

# Karakterizacija emulzija teškog loživog ulja i vode

---

Miškić, Kristina

Undergraduate thesis / Završni rad

2018

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:149:629131>

Rights / Prava: [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2025-01-01**



Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Kristina Miškić

KARAKTERIZACIJA EMULZIJA TEŠKOG LOŽIVOG ULJA I VODE

ZAVRŠNI RAD

Voditelj rada: Prof. dr. sc. Ante Jukić

Članovi ispitnog povjerenstva:

Prof. dr. sc. Ante Jukić

Dr. sc. Fabio Faraguna, poslijedoktorand

Dr. sc. Vesna Očelić Bulatović, znanstveni suradnik

Zagreb, rujan 2018.

*Zahvala:*

*Zahvaljujem se prof. dr. sc. Anti Jukiću na prijedlogu teme i mentorstvu. Iznimno cijenim sve savjete i pruženu motivaciju koju sam dobivala tijekom izrade završnog rada.*

*Zahvaljujem se dr. sc. Fabiu Faraguni koji me je kroz razgovor neumorno vodio do temeljnih zaključaka i boljeg shvaćanja teme i rezultata. Hvala mu na trudu i vremenu koje je uložio u mene, te mu hvala na velikoj pomoći oko eksperimentalnog dijela.*

*Zahvaljujem se svojim roditeljima koji su mi bili podrška kroz čitavo vrijeme studiranja.*

## Sažetak

U radu su istraženi stabilnost i reološka svojstva emulzija vode u loživom ulju. S obzirom na široku upotrebu loživog ulja i mogućnost povećanja njegove energetske učinkovitosti miješanjem s vodom, važno je znati kako se emulzije ponašaju u različitim uvjetima. Ispitivani materijali bili su čisto loživo ulje, emulzija s 10 mas. % vode i emulzija s 20 mas. % vode. Emulzije su pripravljene kavitacijskim namješavanjem, bez dodanih površinski aktivnih tvari. Od uzoraka s navedenim udjelima vode, u svrhu utvrđivanja stabilnosti i svojstava kroz vrijeme stajanja, uzorkovanje se je provodilo u četiri različita termina, u razmaku od sedam dana. Nadalje, zbog pretpostavke da se sastav emulzija razlikuje pri vrhu i dnu, kao posljedica veće gustoće vode od gustoće loživog ulja, uzorci su uzimani s oba dijela posude. Udjel vode i stabilnost emulzija mjereni su termogravimetrijom pri čemu je praćen gubitak mase vode. Velika razlika u količini vode između uzoraka vrha i dna ukazuje na nestabilnu emulziju. Od reoloških svojstava mjerena je viskoznost i njena promjena s povećanjem smične brzine i temperature. Dodatkom vode u loživo ulje očekuje se povećanje viskoznosti. Mjerenja su provedena u rasponu smičnih brzina od  $1 \text{ s}^{-1}$  do  $100 \text{ s}^{-1}$ , a temperaturno područje mjerenja bilo je od  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  do  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  i od  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  do  $100 \text{ }^\circ\text{C}$ . Ustanovljeno je da se viskoznost emulzija vode u loživom ulju smanjuje s povećanjem temperature i smične brzine, a povećava s povećanjem udjela vode. Također, stabilnost emulzija se smanjuje s povećanjem sadržaja vode.

*Ključne riječi:*

loživo ulje, voda, emulzija, reologija, termogravimetrija, viskoznost, stabilnost

## Summary

This thesis studies the stability and rheological characteristics of water / fuel oil emulsions. The knowledge of an emulsions' behavior under different conditions is important when it comes to the wide usage of fuel oil and the possibility of achieving higher energy efficiency when mixing fuel oil with water. The analyzed materials were pure fuel oil, an emulsion with 10 wt. % of water and an emulsion with 20 wt. % of water. The emulsions were obtained by cavitation mixing, without using surface active components. In order to determine the change of the emulsions' characteristics during time, samples were taken four times in periods of seven days. Moreover, because of the assumption of different water content in the emulsions at the top and at the bottom of the vessel, as a result of the water's higher density compared to fuel oil, the samples were taken from the top as well as from the bottom of the vessel. The water content and the emulsions' stability were measured by thermogravimetry, where the loss of water was followed. A high difference between the top and the bottom water content suggests an emulsion of weak stability. From the rheological characteristics, the viscosity and its change with the increase of the shear rate and temperature was measured. The shear rate was in the range from  $1 \text{ s}^{-1}$  to  $100 \text{ s}^{-1}$ , and the temperature increased in the first set of experiments from  $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$  to  $50 \text{ }^{\circ}\text{C}$ , and afterwards from  $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$  to  $100 \text{ }^{\circ}\text{C}$ . It was determined that the viscosity of water / fuel oil emulsions decreases with an increase of temperature and shear rate, and increases with an increase of the water content. Also, the viscosity results indicate that the stability of emulsions decreases with an increase of water content.

### *Key words:*

Fuel oil, water, emulsion, rheology, thermogravimetry, viscosity, stability

## Sadržaj

1. Uvod.....	1
2. Opći dio.....	3
2.1. Fluidi.....	3
2.2. Loživo ulje.....	4
2.2.1. Opća svojstva loživih ulja.....	4
2.4. Emulzije.....	5
2.4.1. Nastajanje emulzija.....	6
2.4.2. Pozitivan utjecaj emulzija.....	7
2.4.3. Stabilnost emulzija.....	8
2.5. Reologija.....	9
2.5.1. Reometar.....	10
2.6. Utjecaj temperature na viskoznost loživog ulja.....	10
3. Eksperimentalni dio.....	13
3.1. Materijali.....	13
3.2. Metode.....	13
3.2.1. Termogravimetrija.....	13
3.2.2. Reologija.....	14
4. Rezultati i rasprava.....	15
4.1. Određivanje udjela vode u emulzijama loživog ulja termogravimetrijom.....	15
4.2. Utjecaj vode na svojstva emulzija.....	18
4.2.1. Utjecaj udjela vode na promjenu viskoznosti.....	18
4.2.2. Promjena viskoznosti s promjenom temperature.....	19
4.3. Praćenje promjene viskoznosti s vremenom.....	21
4.3.1. Promjena viskoznosti sa smičnom brzinom za različite dane.....	21
4.3.2. Promjena viskoznosti s temperaturom za različite dane.....	25
5. Zaključci.....	31
6. Literatura.....	32

# 1. Uvod

Petrokemijska industrija je grana kemije koja se bavi proučavanjem pretvorbe nafte i prirodnog plina u korisne proizvode, izuzev glavnih rafinerijskih proizvoda. Smatra se novijom industrijom zbog kasnih početaka. Iako je već u 1860-tima bila otkrivena energetska moć naftnih goriva, razvoj ove industrije dogodio se tek u 1940-tima. Prije toga zabilježeni su većinom manji napredci koje se je malo istraživalo. 1858. godine sintetizirano je prvo komercijalno ulje, a 1860. izgrađena prva naftna rafinerija. 1907. belgijsko-američki kemičar, Leo Hendrik Baekeland izumio je bakelit. Radi se o polimernoj sintetskoj smoli dobivenoj polimerizacijskom kondenzacijom fenola i formaldehida. Ovaj izum smatran je jednim od začetaka petrokemijske industrije. Drugi veliki izum dogodio se 1930-ih kada je otkriven polistiren, danas široko poznat i po jednome od glavnih proizvoda, pjenastom polistirenu ili „stiroporu“. Potreba za sintetičkim gorivima i materijalima koji bi zamijenili skupe ili nedovoljno učinkovite prirodne materijale posebno je bila izražena u Drugom svjetskom ratu te se je tada dogodio veliki razvoj petrokemije. Danas je petrokemijska industrija zastupljena u zdravstvenoj, farmaceutskoj, higijenskoj, kućanskoj i prehrambenoj industriji<sup>1</sup>.

