner, DLS-målinger og pH-målinger.

3.1 Effekt av partikkel- og NaCl-konsentrasjon

Ulike konsentrasjoner av silika og NaCl er undersøkt for Levasil og AeroDisp. Ved disse undersøkelsene er ikke pH justert, slik at dispersjonene har nøytrale pH-verdier på omkring 7.

En partikkelkonsentrasjon på 300 ppm ble valgt ettersom det er ønskelig med en lav tilsetningsmengde ved bruk i reservoarinjeksjon. Forsøk av Skauge et al. [13] viste at 300 ppm silika var høyeste konsentrasjon hvor partikkelretensjonen var neglisjerbar og differentialtrykket stabilt. Samtidig ble høyere silikakonsentrasjoner valgt for å undersøke effekten av økende partikkelinnhold på dispersjonsstabiliteten. I tillegg til 300 ppm ble konsentrasjoner på 3000, 5000 og 10000 ppm undersøkt. Fra teorien beskrevet i kapittel 1.2, vil økende partikkelkonsentrasjon gi økte vekselvirkninger mellom partiklene.

Flere NaCl-konsentrasjoner i intervallet fra 0-2 m% NaCl ble valgt for å undersøke effekten av monovalente elektrolytter på stabiliteten av silikadispersjonene. Økende ionestyrke påvirker utstrekningen av det elektriske dobbeltlaget og Debye-lengden (ligning 1.3) som beskrevet i kapittel 1.2. Figur 3.1.1 gir endringen i Debye-lengden som funksjon av NaCl-konsentrasjon for det undersøkte konsentrasjonsområdet.

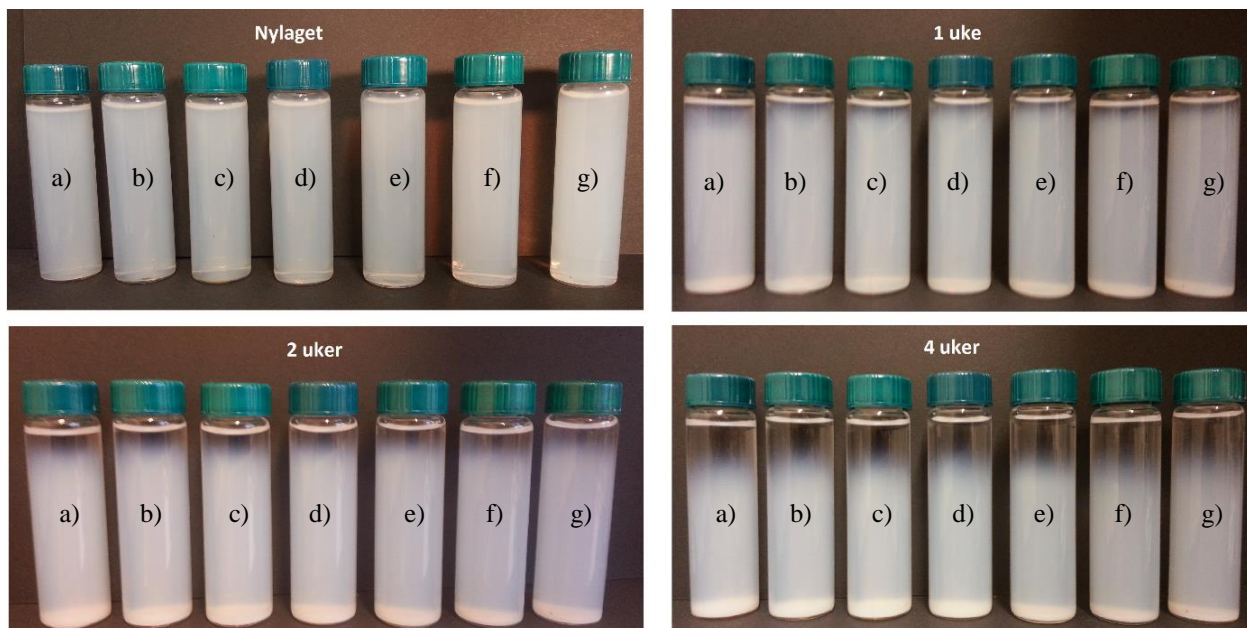


Figur 3.1.1: Debye-lengde som funksjon av NaCl-konsentrasjon.

Figur 3.1.1 viser den synkende verdien for Debye-lengden med økende NaCl-konsentrasjon. Fra 0,03 – 0,3 m% NaCl synker verdien skarpt. Videre økning i ionestyrken fører til slakkere senkning i κ^{-1} og mot de høyeste NaCl-konsentrasjonene flater kurven ut. Fra laveste til høyeste NaCl-konsentrasjon synker Debye-lengden fra over 4 nm til ca. 0,5 nm. En konsekvens av komprimeringen av dobbeltlaget er reduserte elektrostatiske repulsjoner som kan føre til høyere grad av ustabilitet i partikkeldispersjonene.

3.1.1 Visuelle observasjoner

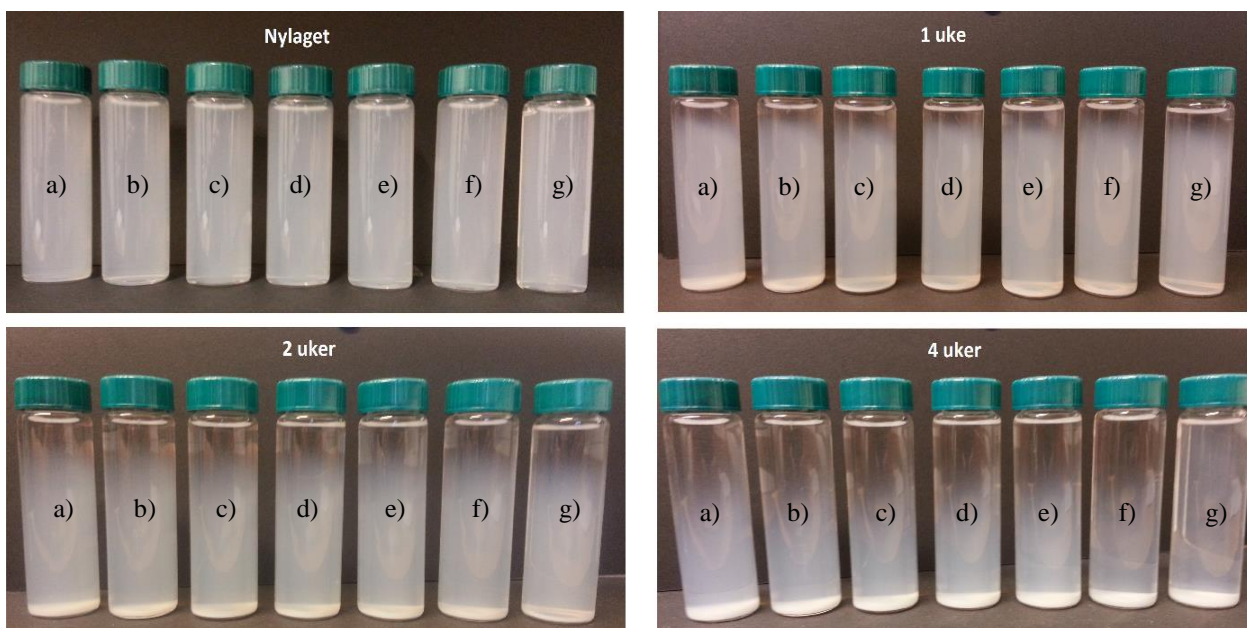
Visuelle observasjoner er utført for Levasil og AeroDisp ved de ulike partikkel- og NaCl-konsentrasjonene. Figur 3.1.1.1 viser bilde av dispersjonene med 3000 ppm Levasil for NaCl-konsentrasjoner fra 0 – 2 m% som funksjon av tid.



Figur 3.1.1.1: Bilder av dispersjonene med 3000 ppm Levasil som funksjon av tid for økende NaCl-konsentrasjon: a) 0 m%, b) 0,03 m%, c) 0,3 m%, d) 0,5 m%, e) 1 m%, f) 1,5 m% og g) 2 m%.

Retten etter tilberedning er dispersjonene homogene for alle NaCl-konsentrasjonene som sett fra figur 3.1.1.1. Etter 1 uke er bunnfall synlig samtidig som dispersjonen er blitt turbid og begynner å klare i toppen som følge av fase-segregering. Effekten forsterkes med tiden. Etter fire uker er tykkelsen på det sedimenterte partikkellaget og den blanke delen økt. Det er imidlertid ikke tydelige forskjeller mellom de ulike saltkonsentrasjonene.

Dispersjonene med 3000 ppm AeroDisp for de ulike NaCl-konsentrasjonene og tidene er avbildet i figur 3.1.1.2.



Figur 3.1.1.2: Bilder av dispersjonene med 3000 ppm AeroDisp som funksjon av tid for økende NaCl-konsentrasjon: a) 0 m%, b) 0,03 m%, c) 0,3 m%, d) 0,5 m%, e) 1 m%, f) 1,5 m% og g) 2 m%.

De visuelle observasjonene av AeroDisp-dispersjonene har vist tilsvarende steg som for Levasil-dispersjonene. Prøvene starter som homogene dispersjoner rett etter tilberedning, før de med tid blir turbide, feller ut partikler og klarer i toppen. Det er heller ikke her tydelige forskjeller mellom de ulike saltkonsentrasjonene. AeroDisp-partiklene viser imidlertid en høyere grad av ustabilitet enn Levasil-partiklene. Det er observert sedimentering allerede et døgn etter tilberedning, mens for Levasil er det ingen synlige forandringer før etter omtrent en uke. AeroDisp-prøvene fase-segregerer også i større grad, slik at etter 4 uker består nærmere halve prøveglasset av en blank fase, mens resten består av en tynn, turbid fase og bunnfall. Den økte ustabiliteten kan komme som en konsekvens av den høyere gjennomsnittlige partikkeldiameteren hos AeroDisp – partiklene.

De øvrige partikkelkonsentrasjonene med ulikt NaCl-innhold viser tilsvarende oppførsel som for 3000 ppm silika. De visuelle observasjonene viser at prøvene blir hvitere i fargen ved økende silikakonsentrasjon. Dispersjonene med 300 ppm silika er helt blank ved tilberedning, mens ved 1000 ppm viser dispersjonene en melkehvit farge. Som forventet gir de høyere silikakonsentrasjonene mer utfelling. Utover dette er det ikke synlige forskjellen mellom de ulike silikakonsentrasjonene ved samme saltinnhold.

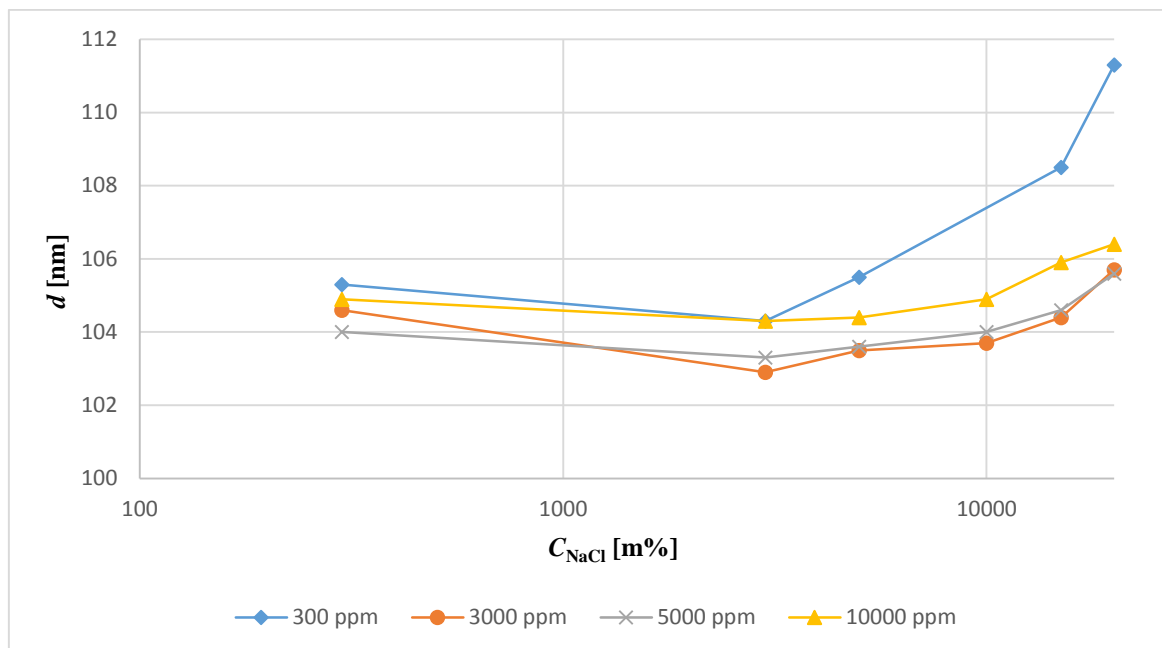
Visuelle observasjoner av silikadispersjoner utført av Metin et al. [6] identifiserer tre distinkte steg ved partikkelaggregering. Ved et tidlig steg syns en enkel, klar fase før et senere utfellingssteg med en enkel, turbid fase forekommer. Siste steget består i sedimentering hvor dispersjonen består av to separate faser. Forfatterne rapporterer at stegene kan akselereres ved å øke konsentrasjonen av NaCl eller silika. Ved NaCl-konsentrasjoner over CSC skjer partikkelaggregering tidlig. De nylagde prøvene vist i figur 3.1.1.1 og 3.1.1.2 består av en enkel, homogen fase. Ved en partikkelkonsentrasjon på 3000 ppm er dispersjonene imidlertid ikke klare. Trolig kommer dette som en følge av at partikkelstørrelsen er stor nok til at lyset brytes. Tiden hvor utfelling starter er ulik for Levasil- og AeroDisp-partiklene. Det er ikke observert en enkel turbid fase, men en turbid fase sammen med et sedimentert partikkellag i bunnen og en klar fase i toppen. Raskere utfelling for høyere partikkel- eller NaCl-konsentrasjoner er imidlertid ikke observert.

3.1.2 DLS-målinger

DLS-målinger er utført for Levasil- og AeroDisp-dispersjonene ved de ulike konsentrasjonene av silika og NaCl.

Levasil

Gjennomsnittlig partikkelstørrelse i nylagde dispersjoner med ulike konsentrasjoner av Levasil er vist som funksjon av NaCl-konsentrasjon i figur 3.1.2.1.

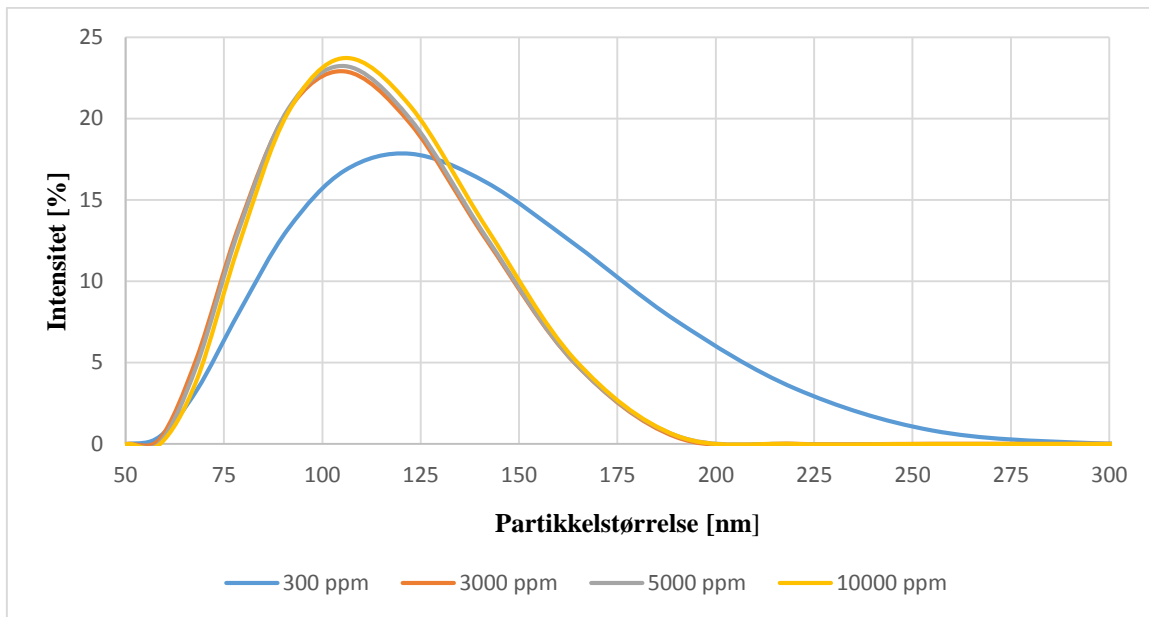


Figur 3.1.2.1: Gjennomsnittlig partikkelstørrelse som funksjon av NaCl-konsentrasjon for ulike konsentrasjoner av Levasil ved nylagde dispersjoner.

De nylagde dispersjonene viser overlappende verdier for d ved NaCl-konsentrasjon fra 0,03 – 0,3 m%. Over denne saltkonsentrasjonen øker d i prøvene med 300 ppm silika mer enn hos de øvrige silikakonsentrasjonene. Effekten blir mer signifikant ved økende NaCl-konsentrasjon.

Trenden hvor laveste partikkelkonsentrasjon, 300 ppm, gir høyeste verdier av d ved høyere NaCl-konsentrasjoner blir tydeligere med tiden. Ved senere tider gjør også trenden seg gjeldende ved lavere NaCl-konsentrasjoner, fra rundt 0,3 m% NaCl. Ved 0,03 m% NaCl overlapper d for alle silikakonsentrasjonene. De høyere silikakonsentrasjonene overlapper mer eller mindre i hele det undersøkte området.

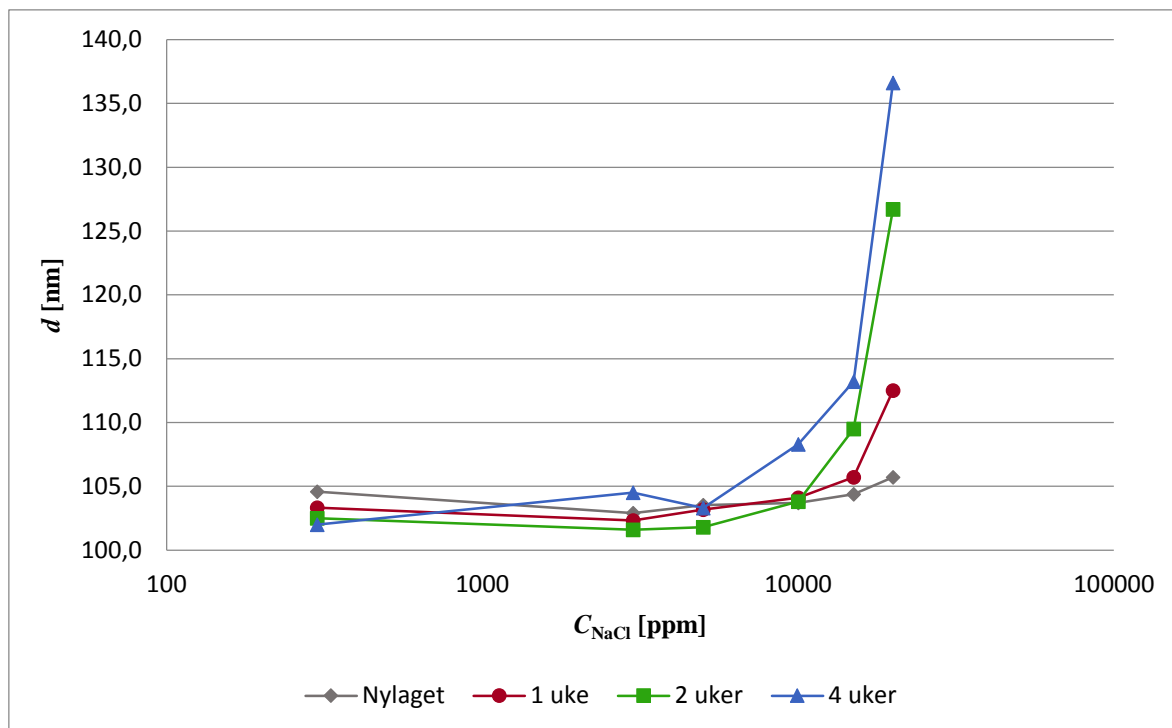
Figur 3.1.2.2 viser et eksempel på størrelsesfordelingene for de ulike partikkelkonsentrasjonene ved samme saltkonsentrasjon etter 4 uker.



Figur 3.1.2.2: Figuren viser størrelsesfordelingene for dispersjonene med ulikt silikainnhold ved en NaCl-konsentrasjon på 0,5 m% i fire uker gamle dispersjoner.

fordelingskurvene i figur 3.1.2.2 viser at dispersjonen med 300 ppm silika er forskjøvet mot høyre og høyere partikkelstørrelser i forhold til de høyere silikakonsentrasjonene. Samtidig er kurvebredden og PDI økt.

Effekten av økende NaCl-konsentrasjon på de nylagde Levasil-dispersjonene kommer også til syne i figur 3.1.2.1. Levasil-konsentrasjonene fra 3000-10000 ppm viser en tilnærmet konstant d i NaCl-intervallet 0,03-1 m%. Ved NaCl-konsentrasjoner over dette blir en svak økning i d synlig. 300 ppm Levasil avviker fra de høyere konsentrasjonene og her ses en økning i d ved NaCl-konsentrasjoner over 0,3 m%. Effekten av økende NaCl-konsentrasjon blir mer signifikant med tiden. For en partikkelkonsentrasjon på 3000 ppm, viser figur 3.1.2.3 effekten av økende NaCl-konsentrasjon på utviklingen av gjennomsnittlig partikkelstørrelse med tiden.

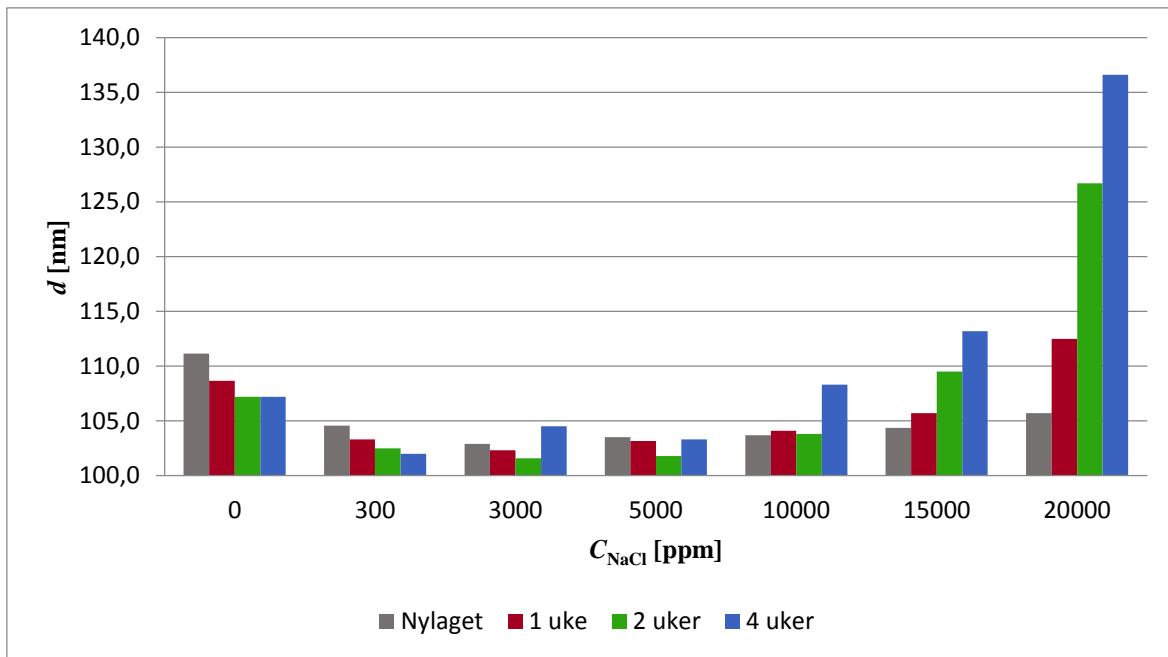


Figur 3.1.2.3: Gjennomsnittlig partikkelstørrelse som funksjon av NaCl-konsentrasjon ved ulike tider for 3000 ppm Levasil.

De nylagde dispersjonene viser en tilnærmet konstant d i hele NaCl-intervallet. Ved senere tid viser figur 3.1.2.1 en relativt stabil gjennomsnittlig partikkelstørrelse fram til rundt 1 m% NaCl. Over denne NaCl-konsentrasjonen begynner d å øke signifikant og effekten forsterkes med tiden. Fra 1,5 til 2 m% NaCl, øker d særlig skarpt for 2 og 4 uker. CSC kan dermed representeres ved 1 m% for NaCl. Under denne konsentrasjonen endres ikke d signifikant som funksjon av tid eller saltkonsentrasjon, mens over ses en raskt økning i d .

Metin et al. [6] observerte lignende utvikling av dispersjoner med hydrofil silika som funksjon av NaCl-konsentrasjon. Forfatterne fant likevekts-CSC for NaCl ved 1 m% NaCl. De opplevde at CSC endret seg noe med tiden, fra 2 m% NaCl ved nylagde prøver til 1 m% etter 6 uker. Saltkonsentrasjonen hvor en skarp økning i d starter avhenger av tiden etter tilberedning også her. De nylagde prøvene viser ingen signifikant økning i d ved noen av de undersøkte saltkonsentrasjonene. Etter en uke øker d fra 1,5 – 2 m% NaCl. Ved 2-4 uker kan økningen ses allerede ved 1 m% NaCl.

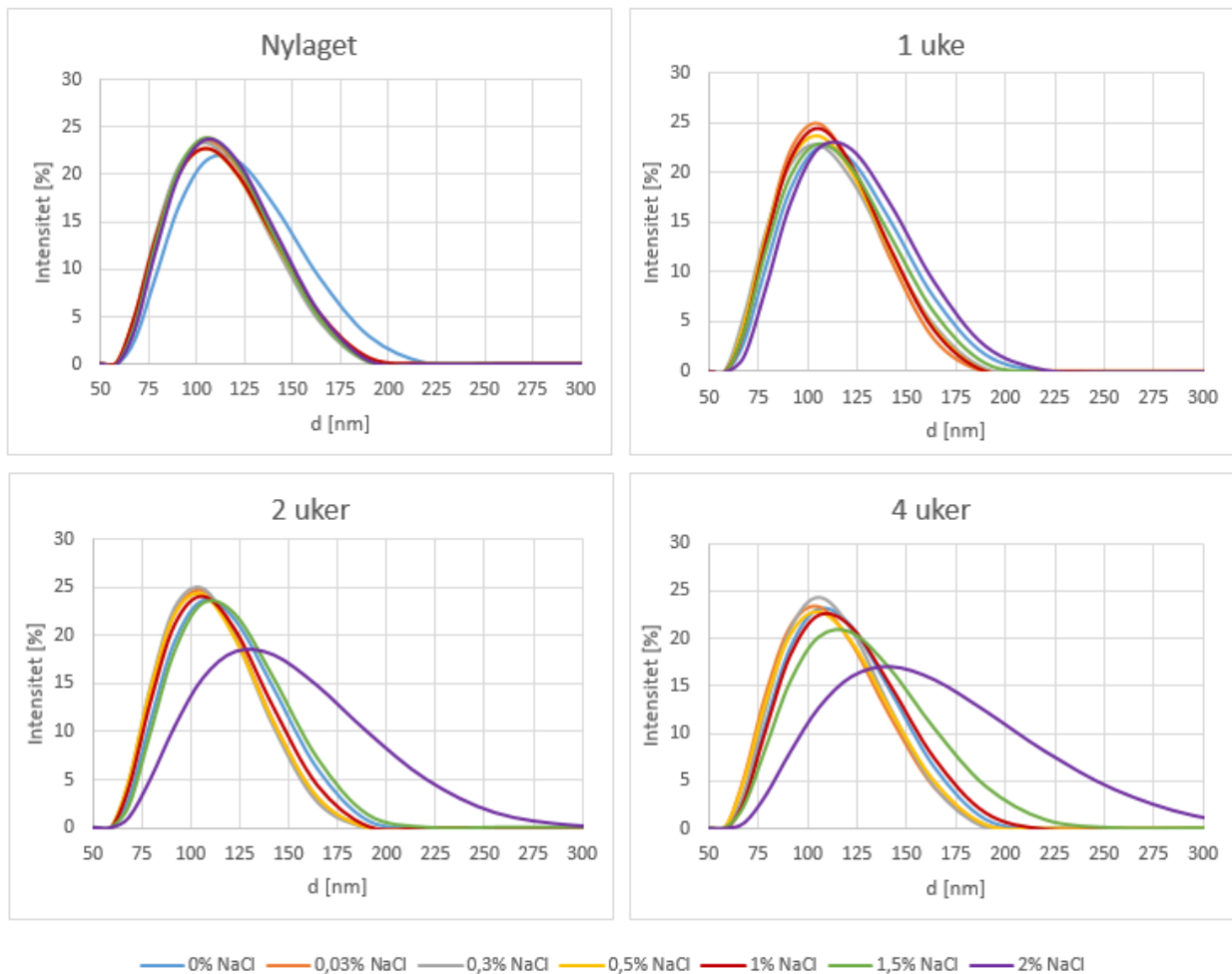
Figur 3.1.2.4 viser d som funksjon av saltkonsentrasjon for ulike tider hvor d målt i dispersjonen uten tilsatt salt også er inkludert.



Figur 3.1.2.4: Gjennomsnittlig partikkelstørrelse som funksjon av NaCl-konsentrasjon for ulike tider for 3000 ppm Levasil.

Partikkelstørrelsen er målt til å være høyere uten elektrolytter enn ved de laveste saltkonsentrasjonene. Dette kan trolig forklares utfra endringer i partikkelens hydrodynamiske radius ved tilsats av elektrolytter [6]. Elektrolytter komprimerer det elektriske dobbeltlaget og den hydrodynamiske diameteren. Uten tilsatt salt vil dermed den hydrodynamiske diameteren være maksimal.

Partikkelstørrelsesfordelingene for Levasil-dispersjonene med ulikt NaCl-innhold er vist ved de ulike tidene i figur 3.1.2.5.