Uz zemni plin, nafta je glavni energent u petrokemijskoj industriji. Kapljevita je do polučvrsta prirodna tvar, nalazi se u zemljinoj kori te je najčešće smeđe-zelene do smeđe-crne boje. Ona je po elementarnom sastavu 84 mol. % ugljik, 14 mol. % vodik, 1 mol. % do 3 mol. % sumpor, a manje od 1 mol. % dušik, kisik i metali. Stalni pratilac nafte je voda, koja se već u prvom stupnju preradbe izolira. Prema prevladavajuće prihvaćenoj teoriji, nafta je nastala od ostataka biljaka i životinja prije nekoliko stotina milijuna godina. Danas se ona dobiva bušenjem zemljine kore do njena ležišta, crpi se do površine, prevozi do rafinerija gdje se prerađuje. Najvažniji naftni derivati su motorni i avionski benzini, mlazno i dizelsko gorivo, ukapljeni naftni plin, loživa ulja, bitumen te olefinski i aromatski ugljikovodici. Prva frakcijska destilacija nafte provedena je u SAD-u na Sveučilištu Yale, 1854. godine. Dobivena frakcija bila je pogodna za uporabu u rasvjeti (petrolej), kao zamjena za sve manje dostupno kitovo ulje<sup>2</sup>.

Loživo ulje je skupina naftnih tekućih proizvoda, smjesa ugljikovodika visokog vrelišta i najviše se upotrebljava kao visokokalorično gorivo za loženje. Dobiva se od ostataka primarnih procesa preradbe nafte, ponajprije atmosferske i vakuumske destilacije. Kvaliteta mu se poboljšava sekundarnim procesima obradbe, najčešće procesom „loma“ (smanjenja) viskoznosti, koji je jedan od blažih postupaka toplinskog krekiranja. Razlikuju se destilacijska loživa ulja, koja se međusobno još dijele na ekstra laka i laka, te ostatna loživa ulja, koja se razvrstavaju na laka, srednja i teška. Razlika među njima je da su destilacijska loživa ulja manje gustoće, manje viskoznosti i manjeg udjela sumporovih spojeva (sadržaja sumpora). Koriste se najčešće u domaćinstvima, javnim ustanovama, malim industrijskim pećima i sušarama. Od ostalih loživih ulja najčešće se koriste teška, i to kao goriva parnih kotlova u termoelektranama i toplanama, industrijskim pećima te za pogon brodskih motora<sup>2</sup>.

Obzirom na veliko onečišćenje okoliša u suvremenom svijetu te potrebu za štednjom nafte i njenih prerađevina javljaju se razne alternative i modifikacije postojećih energetskih procesa. Atmosfera je osobito pod negativnim utjecajem izgaranja fosilnih goriva. Plinovi poput

dušikovih oksida i sumporovih dioksida utječu na sav živi svijet te uz ostale sekundarne spojeve nastale izgaranjem fosilnih goriva imaju teže ili lakše posljedice. Kao jedno od rješenja za smanjenje onečišćenja pri izgaranju jest upotreba vode u obliku emulzija s loživim uljem čime se može dobiti veća energijska učinkovitost te manje emisije štetnih plinova izgaranja.

U ovom radu pojašnjena su glavna svojstva emulzija vode u loživom ulju, njene prednosti i nedostaci. Provedena su ispitivanja u svrhu boljeg iskorištavanja energijskog i ekološkog potencijala koje emulzije imaju. Određeni su stabilnost i viskoznost emulzija pri promjeni smične brzine, temperature i u ovisnosti o vremenu. Prikazane su ovisnosti pojedinih parametara o udjelu vode u emulzijama te su na temelju rezultata utvrđeni uvjeti koji mogu pomoći boljem iskorištavanju ovog energenta.



## 2. Opći dio

### 2.1. Fluidi

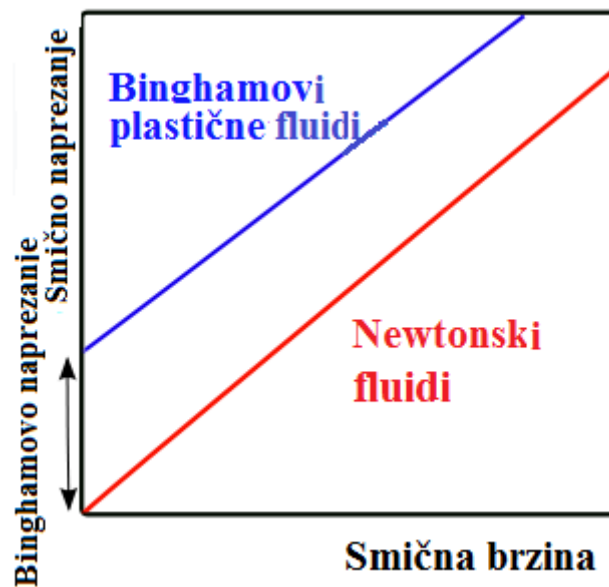
Fluidi su tekuće ili plinovite kemijske tvari čije molekule mogu mijenjati svoj relativan položaj. Međumolekulske sile među česticama su slabije od sila među česticama čvrstih tvari, ali dovoljno su jake za pojavu trenja<sup>3</sup>. Radi se o unutarnjem trenju, viskoznosti, koje nastaje pri strujanju fluida zbog različitih brzina strujanja među slojevima fluida. Jedna od podjela fluida je ona na Newtonske i ne-Newtonske. Newtonski fluidi mogu biti okarakterizirani koeficijentom viskoznosti pri specifičnoj temperaturi, te se taj koeficijent neće mijenjati sa smičnom brzinom. Samo mali broj fluida spada u opisanu skupinu, a loživo ulje je jedan od njih. Za Newtonske fluide vrijedi jednačba:

$$\tau = \mu \times \gamma \quad (1)$$

gdje je  $\tau$  tangencijalni napon kojeg trpi fluid [Pa],  $\mu$  konstanta proporcionalnosti za viskoznost fluida [Pa s], a  $\gamma$  gradijent brzine okomit na pravac tangencijalnog napona [ $s^{-1}$ ]<sup>4</sup>.

Postoje i Binghamovi fluidi, no oni su manje učestali. Radi se o viskoplastičnim materijalima koji se pri niskim smičnim naprezanjima pojavljuju kao krutine, dok pri visokim smičnim naprezanjima pokazuju ponašanje fluida, te teku<sup>5,6</sup>.

Za usporedbu Binghamovih plastičnih i Newtonskih tekućina priložena je Slika 2.1..

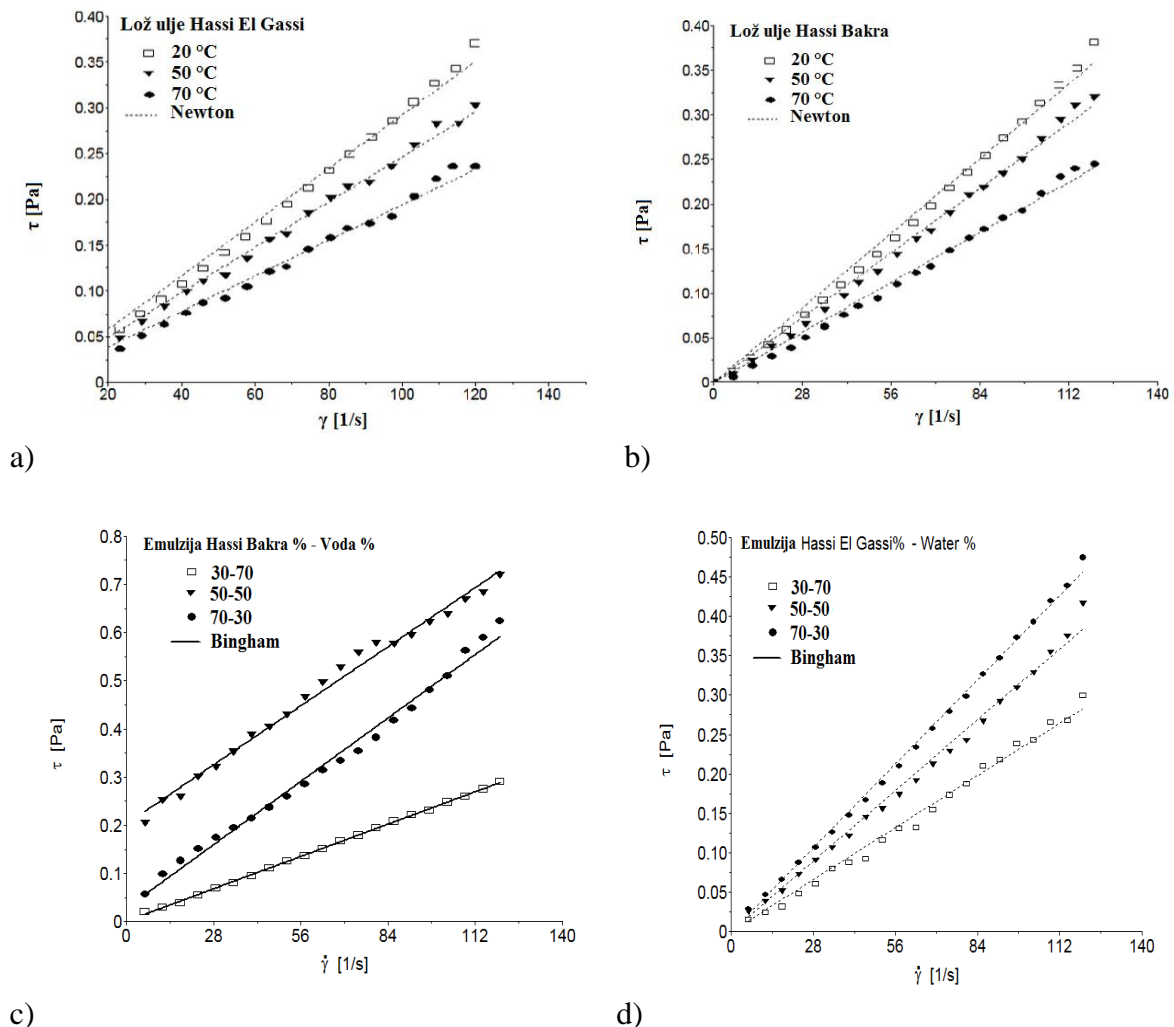


Slika 2.1. Usporedba Binghamovih i Newtonskih fluida<sup>6</sup>

Binghamovi fluidi nalikuju na Newtonske, u smislu da postoji linearna povezanost između smičnog napreznja i smične brzine<sup>7</sup>.

## 2.2. Loživo ulje

Da loživo ulje doista prati Newtonsku jednadžbu te da pripada Newtonskim fluidima, a da emulzije loživog ulja s vodom pripadaju u skupinu ne-Newtonskih fluida potvrđuju ispitivanja M. Meriem-Benziane i H. Zahloula<sup>8</sup>, koji su na loživom ulju i na emulzijama vode i loživog ulja dobivenih preradbom nafte iz nalazišta Hassi El-Gassi i Hassi Bakra proveli niz reoloških ispitivanja. Oblik reograma za čista loživa ulja pokazivao je ravne linije u usporedbi s Newtonskim fluidima, a za emulzije ravne linije su bile vidljive s usporedbom Binghamovskih fluida. Reogrami su prikazani na Slici 2.2.



Slika 2.2. Reogrami koji potvrđuju da su loživa ulja Newtonski fluidi<sup>8</sup> (a) i (b), a emulzije loživog ulja s vodom ne-Newtonski fluidi (c) i (d)

### 2.2.1. Opća svojstva loživih ulja

Loživo ulje je smjesa alifatskih ugljikovodika, aromata i asfaltena koji sadrže kisik, dušik, te sumpor u svojoj strukturi. Emulzije loživog ulja s vodom pokazuju stabilnost, a to se pripisuje aromatskim molekulama, kao i smoli, koje akumuliraju na granici faza, te stvaranjem krutog sloja među kapljicama vode onemogućuju njihovo povezivanje. Udio vode u emulziji uvelike utječe na svojstva i energijsku učinkovitost loživog ulja. Što se tiče viskoznosti, 60-75 mas. %

je preporučljivi udio bitumenskih faza, iako, već iznad 70 mas. % viskoznost dostiže visoku vrijednost, koja je na granici sa propisanom viskoznošću, koja iznosi oko 400 cP, te se smatra odgovarajućom za industrijske pogone. Optimalna temperatura emulzifikacije je već godinama cilj mnogih istraživanja, te na ovom polju znanstvenici nisu istih mišljenja. Vrijeme miješanja mora biti pomno odabrano kako bi se proces emulgiranja proveo što brže i kvalitetnije. Injektiranje vode u rezervoare napunjene velikim količinama ulja je jedan od načina postizanja stabilnih emulzija<sup>8</sup>.