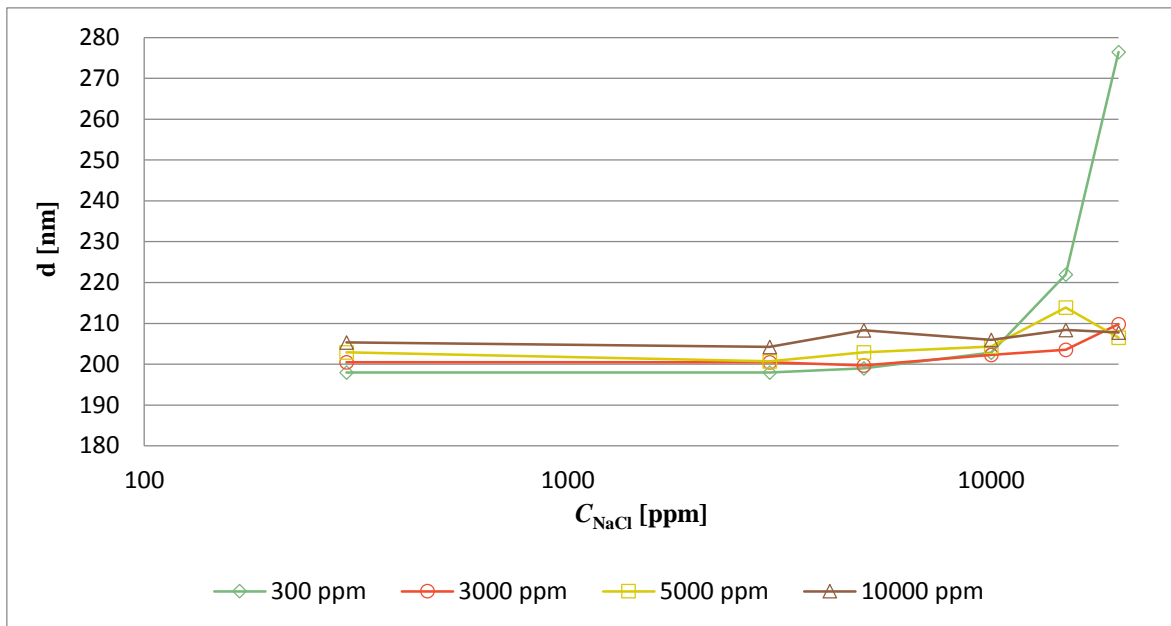


Figur 3.1.2.5: Størrelsesfordelingene fra DLS-målingene for 3000 ppm Levasil for de ulike NaCl-konsentrasjonene ved økende tid.

Fordelingene i figur 3.1.2.5 viser tydelig at særlig kurven for 2 m% NaCl skifter i økende grad mot høyere partikkelstørrelser med tiden, samtidig som kurvebredden og PDI øker signifikant. Fra de nylagde dispersjonenes fordelinger ses forskyvningen av kurven uten salt mot høyre relativt til kurvene for ulike NaCl-konsentrasjoner.

AeroDisp

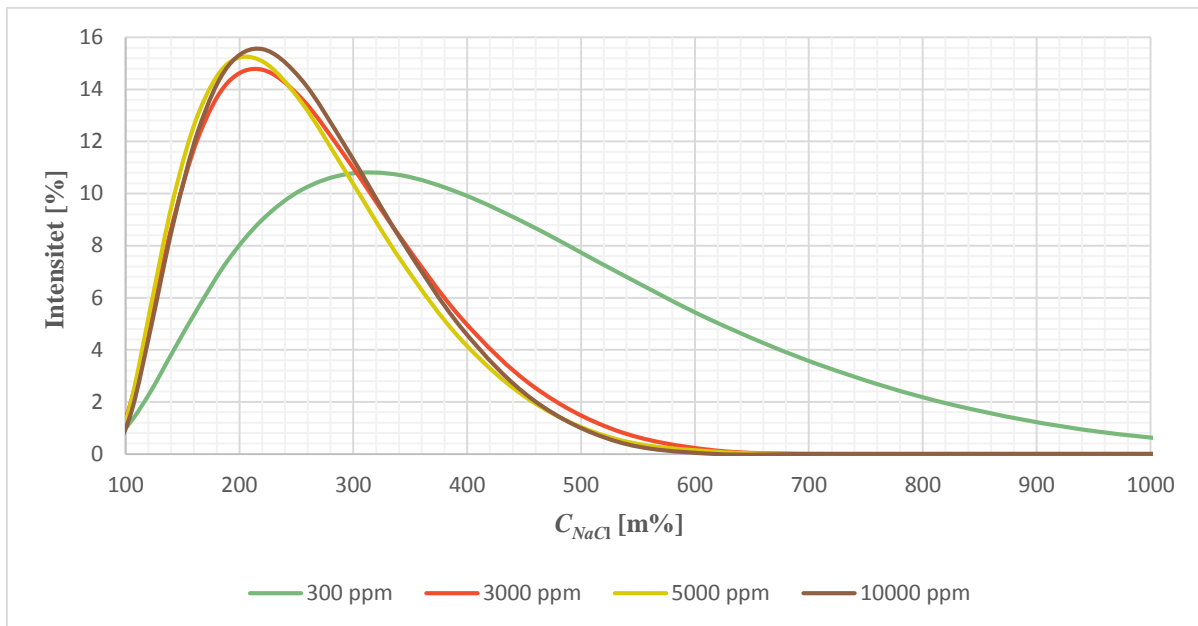
Tilsvarende resultater for AeroDisp-partiklene gir samme generelle trender som observert for Levasil-partiklene. Figur 3.1.2.6 viser gjennomsnittlig partikkelstørrelse i de nylagde dispersjonene ved økende NaCl-konsentrasjon for de fire silikakonsentrasjonene.



Figur 3.1.2.6: Gjennomsnittlig partikkelstørrelse som funksjon av NaCl-konsentrasjon for ulike konsentrasjonene av AeroDisp ved nylagde dispersjoner.

De nylagde AeroDisp-dispersjonene gir overlappende verdier for d ved alle de undersøkte silikakonsentrasjonene opp til en NaCl-konsentrasjon på 1 m%. Ved videre økning i NaCl-konsentrasjon gir 300 ppm høyere gjennomsnittlig partikkelstørrelse enn de øvrige silikakonsentrasjonene. Effekten er signifikant ved 2 m% NaCl. Den observerte trenden er også synlig ved senere tider. For dispersjonene med 300 ppm AeroDisp og 2 m% NaCl måles en d som øker sterkt mot 1 uke og videre mot 2-4 uker. Den økte d -verdien for 300 ppm AeroDisp er synlig allerede ved 0,5 m% NaCl ved 1 – 2 uker. Etter 4 uker er det kun 2 m% NaCl som ligger signifikant høyere ved 300 ppm silika sammenlignet med de høyere silikakonsentrasjonene.

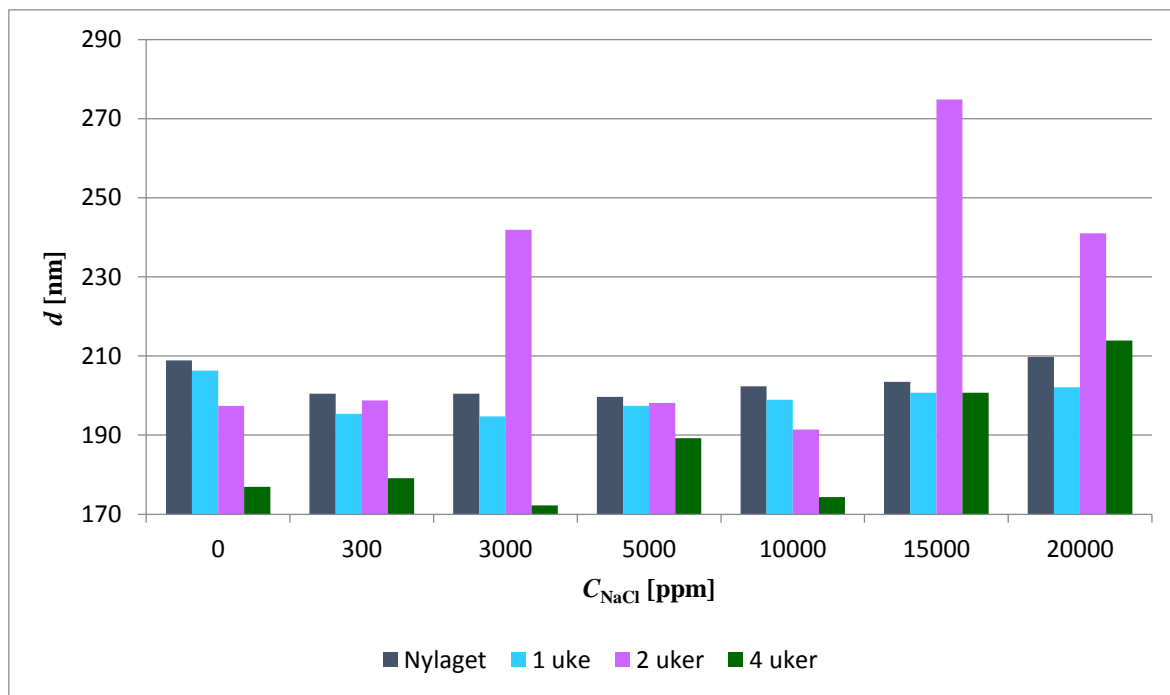
Et eksempel på fordelingskurver for dispersjonene med de fire ulike silikakonsentrasjonene ved 2 m% NaCl er vist i figur 3.1.2.7.



Figur 3.1.2.7: Figuren viser størrelsesfordelingene for de nylagde dispersjonene av ulikt silikainnhold ved en NaCl-konsentrasjon på 2 m%.

Figur 3.1.2.7 viser at fordelingskurven for dispersjonen med 300 ppm silika ligger betydelig forskjøvet mot høyere partikkelstørrelser sammenlignet med de høyere silikakonsentrasjonene. Kurvebredden og PDI har også økt signifikant og i større grad enn hos Levasil. Trolig skyldes dette mindre utfelling av partikler ved den lave silikakonsentrasjonen, slik at partiklene forblir dispergert og resulterer i en bredere størrelsesfordeling.

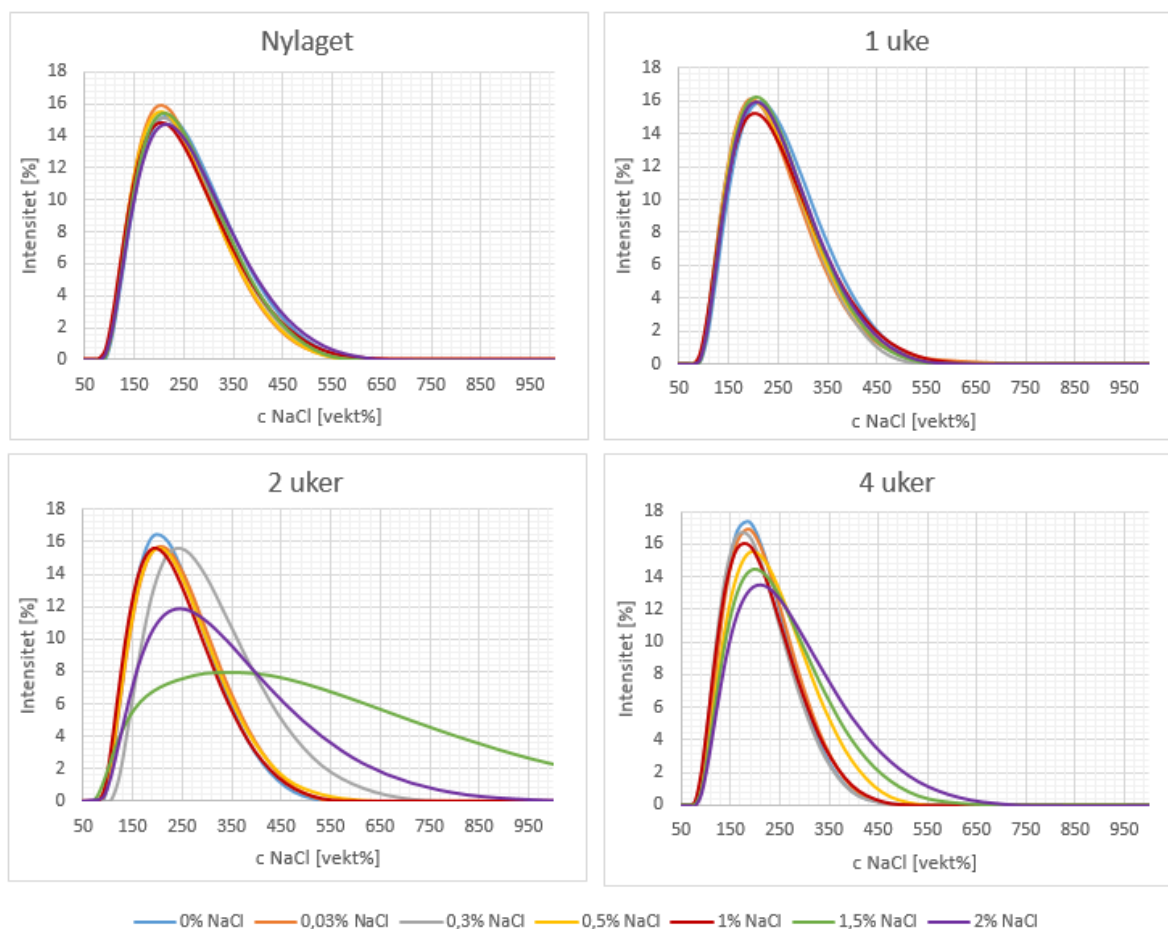
Den økende NaCl-konsentrasjonen i AeroDisp-dispersjonene som vist i figur 3.1.2.6, gir en økt verdi av d for 300 ppm silika over 1 m% NaCl. Silikakonsentrasjonene fra 3000 – 10000 ppm viser derimot en tilnærmet konstant d i hele det undersøkte konsentrasjonsintervallet. Utviklingen av d som funksjon av saltkonsentrasjon for 3000 ppm AeroDisp ved økende tid er vist i figur 3.1.2.8.



Figur 3.1.2.8: Gjennomsnittlig partikkelstørrelse som funksjon av NaCl-konsentrasjon for 3000 ppm AeroDisp ved ulike tider.

For de nylagde prøvene er d omtrent lik for alle saltkonsentrasjoner, noe som også var tilfellet for Levasil. En høyere d -verdi uten tilsatt salt sammenlignet med de lave NaCl-konsentrasjonene er også synlig her. Etter en uke er det heller ikke en signifikant variasjon i d , som er lik d ved nylagde dispersjoner. Først etter 2 uker øker d signifikant for enkelte NaCl-konsentrasjoner. De lavere d -verdiene etter 4 uker ved flere NaCl-konsentrasjoner kommer trolig som en følge av sedimenteringen av større partikler og prøvetakingen som forklart under eksperimentelle metoder i kapittel 2.2.1. De store toppene ved enkelte NaCl-konsentrasjoner ved 2 uker kommer sannsynligvis av samme årsak.

Figur 3.1.2.9 viser fordelingskurvene for 3000 ppm AeroDisp ved de ulike NaCl-konsentrasjonene som funksjon av tid.



Figur 3.1.2.9: Størrelsesfordelingene fra DLS-målingene for 3000 ppm AeroDisp for de ulike NaCl-konsentrasjonene ved økende tid.

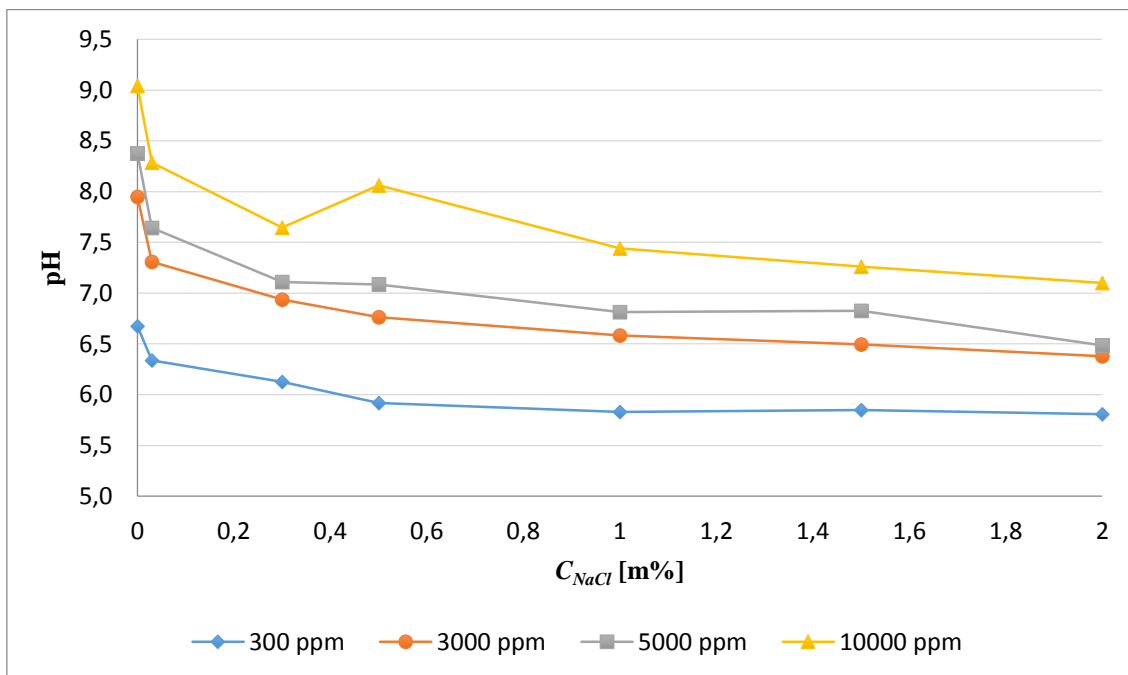
Fordelingskurvene i figur 3.1.2.9 viser overlappende fordelinger for alle saltkonsentrasjonene ved nye dispersjoner og etter 1 uke. Ved 2 uker er flere fordelinger forskjøvet mot høyere partikkelstørrelser, hvor dispersjonen med 1,5 m% NaCl viser den bredeste fordelingen. Etter 4 uker er fordelingene smalere igjen som følge av at større partikler har sedimentert. Dispersjonene med 2 m% NaCl viser her bredest fordeling.

Ettersom DLS-resultatene for AeroDisp-partiklene viser en mer vilkårlig utvikling med økende NaCl-konsentrasjon og tid som følge av måleusikkerhetene beskrevet i kapittel 2.2.1, er det vanskelig å fastslå en CSC verdi basert på de presenterte resultatene.

3.1.3 pH-variasjoner som funksjon av salinitet og partikkelinnhold

Målinger av pH er utført i alle prøvene. Det er ikke funnet en signifikant endring i pH som funksjon av tid. Generelt observeres en senkning i pH med økende saltkonsentrasjon, og en økning i pH med økende silikakonsentrasjon. Trendene i pH er vist for Levasil-partiklene da AeroDisp viser tilsvarende trend.

pH for de ulike silikakonsentrasjonene er plottet mot NaCl-konsentrasjon i figur 3.1.3.1. Ettersom pH har vist seg relativt stabil med tiden, representerer pH-verdiene gjennomsnittet av de fire måleverdiene ved ulike tider.

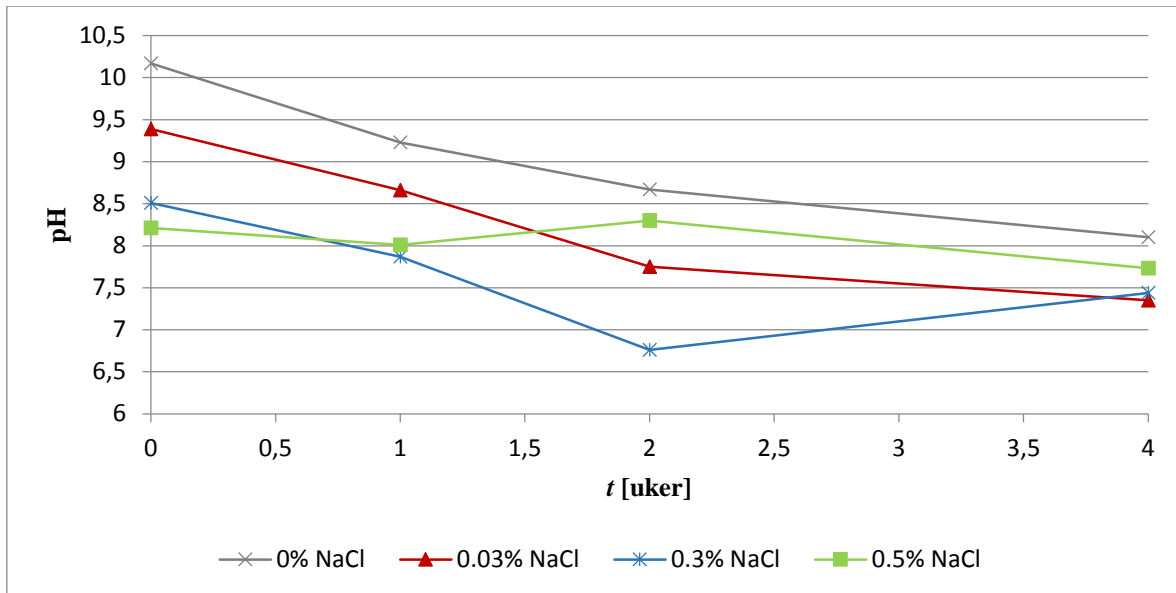


Figur 3.1.3.1: Gjennomsnittlig pH-verdi som funksjon av NaCl-konsentrasjon for ulike konsentrasjoner av Levasil.

Figur 3.1.3.1 viser at pH-verdien faller signifikant fra 0 m% NaCl til 0,03 m% for silikakonsentrasjonene over 300 ppm. Deretter synker verdien noe videre før den mot høyere saltkonsentrasjoner flater mer eller mindre ut. Dispersjonene med 300 ppm silika holder en konstant pH-verdi i NaCl-intervallet fra 0,5 – 2 m%. Ved lavere NaCl-konsentrasjoner er pH-verdien kun noe høyere.

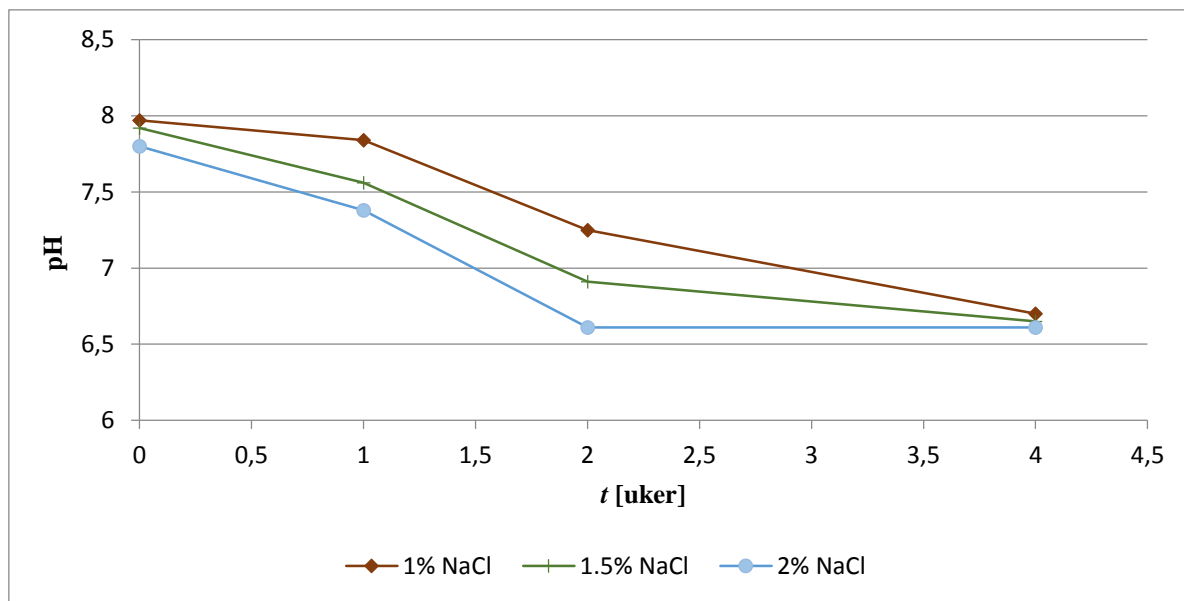
Fra figuren er også silikakonsentrasjonens innvirkning på pH synlig. pH-verdien øker med økende silikakonsentrasjon ved en gitt saltkonsentrasjon. De konsentrerte dispersjonene som mottatt fra produsenten holder pH på omkring 9,5. Ved fortynning med destillert vann vil pH-verdien avta ned mot pH til destillert vann etter hvert som partikkelkonsentrasjonen avtar.

Målte pH-verdier er observert til å være relativt konstant med tiden, men for de høyeste silikakonsentrasjonene er tiden en innvirkende faktor. Observert trend er vist for 10000 ppm Levasil i figur 3.1.3.2 og 3.1.3.3.



Figur 3.1.3.2: pH om funksjon av tid for dispersjoner av 1000 ppm Levasil med NaCl-konsentrasjoner på 0 – 0,5 m%.

Ved NaCl-konsentrasjoner fra 0 – 0,3 m% NaCl synker pH de første to ukene. Mot 4 uker observeres noe videre senkning for 0 m% NaCl, mens 0,03 m% NaCl ikke endrer seg signifikant. Dispersjonen med 0,3 m% NaCl har en økende pH-verdi fra 2 til 4 uker. Kurven for 0,5 m% NaCl viser en litt annen trend. pH-målingene følges med en usikkerhet på 0,3, slik at for denne saltkonsentrasjonen holder pH seg konstant de første to ukene, og synker noe mot 4 uker.



Figur 3.1.3.3: pH som funksjon av tid for dispersjoner av 10000 ppm Levasil med NaCl-konsentrasjoner på 1 – 2 m%.

For NaCl-innhold på 1 m% viser figur 3.1.3.3 at pH holder seg konstant den første uken, mens 1,5 og 2 m% NaCl synker svakt. Fra 1 til 2 uker synker pH-verdiene i alle dispersjonene. En videre senkning er synlig for 1 m% NaCl mot 4 uker, mens dispersjonene med høyere NaCl-konsentrasjon holder en konstant pH-verdi.

For de lavere silikakonsentrasjonene er pH som funksjon av tid mer stabil. Kun fra 0 til 1 uke er det et nevneverdig fall i pH for 3000 og 5000 ppm. Fallet er mest betydelig for 0 m% NaCl og effekten blir mindre med økende saltkonsentrasjon. Fra 1 uke er verdiene mer eller mindre stabile. For 300 ppm silika er pH-verdiene konstant med hensyn på tiden, hvor kun en økning i pH mot tid observeres for 0 m% NaCl.

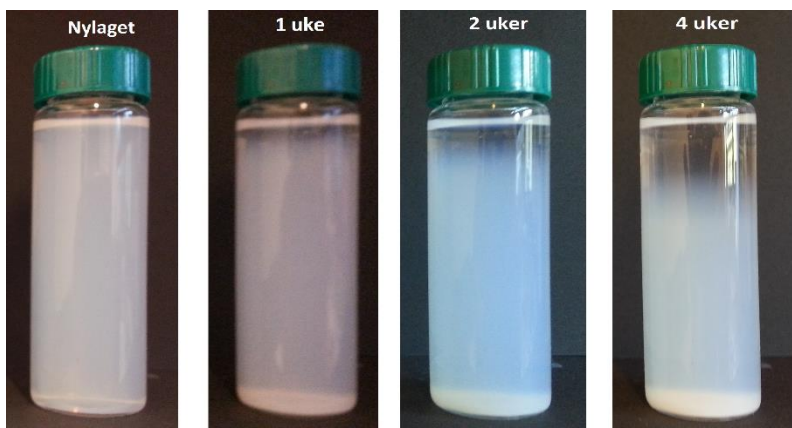
Eisenlauer og Killmann [19] har gjort lignende observasjoner med hensyn på pH-variasjoner som funksjon av tid. De observerte en senkning i pH-verdi etter dispergeringsprosessen. Målinger ble utført 10 minutter og 12 timer etter dispergering. Resultatene viser at endringene i pH er mer betydelig ved høyere konsentrerte dispersjoner. Forfatterne forklarer observasjonen med balansen mellom dissosiering av silanolgrupper og adsorpsjon av hydroksyl – og hydroniumioner.

3.2 Effekt av CaCl₂

For 3000 ppm silika er det tilsatt divalente kalsiumkationer for å undersøke effekten av valens på dispersjonsstabiliteten. pH er ikke justert i dispersjonene og målt pH-verdi er lik som i dispersjonene med tilsvarende ionestyrke ved kun NaCl som elektrolytt.

Levasil

Figur 3.2.1 viser bilder av Levasil-dispersjonen som funksjon av tid.



Figur 3.2.1: 3000 ppm Levasil i blandet saltløsning 1 som funksjon av tid.

Det er tydelig at det skjer endringer i prøven med tiden. Prøven blir turbid og partikler sedimenterer. DLS målingene gir imidlertid en konstant d i de fire ukene som sett fra tabell 3.2.1.

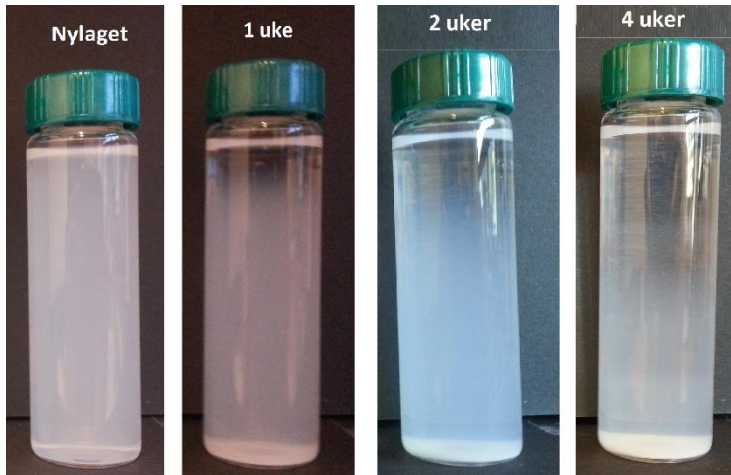
Tabell 3.2.1: Gjennomsnittlig partikkelstørrelse, PDI, kurvebredde og pH for 3000 ppm Levasil i blandet saltløsning 1 ved ulike tider.

t [uker]	d [nm]	PDI \pm 0,001	$b \pm 1$ [nm]	pH \pm 0,3
0	103,6 \pm 0,7	0,022	68	7,1
1	103,3 \pm 0,4	0,013	64	6,6
2	103,6 \pm 0,6	0,018	69	6,8
4	103,9 \pm 0,9	0,019	66	6,7

Den målte gjennomsnittlige partikkelstørrelsen er lik ved blandet saltløsning 1 som for tilsvarende ionestyrke ved ren NaCl-løsning. Rundt pH 7 er dermed ikke introduksjonen av det divalente kationet av større betydning enn tilsvarende ionestyrke ved kun monovalente ioner.

AeroDisp

AeroDisp-partiklene i blandet saltløsning 1 viser destabilisering med tiden. Prøven er avbildet som funksjon av tid i figur 3.2.2.



Figur 3.2.2: 3000 ppm AeroDisp i blandet saltløsning 1 som funksjon av tid.

Prøven i figur 3.2.2 viser at mesteparten av partiklene har felt ut etter fire uker. En turbid fase er fortsatt synlig her, mens store deler av prøven består av en blank fase. Destabiliseringen kommer også til syne i DLS-resultatene vist i tabell 3.2.2.