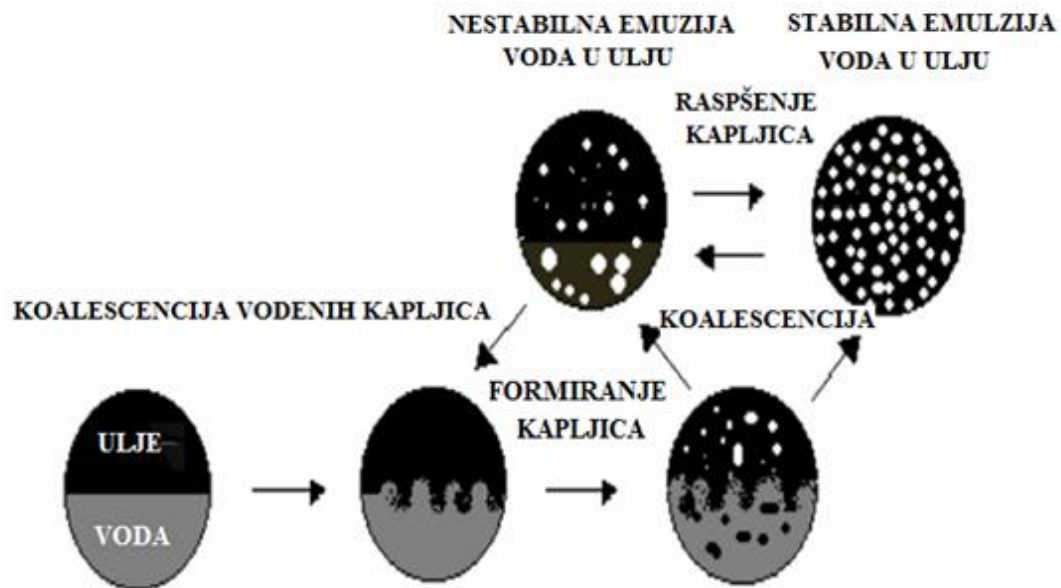
Sa gustoćom od 0,806 g/cm<sup>3</sup> i udjelom sumpora od 0,6 mas. %, alžirsko loživo ulje smatrano je jednim od najkvalitetnijih na svijetu<sup>8</sup>. U našoj regiji su Petrol i INA, d.d. jedni od glavnih opskrbljivača loživim uljima. Vrlo je učestalo loživo ulje ekstra lako (LUEL), kojeg nude obje tvrtke. Prikladno je za upotrebu u domaćinstvima, namijenjeno je za zagrijavanje prostora i pripremu sanitarne tople vode. Slovi za čišći, pouzdaniji i ekonomičniji izvor energije. Neke zanimljive osobitosti su da sadrži manje sumpora, manje pepela, do 5 puta manje nečistoća te energetska vrijednost koja je viša za od 0,2 do 0,8 MJ/kg u odnosu na srednje teška ulja (HRN 1110:2002 - Tekući naftni proizvodi - Određivanje prisutnosti i količine indikatora u tekućim naftnim gorivima). Srednje ostatno loživo ulje je također široko primijenjeno. Radi se o gorivu koje se pri prijevozu, skladištenju i upotrebi radi lakšeg rukovanja mora predgrijavati, a upotrebljava se za industrijske peći i velike energetske jedinice. Od manje kvalitetnih ulja, vrlo je popularan mazut, osobito u Rusiji. Radi se o teškom ulju koje se najviše koristi u brodskim motorima, a ranije je se često upotrebljavalo kao gorivo u toplanama i termoelektranama<sup>9-11</sup>.

## 2.4. Emulzije

Emulzijama se nazivaju sustavi u kojima se nalaze dvije ili više nemješljivih supstanci, a jedna je raspršena u drugoj. Posljedično s tim, u emulzijama susrećemo dvije faze: dispergiranu i kontinuiranu. Dispergiranu fazu tvori tekućina koja je raspršena u drugoj (kontinuirana faza) i najčešće se primjećuje kao kapljica. Postoje tri vrste emulzija ulja i vode: voda u ulju, ulje u vodi i višestruke. Emulzija tipa voda u ulju se stvara disperzijom kapljica vode u ulju, kroz kontinuiranu uljnu fazu. U slučaju disperzije uljnih kuglica kroz vodeni sloj riječ je o emulziji ulje u vodi. Pod višestrukim emulzijama ubrajaju se ulje u vodi u ulju te voda u ulju u vodi. Navedene smjese se mogu pronaći u raznim granama, i ovisno o slučaju, doprinosti ili štetiti cjelokupnoj industriji. Višestruke emulzije najčešće su dio prehrambene, farmaceutske, kozmetičke i medicinske industrije, a voda u ulju i ulje u vodi su dio naftne, farmaceutske i prehrambene industrije. Emulzifikacija je primarni proces nastanka emulzija. U naftnoj i petrokemijskoj industriji emulzifikacija je smatrana jednom od najštetnijih pojava, tik uz evaporaciju. Najviše lošeg utjecaja ovaj efekt ima pri izljevu nafte u vode, gdje emulzije otežavaju čišćenje, a velike poteškoće javljaju se u procesima preradbe nafte gdje voda uzrokuje promjene u pogonima, a time i u samom procesu. Neizbježne su i promjene svojstava loživog ulja, a nerijetko su one na gore. Promjene su najuočljivije u volumenu, gustoći i viskoznosti. Zabilježeno je da volumen ulja može porasti za dva do pet puta, gustoća umjesto početnih 0,8 g/cm<sup>3</sup> može iznositi i 1,03 g/cm<sup>3</sup>, a viskoznost koja iznosi nekoliko stotina mPa s, može doseći vrijednost do čak sto tisuća mPa s. Sve ove promijenjene karakteristike dovode do stvaranja nove vrste tekućine koja je teška i polučvrsta<sup>12</sup>.

### 2.4.1. Nastajanje emulzija

Niz znanstvenika složilo je se oko glavnog uzročnika emulgiranja u loživom ulju, prisutnosti asfaltena i smole. Uz to što su prirodni pratioči loživog ulja, i prirodni su emulgatori (površinski aktivne tvari). Schubert i Armbruster<sup>13</sup> specificirali su uvjete pod kojima dolazi do formiranja emulzija u loživim uljima, te ih podijelili u tri stavke. Prvi uvjet je dovođenje nemješljivih tekućina u dodir, zatim prisutnost površinski aktivne tvari, dakle emulgatora, te dostupnost energije koja će dispergirati kapljice vode. Shema cjelokupnog procesa prikazana je na Slici 2.3.

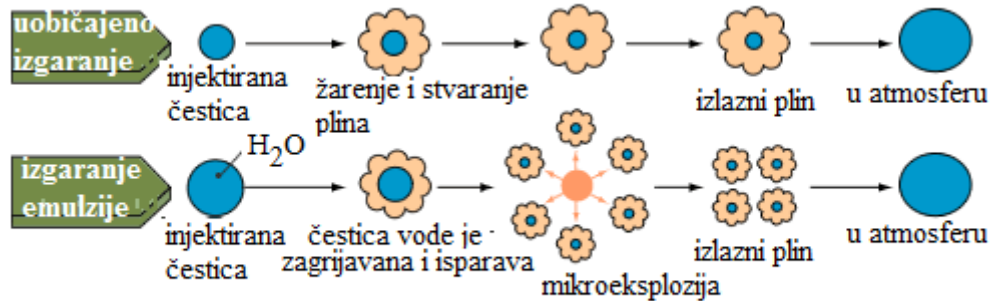


Slika 2.3. Shema nastanka emulzija<sup>14</sup>

Postojeći rezultati za opisivanje stvaranja emulzija većinom su kao cilj ispitivanja imali membransku emulzifikaciju, formiranje emulzija vanjskim silama te viskoznost i stabilnost emulzija. Kobayashi<sup>15</sup> je sa znanstvenim timom proveo niz eksperimenata u kojima su kroz membranske pore dodavali dispergiranu u kontinuiranu fazu. Cilj je bio utvrditi utjecaj brzine injektiranja i različitih površinski aktivnih tvari u stvaranju emulzija. Rezultati su pokazali slaganje u promjeru emulzija i debljini membrane, te formiranje stabilnih emulzija sa svim ispitivanim površinski aktivnim tvarima. Chen i Tao<sup>16</sup> došli su do optimalnih omjera ulja, vode i emulgatora kako bi se stabilnost emulzija održala. Ispitivanja su provedena na komercijalnom ulju, u volumnom omjeru ulje voda od 9:1 do 5:5. Emulgator se je dodavao u dozama od 0,25 vol. % i 0,50 vol. %, temperatura miješanja varirala je između 30 °C i 70 °C, a upotrijebljeni intenzitet miješanja iznosio je između 1000 i 3000 min<sup>-1</sup>. Vrijeme miješanja bilo je ograničeno na 3 do 5 minuta. Optimalnim uvjetima su se pokazali udjel emulgatora od 0,50 vol. %, ulje i voda u volumnom omjeru 1:1, intenzitet miješanja od 2500 min<sup>-1</sup>, te temperatura miješanja od 30 °C<sup>12</sup>.

## 2.4.2. Pozitivan utjecaj emulzija

Emulzije su jedan od načina štednje energije zato što loživo ulje sa vodom rezultira potpunim sagorijevanjem. Shema procesa i usporedba sa sagorijevanjem čistog loživog ulja prikazani su na Slici 2.4.



Slika 2.4. Sagorijevanje loživog ulja i emulzije loživo ulje / voda<sup>17</sup>

Većina prednosti emulzija proizlazi upravo iz potpunog sagorijevanja (izgaranja). Razrjeđenje u plinskoj i tekućoj fazi dovodi do sekundarne atomizacije koja je posljedica snažnog isparavanja unutarnje tekuće faze. Prisutnost vode u emulzijama rezultira sniženjem temperature što dovodi do smanjenja intenziteta pirolitičkih reakcija tekuće faze, koje mogu dovesti do stvaranja ugljičnih ostataka (krutih lebdećih čestica). Kod loživih ulja sa nižim stopama isparljivosti se očekuje najmanje ugljičnog ostatka. Nadalje, razrijeđena vodena para zaustavlja neke sporedne kemijske reakcije u plinovitoj fazi obzirom na smanjen dotok topline samom plamenu. Visoka temperatura plamena jest glavni izvor termalne proizvodnje NO, te smanjenjem dotoka topline plamenu automatski se smanjuje i koncentracija proizvedenog NO<sup>18</sup>. Na području između prednje strane plamena i površine vodenih kapljica je temperatura cijelog sustava najviša te je koncentracija ulja vrlo visoka, zbog čega je i koncentracija isparene vode također vrlo visoka. Nakon značajnog povišenja koncentracije vode na tom području, uslijedi drastično smanjenje plamena te se temperatura plamena smanji<sup>19</sup>.

Stvaranje čađi također je učestala pojava kod sagorijevanja loživih ulja. Ona se u primjeni emulzija znatno smanjuje zbog stvaranja OH radikala kao posljedica dodane vode. Spomenuti radikali pokazuju visoku djelotvornost u oksidaciji prekursora za nastanak čađi što smanjuje ukupnu koncentraciju nastale čađi. Važan dio isparavanja emulzija je mikro eksplozija. Radi se o fenomenu kojeg uzrokuje razlika u isparivosti vode i loživog ulja. Unutarnja faza, bila ona vodena ili uljna, postaje pregrijana dok se kapljevita faza zagrijava konvekcijskim i radijalnim prijenosom topline sa okružujućih plinova i plamena sagorijevanja. Pregrijana tekuća faza ostaje u termodinamički metastabilnom stanju sve dok se agregatno stanje kapljica ne promijeni. Kako temperatura kapljice postaje sve bliža granici pregrijanosti proces stvaranja parnih mjehurića postaje dominantniji, isparavanje je sve brže te naposljetku dolazi do slabljenja međumolekulskih sila u pregrijanoj tekućini<sup>18</sup>. Neki od uvjeta bez kojih do eksplozije ne dolazi su prisutnost normalnih parafinskih ugljikovodika, *n*-pentadekana, *n*-

heksadekana, *n*-parafina, *n*-tridekana te *n*-tetradekana. Osim sastava emulzija utjecaj imaju i potporna vlakna, prisutnost čestica prašine te plin koji je otopljen u emulziji. Nadalje, nije svejedno o kakvoj je vrsti emulzija riječ. Na primjer, *n*-dodekan ne uzrokuje mikro eksploziju emulzije tipa voda u ulju, ali uzrokuje u emulzijama ulje u vodi<sup>20,21</sup>. Nakon mikro eksplozije slijedi sekundarna atomizacija u kojoj nastanu brojne sekundarne kapljice koje zbog svoje male površine isparavaju veoma brzo. Zbog kratkog vremena postojanja sekundarnih kapljica, vremena za pirolitičke reakcije u kojima se stvara ugljični ostatak je malo. Obzirom na iznimno brzo raspadanje pregrijanog sustava sekundarnim kapljicama je omogućeno brzo i učinkovito raspršenje u velikom volumenu, a stoga i miješanje zraka sa područjem isparavanja koje je bitno za sprječavanje stvaranja čađi i neproreagiranih ugljikovodika. Zaključno, izgaranje emulzija je potencijalan način ublaživanja i rješavanja problema ekološke naravi. Navedena svojstva uz daljnja istraživanja i razne modifikacije mogu dovesti do čisteg okoliša te učinkovitije upotrebe ovog izvora energije. Dakle, u slučaju mikro eksplozije veća je energijska učinkovitost loživog ulja te njegovo izgaranje traje duže. Nadalje, ispitivanja potvrđuju postojanje emulzija koje su protupožarne te čije se požarne kugle gase same od sebe kod prolijevanja ili slučajnog zapaljenja, što je samo još jedna od prednosti upotrebe emulzija<sup>18</sup>.

### 2.4.3. Stabilnost emulzija

Stabilnost emulzija opisuje se kao mjera otpornosti prema koalescenciji dispergiranih kapi vode<sup>16</sup>. Razlozi zbog kojih je iznimno važno istraživati stabilnost emulzija su industrijske prirode i poznavati stabilnost korištene emulzije znači veće iskorištenje, veću energijsku učinkovitost i manje kvarove<sup>12</sup>. Faktori koji utječu na koalescenciju manjih u veće kapi su maseni udio asfaltena i smole, aromata, modul elastičnosti i viskoznost te vrijeme koje prolazi od trenutka formiranja emulzije. Rezultati mnogobrojnih istraživanja su pokazali povećanje stabilnosti emulzija s povećanjem koncentracije asfaltena, dok sama smola nema značajnog utjecaja bez prisutnih asfaltena<sup>22</sup>. Ove analize potvrdili su između ostalih i Nghiem<sup>23</sup>, Ortega<sup>24</sup> te Aguilera<sup>25</sup>. Istraživanja su otkrila minimalni maseni udio asfaltena i smole, kako bi stabilnost bila zadovoljavajuća, od 3 mas. % barem jednog spoja. Što se tiče lako hlapivih aromata, ukoliko je njihov maseni udio jednak ili viši od onog asfaltena, do formiranja emulzije neće doći. Željeni maseni udio aromata jest oko 3 mas. %<sup>26-28</sup>.