Tabell 3.2.2: Gjennomsnittlig partikkelstørrelse, PDI, kurvebredde og pH for 3000 ppm AeroDisp i blandet saltløsning 1 ved ulike tider.

t [uker]	d [nm]	PDI ± 0,001	b ± 1 [nm]	pH ± 0,3
0	208 ± 2	0,116	210	7,6
1	186 ± 3	0,112	187	6,8
2	216 ± 5	0,153	234	6,9
4	236 ± 17	0,207	297	6,8

Gjennomsnittlig partikkelstørrelse synker mot 1 uke, sannsynligvis fordi større partikler har felt ut. Dette er også synlig i kurvebredden. Ved videre økning i tid øker d samtidig som standardavviket, PDI og kurvebredden øker signifikant. Tilsvarende resultater ved samme ionestyrke ved kun NaCl tilstede i dispersjonen gir ikke økende d -verdi med tiden. De visuelle observasjonene viser også større grad av fasesegregering i tilfellet med Ca^{2+} i dispersjonen. Etter 4 uker er store deler av prøven blank. Kalsiumionet virker dermed å ha større effekt på AeroDisp-partiklene enn for Levasil-partiklene ved nøytrale pH-verdier.

SiPEG

For dispersjoner av 3000 ppm SiPEG, er DLS-målinger utført for partiklene i blandet saltløsning 1 og sammenlignet med tilsvarende ionestyrke ved 0,5 m% NaCl. Dispersjonene holder en pH-verdi på rundt 8-9. Tabell 3.2.3 viser gjennomsnittlig partikkelstørrelse i de to saltløsningene som funksjon av tid.

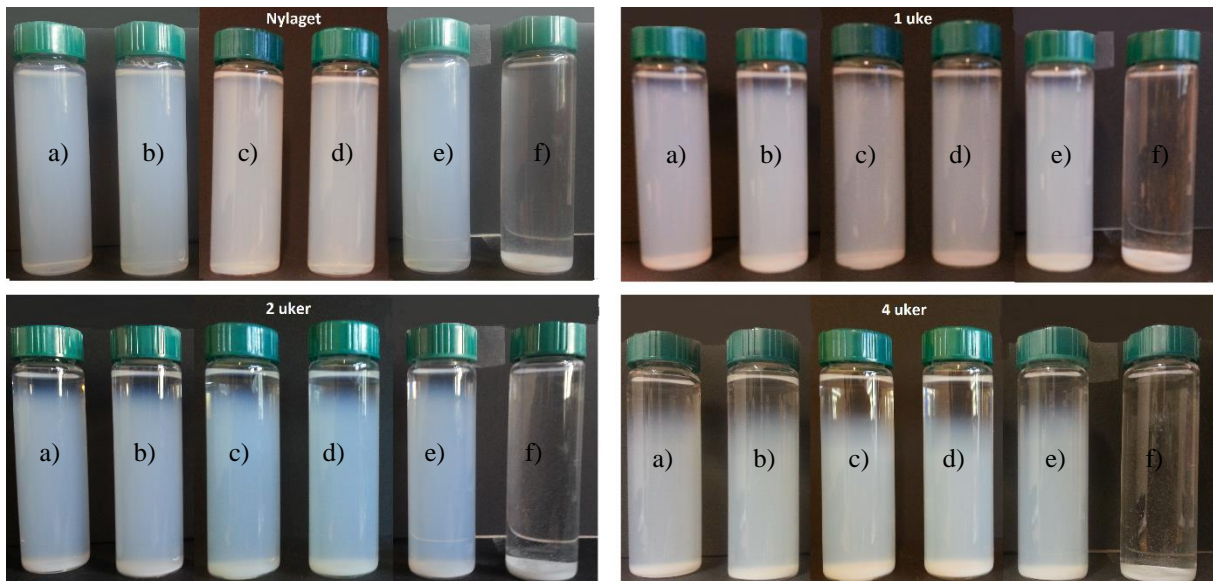
Tabell 3.2.3: Gjennomsnittlig partikkelstørrelse for 3000 ppm SiPEG i 0,5 m% NaCl og blandet saltløsning 1 som funksjon av tid.

<i>t</i> [uker]	<i>d</i> [nm]	
	0,5 % NaCl	Blandet saltløsning 1
0	18,7 ± 0,3	19 ± 1
1	19,0 ± 0,4	18,3 ± 0,4
2	18,8 ± 0,3	18,4 ± 0,2
4	21 ± 2	19,5 ± 0,5

Resultatene viser ingen signifikante endringer i *d* som funksjon av tid for verken ren NaCl-løsning eller den blandede saltløsningen. Resultatene er overlappende for de to saltløsningene, Visuelle observasjoner av dispersjonene viser heller ingen synlige endringer i det undersøkte tidsintervallet. Prøvene er helt blanke og ingen synlig turbiditet eller sedimentering forekommer.

3.3 Effekt av pH

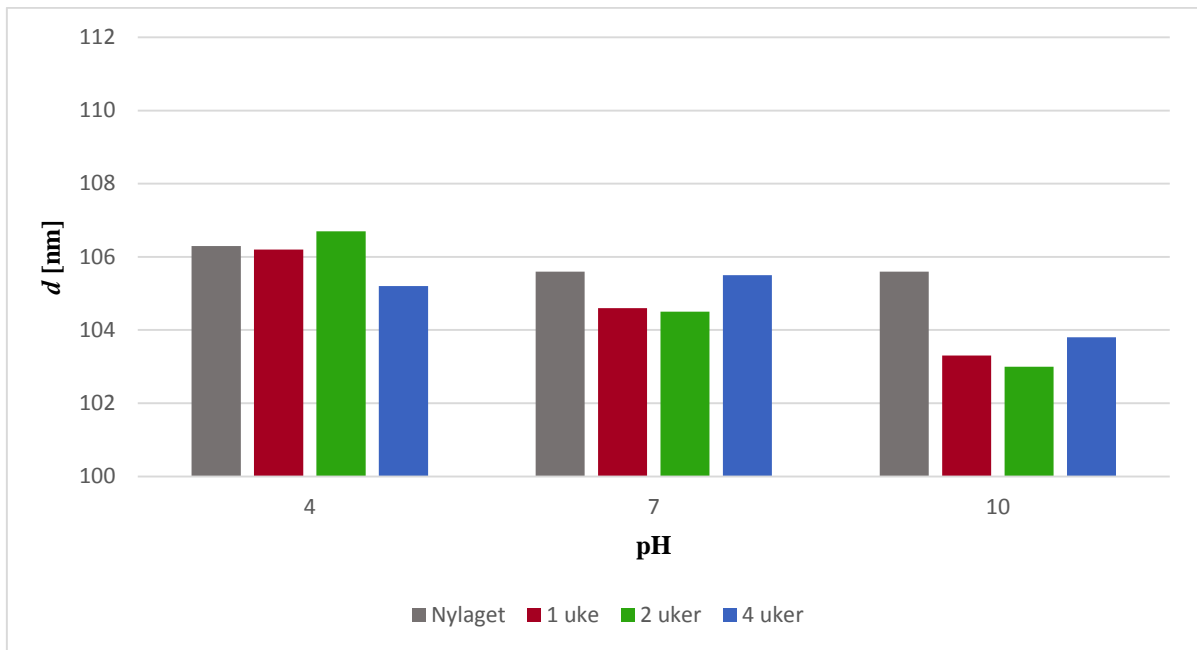
3000 ppm Levasil er dispergert i bufferløsninger med pH 4, 7 og 10 sammen med 0,5 m% NaCl og blandet saltløsning 1. Begge saltløsningene har lik ionestyrke på omtrent 85 mM, men blandet saltløsning 1 inneholder en 0,25 andel divalente kalsiumkationer. De visuelle observasjonene er illustrert i figur 3.3.1 hvor utviklingen som funksjon av tid er synlig.



Figur 3.3.1: Figuren viser prøvene med 3000 ppm Levasil som funksjon av tid for a) pH 4 0,5 m% NaCl, b) pH 4 blandet saltløsning 1, c) pH 7 0,5 m% NaCl, d) pH 7 blandet saltløsning 1, e) pH 10 0,5 m% NaCl og f) pH 10 blandet saltløsning 1.

Figur 3.3.1 viser at Levasil-dispersjonen i pH 10 og blandet saltløsning 1 feller ut umiddelbart og endrer seg deretter ikke. En overgang fra homogene dispersjoner ved tilberedning til turbide prøver med sedimenterte partikler med tiden er synlig for de øvrige prøvene. Det er ikke tydelige variasjoner mellom dispersjonene ved de ulike pH-verdiene og saltløsningene. Tykkelsen på bunnet ser noe tykkere ut for prøvene ved pH 7.

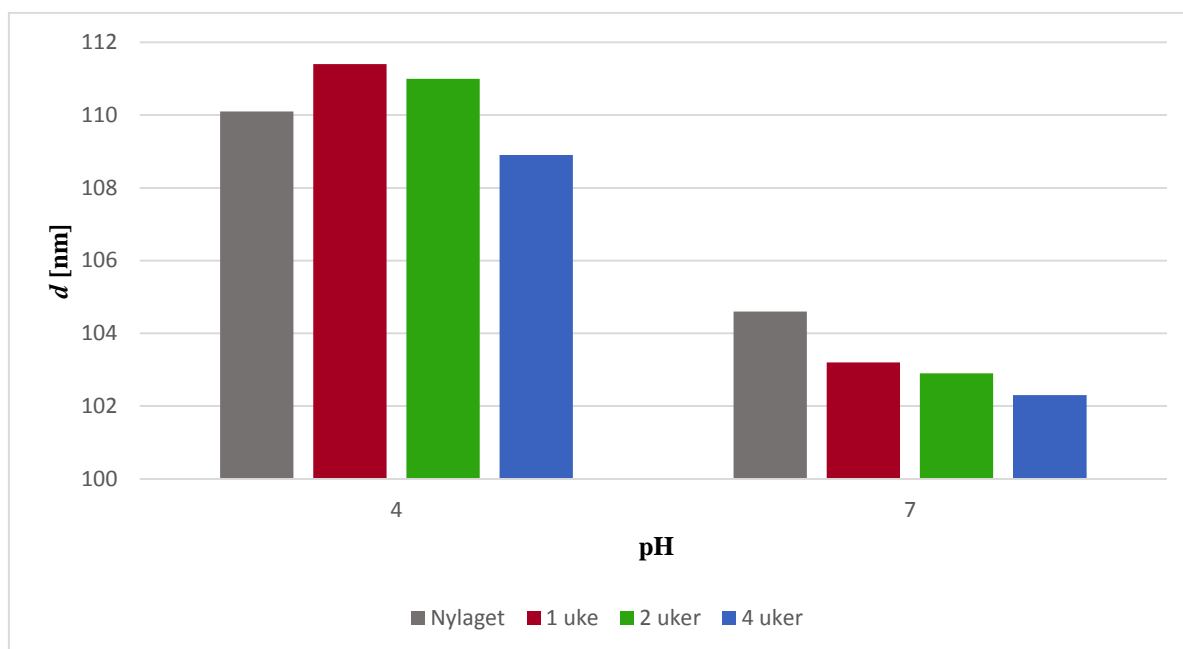
Gjennomsnittlig partikkelstørrelse er målt ved DLS for Levasil-dispersjonene. Ettersom partiklene feller ut umiddelbart i pH 10 ved kalsiumioner tilstede, var ikke denne prøven passende for analyse ved DLS. Figur 3.3.2 viser resultatene for gjennomsnittlig partikkelstørrelse i 0,5 m% NaCl ved de ulike pH-verdiene og tidene.



Figur 3.3.2: Gjennomsnittlig partikkelstørrelse ved ulike pH-verdier og tid for 3000 ppm Levasil i buffer med 0,5 m% NaCl.

Figur 3.3.2 viser ingen signifikante endringer i gjennomsnittlig partikkelstørrelse med tiden. Ved 0,5 m% NaCl er det heller ikke signifikante variasjoner i d mellom dispersjonene av ulike pH. En lavere d ved økt tid skyldes trolig at større partikler er sedimentert. Det ser ut til at de større partiklene i pH 10-dispersjonen har sedimentert i større grad enn ved de lavere pH-verdiene, men dette kan være en konsekvens av prøvetakingen. I NaCl-løsning er Levasil-partiklene stabile i det undersøkte pH- og tidsintervallet som sett fra DLS-målingene.

Figur 3.3.3 viser tilsvarende målinger for partiklene i blandet saltløsning 1 ved pH 4 og 7.



Figur 3.3.3: Gjennomsnittlig partikkelstørrelse ved ulike pH-verdier og tid for 3000 ppm Levasil i buffer pH 4 og 7 med blandet saltløsning 1.

Figur 3.3.3 viser en høyere gjennomsnittlig partikkelstørrelse for Levasil-partiklene i pH 4-dispersjonen. Ettersom den målte d-verdien består av selve partikkelen og assosierte vannmolekyler og ioner, vil verdien kunne endres noe som funksjon av pH da overflatestruktur og $-$ ladning endres [6]. Ved pH 4 er silikaoverflaten dekket av silanolgrupper og et tykt vannlag [41]. Gjennomsnittlig partikkelstørrelse i dispersjonene endres imidlertid ikke signifikant med tiden. Dermed indikerer ikke DLS-resultatene økt ustabilitet ved pH 4 eller 7 som følge av tilsats av Ca^{2+} . Som sett fra de visuelle observasjonene i figur 3.3.1, vil Ca^{2+} derimot gi umiddelbar utfelling når pH økes til 10. Det ser dermed ut til at en høyere pH-verdi sammen med Ca^{2+} er nødvendig for å gi sterkt ustabile dispersjoner.

Dispersjoner av 3000 ppm AeroDisp og SiPEG med 0,5 m% NaCl og blandet saltløsning 1 i pH 7 buffer ble også undersøkt ved visuelle observasjoner og DLS-målinger. Ettersom AeroDisp-dispersjonene holder pH på rundt 7 ved ujustert pH, er det ikke signifikante forskjeller mellom resultatene vist for AeroDisp i 0,5 m% NaCl i kapittel 3.1.2 eller i blandet saltløsning 1 i kapittel 3.2 hvor pH-verdien er ujustert. Gjennomsnittlig partikkelstørrelse for 3000 ppm AeroDisp som funksjon av tid er vist i tabell 3.3.1.

Tabell 3.3.1: Gjennomsnittlig partikkelstørrelse for 3000 ppm AeroDisp i 0,5 m% NaCl og blandet saltløsning 1 ved pH 7.

<i>t</i> [uker]	<i>d</i> [nm]	
	0,5 % NaCl	Blandet saltløsning 1
0	208 ± 2	211 ± 2
1	183 ± 3	184 ± 2
2	200 ± 7	203 ± 15
4	254 ± 42	224 ± 16

DLS-resultatene gir en signifikant økning i *d* fra nylagde prøver til 4 uker. Dispersjonene får altså en økende andel større partikler. Den lavere målte *d* ved 1 og 2 uker skyldes sedimenteringen av større partikler og prøvetakingen som beskrevet i kapittel 2.2.1. Usikkerheten i målingene øker også som funksjon av tid, samtidig som kurvebredden og PDI øker. Partiklene i 0,5 m% NaCl viser større økning enn partiklene i blandet saltløsning 1. Årsaken kan være usikkerheten i målingene som følge av prøvetakingen.

Dispersjonene med 3000 ppm SiPEG holder en høyere pH enn tilsvarende dispersjoner av Levasil og AeroDisp. Ved ujustert pH har SiPEG-dispersjonene pH-verdier rundt 8-9. Dispergering i pH 7 buffer fører dermed til en senket pH sammenlignet med resultatene fremvist i kapittel 3.2 og kan påvirke stabiliteten. Gjennomsnittlig partikkelstørrelse for 3000 ppm SiPEG ved pH 7 i 0,5 m% NaCl og blandet saltløsning 1 er vist i tabell 3.3.2.

Tabell 3.3.2: Gjennomsnittlig partikkelstørrelse for 3000 ppm SiPEG ved pH 7 i 0,5 m% NaCl og blandet saltløsning 1 ved ulike tider.

<i>t</i> [uker]	<i>d</i> [nm]	
	0,5 % NaCl	Blandet saltløsning 1
0	19,9 ± 0,3	26 ± 5
1	19,9 ± 0,1	28 ± 7
2	19,9 ± 0,1	23,3 ± 0,8
4	21,1 ± 0,2	29 ± 2

Resultatene viser at *d* er stabil med tiden i både 0,5 m% NaCl og blandet saltløsning 1. En liten økning i *d* kan observeres ved 4 uker i 0,5 m% NaCl. Gjennomsnittlig partikkelstørrelse ligger noe høyere i blandet saltløsning 1, samt at standardavviket er høyt. For alle SiPEG-dispersjoner måles det ved DLS noen større partikler i tillegg til SiPEG-partiklene, som har størrelser rundt 20 nm. Dette er partikler i størrelsesorden 200-400 nm og 4-5 µm. Det er uvisst hva disse partiklene er, men det kan være koagulerte SiPEG-partikler som forblir dispergert. Dette fører til en høy PDI verdi i alle målingene, selv om SiPEG-partiklene er relativt monodisperse. I de fleste tilfellene utgjør ikke de større partiklene en signifikant andel, men ved pH 7 i blandet saltløsning 1 er andelen vokst såpass at den gjennomsnittlige partikkelstørrelsen forskyves mot høyere verdier. Usikkerheten i målingene øker som følge av

store variasjoner i målt størrelse på de større partiklene. Dersom disse store partiklene er koagulerte SiPEG-partikler, virker det som at introduksjonen av Ca^{2+} ved pH 7 gir noe grad av økt ustabilitet i SiPEG-dispersjonene. Resultatene indikerer imidlertid ikke stor grad av ustabilitet eller signifikant koagulering av partiklene. Ingen synlige aggregater er tilstede i prøvene. Verken det monovalente natriumionet eller det divalente kalsiumionet virker dermed å ha en destabiliserende effekt på SiPEG-partiklene ved nøytrale pH-verdier.

4 Målinger av zetapotensial

Størrelsen på partiklenes overflateladning bestemmes av dispersjonens pH-verdi og er en faktor som har mye å si for dispersjonsstabiliteten. Zetapotensialet er proporsjonalt med overflateladningen og er målt for de ulike silikapartiklene som funksjon av pH.

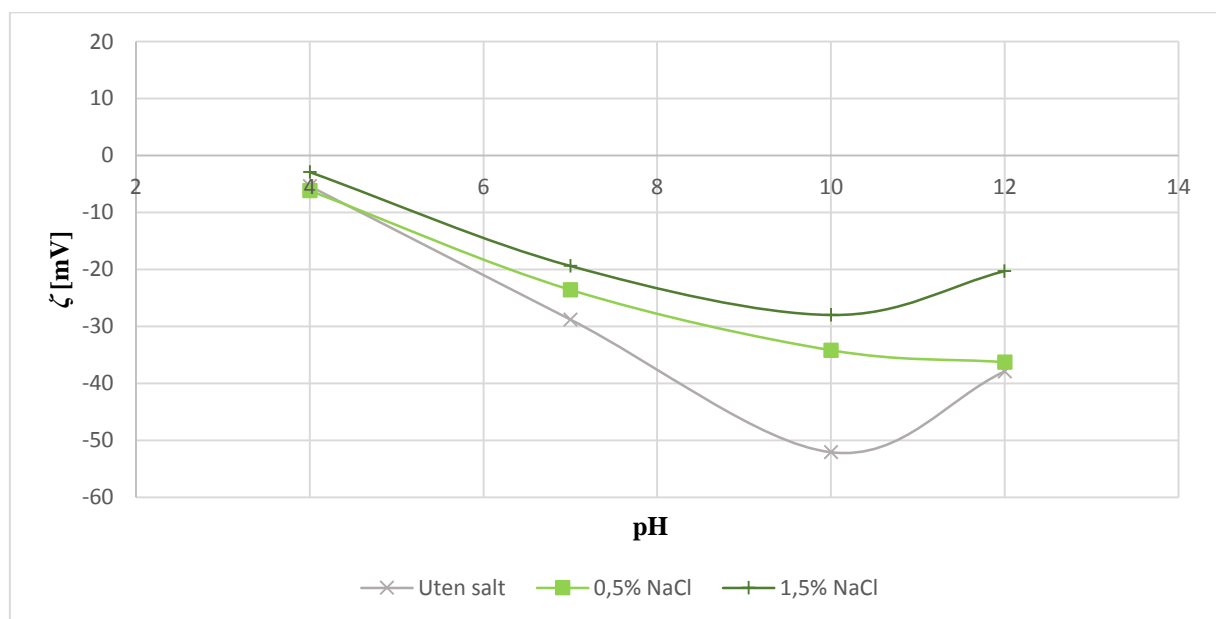
Basert på studiene av dispersjonsstabilitet, ble det valgt å undersøke en silikakonsentrasjon på 3000 ppm i de videre målingene. 300 ppm silika har vist en bred fordeling som skiller seg fra de øvrige konsentrasjonene. Samtidig er det ønskelig å unngå for høy silikakonsentrasjon som kan gi økt grad av ustabilitet.

Zetapotensialet er målt ved fire ulike pH-verdier: 4, 7, 10 og 12. Silikapartiklene er dispergert i buffere med ulikt tilsatt saltinnhold til en silikakonsentrasjon på 3000 ppm. Bufferne inneholder selv salter og kan påvirke resultatet.

Kapittel 4.1 presenterer resultatene fra undersøkelsene av økende ionestyrke ved rene NaCl-løsninger. Effekten av CaCl₂ på zetapotensialet er undersøkt i kapittel 4.2.

4.1 Effekt av NaCl-konsentrasjon

For 3000 ppm Levasil ble en økende konsentrasjon av NaCl tilsatt i dispersjonene for å undersøke effekten av ionestyrke på zetapotensialet. Figur 4.1.1 viser zetapotensialet for Levasil-partiklene som funksjon av pH ved ulikt innhold av NaCl.



Figur 4.1.1: Effekt av økende ionestyrke på gjennomsnittlig zetapotensial som funksjon av pH for 3000 ppm Levasil i rene NaCl-løsninger.

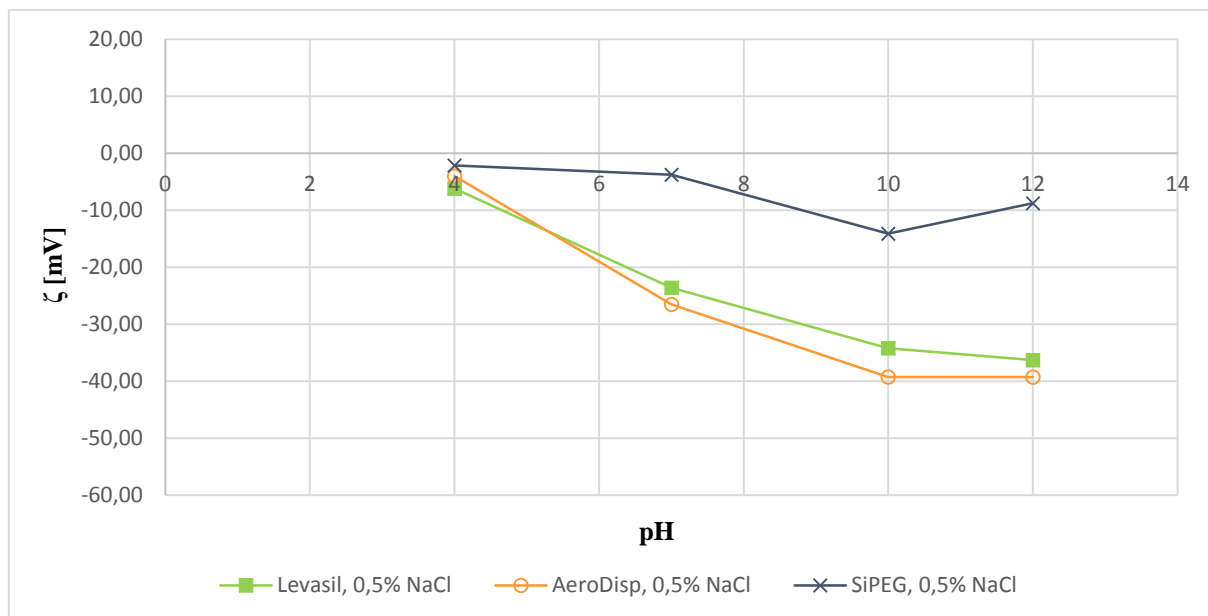
Figur 4.1.1 viser et negativt zetapotensial i hele det undersøkte pH-området ved de ulike ionestyrkene. I kurven uten tilsatt salt ses at ved pH 4 er zetapotensialet svært lavt i absoluttverdi og nær null. Ettersom det ikke er utført målinger for pH-verdier under 4, viser ikke figuren IEP. Ved ekstrapolasjon av resultatene vil IEP ligge på ca. pH 3. IEP for hydrofil silika vil som regel ligge mellom pH 1,5 og 3,6, avhengig av overflatestruktur [50]. Når pH økes over pH 4 synker kurven skarpt mot høyere absoluttverdier av zetapotensialet. Ved ca. pH 10 er zetapotensialet på sitt mest negative på omtrent -50 mV. Videre økning i pH fører til lavere absoluttverdi av zetapotensialet. Forskere har fått tilsvarende kurver for zetapotensial mot pH for hydrofil silika [6, 21].

Det er uvisst hvorfor zetapotensialet går mot en lavere absoluttverdi ved pH 12. Det kan være en buffereffekt forårsaket av stoffene i buffer pH 12. Denne inneholder Na_2HPO_4 og NaOH. Hydrogenfosfat er blant de hydratiserte anionene i Hofmeister-serien [32]. Zetapotensialet påvirkes av anionet som følge av anionets tendens til å lokalisere seg inne i dobbeltlaget. Fosfationer har en mer uttalt effekt på zetapotensialet enn for eksempel kalsiumkationer.

Økende saltkonsentrasjon viser en signifikant påvirkning på zetapotensialet ved nøytrale til høye pH-verdier. Trenden tilsvarer dispersjonen uten tilsatt salt, men absoluttverdien blir lavere ved økende NaCl-konsentrasjon. Usikkerheten i målingene varierer i hvert punkt, men omtrentlig størrelse på usikkerheten er ± 2 mV. Dermed ses fra figur 4.1.1. at ved pH 4 er zetapotensialet likt for de ulike NaCl-konsentrasjonene, mens mot pH 7 blir forskjellen synlig. Over pH 7 er effekten av økt ionestyrke mest markant. Det er observert noe utfelling ved en saltkonsentrasjon på 1,5 m% NaCl. Under stabilitetsstudiene i kapittel 3.1.2 ble CSC for NaCl bestemt til å være ca. 1 m%, slik at en høyere NaCl-konsentrasjon vil gi ustabile dispersjoner.

Mondragon et al. [21] observerte tilsvarende effekt av økende NaCl-konsentrasjon på zetapotensialet hos silika. De fant en lavere absoluttverdi av zetapotensialet ved økt ionestyrke ved nøytrale og høye pH-verdier. En senkning i zetapotensialets absoluttverdi kommer som følge av komprimeringen av det elektriske dobbeltlaget ved økende ionestyrke.

Målinger av zetapotensial er også utført for AeroDisp og SiPEG i 0,5 m% NaCl for sammenligning med Levasil-partiklene. Resultatene er plottet i figur 4.1.2 sammen med tilsvarende resultat for Levasil.



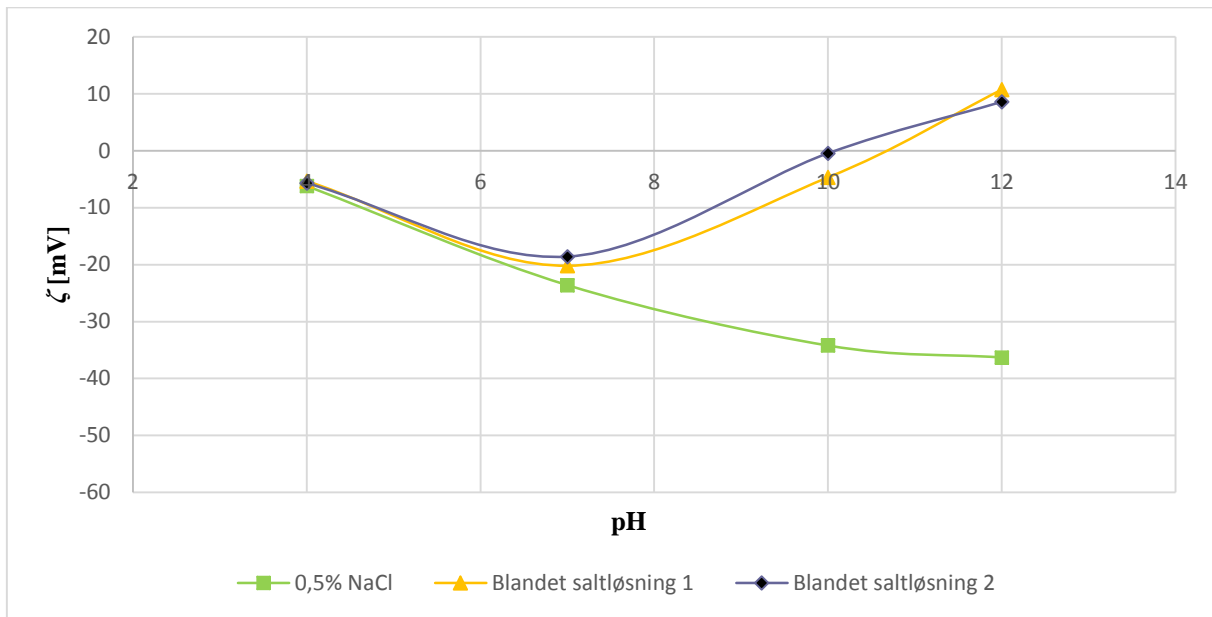
Figur 4.1.2: Gjennomsnittlig zetapotensial som funksjon av pH for 3000 ppm Levasil, AeroDisp og SiPEG i 0,5 m% NaCl.

Levasil- og AeroDisp-partiklene viser en lik utvikling av zetapotensialet som funksjon av pH. Ved pH 4 er zetapotensialet overlappende. Høyere pH-verdier gir en liten forskjell, hvor Levasil har noe lavere zetapotensial enn AeroDisp ved samme pH.

SiPEG-partiklene viser en annen trend for zetapotensialet som funksjon av pH. Zetapotensialet er signifikant lavere i absoluttverdi sammenlignet med de umodifiserte silikapartiklene. Fra pH 4 til 7 er potensialet nært null og konstant. Videre økning i pH gir en økende absoluttverdi av zetapotensialet. Mot pH 12 synker absoluttverdien noe, men dette kan være en effekt av bufferinnholdet som diskutert over.

4.2 Effekt av CaCl₂

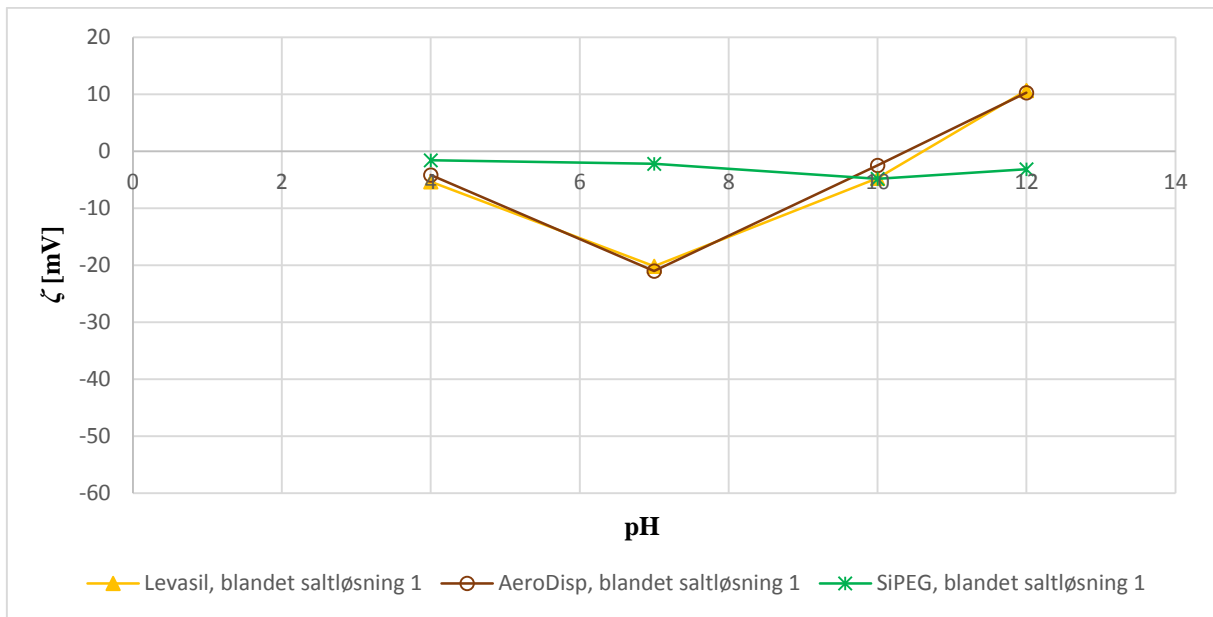
Effekten av det divalente Ca²⁺ kationet på det gjennomsnittlige zetapotensialet er undersøkt ved å holde ionestyrken konstant på 85 mM, mens andelen Ca²⁺ økes. Figur 4.2.1 viser zetapotensialet som funksjon av pH for 3000 ppm Levasil ved tre saltløsninger med ionestyrke 85 mM.



Figur 4.2.1: Effekt av økende andel Ca²⁺ ved en konstant ionestyrke på 85 mM på gjennomsnittlig zetapotensial som funksjon av pH for 3000 ppm Levasil i NaCl-CaCl₂ løsninger.

De blandede saltløsningene viser at det divalente kationet Ca²⁺ har større effekt på zetapotensialet enn det monovalente Na⁺-kationet. I dispersjonene med tilsatt Ca²⁺ reduseres absoluttverdien av zetapotensialet ytterligere og gir et nytt isoelektrisk punkt mellom pH 10 og 11. Videre økning i pH gir et positivt zetapotensial. Fra ca. pH 7 gir CaCl₂ altså en utvikling av zetapotensialet med pH som er forskjellig fra tilsvarende ionestyrke ved NaCl alene. Dispersjonene med 0,5 m% NaCl får en økt absoluttverdi med økende pH, mens for de blandede saltløsningene synker absoluttverdien som resulterer i en ladningsreversering ved pH over 10. Forskjellen mellom blandet saltløsning 1 og 2 er ikke stor. En dobling i andelen Ca²⁺ gir noe økt effekt.

Sammenligning av effekten av Ca²⁺ på zetapotensialet til de tre silikaproduktene er vist i figur 4.2.2.



Figur 4.2.2: Gjennomsnittlig zetapotensial som funksjon av pH for 3000 ppm Levasil, AeroDisp og SiPEG i blandet saltløsning 1.

AeroDisp viser samme trend som Levasil i blandet saltløsning 1. Kurvene overlapper i hele det undersøkte pH-området når en usikkerhet i måleverdiene på ± 2 mV medregnes. Ved pH 4 er zetapotensialet nært null og mot pH 7 øker absoluttverdien skarpt. Over pH 7 synker potensialet mot null ved pH 10-11. Høyere pH gir økende positivt zetapotensial.

SiPEG-partiklene har et zetapotensial som er svært nært null i hele det undersøkte pH-området. Zetapotensialet er tilnærmet konstant i det undersøkte pH-intervallet. Ved høyere pH-verdier ligger potensialet lavere i absoluttverdi sammenlignet med SiPEG partiklene i 0,5 m% NaCl. Kalsiumionet gir ikke samme store effekten hos SiPEG-partiklene som for de umodifiserte partiklene. Absoluttverdien av zetapotensialet senkes for alle partiklene ved høyere pH-verdier som følge av det divalente kationet, men hos SiPEG fører ikke Ca^{2+} -tilsetningen til en ladningsreversering.

Zetapotensialet vil som vist variere med pH og salinitet. Verdien av pH påvirkes igjen av salinitet og silikakonsentrasjon som vist i kapittel 3.1.3. Variasjonene i pH fører til at dispersjoner ved samme salinitet, men ulikt silikainnhold, vil ha ulikt zetapotensial. Et eksempel er vist i tabell 4.2.1.

Tabell 4.2.1: Omtrentlig pH-verdi og zetapotensial for utvalgte konsentrasjoner av NaCl og silika.

C_{NaCl} [m%]	C_{silika} [ppm]	Ca. pH	Ca. zetapotensial
0	300	7	-30
0	10000	9	-45
0,5	300	6	-20
0,5	10000	8	-30

Denne differansen i zetapotensial kan være nok til å påvirke stabiliteten. De visuelle observasjonene har vist mer sedimentering ved høyere silikakonsentrasjoner (se kapittel 3.1.1). Det er imidlertid ikke funnet et kvantitativt mål på andelen partikler utfelt, slik at det er vanskelig å fastslå forskjellene i mengden bunnfall. Dispersjonsstabiliteten som undersøkt ved DLS i kapittel 3.1.2 har ikke vist signifikant påvirkning av økende silikakonsentrasjon. Det er observert høyest gjennomsnittlig partikkelstørrelse for laveste silikakonsentrasjon, 300 ppm, som trolig skyldes at større partikler forblir dispergert, mens de i større grad sedimenterer i dispersjoner med høyere silikainnhold. En høyere silikakonsentrasjon gir kortere kollisjonsavstand, samtidig som resultatene i tabell 4.2.1 viser at partiklene vil ha høyere absoluttverdi av zetapotensialet som følge av høyere pH i dispersjonen. Dette gir økt elektrostatisk repulsjon som trolig til dels kan motvirke hyppigere kollisjoner i mer konsentrerte dispersjoner.

5 Silika i vann/dekan-grenseflaten

For å undersøke om silikapartiklene adsorberer ved vann-olje grenseflaten, ble forsøkt utført med vandige silikadispersjoner som dråpefase i n-dekan ved pendant drop-målinger. Målingene ble utført ved temperaturer på 21 – 23 °C og tettheten for rent vann og n-dekan ble benyttet, med påfølgende tetthetsforskjell på 0,27 g/cm³.

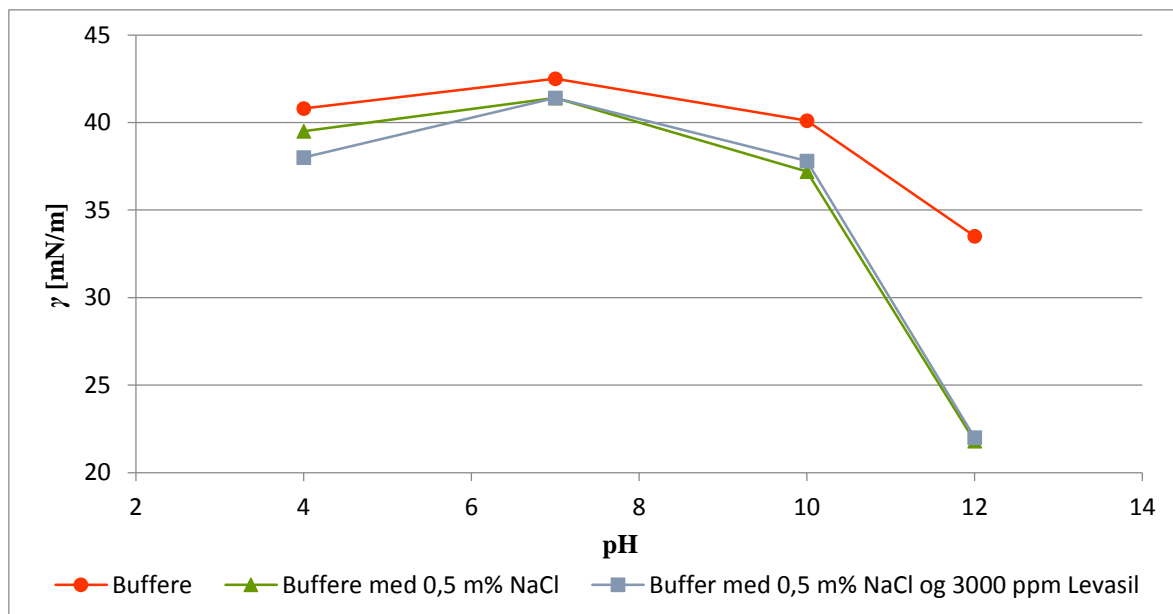
Grenseflatespenningen mellom destillert vann og n-dekan ble målt til å være rundt 45 mN/m som stemmer overens med målinger av Metin et al. [8]. Til målingene med silika ble en konsentrasjon på 3000 ppm silika benyttet sammen med en NaCl-konsentrasjon på 0,5 m%. For å undersøke IFT ved ulike pH-verdier, ble buffere med pH 4, 7, 10 og 12 benyttet. Dermed er også IFT mellom rene buffere og dekan, samt mellom buffere med 0,5 m% NaCl og dekan undersøkt da disse inneholder stoffer som kan påvirke IFT.

De ulike prøvene brukte ulik tid på å stabilisere IFT ved pendant drop-metoden. Resultatene i tabell 5.1 gir gjennomsnittlig IFT av to til tre målinger som funnet etter 120 minutter.

Tabell 5.1: Gjennomsnittlig grenseflatespenning for buffere, buffere med 0,5 m% NaCl, samt buffere med 0,5 m% NaCl og 3000 ppm Levasil- og SiPEG-partikler for ulike pH-verdier. Tabellen viser også bidraget av silikapartiklene ved differansen i måleverdiene mellom buffere med salt og buffere med salt og silikapartikler.

pH	Gjennomsnittlig IFT [mN/m]					
	Buffere	Buffere 0,5 m% NaCl	Levasil i buffer og 0,5 m% NaCl	SiPEG i buffer og 0,5 m% NaCl	Δ IFT ved Levasil	Δ IFT ved SiPEG
4	40,8 ± 0,2	39,5 ± 0,8	38,0 ± 0,2	-	1,5	-
7	42,5 ± 0,5	41,4 ± 0,8	41,4 ± 0,6	24,2 ± 0,1	0,0	17,2
10	40 ± 1	37,2 ± 0,1	37,8 ± 0,3	-	-0,6	-
12	33,5 ± 0,3	21,8 ± 0,9	22 ± 1	-	-0,2	-

Tabell 5.1 viser at forskjellen mellom Levasil i buffer med 0,5 m% NaCl og bufferne med 0,5 m% NaCl er nær null og er ikke av stor betydning med hensyn på målingenes usikkerhet. SiPEG derimot gir en betydelig senkning i IFT på over 17 mN/m sammenlignet med buffer med 0,5 m% NaCl. Resultatene er plottet i figur 5.1.



Figur 5.1: Gjennomsnittlig grenseflatespenning som funksjon av pH for buffere, buffere med 0,5 m% NaCl og buffere med 0,5 m% NaCl og 3000 ppm Levasil.

Figur 5.1 viser en lavere grenseflatespenning med n-dekan for alle prøver sammenlignet med destillert vann alene. Bufferne i seg selv gir en senket IFT sammenlignet med vann i dekan. Det vil si at bufferens innhold påvirker IFT. Tilsats av NaCl i bufferne senker IFT ytterligere og er mest betydelig ved pH 12. Silikapartiklene i buffer med NaCl overlapper helt eller omtrent med målingene fra buffere med NaCl. Dermed påvirker ikke silikapartiklene IFT. Den observerte senkningen i IFT skyldes bufferne med salt.

Bufferens innhold påvirker grenseflatespenningen og buffer pH 12 viser størst effekt. Bufferne inneholder ulike stoffer som vist i tabell 2.1.3.1 i kapittel 2.1.3. Den observerte senkningen i IFT kan forklares ved spesifikk ioneadsorpsjon i grenseflaten og Hofmeister-serien beskrevet i kapittel 1.2.

SiPEG-partiklene viser en betydelig senkning i IFT sammenlignet med bufferne med 0,5 m% NaCl ved pH 7, som vist i tabell 5.1. Det er imidlertid nærliggende å tro at senkningen utelukkende skyldes PEG-kjedene på silikaoverflaten og ikke silikapartikkelen i seg selv.

Målinger utført av Metin et al. [8] har gitt tilsvarende resultater. De observerte at umodifiserte silika nanopartikler ikke påvirket IFT mellom vann og dekan. Partikkelstørrelse eller -konsentrasjon ga ingen påvirkning. Forfatterne undersøkte også PEG-modifiserte silikapartikler som ga en betydelig reduksjon i IFT. Undersøkelser av tilsvarende konsentrasjon av PEG alene i vandig løsning ga imidlertid samme IFT-senkning.

Hendraningrat et al. [34] observerte en senkning i IFT ved introduksjon av 0,05 - 1 m% hydrofile silika nanopartikler i et system av saltvann og olje. Økende partikkelkonsentrasjonen førte til lavere IFT. Forfatterne forklarer observasjonene med at nanopartiklene festes til grenseflaten og senker IFT gjennom adsorpsjonsprosesser.

6 Diskusjon

Resultatene har vist at flere faktorer påvirker dispersjonsstabiliteten. Elektrolyttkonsentrasjon og –type sammen med silikpartiklenes overflateladning, bestemt av pH-verdien i dispersjonene, har vist seg svært viktig for stabiliteten hos umodifiserte silikapartikler. Samtidig vil partikkelkonsentrasjon og –størrelse innvirke på stabiliteten. Zetapotensialet er proporsjonalt til overflateladningen og vil kunne gi en indikasjon på ventet dispersjonsoppførsel. Potensialet vil imidlertid ikke kunne forklare observert stabilitet alene. SiPEG-partiklene viser en annerledes stabilitetsoppførsel enn de umodifiserte silikpartiklene. Undersøkelsene av grenseflatespenning mellom silikadispersjoner og n-dekan viser at senkning i IFT ikke vil være en mekanisme for økt oljeutvinning ved silikapartikler.

I dette kapittelet vil resultatene diskuteres og sammenlignes med observasjoner gjort i litteraturen.

Effekt av salinitet på dispersjonsstabilitet

DLS-målingene har vist at den gjennomsnittlige partikkelstørrelsen i Levasil-dispersjonene øker signifikant for NaCl-konsentrasjoner over 1 m% NaCl (se figur 3.1.2.3). For Levasil vil dermed 1 m% NaCl representere den kritiske saltkonsentrasjonen, CSC. Den høyere graden av ustabilitet i AeroDisp-dispersjonene fører til at det ikke er en tydelig NaCl-konsentrasjon hvor gjennomsnittlig partikkelstørrelse øker signifikant. Dette vil diskuteres nærmere under effekt av partikkelstørrelse.

Resultatene står i samsvar med forsøk av Metin et al. [6] som observerte CSC for NaCl ved 1 m% i hydrofile silikadispersjoner. Ved tilsats av elektrolytter vil motioner skjerme silikapartiklenes ladning og komprimere utstrekningen av det elektriske dobbeltlaget. Dette er vist ved den minkende Debye-lengden som funksjon av NaCl-konsentrasjon i figur 3.1.1. Konsekvensen er svakere elektrostatiske repulsjon mellom silikapartiklene [5].

Mondragon et al. [21] forklarer at lavere NaCl-konsentrasjoner enn omtrent 1 m% ikke vil påvirke de repulsive hydratiseringskreftene i siliksystemet. Ved lave saltkonsentrasjoner vil repulsjonen fra hydratiseringslaget motvirke van der Waals tiltrekningen. Under 1 m% NaCl vil økende ionestyrke dermed ikke påvirke dispersjonsstabiliteten. Høyere elektrolyttkonsentrasjoner vil imidlertid føre til en signifikant grad av ionebytting og adsorpsjon av motioner til silikaoverflaten. Som beskrevet i kapittel 1.3 vil ionebytting av H⁺ på silanolgruppene mot kationer bryte ned hydratiseringslaget rundt silikapartikkelen. Dette vil i sin tur senke de repulsive hydratiseringskreftene, og dermed bidra til destabilisering.

Tilsats av Ca²⁺ gir mer ustabile dispersjoner av Levasil og AeroDisp ved høyere pH-verdier. Her vil silikapartiklene ha høy overflateladning som gir sterke vekselvirkninger med motioner. Ved nøytral pH har ikke Ca²⁺ vist økt effekt i Levasil-dispersjonene, og tilsvarer observasjonene ved lik ionestyrke på 85 mM i ren NaCl-løsning (0,5 m% NaCl). Ca²⁺ viser

imidlertid effekt på AeroDisp-partiklene også rundt pH 7. I litteraturen har flere forfattere rapportert den sterkere effekten av divalente ioner sammenlignet med monovalente [6, 37]. Dette kommer trolig som en følge av sterk tiltrekning til de negativt ladde silikapartiklene. Ca^{2+} vil adsorbere i stor grad til silikaoverflaten og kan trenge dypere inn i hydratiseringslaget rundt silikapartikkelen. Ved adsorpsjon av Ca^{2+} på silikaoverflaten genereres en positiv ladning som kan binde seg til et negativt sete på en motstående partikkel ($\text{SiO}^- \text{Ca}^{2+} \cdots \text{O}^- \text{Si}$) [35, 37].

Franks [31] rapporterer imidlertid at adsorpsjon av kationer til silikaoverflaten følger Hofmeister-serien gitt ved ligning 1.3. Mindre hydratiserte kationer adsorberer da i større grad enn de hydratiserte. Lòpez-Leòn et al. [32] sier at den direkte Hofmeister-serien er karakteristisk for inorganiske materialer med lavt isoelektrisk punkt slik som silika. Ettersom Na^+ er mindre hydratisert enn Ca^{2+} vil det da ventes større grad av Na^+ -adsorpsjon. Andre forskere har beskrevet Na^+ som et passivt kation som ikke vil adsorbere til silikaoverflaten [6]. Parsons et al. [33] trekker frem at forhold som pH, saltkonsentrasjon, salttype og buffer kan reversere rekkefølgen av Hofmeister-serien. Dersom forholdene i undersøkelsene gir en reversert Hofmeister-effekt, vil dette kunne forklare den sterkere adsorpsjonen av det hydratiserte kalsiumkationet.

Den observerte stabiliteten i SiPEG-dispersjonene kan tilskrives en kombinasjon av sterisk stabilisering og laddningsnøytralisering. Sistnevnte er gunstig for å sikre stabilitet mot elektrolytter [5]. Metin et al. [8] rapporterer at overflatemodifisering forbedrer CSC betydelig, særlig for divalente kationer.

Effekt av pH på dispersjonsstabiliteten

Dispersjonsstabiliteten påvirkes ikke signifikant ved endringer i pH for 0,5 m% NaCl. Ved en tilsvarende ionestyrke for blandet NaCl- CaCl_2 saltløsning er det imidlertid observert umiddelbar utfelling ved pH 10 og 12. Ionestyrke er altså ikke nok til å beskrive observasjonene som ventet fra DLVO for kolloidal stabilitet. Spesifikke ioneeffekter må tas hensyn til. Ca^{2+} gir høyere grad av ustabilitet som beskrevet over. Flere forfattere har observert at silikadispersjoner viser lav stabilitet ved høy pH og høye elektrolyttkonsentrasjoner, samtidig som divalente kationer har en større destabiliserende effekt [6, 21, 31].

Ved høy pH vil silikapartiklenes høye overflateladning gi sterk elektrostatiske repulsjon mellom partiklene. Samtidig vil vekselvirkningene med motioner være sterke. Zerrouk et al. [37] trekker frem ionebytting hvor Ca^{2+} erstatter H^+ på silanolgruppene ved høyere pH-verdier, (ligning 1.6), som mekanisme for detabilisering ved Ca^{2+} . Ionebytting er trukket frem som en viktig koaguleringsmekanisme [16, 20, 40]. Lav pH og lave overflateladninger er gunstig for stabilitet mot elektrolytter, men gir svakere elektrostatiske repulsjon mellom silikapartiklene. Dermed kan netto vekselvirkning bli tiltrekkende med påfølgende koagulering og ustabilitet ved lav pH.

Årsaken til at det ikke observeres større grad av ustabilitet ved lave pH-verdier er forsøkt forklart i litteraturen. En repulsiv kraft av kort rekkevidde er målt ved små separasjonsavstander [38]. Krefter av kort rekkevidde er kjent for å være mindre sensitiv til ionestyrke og pH enn krefter av lengre rekkevidde, slik som dobbeltlagkreftene [39]. Opphavet til den repulsive kraften er trolig et strukturert vannlag rundt silikapartiklene eller et lag av silisiumsyre som vil brytes ned ved økning i pH som følge av dissosiering av silanolgruppene (kapittel 1.3). Den lavere elektrostatiske repulsjonen ved lave overflateladninger oppveies av denne repulsive kraften av kort rekkevidde. Ved høye pH-verdier vil ikke silikapartiklene ha et slikt beskyttende lag. Tilsats av elektrolytter ved høy dispersjons-pH vil derfor kunne føre til ustabile dispersjoner.

Zetapotensial

Resultatet fra målinger av zetapotensialet viser at Levasil- og AeroDisp-partiklene har en negativ overflateladning i store deler av pH-skalaen. Lav pH gir lav absoluttverdi av zetapotensialet og ved økende pH vil absoluttverdien øke som vist i figur 4.1.1. Flere forfattere har vist lignende kurver for zetapotensial mot pH for hydrofil silika [6, 21]. Den økende negative ladningen på silikapartiklene kommer som følge av at likevekten forskyves mot høyre i reaksjonsligning 1.1 og 1.2 ved økende pH.

Ved lave pH-verdier under 7, er effekten av tilsatt salt neglisjerbar. Ved høyere pH-verdier gir økende NaCl-konsentrasjon lavere absoluttverdier av zetapotensialet i samsvar med observasjoner av Mondragon et al. [21]. Den høye overflateladningen ved høy pH gir sterke elektrostatiske vekselvirkninger mellom silikapartiklene og motionene. Dermed skjermer motionene partikkelladningen og adsorberer til partikkeloverflaten i stor grad ved høy pH. Dette resulterer i senket overflateladning og zetapotensial. Ved lav pH er vekselvirkningene mellom silika og motion svake og følgelig vil effekten på zetapotensialet være minimal.

Tilstedeværelsen av Ca^{2+} gir stor effekt på silikapartiklenes overflateladning ved høyere pH-verdier. Ved samme ionestyrke som i 0,5 m% NaCl-løsning vil en løsning med en 0,25 andel Ca^{2+} , gi signifikant lavere absoluttverdi av zetapotensialet (se figur 4.2.1). Ved pH 10-11 fører dette til en ladningsreversering som ventet fra teorien beskrevet i kapittel 1.2. En dobling i andelen Ca^{2+} gir noe videre senkning i absoluttverdien og gir tilsvarende en ladningsreversering ved pH 10. Den store effekten av Ca^{2+} kommer som følge av den sterke adsorpsjonen av kationet til silikaoverflaten som beskrevet tidligere. Ved pH 10 er en tilstrekkelig mengde kalsium adsorbent til å endre partiklenes overflateladning fra negativ til positiv.

Zetapotensialet hos SiPEG-partiklene er svært lavt i hele det undersøkte pH-området og påvirkes ikke av salt i stor grad. Den lave overflateladningen og lave elektrostatiske vekselvirkninger gir SiPEG-partiklene stabilitet mot elektrolytter. Partiklene er i tillegg sterisk stabilisert av PEG-kjedene på overflaten. Miranda et al. [7] rapporterer at funksjonelle grupper på overflaten modifierer partiklenes oppførsel med hensyn på ioneadsorpsjon i stor grad. Mange av de frie adsorpsjonsstedene på silanolgruppene, hvor vann kunne bundet seg eller

ionebytting foregått, er brukt opp. Mindre grad av kalsiumadsorpsjon kan være grunnen til at ikke zetapotensialet går fra negativt til positivt for høye pH-verdier i blandet saltløsning 1, som er tilfellet hos de umodifiserte partiklene.

Dispersjonsstabilitet relateres ofte til absoluttverdien av zetapotensialet [6]. ASTM standard fra 1985 [51] gir at zetapotensial lavere enn 40 mV i absoluttverdi indikerer svakt stabiliserte dispersjoner. Ved de fleste pH-verdier ligger silikapartiklene lavere i absoluttverdi enn dette. Ved lave pH-verdier er absoluttverdien svært lav. På tross av dette rapporteres det om stabile dispersjoner ved lav pH. Som beskrevet over gir lav overflateladning stabilitet mot elektrolytter. Lav overflateladning gir imidlertid svak repulsjon mellom partiklene, slik at kollisjoner kan føre til koagulering. Absoluttverdien av zetapotensialet vil dermed ikke være tilstrekkelig til å forklare dispersjonsstabiliteten. I tillegg til elektrostatikken må repulsive krefter av kort rekkevidde og spesifikk adsorpsjon av ioner tas med i betraktningen, som tidligere diskutert.

Effekt av partikkelkonsentrasjon og -størrelse på dispersjonsstabiliteten

Stabilitetsstudiene av Levasil- og AeroDisp-dispersjonene har ikke vist stor effekt av partikkelkonsentrasjon i undersøkt intervall (300-10000 ppm). DLS-målingene viser høyere gjennomsnittlig partikkelstørrelse for laveste silikakonsentrasjon ved høye elektrolyttkonsentrasjoner. Visuelle observasjoner har imidlertid vist tykkere sedimenteringslag i de konsentrerte dispersjonene. Det er sannsynlig at partiklene kolliderer og koagulerer i større grad i de konsentrerte dispersjonene. Disse store aggregatene vil sedimentere og måles derfor ikke ved DLS. Ved 300 ppm silika derimot, er trolig ikke aggregatstørrelsen så stor at partiklene sedimenterer i like stor grad. Dette fører til en bredere størrelsesfordeling i DLS-målingene.

I litteraturen har flere forfattere rapportert om økende gjennomsnittlig partikkelstørrelse ved økende partikkelkonsentrasjon [21, 30, 34]. Økt koagulering forekommer som en følge av kortere separasjonsavstander mellom partiklene og hyppigere kollisjoner. Ved videre økning i konsentrasjon er det mulig at signifikant økt ustabilitet ville vært synlig i resultatene. Orts-Gil et al. [9] har imidlertid også observert synkende partikkelstørrelse ved DLS når partikkelkonsentrasjonen økes. Forfatterne forklarer dette med de økende repulsive vekselvirkninger mellom partiklene i konsentrerte løsninger. DLS-resultatene kan også påvirkes av den høyere spredningsintensiteten ved større objekter og kan overestimere gjennomsnittlig partikkelstørrelse ved høy fortykning. Ettersom måleinstrumentet korrigerer for dette, er ikke det en sannsynlig årsak i dette tilfellet.

En annen mulig forklaring på observert trend kan relateres til ionestyrken i mediet relativt til partikkelkonsentrasjonen. Long og Ross [30] mener at ionestyrken må holdes lik for alle partikkelkonsentrasjoner ved å kompensere for adsorpsjon eller desorpsjon av ioner. Dette vil avhenge av partikkelinnholdet. I undersøkelsene her er ikke en slik kompensering foretatt, slik at mediets ionestyrke ikke vil være helt lik mellom de ulike silikakonsentrasjonene. Særlig mellom 300 og 3000 ppm silika er det en betydelig forskjell i antall partikler i dispersjonen,

svarende til en tifold økning. Forskjellen mellom 3000, 5000 og 10000 ppm silika er ikke like stor.

Resultatene viser en høyere grad av ustabilitet for de større AeroDisp-partiklene sammenlignet med Levasil, særlig ved tilsats av Ca^{2+} . Dette kan forklares ut i fra Stokes lov (ligning 1.5). Sedimenterings hastigheten av små sfærer i tynne dispersjoner øker med kvadratet av partikkelradien. Samtidig avtar diffusjonshastigheten med økende radius (ligning 2.1). Diffusjon er med på å motvirke sedimentering. Som beskrevet i kapittel 1.2 er det observert raskere agglomerering av større silikapartikler [34]. Reaktiviteten av sfæreoverflater er sterkt avhengig av partikkelstørrelse [23]. Iler [35] forklarer at CSC øker med minkende partikkelstørrelse som følge av den høyere krumningsradien hos små partikler. Motionene frastøtes i større grad av naboioner ved adsorbering til silikaoverflaten ved høyere krumningsradius. Dermed kreves en høyere konsentrasjon av motioner i løsningen for koagulering.

Grenseflatespenning

De umodifiserte silikapartiklene har ikke gitt endret IFT ved de undersøkte betingelsene, i samsvar med observasjoner av Metin et al. [8]. Forfatterne observerte heller ingen effekt ved endret partikkelkonsentrasjon eller –størrelse. De forklarer observasjonene med at hydrofile silikapartikler holder seg i vannfasen og vil ikke adsorbere til grenseflaten da de ikke er amfifile. Hendraningrat et al. [34] har imidlertid funnet senkning av IFT ved introduksjon av hydrofil silika i et system av saltløsning og olje. Økende partikkelkonsentrasjon senket IFT videre.

SiPEG partiklene har vist en signifikant reduksjon i IFT som følge av PEG-gruppene på partikkeloverflaten. Metin et al. [8] observerte tilsvarende ved forsøk med PEG-modifisert silika. Undersøkelser med tilsvarende konsentrasjon av PEG alene, ga imidlertid samme reduksjon i IFT. Silikapartikler i seg selv bidrar dermed ikke til endret IFT. Egenskapene til grupper festet til silikapartiklene vil alene bestemme adsorpsjonen til fluidgrenseflaten.

Det virker dermed ikke som at silikapartiklene vil kunne bidra til økt oljeutvinning ved senket IFT. Selv de PEG-modifiserte silikapartiklene resulterer ikke i så lave IFT-verdier at fanget olje blir mobilisert i stor grad. Surfaktantinjeksjon kan gi IFT mellom vann og olje ned i størrelsesorden 0,01 mN/m. For å unngå høyt tap av partikler og sikre god propagering i reservoaret vil det være en fordel at partiklene holder seg dispergert i vannfasen og ikke adsorberer til fluidgrenseflaten. Økt oljeutvinning ved silikapartiklene kan foregå ved mikroskopisk divergering som følge av selektiv plugging eller ved fuktendring som følge av adsorpsjon til bergarten (kapittel 1.4.1 og 1.4.2). Skauge et al. [13] rapporterer at log-jamming vil være den dominerende mekanismen for oljemobilisering ved silikapartikler.

EOR-anvendelser

For anvendelser av silikapartikler i EOR må dispersjonene kunne holde seg stabil ved reservoarforhold over lengre tid. Ofte vil det være lange avstander mellom brønner offshore, gjerne rundt 1 km. Typiske pH-verdier i reservoaret er 6-8. Her vil overflateladningen være relativt høy, noe som gir repulsjon mellom partiklene, men også vekselvirkninger med motioner. Ved nøytral pH er ikke dissosieringen av silanolgruppene like fullstendig som ved høyere pH, slik at partiklene kan være beskyttet av et hydratiseringslag. I reservoaret vil ofte elektrolyttkonsentrasjonen være høy samtidig som det inneholder divalente ioner. Basert på stabilitetsstudiene vil ikke de umodifiserte silikapartiklene holde seg dispergert over tid ved slike reservoarforhold. SiPEG-partiklene viser derimot sterk stabilitet som følge av lav overflateladning og sterisk stabilisering.