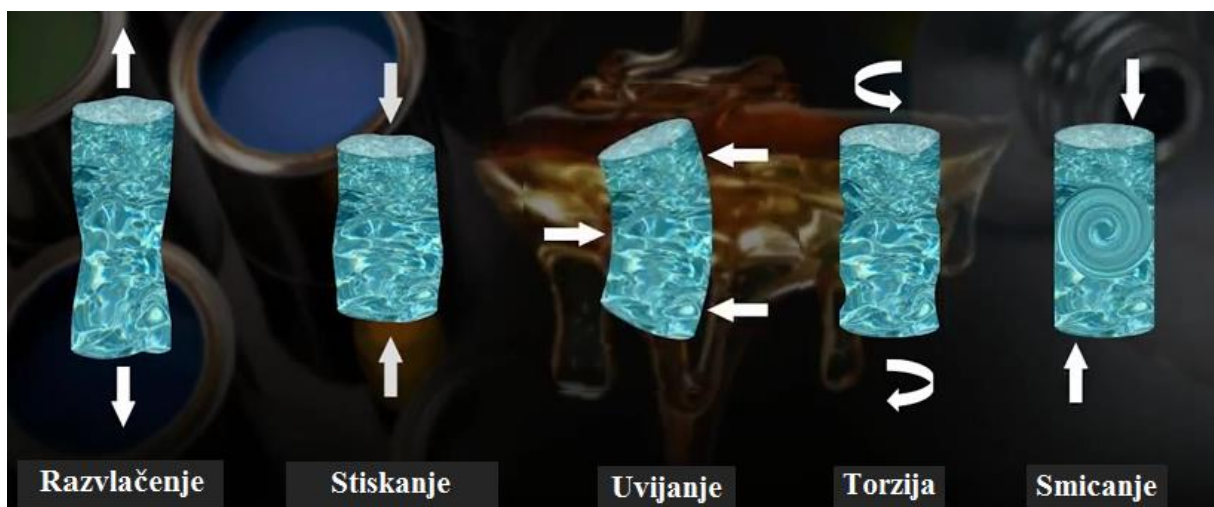
Kada je efekt viskoznosti izraženiji od efekta elastičnosti, emulzije su nestabilne. Linearno viskoelastično područje je područje na kojem u sustavu ne dolazi do pucanja usprkos primijenjenom pritisku. Što je to područje veće, to je emulzija stabilnija<sup>24</sup>. Modul elastičnosti direktno je pod utjecajem tvari koje tvore emulziju jer sastav emulzija određuje jakost intermolekulskih sila koje određuju koliko je neka emulzija elastična, a time i stabilna. Što je modul elastičnosti veći, to je emulzija stabilnija. Kada smičnim naprezanjem djelujemo na emulziju, na površini emulzije stvorit će se gradijent naprezanja što nadalje rezultira višim modulom elastičnosti<sup>29</sup>. Zadnji čimbenik koji utječe na stabilnost emulzija jest vrijeme koje prođe od formiranja emulzija. Fingas i Fieldhouse<sup>30</sup> došli su do zaključka da je udio vode u emulzijama najsigurniji za odrediti tjedan dana nakon stvaranja emulzije. Kod manje stabilnih emulzija je čest slučaj da se udio vode značajno mijenja u prvih tjedan dana te prerani rezultati nisu pouzdani.

## 2.5. Reologija

Reologija je znanost o deformaciji i karakteristikama tečenja materijala pod djelovanjem vanjskih sila. Izraz dolazi od grčke riječi *rheos* koja znači protok i engleskog nastavka za znanstvene discipline *-logy*. Glavne utjecaje na reološko ponašanje materijala imaju vrsta i svojstva materijala, intenzitet sile, tlak i temperatura. Materijale prema vrsti možemo podijeliti na tekuće i krute materijale. Kod tekućina očigledna je sposobnost tečenja, dok kod krutih materijala nije. Sa znanstvenog aspekta ova podjela ne daje mnogo informacija i materijali su kompleksniji. Reologija omogućuje točnije definiranje materijala jer za materijale poput šampona, gelova, ljepljiva, krema ili guma podjela na tekućine i krutine nije dovoljna. Svi materijali mogu se svrstati pod viskoelastične jer u svom sastavu imaju i viskozne i elastične dijelove. Materijali koji su više viskozni su tekućine, a materijali koji su više elastični su krutine.

Reološka ispitivanja označuju u suštini viskozna mjerenja, njenu promjenu sa vremenom, naprežanjem i temperaturom<sup>31</sup>. Izraz viskoznost nastao je od latinske riječi *viscosus* što znači ljepljiv, a označuje trenje koje je nastalo pri strujanju fluida zbog različite brzine gibanja njegovih slojeva. Međumolekulske kohezijske sile u fluidima i adhezijske sile između fluida i krutih tijela kroz koje se strujanje odvija uzrokuju različita naprežanja, a time i viskoznost. Razlikujemo dinamičku i kinematičku viskoznost. Dinamička viskoznost ( $\eta$ ) označava koeficijent viskoznosti koji se mjeri se u paskalsekundama. Kinematička viskoznost je omjer dinamičke viskoznosti i gustoće fluida, te se mjeri u kvadratnim metrima po sekundi<sup>32</sup>.

Pri reološkim mjerenjima unutarne deformacije fluida reometar u principu mjeri njihovu gustoću<sup>31</sup>. Najučestalije sile koje uzrokuju deformacije su napetost kojom se čestice fluida razdvajaju, dakle tu se fluid pokušava raširiti, napetost kojom se čestice fluida stišču, napetost koja se stvara pri savijanju fluida, dakle na dvije različite strane se djeluje suprotnim silama, torzija stvorena pri uvijanju fluida te napetost do koje dolazi pri djelovanju jedne sile na jednom dijelu fluida, a druge sile na suprotni dio fluida. Sve navedene sile prikazane su na Slici 2.5.<sup>33</sup>.



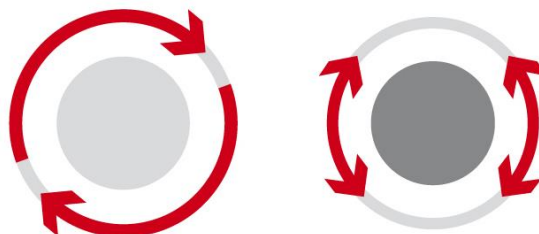
Slika 2.5. Vrste sile koje djeluju na fluide pri protoku fluida<sup>33</sup>



Vrlo učestali pojmovi u reologiji su smična brzina i smično naprezanje. Povezanost među njima je temelj svih mjerenja jer se preko te povezanosti dolazi do rezultata o viskoznosti materijala. Pri protoku fluida kroz cijev pojavljuje se gradijent brzine. Brzina protoka uz stjenku cijevi se najviše razlikuje od brzine protoka po sredini cijevi, te dijeljenjem razlike tih dviju brzina sa njihovom relativnom udaljenošću dobije se smična brzina. Smično naprezanje je sila koja djeluje na određeno područje. Direktna poveznica između smične brzine i smičnog naprezanja je ta da pri većem smičnom napreznju fluidi protječu većom smičnom brzinom. Što je fluid viskozniji to je veća sila potrebna za protok, te je brzina manja. Uz pojašnjenje ova dva pojma, konkretnija definicija viskoznosti bi bila da je viskoznost razlomak smičnog naprezanja [ $\text{N/m}^2$ ] i smične brzine [ $1/\text{s}$ ]. Nekada se mjerna jedinica za viskoznost iskazivala dijeljenjem navedenih mjernih jedinica, a zvala se poise. Češće se koristila u centipoise obliku, [cP], te je viskoznost vode iznosila  $1 \text{ cP}^{33}$ .

### 2.5.1. Reometar

Reometar mjeri okretni moment, kut odklona, brzinu i temperaturu, a svi ostali parametri se izračunavaju. Temperatura se mjeri u uređaju, u neposrednoj blizini uzorka. Većina reoloških paramerata uvelike ovisi o temperaturi, a koliko temperatura može utjecati pokazuje zabilježeni podatak promjene viskoznosti za 7 % pri povišenju temperature za samo  $1 \text{ }^\circ\text{C}$ . Ostali parametri koje reometar mjeri su smično naprezanje, deformacija i smična brzina. Dva su osnovna tipa mjerenja koja reometri nude, rotacijski test i oscilatorski test. Rotacije oba tipa su prikazane na Slici 2.6. Razlika među njima jest da se kod rotacijskog testa mjerna posuda okreće u jednom smjeru, dok kod oscilacijskog testa mjerna posuda oscilira oko osi<sup>34</sup>.



Slika 2.6. Smjer rotacija u reometru Anton Paar<sup>34</sup>

Što se tiče loživog ulja, upravo je prisutnost asfaltena, smole i parafina izvor problema u proizvodnji, transportu i industrijskog preradbi. Nakupljanje čvrstih tvari u rezervoaru i cijevima može dovesti do oštećenja u samim pogonima, uz probleme sa pumpanjem. Reološka ispitivanja omogućuju utvrđivanje učinkovitosti inhibitora emulzifikacije koje dovode do deformacija<sup>34</sup>.

## 2.6. Utjecaj temperature na viskoznost loživog ulja

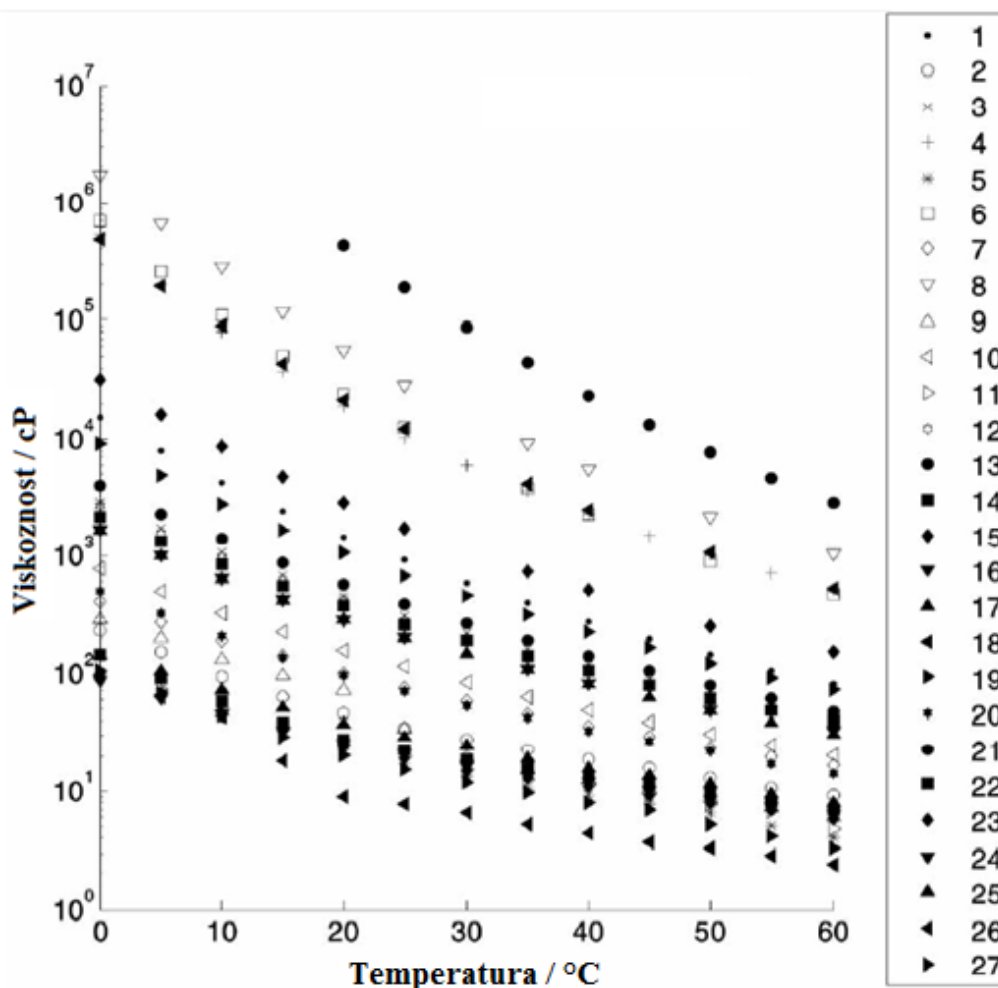
Većina loživih ulja prati svojstvo sniženja viskoznosti s povišenjem temperature. Jednadžba koja prikazuje odnos temperatura – viskoznost prikazana je u nastavku, izraz 2.



$$\log \mu = A + B / T \quad (2)$$

u kojem  $\mu$  označuje viskoznost, A i B označuju konstantne karakteristike svakog pojedinog ulja, a  $T$  označuje temperaturu u Kelvinima<sup>8</sup>. Ova jednadžba poznata je kao Arrheniusova jednadžba, a objašnjava procese pod temperaturnim utjecajem<sup>7</sup>. Upravo je ona upotrijebljena pri modeliranju stope koalescencije kako gustih emulzija tako i dvofaznih emulzija<sup>35,36</sup>.

Jedan od znanstvenih radova koji pokazuje ovisnost viskoznosti loživog ulja o temperaturi je rad V. Hemmingsena i A. Silset<sup>7</sup>. Oni su u svrhu ispitivanja viskoznosti, tendencije promjene viskoznosti i određivanja kritičnog električnog polja proveli niz mjerenja na 27 različitih loživih ulja, uzorkovanih diljem svijeta. Neki uzorci su bili čisto loživo ulje, a neki su sadržavali određene udjele vode. Viskoznost je bila mjerena od 0 °C do 60 °C, a rezultati su prikazani na Slici 2.7. Tijekom porasta temperature intermolekulske veze među molekulama pucaju te dolazi do sniženja viskoznosti. Obzirom na veliki spektar uzoraka, rezultati veoma variraju. Zabilježena je razlika od gotovo 100 000 cP između uzorka sa najvišom i najnižom viskoznosti, pri čemu je Uzorak 13, koji je pokazao najvišu viskoznost, u skoro krutom stanju pri sobnoj temperaturi.