Ved tilsats av silikapartikler til injeksjonsvannet er det ønskelig med en lav tilsetningsmengde med tanke på kostnad. Samtidig må konsentrasjonen være høy nok til å skape de ønskede endringene i oljefortrengningen, og til å dekke eventuelle tap av partikler under transport gjennom reservoaret. SiPEG-partiklene adsorberer til oljevann grenseflaten og vil dermed gi noe tap under transport i reservoaret. En mindre partikkelstørrelse er også gunstig for dispersjonsstabiliteten og for å sikre god propagering og lav retensjon i formasjonen. Mekanismen for økt oljeutvinning ved silikapartikler vil som beskrevet over ikke komme fra senket IFT mellom vann- og oljefasen. Trolig vil forbedret oljefortrengning komme som følge av mikroskopisk fortrengning ved plugging av vannkanaler eller som følge av endret fukt ved adsorpsjon av partikler på bergarten

7 Konklusjon

Kravene for anvendelser av dispersjoner av silika nanopartikler i økt oljeutvinning vil være stabile dispersjoner ved reservoarforhold. Stabilitetsstudiene og målinger av zetapotensial viser at elektrolyttkonsentrasjonen har stor innvirkning på dispersjonsstabilitet og zetapotensialet ved høy pH, hvor partiklenes overflateladning er høy.

I Levasil-dispersjonene ble kritisk saltkonsentrasjon for NaCl bestemt til 1 m%. Ca^{2+} har vist større effekt på zetapotensialet og i destabilisering av dispersjonene enn det monovalente Na^+ -kationet ved høy pH. En lavere absoluttverdi av zetapotensialet er observert å gi økt stabilitet mot elektrolytter. Basert på stabilitetsstudiene vil ikke de umodifiserte Levasil- og AeroDisp-partiklene holde seg stabil over tid ved typiske reservoarforhold.

Høyere grad av ustabilitet som følge av lav repulsjon mellom silikapartiklene ved lav pH er ventet fra DLVO-teorien, men ikke observert. Resultatene viser at stabiliteten ikke utelukkende kan forklares fra absoluttverdien av zetapotensialet.

Effekten av partikkelkonsentrasjon har ikke vist seg å være signifikant i undersøkt konsentrasjonsintervall. Partikkelstørrelse har imidlertid vist seg viktig for dispersjonsstabiliteten. Basert på ulik oppførsel hos Levasil- og AeroDisp-partiklene, gir en lavere partikkelstørrelse høyere dispersjonsstabilitet.

PEG-modifiserte partikler har vist høy stabilitet over tid. Zetapotensialet er lavt i absoluttverdi i hele det undersøkte pH-området og tilsats av elektrolytter gir ikke signifikant effekt på zetapotensialet eller dispersjonsstabiliteten.

Målinger av grenseflatespenning ved introduksjon silikapartikler i et system av vann og n-dekan viser ingen signifikant effekt av de umodifiserte silikapartiklene på grenseflatespenningen. SiPEG-partiklene gir en senket grenseflatespenning som følge av PEG-gruppene.

8 Videre arbeid

En naturlig fortsettelse på arbeidet vil være undersøkelser av silikapartiklenes adsorpsjon til faste flater og transport i porøse media. Dynamiske undersøkelser vil være viktig for å forstå oppførselen til silikadispersjoner i reservoaret. Den dynamiske oppførselen av dispersjonene er trolig ulik fra den statiske oppførselen. Adsorpsjon til bergarten vil påvirke retensjonen av partiklene og kan føre til endret fukt. For å undersøke silikapartiklenes påvirkning på oljefortrengning og residuell oljemetning må flømmingsforsøk utføres i bergartskjerner. Fra dette kan mekanismen for forbedret fortrengning og økt oljeutvinning ved silika nanopartikler bestemmes.

Det kan være nyttig å utføre eksperimentene ved forhold nærmere typiske reservoarforhold, hvor temperatur og trykk vil være adskillig høyere. En økt temperatur vil påvirke vekselvirkningene og øke den kinetiske energien hos silikapartiklene. Dette vil påvirke hyppigheten av kollisjoner og kritisk saltkonsentrasjon nødvendig for koagulering. Elektrolyttkonsentrasjoner og sammensetning av salt vil være annerledes enn i undersøkelsene utført i dette prosjektet. Flømming med sjøvann og tilsetning av typiske reservoarioner vil være gunstig.

Andre metoder for å undersøke dispersjonsstabiliteten enn ved DLS kan være nyttig for mer kvantitative tall på forskjellene som funksjon av ionestyrke og pH ved heterogene prøver. En mulig metode er å skille bunnfallet fra dispersjonen, tørke de sedimenterte partiklene og måle den utfelte massen. De gjenværende dispergerte partiklene kan homogeniseres for å sikre et representativt mål på partikkelstørrelsesfordelingen ved DLS eller andre metoder.

Det kan også være aktuelt å undersøke hydrofobe silikapartikler for sammenligning av egenskaper med de hydrofile partiklene, da dispergert i en ikke-vandig fase.

Referanseliste

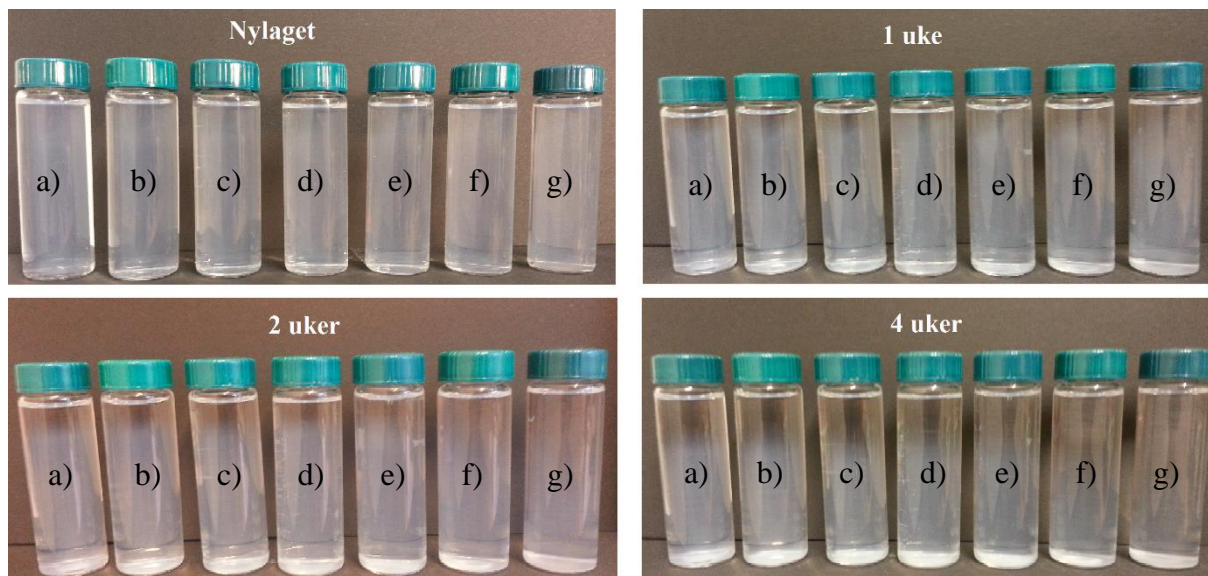
1. Torsater, O., S. Li, and L. Hendraningrat, *Effect of Some Parameters Influencing Enhanced Oil Recovery Process using Silica Nanoparticles: An Experimental Investigation*. 2013, SPE 165955.
2. Torsaeter, O., S. Li, and L. Hendraningrat, *Enhancing Oil Recovery of Low-Permeability Berea Sandstone through Optimised Nanofluids Concentration*. 2013, SPE 165283.
3. Ogolo, N.A., O.A. Olafuyi, and M.O. Onyekonwu, *Enhanced Oil Recovery Using Nanoparticles*. 2012, SPE 160847.
4. El-Diasty, A.I. and A.M.S. Ragab, *Applications of Nanotechnology in the Oil & Gas industry: Latest Trends Worldwide & Future Challenges in Egypt*. 2013, SPE 164716.
5. McElfresh, P.M., M. Wood, and D. Ector, *Stabilizing Nano Particle Dispersions in High Salinity, High Temperature Downhole Environments*. 2012, SPE 154758.
6. Metin, C.O., et al., *Stability of aqueous silica nanoparticle dispersions*. Journal of Nanoparticle Research, 2011. **13**(2): p. 839-850.
7. Miranda, C.R., L.S.d. Lara, and B.C. Tonetto, *Stability and Mobility of Functionalized Silica Nanoparticles for Enhanced Oil Recovery Applications*. 2012, SPE 157033.
8. Metin, C., J. Baran, Jr., and Q. Nguyen, *Adsorption of surface functionalized silica nanoparticles onto mineral surfaces and decane/water interface*. Journal of Nanoparticle Research, 2012. **14**(11): p. 1-16.
9. Orts-Gil, G., et al., *Characterisation of silica nanoparticles prior to in vitro studies: from primary particles to agglomerates*. Journal of Nanoparticle Research, 2011. **13**(4): p. 1593-1604.
10. Metin, C., R. Bonnacaze, and Q. Nguyen, *The Viscosity of Silica Nanoparticle Dispersions in Permeable Media*. 2013, SPE 157056.
11. Amanullah, M. and A.M. Al-Tahini, *Nano-Technology - Its Significance in Smart Fluid Development for Oil and Gas Field Application*. 2009, SPE 126102.
12. Ayatollahi, S. and M.M. Zerafat, *Nanotechnology-Assisted EOR Techniques: New Solutions to Old Challenges*. 2012, SPE 157094.
13. Skauge, T., K. Spildo, and A. Skauge, *Nano-sized Particles For EOR*. 2010, SPE 129933.
14. Hofmann, U., K. Endell, and D. Wilm, *Röntgenographische und kolloidchemische Untersuchungen über Ton*. Angewandte Chemie, 1934. **47**(30): p. 539-547.
15. Zhuravlev, L., *Concentration of hydroxyl groups on the surface of amorphous silicas*. Langmuir, 1987. **3**(3): p. 316-318.
16. Allen, L.H. and E. Matijević, *Stability of colloidal silica: I. Effect of simple electrolytes*. Journal of Colloid and Interface Science, 1969. **31**(3): p. 287-296.
17. Zhuravlev, L.T., *The surface chemistry of amorphous silica. Zhuravlev model*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2000. **173**(1-3): p. 1-38.
18. Zhuravlev, L.T., *Surface characterization of amorphous silica—a review of work from the former USSR*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 1993. **74**(1): p. 71-90.
19. Eisenlauer, J. and E. Killmann, *Stability of colloidal silica (aerosil) hydrosols. I. Preparation and characterization of silica (aerosil) hydrosols*. Journal of Colloid and Interface Science, 1980. **74**(1): p. 108-119.

20. Colic, M., M.L. Fisher, and G.V. Franks, *Influence of ion size on short-range repulsive forces between silica surfaces*. *Langmuir*, 1998. **14**(21): p. 6107-6112.
21. Mondragon, R., et al., *Characterization of silica–water nanofluids dispersed with an ultrasound probe: A study of their physical properties and stability*. *Powder Technology*, 2012. **224**(0): p. 138-146.
22. Enomoto, N., T. Koyano, and Z.-e. Nakagawa, *Effect of ultrasound on synthesis of spherical silica*. *Ultrasonics Sonochemistry*, 1996. **3**(2): p. S105-S109.
23. Enomoto, N., S. Maruyama, and Z.-e. Nakagawa, *Agglomeration of silica spheres under ultrasonication*. *Journal of Materials Research*, 1997. **12**(05): p. 1410-1415.
24. Lane, J.M.D., et al., *Forces between functionalized silica nanoparticles in solution*. *Physical Review E*, 2009. **79**(5): p. 050501.
25. Eisenlauer, J., E. Killmann, and M. Korn, *Stability of colloidal silica (aerosil) hydrosols. II. Influence of the pH value and the adsorption of polyethylene glycols*. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1980. **74**(1): p. 120-135.
26. Alcantar, N.A., E.S. Aydil, and J.N. Israelachvili, *Polyethylene glycol–coated biocompatible surfaces*. *Journal of Biomedical Materials Research*, 2000. **51**(3): p. 343-351.
27. Sonnefeld, J., W. Vogelsberger, and G. Rudakoff, *Thermodynamic considerations on the contribution of the dissociation of silanol groups to the stability of silica sols*. *Chemical Physics Letters*, 1991. **176**(3–4): p. 309-314.
28. Derjaguin, B. and L. Landau, *Theory of the stability of strongly charged lyophobic sols and of the adhesion of strongly charged particles in solutions of electrolytes*. *Acta Physicochim USSR*, 1941. **14**: p. 633-662.
29. Verwey, E. and J.T.G. Overbeek, *Theory of the stability of lyophobic colloids, 1948*. Amsterdam: Elsevier, 2001.
30. Long, R.P. and S. Ross, *The effects of the overlap of double layers on electrophoretic mobilities of polydisperse suspensions*. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1968. **26**(4): p. 434-445.
31. Franks, G.V., *Zeta potentials and yield stresses of silica suspensions in concentrated monovalent electrolytes: isoelectric point shift and additional attraction*. *Journal of colloid and interface science*, 2002. **249**(1): p. 44-51.
32. López-León, T., et al., *Hofmeister Effects in Colloidal Systems: Influence of the Surface Nature*. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2008. **112**(41): p. 16060-16069.
33. Parsons, D.F., et al., *Hofmeister effects: interplay of hydration, nonelectrostatic potentials, and ion size*. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2011. **13**(27): p. 12352-12367.
34. Hendraningrat, L. and L. Shidong, *A Glass Micromodel Experimental Study of Hydrophilic Nanoparticles Retention for EOR Project*. 2012, SPE 159161.
35. Iler, R.K., *Coagulation of colloidal silica by calcium ions, mechanism, and effect of particle size*. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1975. **53**(3): p. 476-488.
36. Depasse, J. and A. Watillon, *Stability of Amorphous Colloidal Silica*. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1970. **33**(3): p. 430-438.
37. Zerrouk, R., et al., *Study of Ca²⁺-induced silica coagulation by small angle scattering*. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1990. **139**(1): p. 20-29.
38. Grabbe, A. and R.G. Horn, *Double-Layer and Hydration Forces Measured between Silica Sheets Subjected to Various Surface Treatments*. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1993. **157**(2): p. 375-383.
39. Vigil, G., et al., *Interactions of Silica Surfaces*. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1994. **165**(2): p. 367-385.

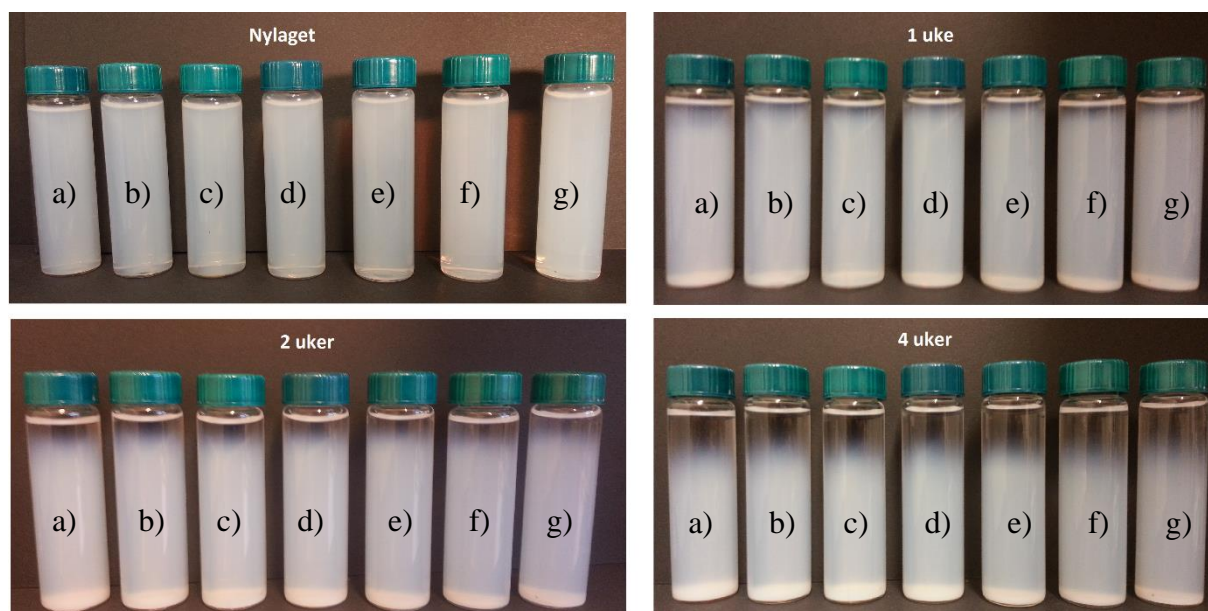
40. Peng, L., et al., *Investigation of the states of water and OH groups on the surface of silica*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2009. **334**(1–3): p. 112-115.
41. Allen, L.H. and Matijevi.E, *Stability of Colloidal Silica .2. Ion Exchange*. Journal of Colloid and Interface Science, 1970. **33**(3): p. 420-&.
42. Iler, R.K., *The chemistry of silica: solubility, polymerization, colloid and surface properties, and biochemistry*. 1979: Wiley.
43. Fletcher, A. and J. Davis, *How EOR Can be Transformed by Nanotechnology*. 2010, SPE 129531.
44. Zhang, T., et al., *Nanoparticle-Stabilized Emulsions for Applications in Enhanced Oil Recovery*. 2010, SPE 129885.
45. Kong, X. and M. Ohadi, *Applications of Micro and Nano Technologies in the Oil and Gas Industry - Overview of the Recent Progress*. 2010, SPE 138241.
46. Al-Ibadi, A. and F. Civan, *Experimental Study of Gel Particles Transport Through Porous Media*. 2012, SPE 153557.
47. Stavland, A., et al., *In-Depth Water Diversion Using Sodium Silicate on Snorre - Factors Controlling In-Depth Placement*. 2011, SPE 143836.
48. Ltd., M.I., *Zetasizer Nano Series User Manual*. 2003.
49. GmbH, D.I., *Operating Manual OCA 15Pro*. 2013.
50. Milonjić, S.K., *Determination of surface ionization and complexation constants at colloidal silica/electrolyte interface*. Colloids and Surfaces, 1987. **23**(4): p. 301-312.
51. D4187-82, A.S., *Zeta Potential of Colloids in Water and Waste Water*. 1985.

Vedlegg A: Visuelle observasjoner

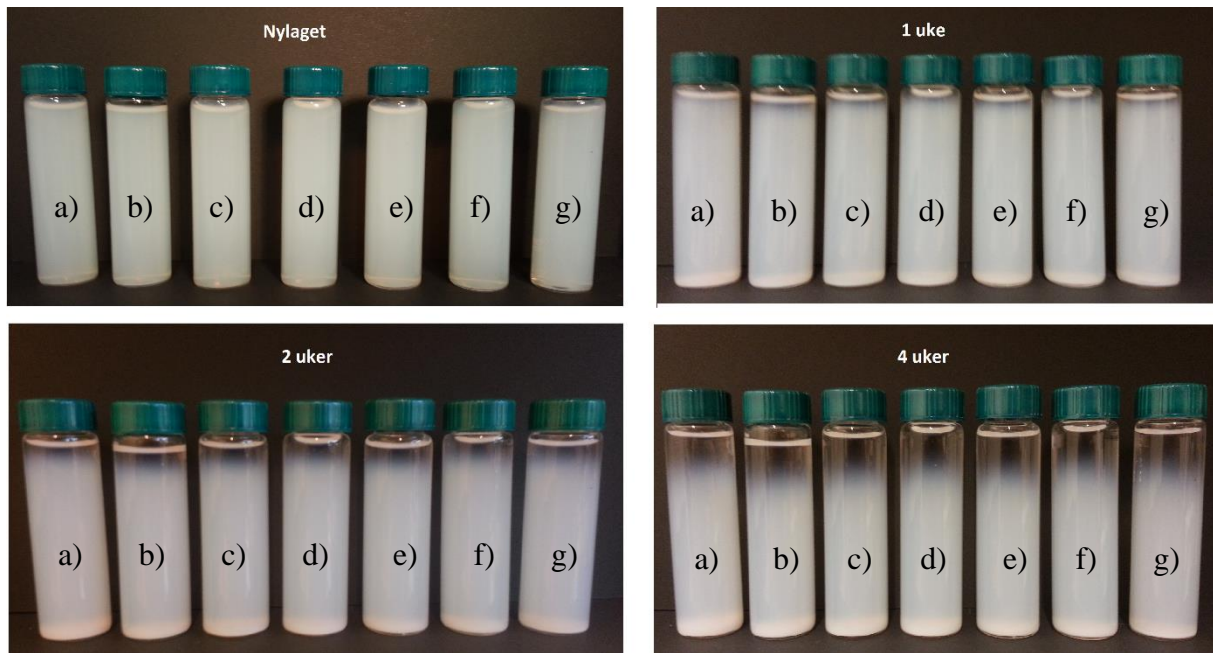
A.1 Levasil



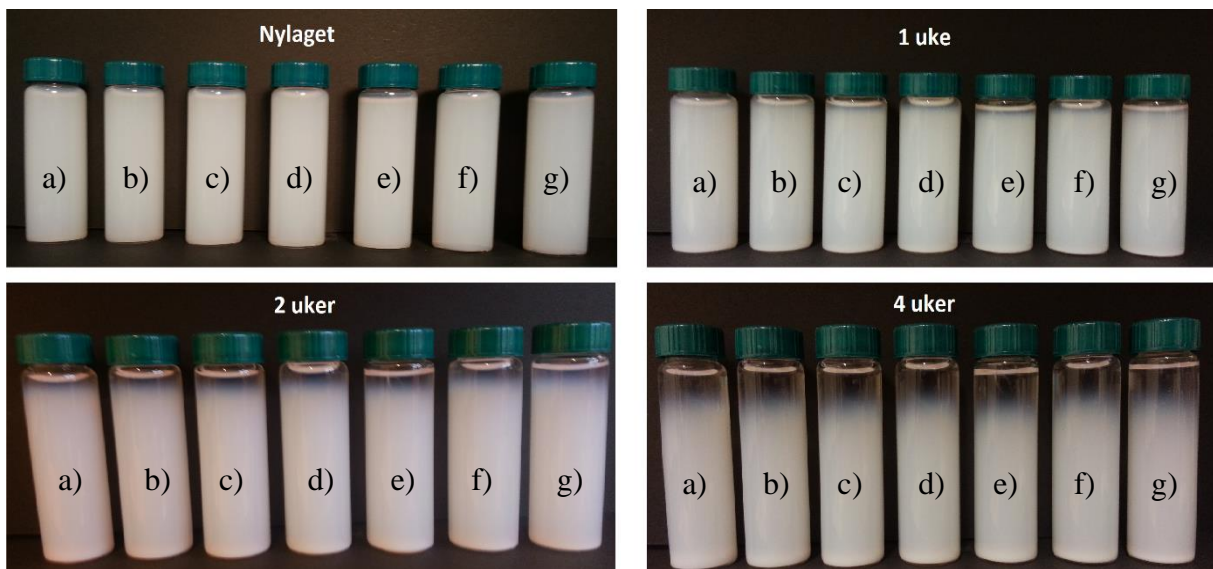
Figur A.1.1: Dispersjoner av 300 ppm Levasil som funksjon av tid for a) 0 m% NaCl, b) 0,03 m% NaCl, c) 0,3 m% NaCl, d) 0,5 m%, e) 1 m% NaCl, f) 1,5 m% NaCl og g) 2 m% NaCl.



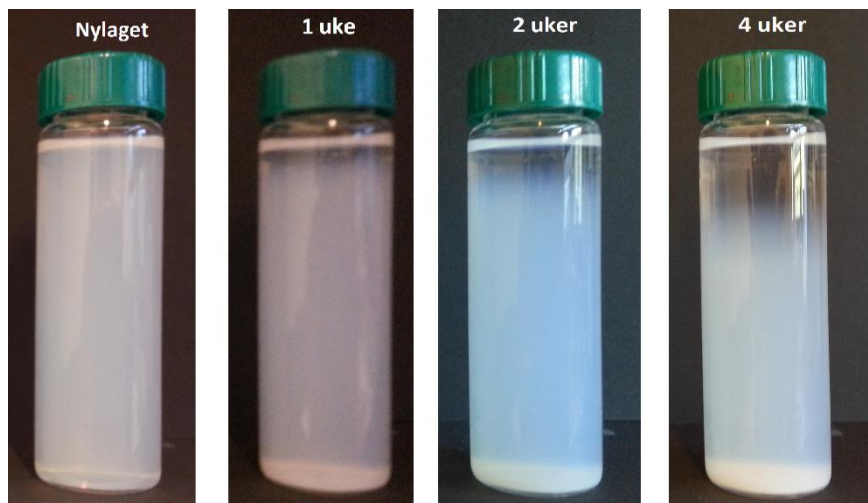
Figur A.1.2: Dispersjoner av 3000 ppm Levasil som funksjon av tid for a) 0 m% NaCl, b) 0,03 m% NaCl, c) 0,3 m% NaCl, d) 0,5 m%, e) 1 m% NaCl, f) 1,5 m% NaCl og g) 2 m% NaCl.



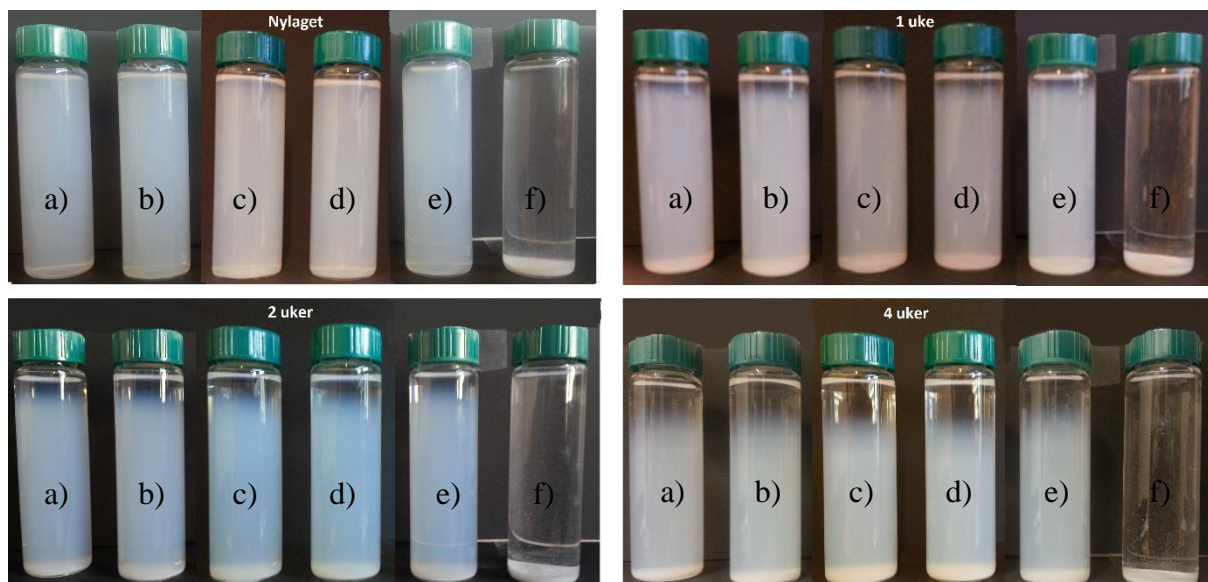
Figur A.1.3: Dispersjoner av 5000 ppm Levasil som funksjon av tid for a) 0 m% NaCl, b) 0,03 m% NaCl, c) 0,3 m% NaCl, d) 0,5 m%, e) 1 m% NaCl, f) 1,5 m% NaCl og g) 2 m% NaCl.



Figur A.1.4: Dispersjoner av 10000 ppm Levasil som funksjon av tid for a) 0 m% NaCl, b) 0,03 m% NaCl, c) 0,3 m% NaCl, d) 0,5 m%, e) 1 m% NaCl, f) 1,5 m% NaCl og g) 2 m% NaCl.

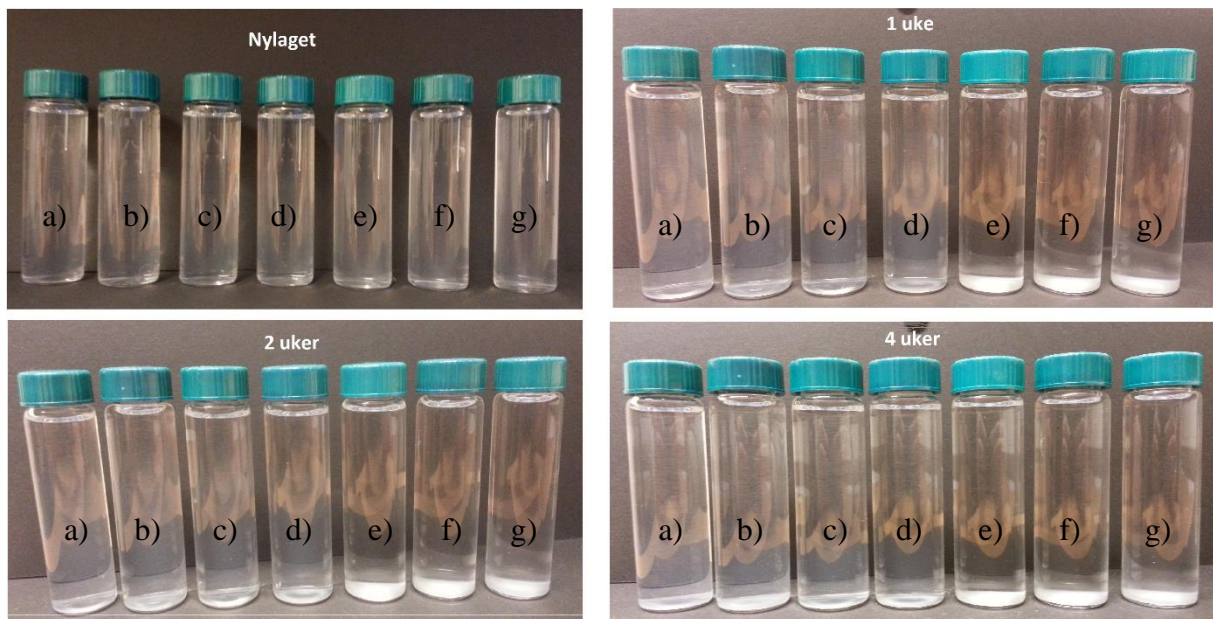


Figur A.1.5: Dispersjon av 3000 ppm Levasil i blandet saltløsning 1 som funksjon av tid.

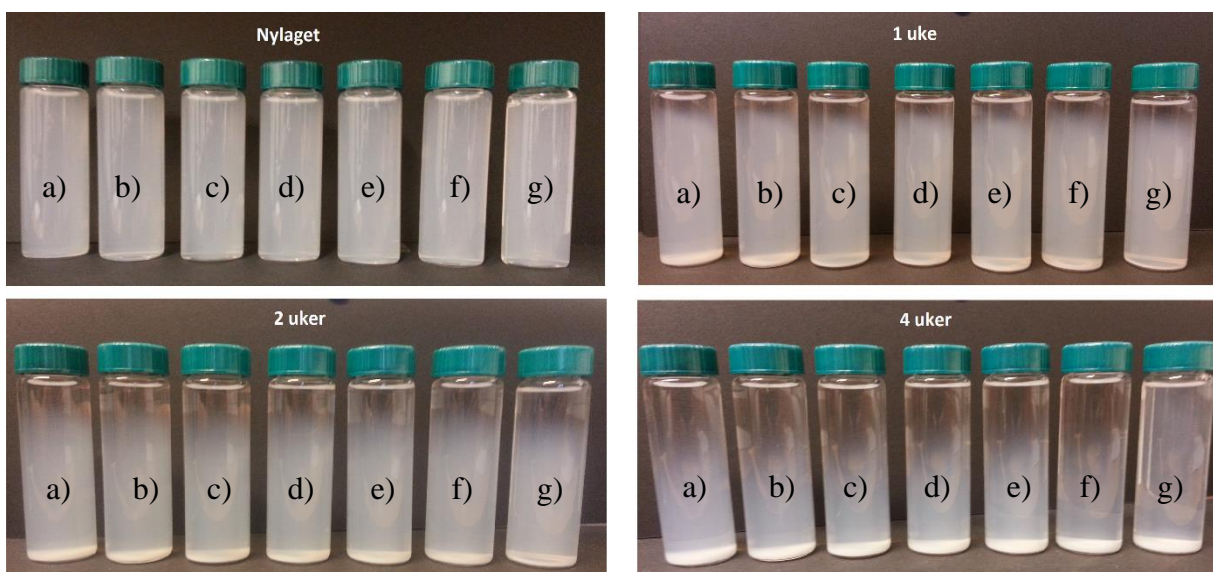


Figur A.1.6: Dispersjoner av 3000 ppm Levasil som funksjon av tid for a) pH 4, 0,5 m% NaCl, b) pH 4, blandet saltløsning 1, c) pH 7, 0,5 m% NaCl, d) pH 7, blandet saltløsning 1, e) pH 10, 0,5 m% NaCl og f) pH 10, blandet saltløsning 1.

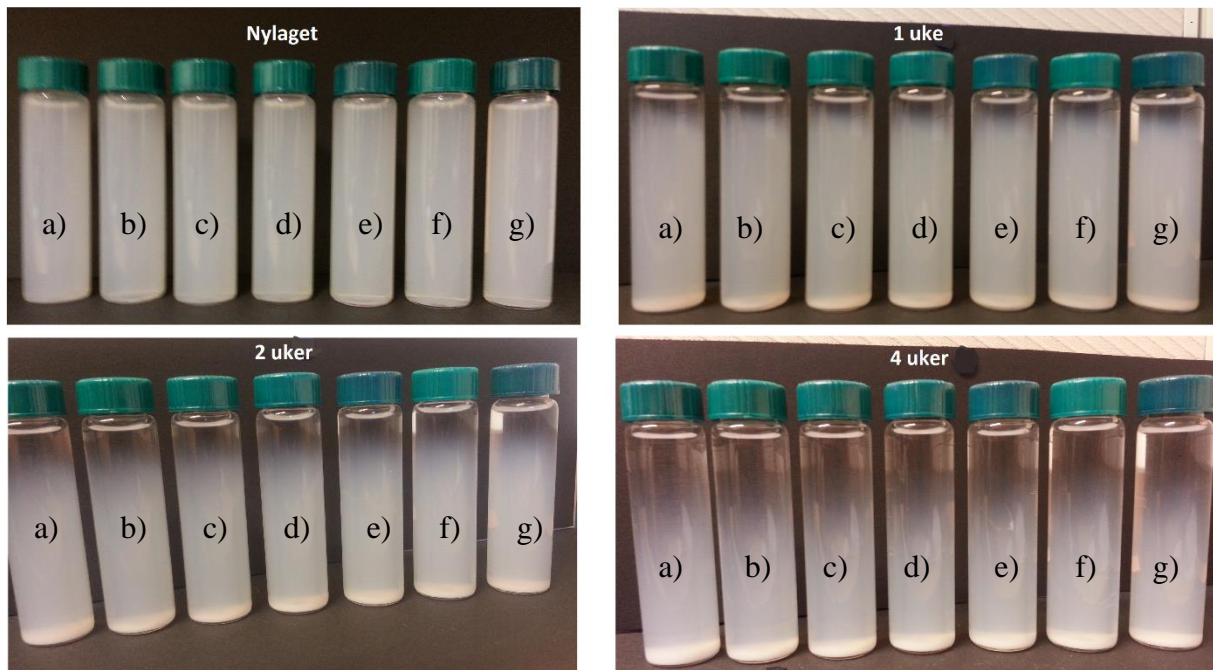
A.2 AeroDisp



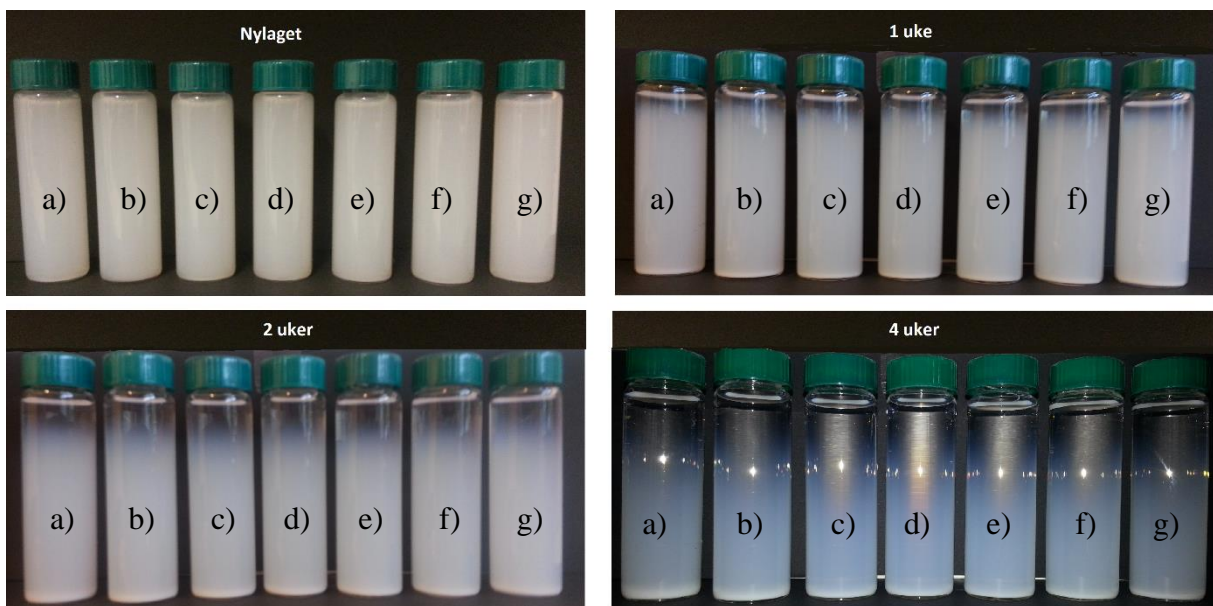
Figur A.2.1: Dispersjoner av 300 ppm AeroDisp som funksjon av tid for a) 0 m% NaCl, b) 0,03 m% NaCl, c) 0,3 m% NaCl, d) 0,5 m%, e) 1 m% NaCl, f) 1,5 m% NaCl og g) 2 m% NaCl.



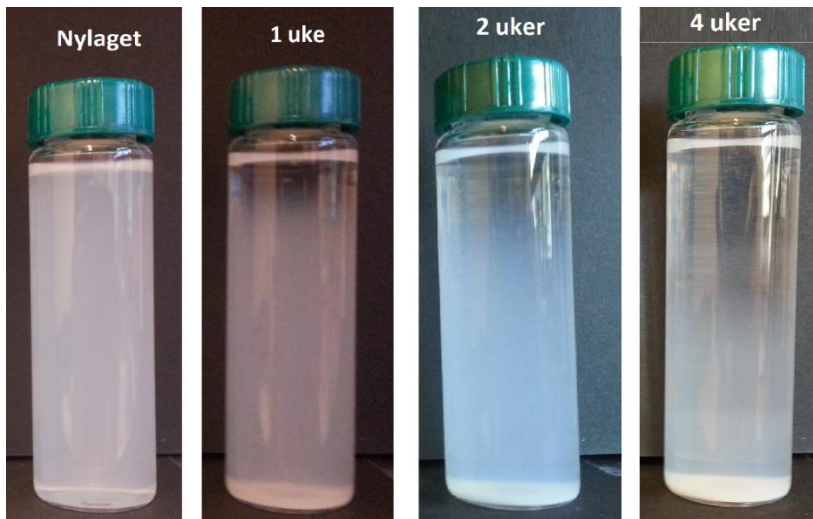
Figur A.2.2: Dispersjoner av 3000 ppm AeroDisp som funksjon av tid for a) 0 m% NaCl, b) 0,03 m% NaCl, c) 0,3 m% NaCl, d) 0,5 m%, e) 1 m% NaCl, f) 1,5 m% NaCl og g) 2 m% NaCl.



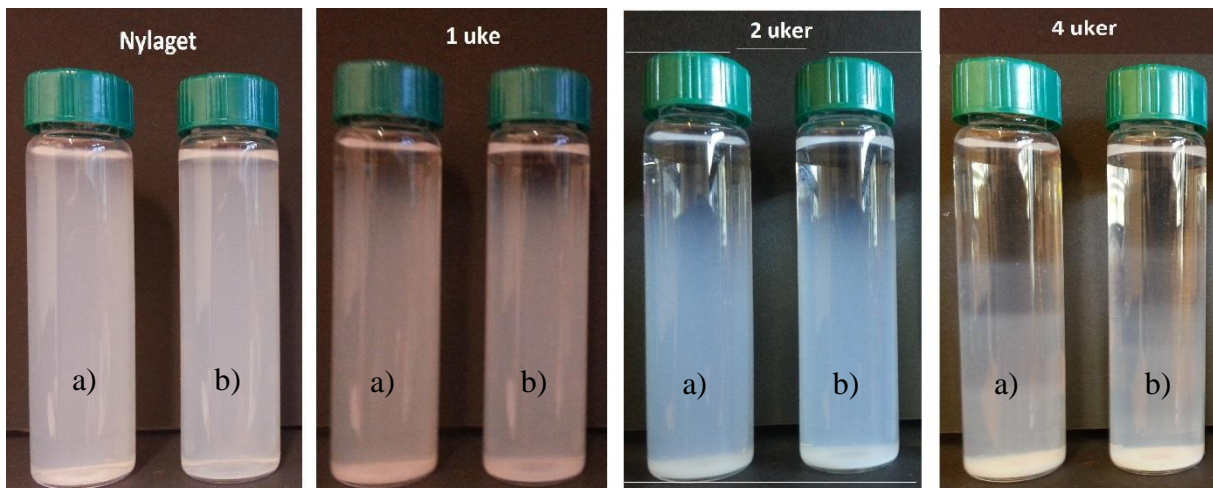
Figur A.2.3: Dispersjoner av 5000 ppm AeroDisp som funksjon av tid for a) 0 m% NaCl, b) 0,03 m% NaCl, c) 0,3 m% NaCl, d) 0,5 m%, e) 1 m% NaCl, f) 1,5 m% NaCl og g) 2 m% NaCl.



Figur A.2.4: Dispersjoner av 10000 ppm AeroDisp som funksjon av tid for a) 0 m% NaCl, b) 0,03 m% NaCl, c) 0,3 m% NaCl, d) 0,5 m%, e) 1 m% NaCl, f) 1,5 m% NaCl og g) 2 m% NaCl.

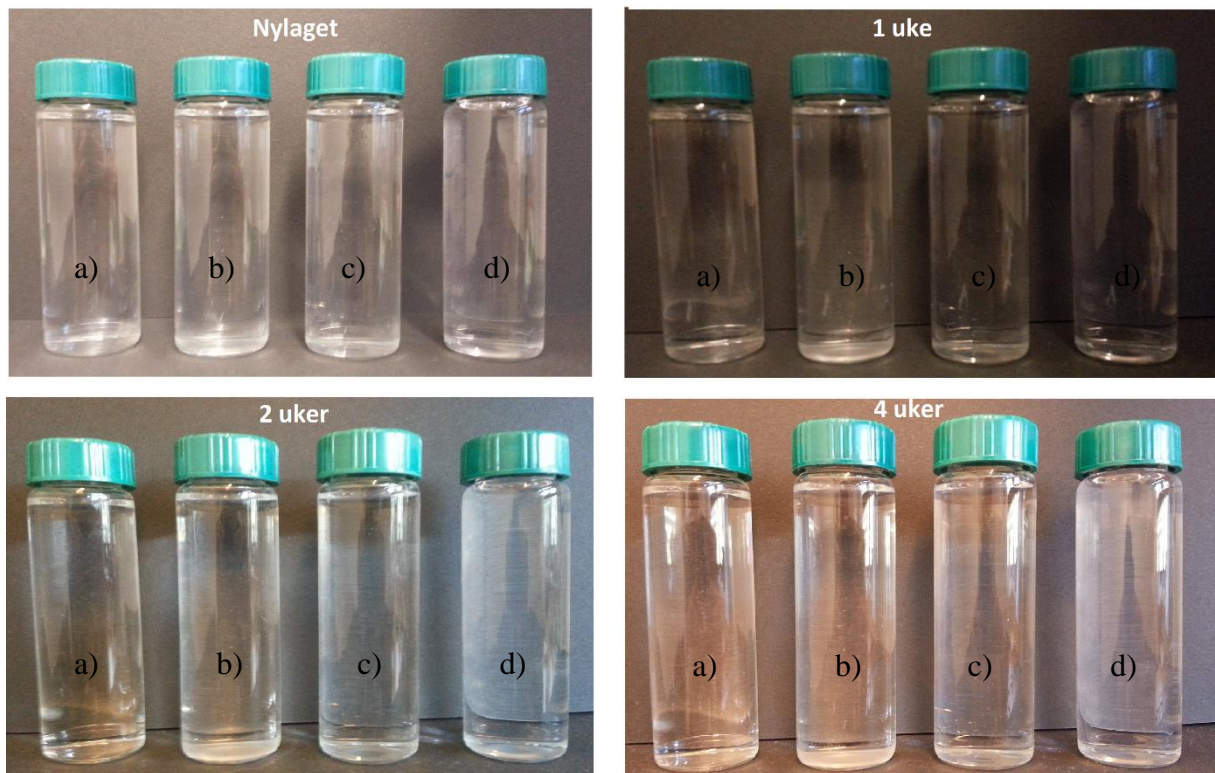


Figur A.2.5: Dispersjon av 3000 ppm AeroDisp i blandet saltløsning 1 som funksjon av tid.



Figur A.2.6: Dispersjoner av 3000 ppm AeroDisp som funksjon av tid for a) pH 7, 0,5 m% NaCl og b) pH 7, blandet saltløsning 1.

A.3 SiPEG



Figur A.3.1: Dispersjoner av 3000 ppm SiPEG som funksjon av tid for a) ujustert pH, 0,5 m% NaCl, b) ujustert pH, blandet saltløsning 1, c) pH 7, 0,5 m% NaCl og d) pH 7, blandet saltløsning 1.

Vedlegg B: Partikkelstørrelsesfordeling

DLS er utført i silikadispersjonene ved fire målinger. De oppgitte resultatene er gjennomsnittsverdiene av de 4 målingene og standardavviket er beregnet fra disse. Tabell B.1 gir et eksempel på måleverdiene fra instrumentet for en Levasil-dispersjon.

Tabell B.1: Måleverdier fra Malvern Zetasizer Nano ZS for DLS-måling av nylaget dispersjon med 3000 ppm Levasil uten tilsatt salt. Gjennomsnittlig partikkelstørrelse, PDI, Fordelingstopp 1, arealintensiteten i fordelingsstopp 1 og tellerate.

C_{NaCl} [%]	d [nm]	PDI \pm 0,001	Peak 1 [nm]	Peak 1 area int. [%]	Tellerate [kcps]
0	111,2	0,038	117,5	100	217228,9
	111,2	0,002	115,6	100	214637,7
	111,5	0,035	118,1	100	218128,5
	110,7	0,048	117,4	100	218188,9
Gj.snitt	111,2 \pm 0,3	0,031	117,2	100	217046,0

Gjennomsnittlige verdier for partikkelstørrelse, PDI, samt fordelings kurvebredde ved halve høyden (b) funnet grafisk fra fordelingskurvene og målt pH-verdi er gitt for dispersjonene av Levasil, AeroDisp og SiPEG i henholdsvis kapittel B.1, B.2 og B.3.

B.1 Levasil

B.1.1 300 ppm Levasil

Tabell B.1.1.1: Gjennomsnittlig partikkelstørrelse, PDI, kurvebredde og pH for dispersjoner av 300 ppm Levasil med ulike NaCl-konsentrasjoner ved nylagde prøver.

C_{NaCl} [m%]	d [nm]	PDI \pm 0,001	$b \pm 1$ [nm]	pH \pm 0,3
0	110 \pm 1	0,014	67	6,3
0,03	105,3 \pm 0,3	0,020	67	6,5
0,3	104 \pm 1	0,019	69	6,0
0,5	105,5 \pm 0,6	0,022	70	5,9
1	105,5 \pm 0,4	0,013	67	5,8
1,5	108,5 \pm 0,7	0,024	71	5,8
2	111,3 \pm 0,5	0,022	71	5,7

Tabell B.1.1.2: Gjennomsnittlig partikkelstørrelse, PDI, kurvebredde og pH for dispersjoner av 300 ppm Levasil med ulike NaCl-konsentrasjoner ved 1 uke.

C_{NaCl} [m%]	d [nm]	PDI \pm 0,001	$b \pm 1$ [nm]	pH \pm 0,3
0	109,2 \pm 0,5	0,015	67	6,6
0,03	104,2 \pm 0,4	0,017	67	6,2
0,3	112,2 \pm 0,2	0,044	78	6,1
0,5	114,3 \pm 0,6	0,031	77	5,9
1	108,4 \pm 0,5	0,019	69	5,8
1,5	117,3 \pm 0,4	0,046	84	5,9
2	121,6 \pm 0,9	0,069	93	5,8

Tabell B.1.1.3: Gjennomsnittlig partikkelstørrelse, PDI, kurvebredde og pH for dispersjoner av 300 ppm Levasil med ulike NaCl-konsentrasjoner ved 2 uker.

C_{NaCl} [m%]	d [nm]	PDI \pm 0,001	$b \pm 1$ [nm]	pH \pm 0,3
0	108,7 \pm 0,5	0,024	68	6,8
0,03	104,2 \pm 0,5	0,023	66	6,1
0,3	112 \pm 1	0,031	76	6,1
0,5	114,6 \pm 0,9	0,059	88	5,9
1	108,3 \pm 0,4	0,025	70	5,8
1,5	121,0 \pm 0,5	0,052	89	5,8
2	129 \pm 1	0,083	100	5,9

Tabell B.1.1.4: Gjennomsnittlig partikkelstørrelse, PDI, kurvebredde og pH for dispersjoner av 300 ppm Levasil med ulike NaCl-konsentrasjoner ved 4 uker.

C_{NaCl} [m%]	d [nm]	PDI \pm 0,001	$b \pm 1$ [nm]	pH \pm 0,3
0	108,6 \pm 0,7	0,022	68	7,1
0,03	103,9 \pm 0,6	0,011	65	6,5
0,3	113,3 \pm 0,7	0,055	84	6,3
0,5	116,9 \pm 0,5	0,082	100	6,0
1	111,9 \pm 0,8	0,049	80	5,9
1,5	133 \pm 1	0,084	111	6,0
2	145,3 \pm 0,7	0,126	162	5,9

B.1.2 3000 ppm Levasil

Tabell B.1.2.1: Gjennomsnittlig partikkelstørrelse, PDI, kurvebredde og pH for dispersjoner av 3000 ppm Levasil med ulike NaCl-konsentrasjoner ved nylagde prøver.

C_{NaCl} [m%]	d [nm]	PDI \pm 0,001	$b \pm 1$ [nm]	pH \pm 0,3
0	111,2 \pm 0,3	0,031	76	9,5
0,03	104,6 \pm 0,5	0,018	67	8,3
0,3	102,9 \pm 0,7	0,015	67	7,6
0,5	103,5 \pm 0,5	0,026	69	7,2
1	103,7 \pm 0,6	0,022	69	7,2
1,5	104,4 \pm 0,8	0,013	67	6,9
2	105,7 \pm 0,7	0,010	67	6,6

Tabell B.1.2.2: Gjennomsnittlig partikkelstørrelse, PDI, kurvebredde og pH for dispersjoner av 3000 ppm Levasil med ulike NaCl-konsentrasjoner ved 1 uke.

C_{NaCl} [m%]	d [nm]	PDI \pm 0,001	$b \pm 1$ [nm]	pH \pm 0,3
0	108,7 \pm 0,6	0,020	72	8,0
0,03	103,3 \pm 0,7	0,019	61	7,3
0,3	102,3 \pm 0,3	0,023	68	6,8
0,5	103,2 \pm 0,5	0,012	66	6,8
1	104,1 \pm 0,7	0,012	64	6,5
1,5	106 \pm 1	0,018	70	6,4
2	112,5 \pm 0,9	0,020	73	6,4

Tabell B.1.2.3: Gjennomsnittlig partikkelstørrelse, PDI, kurvebredde og pH for dispersjoner av 3000 ppm Levasil med ulike NaCl-konsentrasjoner ved 2 uker.

C_{NaCl} [m%]	d [nm]	PDI \pm 0,001	$b \pm 1$ [nm]	pH \pm 0,3
0	107,2 \pm 0,2	0,013	68	7,1
0,03	103 \pm 1	0,010	62	6,8
0,3	102 \pm 1	0,009	61	6,7
0,5	101,8 \pm 0,5	0,011	63	6,6
1	103,8 \pm 0,9	0,016	66	6,4
1,5	109,5 \pm 0,4	0,010	70	6,3
2	126,7 \pm 0,8	0,070	105	6,2

Tabell B.1.2.4: Gjennomsnittlig partikkelstørrelse, PDI, kurvebredde og pH for dispersjoner av 3000 ppm Levasil med ulike NaCl-konsentrasjoner ved 4 uker.

C_{NaCl} [m%]	d [nm]	PDI \pm 0,001	$b \pm 1$ [nm]	pH \pm 0,3
0	107,2 \pm 0,2	0,018	69	7,2
0,03	102 \pm 1	0,024	66	6,8
0,3	104,5 \pm 0,7	0,012	65	6,7
0,5	103 \pm 1	0,021	69	6,5
1	108,3 \pm 0,4	0,033	72	6,4
1,5	113,2 \pm 0,5	0,051	82	6,3
2	137 \pm 1	0,094	123	6,3

Tabell B.1.2.5: Gjennomsnittlig partikkelstørrelse, PDI, kurvebredde og pH for 3000 ppm Levasil i blandet saltløsning 1 som funksjon av tid.

t [uker]	d [nm]	PDI \pm 0,001	$b \pm 1$ [nm]	pH \pm 0,3
0	103,6 \pm 0,7	0,022	68	7,1
1	103,3 \pm 0,4	0,013	64	6,6
2	103,6 \pm 0,6	0,018	69	6,8
4	103,9 \pm 0,9	0,019	66	6,7

B.1.3 5000 ppm Levasil

Tabell B.1.3.1: Gjennomsnittlig partikkelstørrelse, PDI, kurvebredde og pH for dispersjoner av 5000 ppm Levasil med ulike NaCl-konsentrasjoner ved nylagde prøver.

C_{NaCl} [m%]	d [nm]	PDI \pm 0,001	$b \pm 1$ [nm]	pH \pm 0,3
0	110,9 \pm 0,4	0,030	76	10,0
0,03	104,0 \pm 0,9	0,012	66	9,0
0,3	103,3 \pm 0,9	0,016	63	8,1
0,5	103,6 \pm 0,4	0,010	61	7,9
1	104,0 \pm 0,8	0,010	66	7,5
1,5	104,6 \pm 0,5	0,015	66	7,2
2	105,6 \pm 0,7	0,030	70	7,1

Tabell B.1.3.2: Gjennomsnittlig partikkelstørrelse, PDI, kurvebredde og pH for dispersjoner av 5000 ppm Levasil med ulike NaCl-konsentrasjoner ved 1 uke.

C_{NaCl} [m%]	d [nm]	PDI \pm 0,001	$b \pm 1$ [nm]	pH \pm 0,3
0	109,0 \pm 0,8	0,017	71	8,0
0,03	103,8 \pm 0,7	0,005	65	7,5
0,3	102,7 \pm 0,5	0,025	63	6,9
0,5	103,8 \pm 0,8	0,015	65	6,9
1	105,2 \pm 0,4	0,015	67	6,7
1,5	106 \pm 1	0,013	67	6,8
2	108,0 \pm 0,6	0,022	72	6,7

Tabell B.1.3.3: Gjennomsnittlig partikkelstørrelse, PDI, kurvebredde og pH for dispersjoner av 5000 ppm Levasil med ulike NaCl-konsentrasjoner ved 2 uker.

C_{NaCl} [m%]	d [nm]	PDI \pm 0,001	$b \pm 1$ [nm]	pH \pm 0,3
0	108,2 \pm 0,8	0,009	69	7,8
0,03	101,8 \pm 0,3	0,012	64	7,0
0,3	102,9 \pm 0,8	0,007	64	6,7
0,5	103,2 \pm 0,6	0,004	63	6,9
1	104,5 \pm 0,3	0,011	67	6,6
1,5	108,8 \pm 0,5	0,012	67	6,7
2	138,7 \pm 0,4	0,091	131	6,2

Tabell B.1.3.4: Gjennomsnittlig partikkelstørrelse, PDI, kurvebredde og pH for dispersjoner av 5000 ppm Levasil med ulike NaCl-konsentrasjoner ved 4 uker.

C_{NaCl} [m%]	d [nm]	PDI \pm 0,001	$b \pm 1$ [nm]	pH \pm 0,3
0	109,9 \pm 0,7	0,013	66	7,7
0,03	103,5 \pm 0,6	0,016	67	7,1
0,3	103 \pm 1	0,021	67	6,8
0,5	103,6 \pm 0,7	0,025	68	6,7
1	107,8 \pm 0,8	0,025	71	6,5
1,5	114,6 \pm 0,8	0,061	88	6,5
2	168,3 \pm 0,9	0,170	188	5,9

B.1.4 10000 ppm Levasil

Tabell B.1.4.1: Gjennomsnittlig partikkelstørrelse, PDI, kurvebredde og pH for dispersjoner av 10000 ppm Levasil med ulike NaCl-konsentrasjoner ved nylagde prøver.

C_{NaCl} [m%]	d [nm]	PDI \pm 0,001	$b \pm 1$ [nm]	pH \pm 0,3
0	111,0 \pm 0,6	0,030	72	10,2
0,03	104,9 \pm 0,6	0,012	66	9,4
0,3	104,3 \pm 0,7	0,012	66	8,5
0,5	104,4 \pm 0,7	0,015	61	8,2
1	104,9 \pm 0,5	0,017	65	8,0
1,5	105,9 \pm 0,7	0,013	65	7,9
2	106,4 \pm 0,7	0,013	62	7,8

Tabell B.1.4.2: Gjennomsnittlig partikkelstørrelse, PDI, kurvebredde og pH for dispersjoner av 10000 ppm Levasil med ulike NaCl-konsentrasjoner ved 1 uke.

C_{NaCl} [m%]	d [nm]	PDI \pm 0,001	$b \pm 1$ [nm]	pH \pm 0,3
0	109,4 \pm 0,4	0,048	79	9,2
0,03	104 \pm 0,7	0,010	65	8,7
0,3	104,2 \pm 0,2	0,007	63	7,9
0,5	104,4 \pm 0,4	0,011	62	8,0
1	104,9 \pm 0,7	0,011	64	7,8
1,5	106 \pm 1	0,018	65	7,6
2	107,3 \pm 0,8	0,028	70	7,4

Tabell B.1.4.3: Gjennomsnittlig partikkelstørrelse, PDI, kurvebredde og pH for dispersjoner av 10000 ppm Levasil med ulike NaCl-konsentrasjoner ved 2 uker.

C_{NaCl} [m%]	d [nm]	PDI \pm 0,001	$b \pm 1$ [nm]	pH \pm 0,3
0	109,5 \pm 0,7	0,034	74	8,7
0,03	103,8 \pm 0,2	0,018	64	7,8
0,3	103,9 \pm 0,1	0,015	62	6,8
0,5	104,7 \pm 0,5	0,010	64	8,3
1	105,0 \pm 0,8	0,006	63	7,3
1,5	106,7 \pm 0,5	0,014	65	6,9
2	117,6 \pm 0,6	0,059	87	6,6

Tabell B.1.4.4: Gjennomsnittlig partikkelstørrelse, PDI, kurvebredde og pH for dispersjoner av 10000 ppm Levasil med ulike NaCl-konsentrasjoner ved 4 uker.

C_{NaCl} [m%]	d [nm]	PDI \pm 0,001	$b \pm 1$ [nm]	pH \pm 0,3
0	107,4 \pm 0,5	0,035	69	8,1
0,03	104,1 \pm 0,5	0,017	64	7,4
0,3	103,8 \pm 0,7	0,015	64	7,4
0,5	104,9 \pm 0,3	0,025	67	7,7
1	105,7 \pm 0,7	0,015	62	6,7
1,5	111,7 \pm 0,6	0,018	71	6,7
2	137 \pm 2	0,094	114	6,6

B.1.5 Som funksjon av pH

Tabell B.1.5.1: Gjennomsnittlig partikkelstørrelse, PDI, kurvebredde og pH for 3000 ppm Levasil i buffer pH 4 og 0,5 m% NaCl som funksjon av tid.

t [uker]	d [nm]	PDI \pm 0,001	$b \pm 1$ [nm]	pH \pm 0,3
0	106,3 \pm 0,9	0,018	69	3,7
1	106,2 \pm 0,9	0,019	70	3,7
2	107 \pm 1	0,014	68	3,7
4	105 \pm 2	0,015	67	3,6

Tabell B.1.5.2: Gjennomsnittlig partikkelstørrelse, PDI, kurvebredde og pH for 3000 ppm Levasil i buffer pH 4 og blandet saltløsning 1 som funksjon av tid.

t [uker]	d [nm]	PDI \pm 0,001	$b \pm 1$ [nm]	pH \pm 0,3
0	111 \pm 1	0,029	75	3,5
1	111 \pm 1	0,031	76	3,6
2	111 \pm 1	0,034	73	3,6
4	109 \pm 3	0,024	73	3,5

Tabell B.1.5.3: Gjennomsnittlig partikkelstørrelse, PDI, kurvebredde og pH for 3000 ppm Levasil i buffer pH 7 og 0,5 m% NaCl som funksjon av tid.

t [uker]	d [nm]	PDI \pm 0,001	$b \pm 1$ [nm]	pH \pm 0,3
0	105,6 \pm 0,8	0,019	68	6,9
1	104,6 \pm 0,8	0,017	68	7,1
2	104,5 \pm 0,4	0,017	68	7,1
4	105,5 \pm 0,4	0,018	69	7,1

Tabell B.1.5.4: Gjennomsnittlig partikkelstørrelse, PDI, kurvebredde og pH for 3000 ppm Levasil i pH 7 og blandet saltløsning 1 som funksjon av tid.

<i>t</i> [uker]	<i>d</i> [nm]	PDI ± 0,001	<i>b</i> ± 1 [nm]	pH ± 0,3
0	104,6 ± 0,7	0,024	68	6,9
1	103 ± 1	0,019	67	6,8
2	102,9 ± 0,7	0,017	66	6,9
4	102,3 ± 0,8	0,017	64	6,7

Tabell B.1.5.5: Gjennomsnittlig partikkelstørrelse, PDI, kurvebredde og pH for 3000 ppm Levasil i buffer pH 10 og 0,5 m% NaCl som funksjon av tid.

<i>t</i> [uker]	<i>d</i> [nm]	PDI ± 0,001	<i>b</i> ± 1 [nm]	pH ± 0,3
0	105,6 ± 0,7	0,019	68	9,8
1	103,3 ± 0,6	0,017	67	9,8
2	103,0 ± 0,8	0,013	64	9,7
4	103,8 ± 0,7	0,014	66	9,7

B.2 AeroDisp

B.2.1 300 ppm

Tabell B.2.1.1: Gjennomsnittlig partikkelstørrelse, PDI, kurvebredde og pH for dispersjoner av 300 ppm AeroDisp med ulike NaCl-konsentrasjon ved nylagde prøver.

C_{NaCl} [m%]	d [nm]	PDI \pm 0,001	$b \pm 2$ [nm]	pH \pm 0,3
0	206 \pm 1	0,099	206	8,1
0,03	198 \pm 1	0,126	184	6,7
0,3	198,0 \pm 0,9	0,103	205	6,5
0,5	202,6 \pm 0,9	0,123	183	6,6
1	202,8 \pm 0,9	0,124	210	6,3
1,5	222 \pm 4	0,156	272	6,2
2	277 \pm 1	0,211	442	6,2

Tabell B.2.1.2: Gjennomsnittlig partikkelstørrelse, PDI, kurvebredde og pH for dispersjoner av 300 ppm AeroDisp med ulike NaCl-konsentrasjoner ved 1 uke.

C_{NaCl} [m%]	d [nm]	PDI \pm 0,001	$b \pm 2$ [nm]	pH \pm 0,3
0	203 \pm 2	0,118	218	6,8
0,03	197,8 \pm 0,8	0,122	230	6,1
0,3	201 \pm 3	0,122	218	6,0
0,5	210,6 \pm 0,7	0,136	239	6,2
1	267 \pm 3	0,207	348	5,3
1,5	217 \pm 3	0,228	425	5,5
2	721 \pm 47	0,240	879	5,1

Tabell B.2.1.3: Gjennomsnittlig partikkelstørrelse, PDI, kurvebredde og pH for dispersjoner av 300 ppm AeroDisp med ulike NaCl-konsentrasjoner ved 2 uker.

C_{NaCl} [m%]	d [nm]	PDI \pm 0,001	$b \pm 2$ [nm]	pH \pm 0,3
0	201 \pm 2	0,123	194	7,0
0,03	196 \pm 2	0,119	190	6,3
0,3	201 \pm 2	0,128	217	6,2
0,5	208 \pm 2	0,147	223	6,2
1	292 \pm 5	0,218	454	5,7
1,5	335 \pm 5	0,244	524	5,9
2	944 \pm 42	0,285	2188	5,0

Tabell B.2.1.4: Gjennomsnittlig partikkelstørrelse, PDI, kurvebredde og pH for dispersjoner av 300 ppm AeroDisp med ulike NaCl-konsentrasjoner ved 4 uker.

C_{NaCl} [m%]	d [nm]	PDI \pm 0,001	$b \pm 2$ [nm]	pH \pm 0,3
0	194,2 \pm 0,9	0,101	190	6,8
0,03	185 \pm 2	0,116	185	5,9
0,3	183,5 \pm 0,9	0,111	183	5,8
0,5	181 \pm 1	0,109	171	7,9
1	200 \pm 2	0,129	225	5,6
1,5	214 \pm 3	0,171	249	5,7
2	863 \pm 12	0,343	756	5,4

B.2.2 3000 ppm

Tabell B.2.2.1: Gjennomsnittlig partikkelstørrelse, PDI, kurvebredde og pH for dispersjoner av 3000 ppm AeroDisp med ulike NaCl-konsentrasjoner ved nylagde prøver.

C_{NaCl} [m%]	d [nm]	PDI \pm 0,001	$b \pm 2$ [nm]	pH \pm 0,3
0	209 \pm 2	0,117	216	9,5
0,03	201 \pm 2	0,121	196	8,6
0,3	201 \pm 2	0,120	210	7,5
0,5	199,7 \pm 0,7	0,115	201	7,1
1	202 \pm 1	0,142	212	6,9
1,5	204 \pm 2	0,122	210	7,1
2	210 \pm 2	0,135	223	7,5

Tabell B.2.2.2: Gjennomsnittlig partikkelstørrelse, PDI, kurvebredde og pH for dispersjoner av 3000 ppm AeroDisp med ulike NaCl-konsentrasjoner ved 1 uke.

C_{NaCl} [m%]	d [nm]	PDI \pm 0,001	$b \pm 2$ [nm]	pH \pm 0,3
0	206,3 \pm 0,4	0,102	205	7,3
0,03	195,4 \pm 0,8	0,130	184	7,0
0,3	195 \pm 2	0,106	190	6,7
0,5	197 \pm 1	0,123	191	6,4
1	199 \pm 1	0,122	202	6,4
1,5	201 \pm 3	0,113	194	6,4
2	202 \pm 3	0,124	196	6,6

Tabell B.2.2.3: Gjennomsnittlig partikkelstørrelse, PDI, kurvebredde og pH for dispersjoner av 3000 ppm AeroDisp med ulike NaCl-konsentrasjoner ved 2 uker.

C_{NaCl} [m%]	d [nm]	PDI \pm 0,001	$b \pm 2$ [nm]	pH \pm 0,3
0	197 \pm 1	0,112	186	7,4
0,03	198,8 \pm 0,8	0,100	201	6,7
0,3	242 \pm 2	0,125	240	6,7
0,5	198 \pm 2	0,120	197	6,6
1	191 \pm 2	0,113	193	6,5
1,5	275 \pm 2	0,252	689	6,4
2	241 \pm 1	0,189	322	6,2

Tabell B.2.2.4: Gjennomsnittlig partikkelstørrelse, PDI, kurvebredde og pH for dispersjoner av 3000 ppm AeroDisp med ulike NaCl-konsentrasjoner ved 4 uker.

C_{NaCl} [m%]	d [nm]	PDI \pm 0,001	$b \pm 2$ [nm]	pH \pm 0,3
0	177 \pm 1	0,079	157	7,0
0,03	179 \pm 2	0,093	165	6,3
0,3	172 \pm 1	0,112	159	6,1
0,5	189 \pm 2	0,098	192	6,0
1	174 \pm 2	0,114	169	6,0
1,5	200,7 \pm 0,4	0,158	211	5,7
2	214 \pm 2	0,182	241	5,8

Tabell B.2.2.5: Gjennomsnittlig partikkelstørrelse, PDI, kurvebredde og pH for 3000 ppm AeroDisp i blandet saltløsning 1 som funksjon av tid.

t [uker]	d [nm]	PDI \pm 0,001	$b \pm 1$ [nm]	pH \pm 0,3
0	208 \pm 2	0,116	210	7,6
1	186 \pm 3	0,112	187	6,8
2	216 \pm 5	0,153	234	6,9
4	236 \pm 17	0,207	297	6,8

Tabell B.2.2.6: Gjennomsnittlig partikkelstørrelse, PDI, kurvebredde og pH for 3000 ppm AeroDisp i buffer pH 7 med 0,5 m% NaCl som funksjon av tid.

t [uker]	d [nm]	PDI \pm 0,001	$b \pm 1$ [nm]	pH \pm 0,3
0	208 \pm 2	0,112	211	6,8
1	183 \pm 3	0,092	171	6,8
2	200 \pm 7	0,144	203	7,1
4	254 \pm 42	0,224	284	7,0

Tabell B.2.2.7: Gjennomsnittlig partikkelstørrelse, PDI, kurvebredde og pH for 3000 ppm AeroDisp i blandet saltløsning 1 pH 7 som funksjon av tid.

t [uker]	d [nm]	PDI \pm 0,001	$b \pm 1$ [nm]	pH \pm 0,3
0	211 \pm 2	0,125	215	6,9
1	184 \pm 2	0,109	174	6,7
2	203 \pm 15	0,158	220	6,9
4	224 \pm 16	0,213	281	6,7

B.2.3 5000 ppm

Tabell B.2.3.1: Gjennomsnittlig partikkelstørrelse, PDI, kurvebredde og pH for dispersjoner av 5000 ppm AeroDisp med ulike NaCl-konsentrasjoner ved nylagde prøver.

C_{NaCl} [m%]	d [nm]	PDI \pm 0,001	$b \pm 2$ [nm]	pH \pm 0,3
0	209 \pm 2	0,088	194	10,5
0,03	202,9 \pm 0,8	0,115	197	9,5
0,3	201 \pm 2	0,113	197	8,6
0,5	202,9 \pm 0,7	0,121	215	8,5
1	204 \pm 2	0,122	193	7,9
1,5	214 \pm 3	0,190	216	7,9
2	206,5 \pm 0,7	0,141	207	7,9

Tabell B.2.3.2: Gjennomsnittlig partikkelstørrelse, PDI, kurvebredde og pH for dispersjoner av 5000 ppm AeroDisp med ulike NaCl-konsentrasjoner ved 1 uke.

C_{NaCl} [m%]	d [nm]	PDI \pm 0,001	$b \pm 2$ [nm]	pH \pm 0,3
0	203 \pm 2	0,108	215	9,3
0,03	198 \pm 3	0,104	198	8,6
0,3	191 \pm 1	0,107	175	7,3
0,5	195,8 \pm 0,7	0,099	182	7,3
1	194,2 \pm 0,7	0,109	205	7,1
1,5	218 \pm 2	0,209	226	7,0
2	197 \pm 1	0,115	199	6,8

Tabell B.2.3.3: Gjennomsnittlig partikkelstørrelse, PDI, kurvebredde og pH for dispersjoner av 5000 ppm AeroDisp med ulike NaCl-konsentrasjoner ved 2 uker.

C_{NaCl} [m%]	d [nm]	PDI \pm 0,001	$b \pm 2$ [nm]	pH \pm 0,3
0	206 \pm 2	0,104	214	9,2
0,03	199,5 \pm 0,6	0,134	209	7,9
0,3	207 \pm 3	0,107	214	6,9
0,5	188 \pm 2	0,109	185	7,0
1	209 \pm 2	0,096	187	6,9
1,5	199 \pm 1	0,126	213	6,8
2	317 \pm 4	0,287	760	6,7

Tabell B.2.3.4: Gjennomsnittlig partikkelstørrelse, PDI, kurvebredde og pH for dispersjoner av 5000 ppm AeroDisp med ulike NaCl-konsentrasjoner ved 4 uker.

C_{NaCl} [m%]	d [nm]	PDI \pm 0,001	$b \pm 2$ [nm]	pH \pm 0,3
0	182,1 \pm 0,8	0,099	175	8,0
0,03	214,2 \pm 0,9	0,174	253	6,8
0,3	170,3 \pm 0,8	0,094	157	6,6
0,5	169 \pm 1	0,092	159	6,5
1	1860 \pm 414	0,450	2827	6,5
1,5	3660 \pm 358	0,403	1651	6,4
2	233 \pm 2	0,200	334	6,3

B.2.4 10000 ppm AeroDisp

Tabell B.2.4.1: Gjennomsnittlig partikkelstørrelse, PDI, kurvebredde og pH for dispersjoner av 10000 ppm AeroDisp med ulike NaCl-konsentrasjoner ved nylagde prøver.

C_{NaCl} [m%]	d [nm]	PDI \pm 0,001	$b \pm 2$ [nm]	pH \pm 0,3
0	210 \pm 01	0,130	226	10,6
0,03	205 \pm 2	0,136	215	9,6
0,3	204 \pm 2	0,133	201	9,0
0,5	208 \pm 1	0,146	206	9,0
1	206,0 \pm 0,8	0,122	220	8,6
1,5	208 \pm 2	0,120	230	8,5
2	208 \pm 2	0,113	212	8,4

Tabell B.2.4.2: Gjennomsnittlig partikkelstørrelse, PDI, kurvebredde og pH for dispersjoner av 10000 ppm AeroDisp med ulike NaCl-konsentrasjoner ved 1 uke.

C_{NaCl} [m%]	d [nm]	PDI \pm 0,001	$b \pm 2$ [nm]	pH \pm 0,3
0	205 \pm 3	0,102	187	9,6
0,03	194,6 \pm 0,9	0,101	190	9,1
0,3	204 \pm 3	0,115	211	8,2
0,5	201 \pm 2	0,116	195	8,2
1	213 \pm 2	0,155	213	8,0
1,5	203 \pm 2	0,104	187	7,8
2	197 \pm 1	0,076	160	7,6

Tabell B.2.4.3: Gjennomsnittlig partikkelstørrelse, PDI, kurvebredde og pH for dispersjoner av 10000 ppm AeroDisp med ulike NaCl-konsentrasjoner ved 2 uker.

C_{NaCl} [m%]	d [nm]	PDI \pm 0,001	$b \pm 2$ [nm]	pH \pm 0,3
0	193,8 \pm 0,8	0,082	172	9,4
0,03	202 \pm 1	0,101	187	8,9
0,3	201 \pm 2	0,116	215	7,9
0,5	204,0 \pm 0,7	0,097	202	8,2
1	202,8 \pm 0,9	0,117	204	7,9
1,5	210 \pm 2	0,135	239	7,7
2	190 \pm 3	0,114	200	7,4

Tabell B.2.4.4: Gjennomsnittlig partikkelstørrelse, PDI, kurvebredde og pH for dispersjoner av 10000 ppm AeroDisp med ulike NaCl-konsentrasjoner ved 4 uker.

C_{NaCl} [m%]	d [nm]	PDI \pm 0,001	$b \pm 2$ [nm]	pH \pm 0,3
0	185 \pm 2	0,110	164	8,6
0,03	183,0 \pm 0,9	0,103	176	8,2
0,3	172 \pm 1	0,096	167	7,2
0,5	184 \pm 1	0,103	147	7,3
1	185 \pm 2	0,085	171	7,0
1,5	214 \pm 2	0,232	297	6,9
2	206 \pm 1	0,167	227	6,8

B.3 SiPEG

Tabell B.3.1: Gjennomsnittlig partikkelstørrelse, PDI, kurvebredde og pH for 3000 ppm SiPEG i 0,5 m% NaCl som funksjon av tid, ujustert pH.

t [uker]	d [nm]	PDI \pm 0,001	$b \pm 0,5$ [nm]	pH \pm 0,3
0	18,7 \pm 0,3	0,195	16,9	9,5
1	19,0 \pm 0,4	0,226	16,5	8,0
2	18,8 \pm 0,3	0,229	19,7	7,8
4	21 \pm 2	0,294	16,0	7,8

Tabell B.3.2: Gjennomsnittlig partikkelstørrelse, PDI, kurvebredde og pH for 3000 ppm SiPEG i blandet saltløsning 1 som funksjon av tid, ujustert pH.

t [uker]	d [nm]	PDI \pm 0,001	$b \pm 0,5$ [nm]	pH \pm 0,3
0	19 \pm 1	0,207	16,7	9,2
1	18,3 \pm 0,4	0,214	18,2	8,3
2	18,4 \pm 0,2	0,224	17,4	7,6
4	19,5 \pm 0,5	0,285	18,3	7,6

Tabell B.3.3: Gjennomsnittlig partikkelstørrelse, PDI, kurvebredde og pH for 3000 ppm SiPEG i buffer pH 7 med 0,5 m% NaCl som funksjon av tid.

t [uker]	d [nm]	PDI \pm 0,001	$b \pm 0,5$ [nm]	pH \pm 0,3
0	19,9 \pm 0,3	0,244	17,1	7,0
1	19,9 \pm 0,1	0,247	17,8	7,2
2	19,9 \pm 0,1	0,243	18,6	7,2
4	21,1 \pm 0,2	0,252	18,6	7,2

Tabell B.3.4: Gjennomsnittlig partikkelstørrelse, PDI, kurvebredde og pH for 3000 ppm SiPEG i blandet saltløsning 1 ved pH 7 som funksjon av tid.

t [uker]	d [nm]	PDI \pm 0,001	$b \pm 0,5$ [nm]	pH \pm 0,3
0	26 \pm 5	0,415	15,6	7,0
1	28 \pm 7	0,429	16,6	6,3
2	23,3 \pm 0,8	0,383	15,0	6,1
4	29 \pm 2	0,543	14,6	5,9

Vedlegg C: Målinger av zetapotensial

Zetamålinger er utført i prøvene ved fire målinger, hver på fem undermålinger. Resultatet er gitt som gjennomsnittet av de 20 målingene og standardavviket er beregnet. Tabell C.1 gir et eksempel på måleverdiene fra Zetasizer for en av Levasil-dispersjonene.

Tabell C.1: Zetapotensial, elektroforetisk mobilitet, konduktivitet, count rate og løp per måling for 3000 ppm Levasil i pH buffer 12 og 1,5 m% NaCl.

Måling	ζ [mV]	U_E [$\mu\text{mcm/Vs}$]	Λ [mS/cm]	Count rate [kcps]	Løp per måling
1	-18,2	-1,346	30,6	250,5	57
2	-20,4	-1,506	30,5	195,1	100
3	-22,0	-1,628	30,4	277,8	29
4	-21,7	-1,605	30,4	168,9	67
5	-19,7	-1,456	30,4	141,9	100
6	-21,7	-1,603	30,4	133,3	100
7	-18,8	-1,391	30,4	142,7	83
8	-20,7	-1,533	30,3	112,4	100
9	-20,1	-1,486	30,3	195,0	74
10	-20,0	-1,475	30,3	122,0	51
11	-22,6	-1,672	30,3	177,5	100
12	-20,2	-1,490	30,4	363,8	100
13	-18,8	-1,387	30,3	263,4	100
14	-20,5	-1,512	30,3	165,0	68
15	-17,6	-1,299	30,3	71,7	100
16	-20,7	-1,529	30,4	152,3	100
17	-21,5	-1,591	30,4	77,7	100
18	-18,6	-1,371	30,4	196,7	100
19	-21,6	-1,595	30,4	74,2	100
20	-21,1	-1,557	30,4	128,2	100
Gjennomsnitt	-20 ± 1	$-1,5 \pm 0,1$	$30,4 \pm 0,1$	170 ± 74	87 ± 21

Gjennomsnittlige verdier for zetapotensial, elektroforetisk mobilitet og konduktivitet, samt målt pH-verdi er gitt for dispersjonene av Levasil, AeroDisp og SiPEG i henholdsvis kapittel C.1, C.2 og C.3.

C.1 Levasil

Tabell C.1.1: Gjennomsnittlige verdier for zetapotensial, elektroforetisk mobilitet, konduktivitet og pH for 3000 ppm Levasil i pH 4 buffer ved ulike saltløsninger.

Saltløsning	ζ [mV]	U_E [$\mu\text{mcm/Vs}$]	λ [mS/cm]	pH \pm 0,3
0 m% NaCl	-5 ± 7	$-0,4 \pm 0,5$	6 ± 1	3,8
0,5 m% NaCl	-6 ± 1	$-0,46 \pm 0,08$	$14,7 \pm 0,6$	3,6
1,5 m% NaCl	-3 ± 2	$-0,2 \pm 0,1$	34 ± 4	3,5
Blandet saltløsning 1	$-5,3 \pm 0,9$	$-0,39 \pm 0,07$	$12,6 \pm 0,5$	3,5
Blandet saltløsning 2	$-5,7 \pm 0,7$	$-0,42 \pm 0,06$	$11,4 \pm 0,4$	3,5

Tabell C.1.2: Gjennomsnittlige verdier for zetapotensial, elektroforetisk mobilitet, konduktivitet og pH for 3000 ppm Levasil i pH 7 buffer ved ulike saltløsninger.

Saltløsning	ζ [mV]	U_E [$\mu\text{mcm/Vs}$]	λ [mS/cm]	pH \pm 0,3
0 m% NaCl	-29 ± 2	$-2,1 \pm 0,1$	$5,7 \pm 0,1$	7,2
0,5 m% NaCl	-24 ± 2	$-1,7 \pm 0,2$	$15,0 \pm 0,6$	7,0
1,5 m% NaCl	-19 ± 2	$-1,4 \pm 0,1$	34 ± 3	6,8
Blandet saltløsning 1	-20 ± 1	$-1,5 \pm 0,1$	$8,1 \pm 0,2$	7,0
Blandet saltløsning 2	-19 ± 1	$-1,40 \pm 0,07$	$7,1 \pm 0,1$	7,0

Tabell C.1.3: Gjennomsnittlige verdier for zetapotensial, elektroforetisk mobilitet, konduktivitet og pH for 3000 ppm Levasil i pH 10 buffer ved ulike saltløsninger.

Saltløsning	ζ [mV]	U_E [$\mu\text{mcm/Vs}$]	λ [mS/cm]	pH \pm 0,3
0 m% NaCl	-52 ± 3	$-3,9 \pm 0,2$	$3,8 \pm 0,3$	9,9
0,5 m% NaCl	-34 ± 3	$-2,5 \pm 0,2$	$12,7 \pm 0,4$	10,0
1,5 m% NaCl	-28 ± 3	$-2,1 \pm 0,2$	32 ± 2	9,6
Blandet saltløsning 1	-5 ± 2	$-0,4 \pm 0,1$	$10,5 \pm 0,4$	9,8
Blandet saltløsning 2	$-0,5 \pm 0,5$	$-0,03 \pm 0,04$	$9,3 \pm 0,3$	9,6

Tabell C.1.4: Gjennomsnittlige verdier for zetapotensial, elektroforetisk mobilitet, konduktivitet og pH for 3000 ppm Levasil i pH 12 buffer ved ulike saltløsninger.

Saltløsning	ζ [mV]	U_E [$\mu\text{mcm/Vs}$]	λ [mS/cm]	pH \pm 0,3
0 m% NaCl	-38 ± 2	$-2,8 \pm 0,1$	$7,1 \pm 0,1$	12,0
0,5 m% NaCl	-36 ± 2	$-2,7 \pm 0,2$	$10,7 \pm 0,2$	11,9
1,5 m% NaCl	-20 ± 1	$-1,5 \pm 0,1$	$30,4 \pm 0,1$	11,7
Blandet saltløsning 1	11 ± 2	$0,8 \pm 0,2$	$9,6 \pm 0,3$	12,0
Blandet saltløsning 2	9 ± 2	$0,6 \pm 0,1$	$9,2 \pm 0,3$	12,0

C.2 AeroDisp

Tabell C.2.1: Gjennomsnittlige verdier for zetapotensial, elektroforetisk mobilitet, konduktivitet og pH for 3000 ppm AeroDisp i pH 4 buffer ved ulike saltløsninger.

Saltløsning	ζ [mV]	U_E [$\mu\text{mcm/Vs}$]	λ [mS/cm]	pH \pm 0,3
0,5 m% NaCl	$-4,0 \pm 0,5$	$-0,29 \pm 0,04$	$14,7 \pm 0,7$	3,6
Blandet saltløsning 1	$-4,2 \pm 0,5$	$-0,31 \pm 0,04$	$12,5 \pm 0,5$	3,5

Tabell C.2.2: Gjennomsnittlige verdier for zetapotensial, elektroforetisk mobilitet, konduktivitet og pH for 3000 ppm AeroDisp i pH 7 buffer ved ulike saltløsninger.

Saltløsning	ζ [mV]	U_E [$\mu\text{mcm/Vs}$]	λ [mS/cm]	pH \pm 0,3
0,5 m% NaCl	-27 ± 1	$-2,00 \pm 0,09$	$14,6 \pm 0,4$	7,0
Blandet saltløsning 1	-21 ± 1	$-1,55 \pm 0,09$	$8,0 \pm 0,1$	6,9

Tabell C.2.3: Gjennomsnittlige verdier for zetapotensial, elektroforetisk mobilitet, konduktivitet og pH for 3000 ppm AeroDisp i pH 10 buffer ved ulike saltløsninger.

Saltløsning	ζ [mV]	U_E [$\mu\text{mcm/Vs}$]	λ [mS/cm]	pH \pm 0,3
0,5 m% NaCl	-39 ± 2	$-2,8 \pm 0,1$	$12,5 \pm 0,3$	10,0
Blandet saltløsning 1	-3 ± 2	$-0,2 \pm 0,1$	$10,5 \pm 0,4$	9,8

Tabell C.2.4: Gjennomsnittlige verdier for zetapotensial, elektroforetisk mobilitet, konduktivitet og pH for 3000 ppm AeroDisp i pH 12 buffer ved ulike saltløsninger.

Saltløsning	ζ [mV]	U_E [$\mu\text{mcm/Vs}$]	λ [mS/cm]	pH \pm 0,3
0,5 m% NaCl	-39 ± 1	$-2,90 \pm 0,09$	$10,8 \pm 0,2$	11,9
Blandet saltløsning 1	10 ± 2	$0,8 \pm 0,2$	$9,5 \pm 0,3$	12,0

C.3 SiPEG

Tabell C.3.1: Gjennomsnittlige verdier for zetapotensial, elektroforetisk mobilitet, konduktivitet og pH for 3000 ppm SiPEG i pH 4 buffer ved ulike saltløsninger.

Saltløsning	ζ [mV]	U_E [$\mu\text{mcm/Vs}$]	Λ [mS/cm]	pH \pm 0,3
0,5 m% NaCl	-2 ± 2	$-0,2 \pm 0,1$	$14,7 \pm 0,7$	3,7
Blandet saltløsning 1	-2 ± 2	$-0,1 \pm 0,2$	$12,5 \pm 0,5$	3,6

Tabell C.3.2: Gjennomsnittlige verdier for zetapotensial, elektroforetisk mobilitet, konduktivitet og pH for 3000 ppm SiPEG i pH 7 buffer ved ulike saltløsninger.

Saltløsning	ζ [mV]	U_E [$\mu\text{mcm/Vs}$]	Λ [mS/cm]	pH \pm 0,3
0,5 m% NaCl	-4 ± 2	$-0,3 \pm 0,2$	$15,4 \pm 0,7$	7,2
Blandet saltløsning 1	-2 ± 2	$-0,2 \pm 0,1$	$8,3 \pm 0,2$	7,3

Tabell C.3.3: Gjennomsnittlige verdier for zetapotensial, elektroforetisk mobilitet, konduktivitet og pH for 3000 ppm SiPEG i pH 10 buffer ved ulike saltløsninger.

Saltløsning	ζ [mV]	U_E [$\mu\text{mcm/Vs}$]	Λ [mS/cm]	pH \pm 0,3
0,5 m% NaCl	-14 ± 4	$-1,0 \pm 0,3$	$12,7 \pm 0,5$	9,8
Blandet saltløsning 1	-5 ± 1	$-0,36 \pm 0,08$	$10,4 \pm 0,4$	9,9

Tabell C.3.4: Gjennomsnittlige verdier for zetapotensial, elektroforetisk mobilitet, konduktivitet og pH for 3000 ppm SiPEG i pH 12 buffer ved ulike saltløsninger.

Saltløsning	ζ [mV]	U_E [$\mu\text{mcm/Vs}$]	Λ [mS/cm]	pH \pm 0,3
0,5 m% NaCl	-9 ± 2	$-0,6 \pm 0,1$	$10,8 \pm 0,4$	11,8
Blandet saltløsning 1	-3 ± 2	$0,2 \pm 0,2$	$8,8 \pm 0,2$	11,8

Vedlegg D: Grenseflatespenning

Grenseflatespenningen mellom ulike prøver og n-dekan er funnet grafisk fra kurvene av grenseflatespenning som funksjon av tid. Tabell D.1 og D.2 viser resultatene fra 2-3 paralleller, samt gjennomsnittlige verdier etter 120 minutter.

Tabell D.1: Grenseflatespenning mellom buffere med og uten tilsatt salt og n-dekan ved 120 minutters stabilisering av grenseflate.

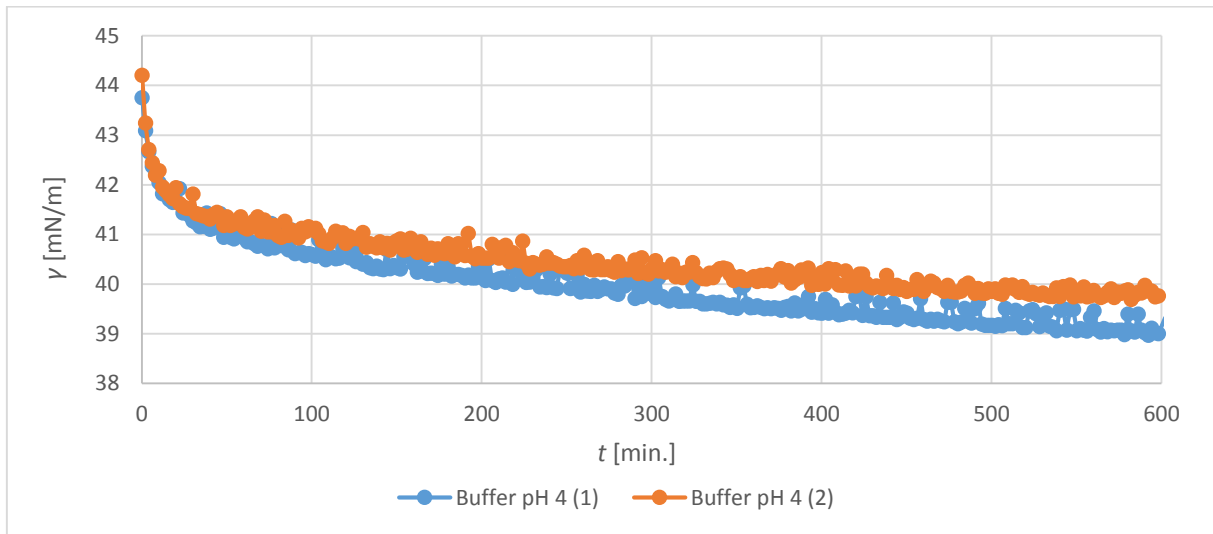
γ [mN/m]	Buffer 4		Buffer 7		Buffer 10		Buffer 12	
	0 m% NaCl	0,5 m% NaCl	0 m% NaCl	0,5 m% NaCl	0 m% NaCl	0,5 m% NaCl	0 m% NaCl	0,5 m% NaCl
Parallell 1	40,6	40	42,8	40,8	41	37,1	33,7	22,4
Parallell 2	40,9	38,9	42,1	42	39,1	37,2	33,3	21,1
Gj.snitt	40,8 ± 0,2	39,5 ± 0,8	42,5 ± 0,5	41,4 ± 0,8	40,1 ± 1	37,2 ± 0,1	33,5 ± 0,3	21,8 ± 0,9

Tabell D.2: Grenseflatespenning mellom silikapartikler i buffer med 0,5 m% NaCl og n-dekan ved 120 minutters stabilisering av grenseflate.

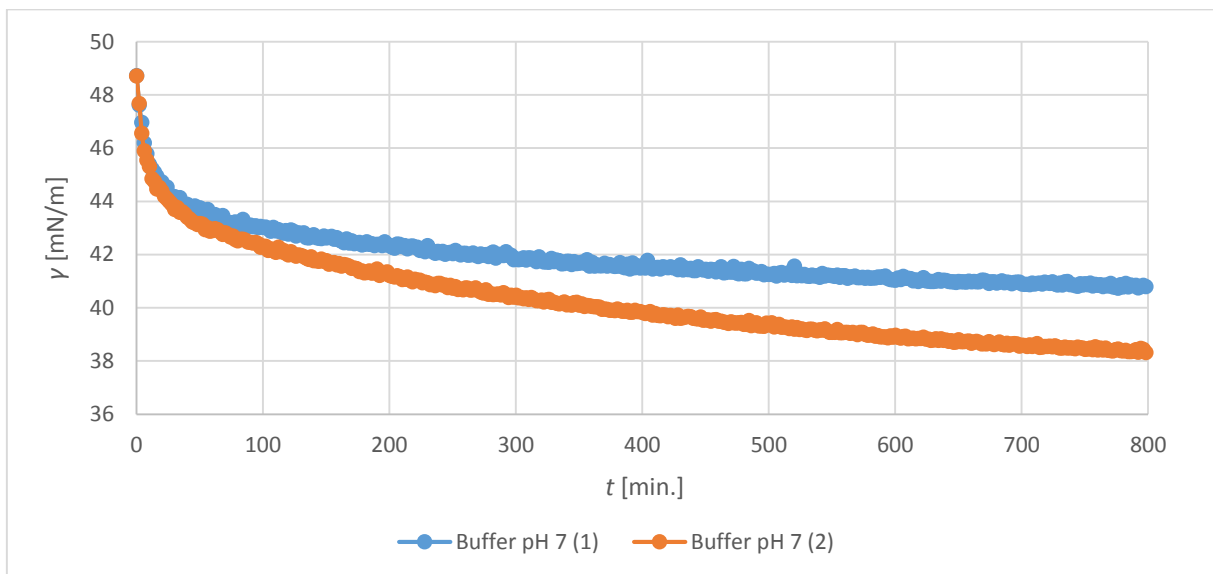
γ [mN/m]	Levasil pH 4	Levasil pH 7	Levasil pH 10	Levasil pH 12	SiPEG pH 7
Parallell 1	37,8	41,9	37,5	20,4	24,1
Parallell 2	38,1	41,5	37,8	23,2	24,2
Parallell 3	-	40,7	38,0	22,4	24,2
Gj. snitt	38,0 ± 0,2	41,4 ± 0,6	37,8 ± 0,3	22 ± 1	24,2 ± 0,1

Kurvene for grenseflatespenning mot tid er vist for de ulike systemene i n-dekan i kapittel D.1 – D.3.

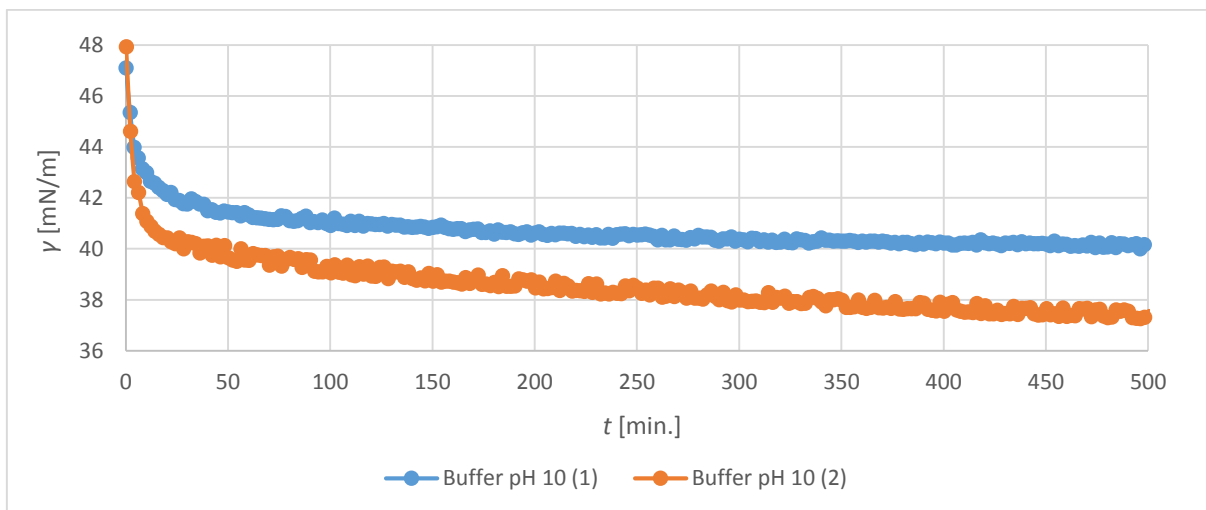
D.1 Buffere i n-dekan



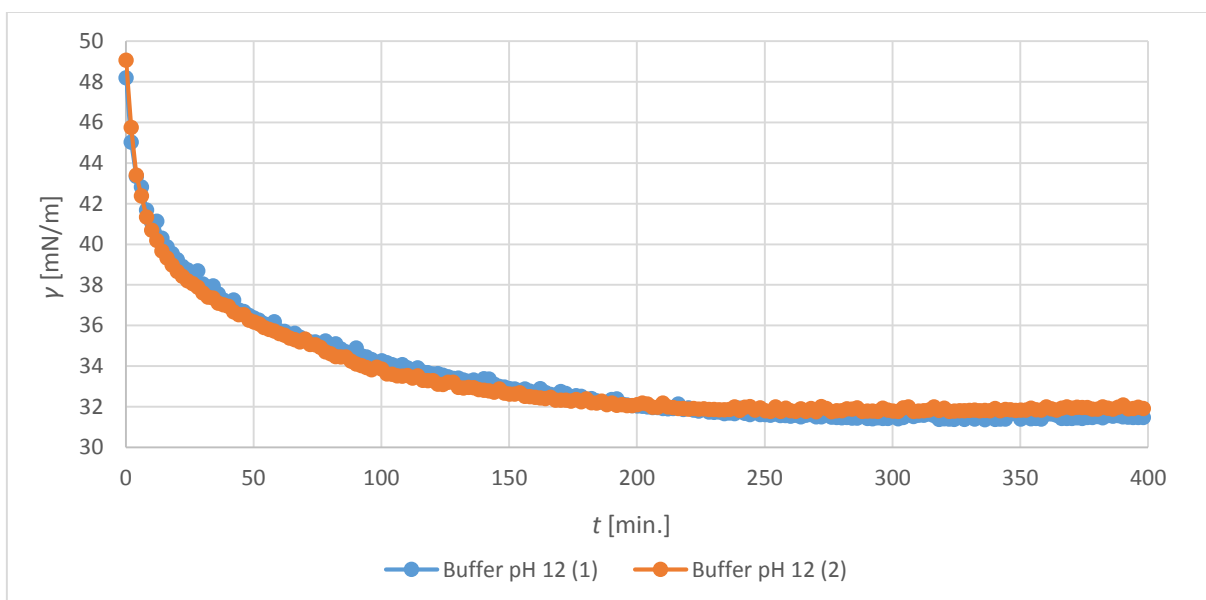
Figur D.1.1: Grenseflatespenning som funksjon av tid for buffer pH 4 i n-dekan ved to paralleller.



Figur D.1.2: Grenseflatespenning som funksjon av tid for buffer pH 7 i n-dekan ved to paralleller.

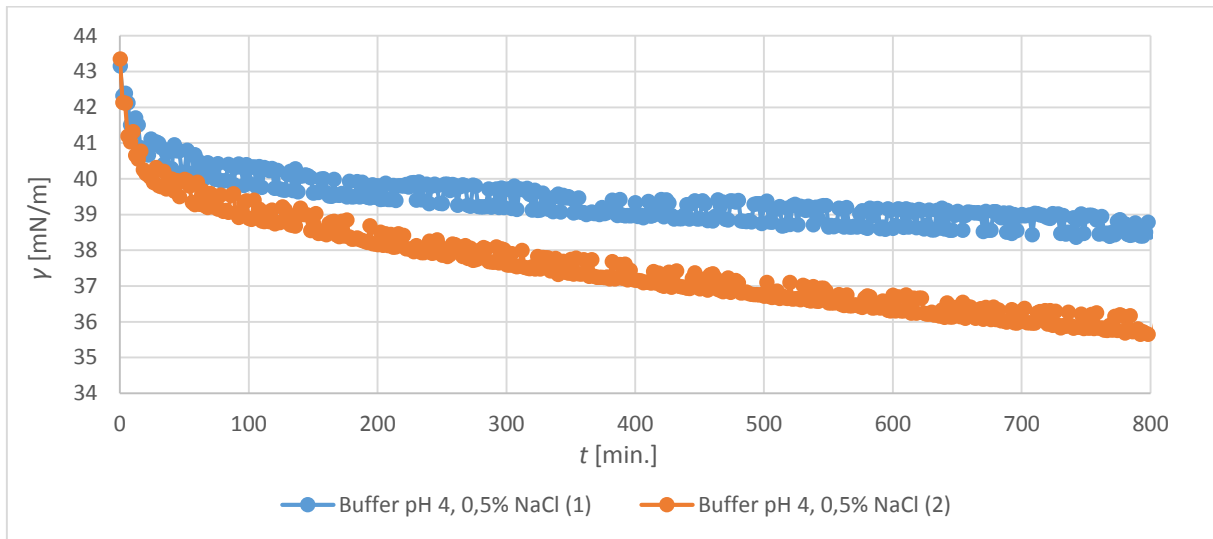


Figur D.1.3: Grenseflatespenning som funksjon av tid for buffer pH 10 i n-dekan ved to paralleller.

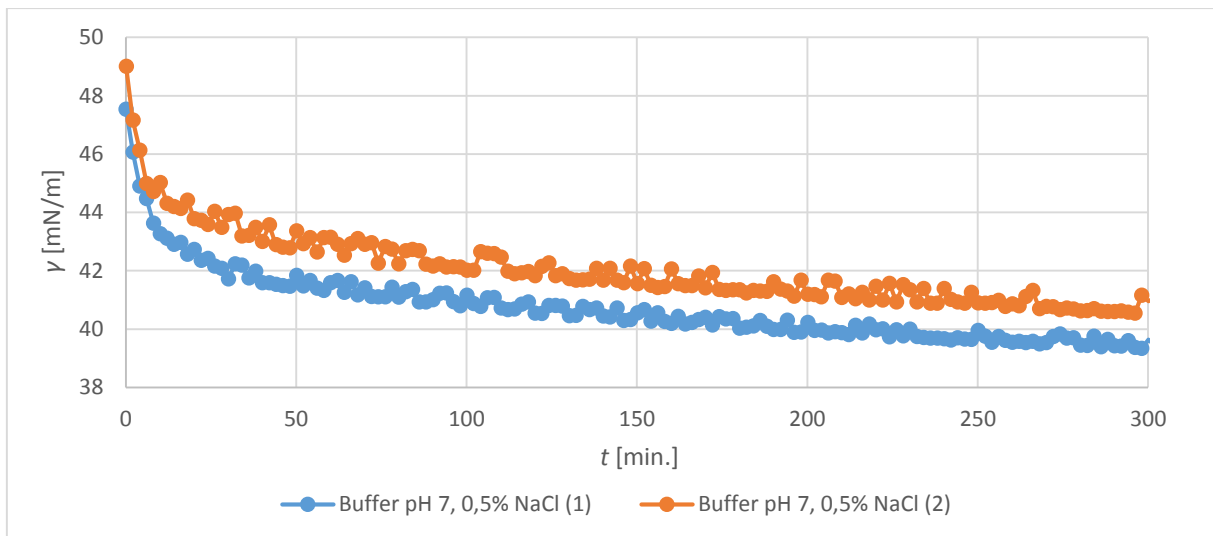


Figur D.1.4: Grenseflatespenning som funksjon av tid for buffer pH 12 i n-dekan ved to paralleller.

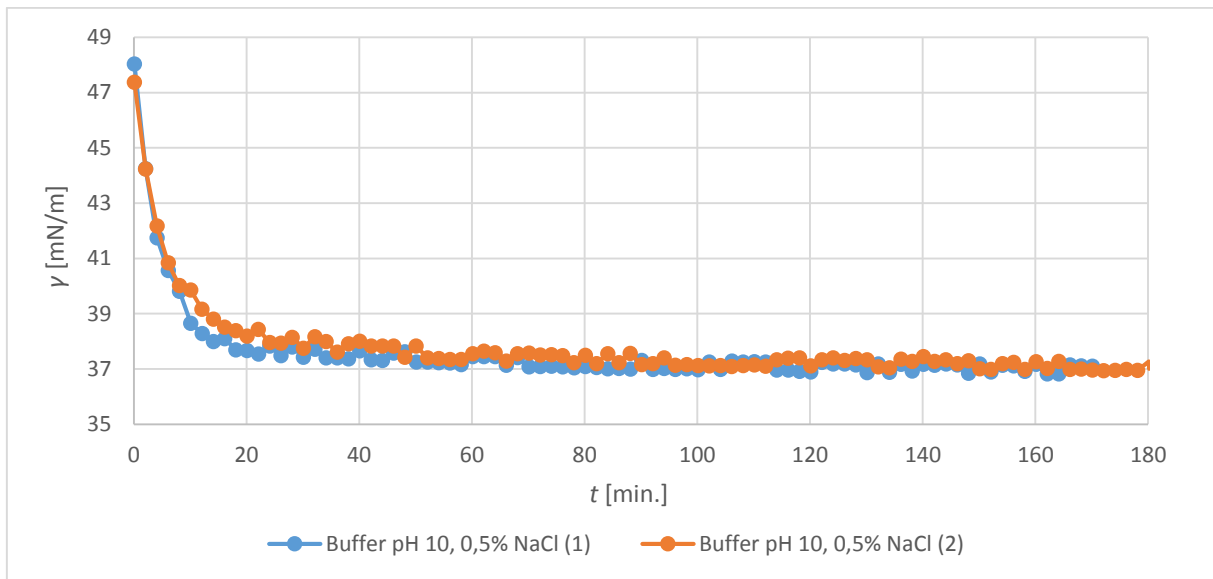
D.2 Buffere med 0,5 m% NaCl i n-dekan



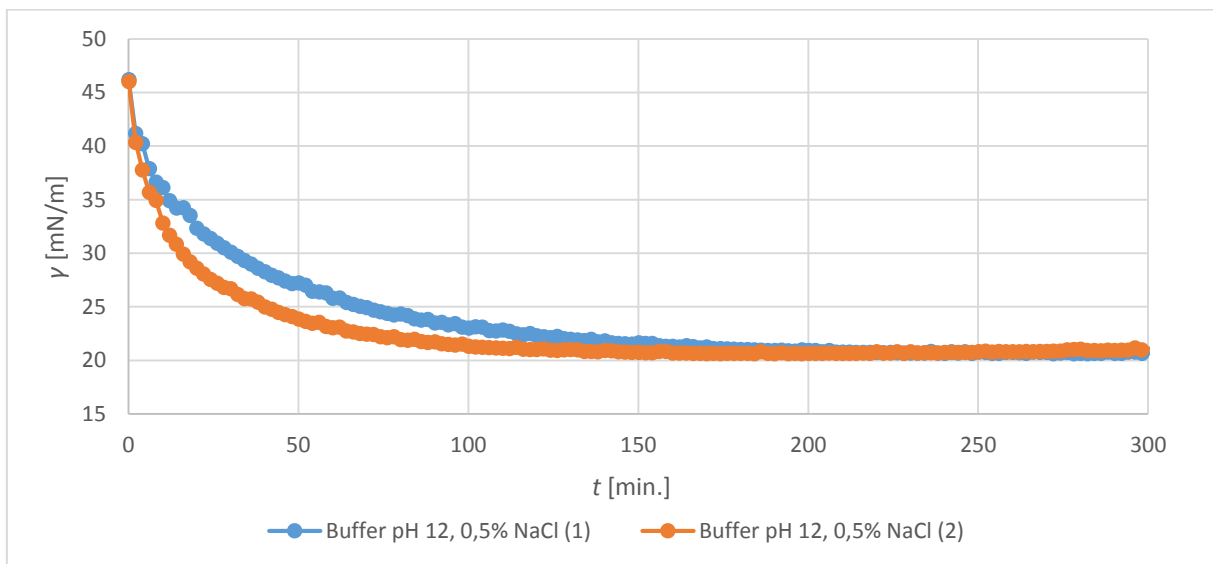
Figur D.2.1: Grenseflatespenning som funksjon av tid for buffer pH 4 med 0,5 m% NaCl i n-dekan ved to paralleller.



Figur D.2.2: Grenseflatespenning som funksjon av tid for buffer pH 7 med 0,5 m% NaCl i n-dekan ved to paralleller.

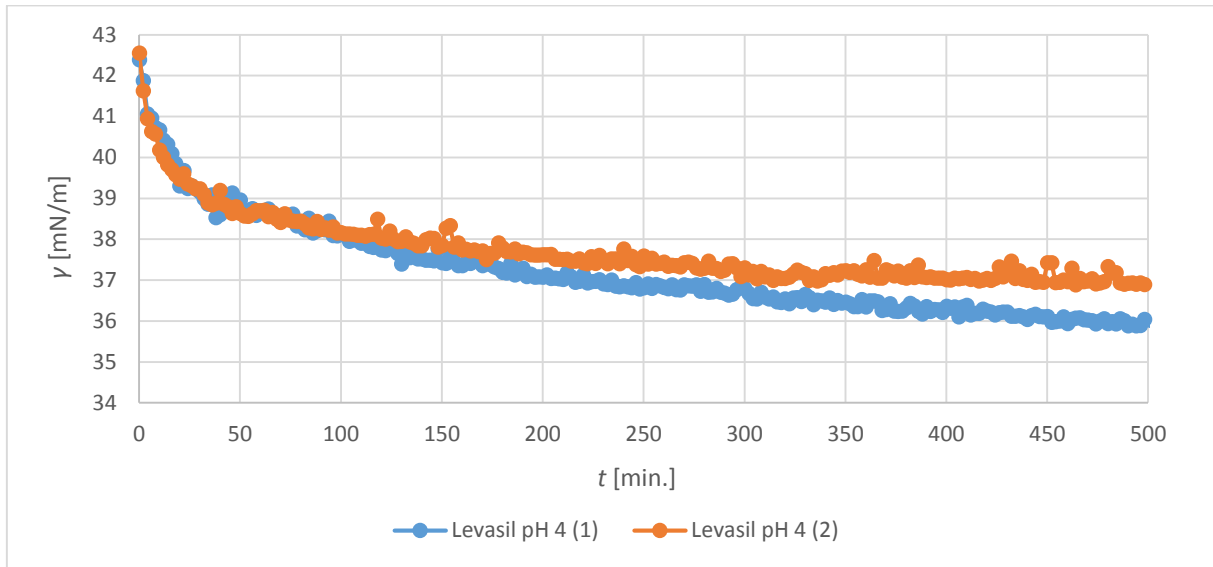


Figur D.2.3: Grenseflatespenning som funksjon av tid for buffer pH 10 med 0,5 m% NaCl i n-dekan ved to paralleller.

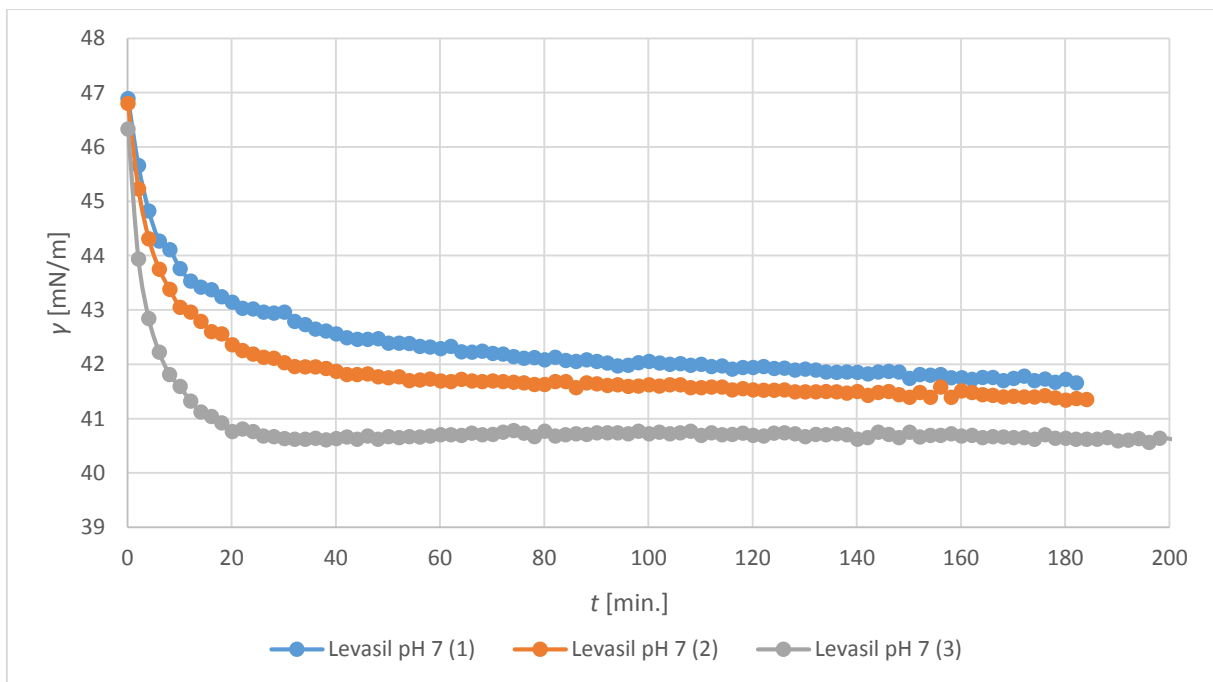


Figur D.2.4: Grenseflatespenning som funksjon av tid for buffer pH 12 med 0,5 m% NaCl i n-dekan ved to paralleller.

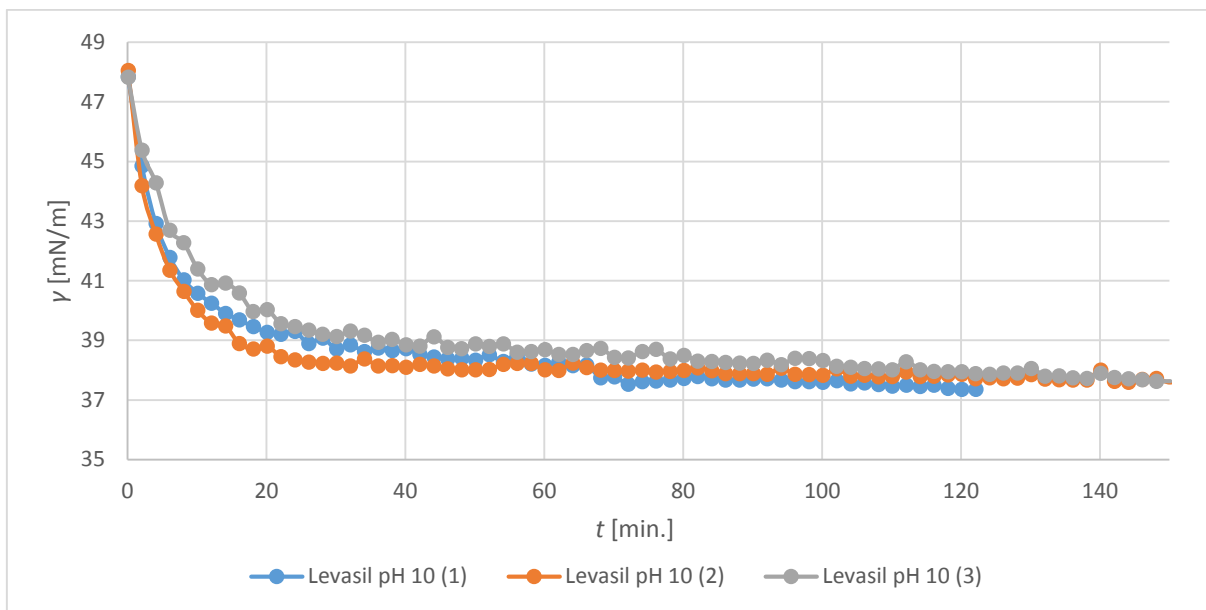
D.3 Silika i buffer med 0,5 m% NaCl



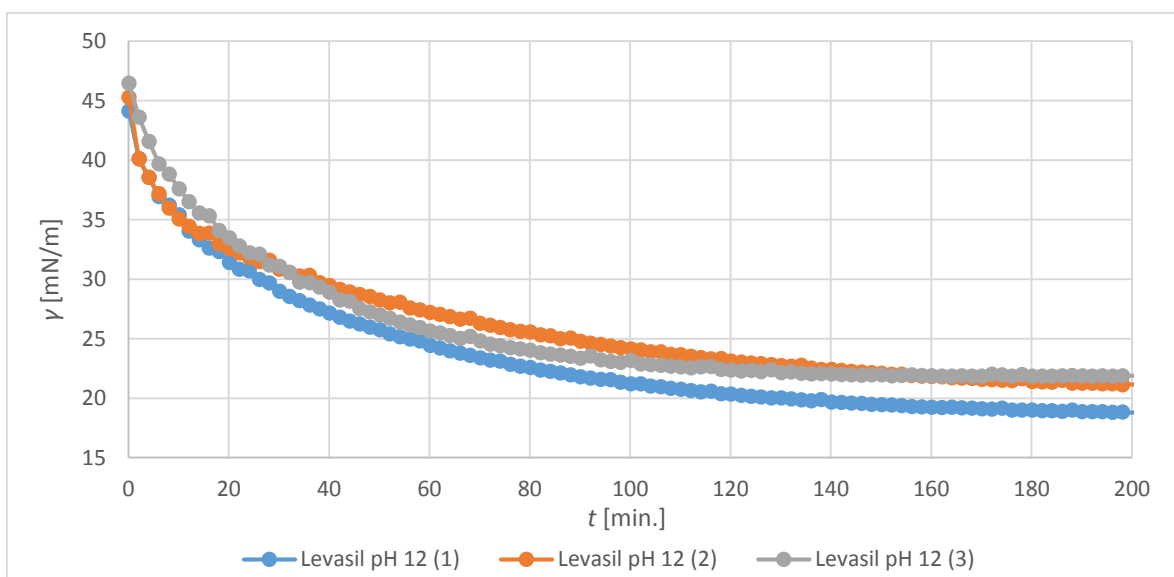
Figur D.3.1: Grenseflatespenning som funksjon av tid mellom 3000 ppm Levasil i buffer pH 4 med 0,5 m% NaCl og *n*-dekan ved to parallelles.



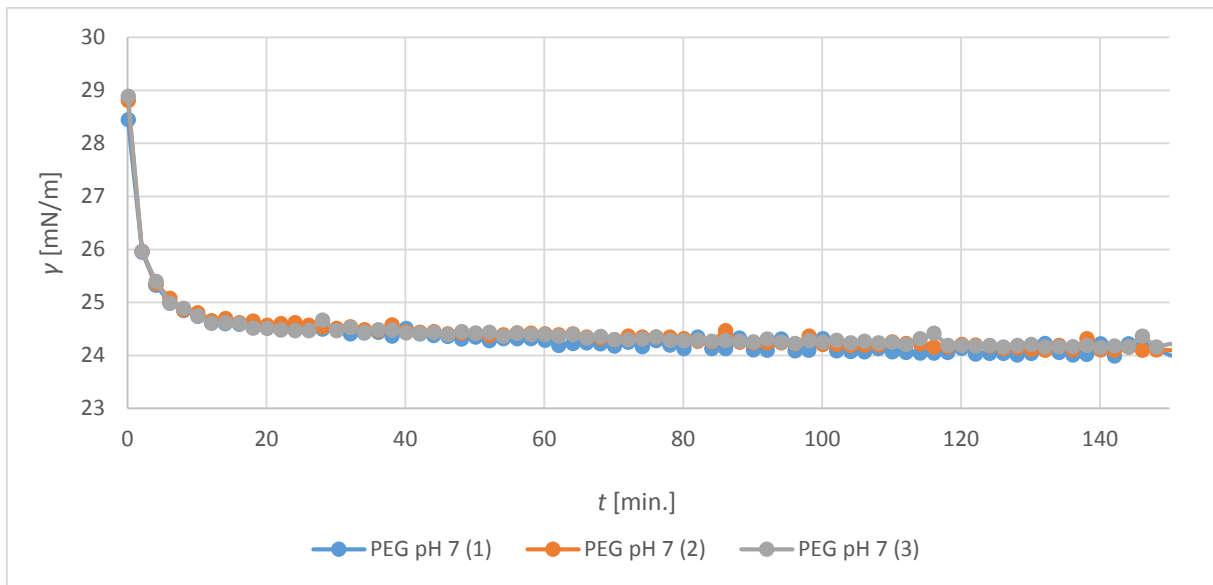
Figur D.3.2: Grenseflatespenning som funksjon av tid mellom 3000 ppm Levasil i buffer pH 7 med 0,5 m% NaCl og *n*-dekan ved tre parallelles.



Figur D.3.3: Grenseflatespenning som funksjon av tid mellom 3000 ppm Levasil i buffer pH 10 med 0,5 m% NaCl og n-dekan ved tre parallelleler.



Figur D.3.4: Grenseflatespenning som funksjon av tid mellom 3000 ppm Levasil i buffer pH 12 med 0,5 m% NaCl og n-dekan ved tre parallelleler.



Figur D.3.5: Grenseflatespenning som funksjon av tid mellom 3000 ppm SiPEG i buffer pH 7 med 0,5 m% NaCl og n-dekan ved tre paralleller.

Vedlegg E: Beregning av usikkerhet

Usikkerheten i de eksperimentelle måleverdiene er estimert ved standardavviket fra repeterende målinger. Følgende formel er benyttet ved beregning av standardavvik:

$$s = \sqrt{\frac{1}{(n-1)} \sum (x_i - \bar{x})^2} \quad (\text{E.1})$$

hvor n er antall repeterende målinger, x_i er måleverdien for måling i og \bar{x} er gjennomsnittsverdien av målingene.

For bestemmelse av feilgrenser i et resultat basert på to eller flere målinger, hver med sine estimerte feilgrenser, er formel E.2 benyttet. For måleverdien R gitt ved et produkt av variablene x, y, z, \dots på formen $R = x^a y^b / z^c$ er standardavviket for \bar{R} gitt ved:

$$\frac{s_R}{\bar{R}} = \sqrt{\left(a \frac{s_x}{\bar{x}}\right)^2 + \left(b \frac{s_y}{\bar{y}}\right)^2 + \left(c \frac{s_z}{\bar{z}}\right)^2 + \dots} \quad (\text{E.2})$$

hvor a, b og c er konstanter uten usikkerhet.