Slika 2.7. Rezultati reoloških ispitivanja Hemmingsena i Silseta<sup>7</sup>

Za analizu rezultata korištena je uz Arrheniusovu jednadžbu i jednadžba (3) koja opisuje Binghamove plastične fluide:

$$\tau = \tau_0 + \eta_p \times D \quad (3)$$

gdje  $\tau$  predstavlja smično naprezanje,  $\tau_0$  naprezanje Binghamovog plastičnog polja,  $\eta_p$  plastičnu viskoznost, a  $D$  brzinu smicanja<sup>7</sup>.

Pri nižim temperaturama neki uzorci (Uzorak 5) slijede tu jednadžbu te pripadaju skupini Binghamovih fluida.

## 3. Eksperimentalni dio

### 3.1. Materijali

Loživo ulje (LU) koje se koristilo u ovim istraživanjima je imalo gustoću  $981,1 \text{ kg/m}^3$ , kinematičku viskoznost na  $50 \text{ }^\circ\text{C}$   $10007,0 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$ , ukupni sumpor  $1,03 \text{ mas. \%}$  te količinu vode od  $0,1 \text{ vol. \%}$ . Ostali materijali bili su emulzije vode u ulju. Namješavanje je obavljeno u INA, d.d. – Rafinerija Sisak. Prilikom pripreme emulzije nazivne vrijednosti  $10 \text{ mas. \%}$  u daljnjem tekstu referirane kao E10 namiješano je  $890 \text{ litara}$  loživog ulja (LU) i  $90 \text{ litara}$  vode. Za gustoću vode uzeta je teorijska vrijednost pri  $15 \text{ }^\circ\text{C}$  koja iznosi  $999,1 \text{ kg/m}^3$  dok za vrijednost loživog ulja je korištena izmjerena vrijednost  $981,1 \text{ kg/m}^3$  (također pri  $15 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Iz navedenih vrijednosti gustoća i volumena izračunato je da teorijski udio vode u E10 iznosi  $9,34 \text{ mas. \%}$ . Emulzija nazivne vrijednosti  $20 \text{ mas. \%}$ , u daljnjem tekstu E20, priređena je iz E10, namješavanjem  $500 \text{ litara}$  E10 i  $48 \text{ litara}$  vode. Ako pretpostavimo da se gustoća emulzije E10 mijenja proporcionalno udjelu pojedinih komponenti onda izračunom dobivamo da teorijski maseni udio vode u E20 iznosi  $17,40 \text{ mas. \%}$ . Emulzije su uzorkovane u periodu od četiri tjedna. Uzorci koji počinju sa brojem 2 uzeti su nakon 7 dana stajanja emulzije, brojem 3 nakon 14 dana stajanja emulzije, a brojem 4 nakon 21 dana stajanja.

### 3.2. Metode

#### 3.2.1. Termogravimetrija

Termogravimetrijske analize se provode u svrhu određivanja gubitka mase materija pod djelovanjem temperature u kontroliranom okruženju. Rezultati termogravimetrije ukazuju na sastav i stabilnost emulzija, uključujući i toplinsku stabilnost. Mjerenja su se izvodila na uređaju TGAQQ 500. Uzorak se je zagrijavao od  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  do  $200 \text{ }^\circ\text{C}$ , u struji dušika, kako bi se ustanovio udio vode u uzorku. Temperatura je rasla brzinom od  $10 \text{ }^\circ\text{C}$  po minuti, te je svako mjerenje trajalo oko 18 minuta. Prije svakog novog mjerenja posudica se je palila kako bi bila u potpunosti čista, uređaj je bio tariran na praznu posudicu, u koju se zatim nanosilo između  $9$  i  $15 \text{ mg}$  uzorka. Podaci su se obrađivali u QSeries-[Q500-1246-TGA Q500@Mfg-tga] i Microsoft Excel programu.



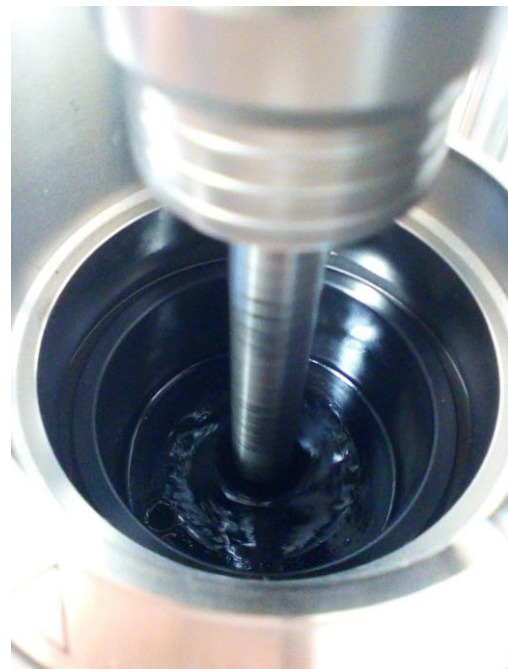
Slika 3.1. Termogravimetrijski uređaj TGAQQ 500

### 3.2.2. Reologija

Reometar mjeri okretni moment, kut otklona, brzinu i temperaturu, a svi ostali parametri se izračunavaju. Temperatura se mjeri u uređaju, u neposrednoj blizini uzorka. Mjerenja su se izvodila na uređaju Anton Paar Rheolab QC C-PTD 180/AIR/QC. Uzorak je se najprije zagrijavao u sušioniku u prosjeku 5 minuta (temperatura oko 50 °C), u svrhu dobivanja više tečljivog uzorka. To je uvelike olakšalo prelijevanje uzorka. Posuda iz koje je uzorak preliven držana je začepljena, i prije izvođenja mjerenja bila je promućkana. Tako je se postupalo kako bi potencijalne isparene komponente ostale u emulziji, te mućkanjem vratile u masu uzorka. Nakon mućkanja,  $19 \pm 0,2$  g uzorka se prelilo u C-CC27/QC-LTD posudu za mjerenje. Nakon toga je uzorak bio spreman za mjerenje. Parametri reometra su se podešavali na računalu. Najprije se mjerila ovisnost viskoznosti o smičnoj brzini (1 do 100 s<sup>-1</sup>), pri stalnoj temperaturi,  $t = 25$  °C, a zatim ovisnost viskoznosti o temperaturi. Tu je postavljeno homogeniziranje uzorka, a tek onda je slijedilo zagrijavanje posude te hlađenje. Homogeniziranje se je provodilo miješanjem u trajanju od 2 minute pri 50 s<sup>-1</sup> prije izvođenja mjerenja. Uzorci su bili zagrijavani od 25 °C do 50 °C i od 25 °C do 100 °C pri čemu je smična brzina bila konstantna, 50 s<sup>-1</sup>.



Slika 3.2. Reometar Anton Paar RheolabQC C-PTD 180/AIR/QC



Slika 3.3. Uzorak u posudi za vrijeme reoloških ispitivanja

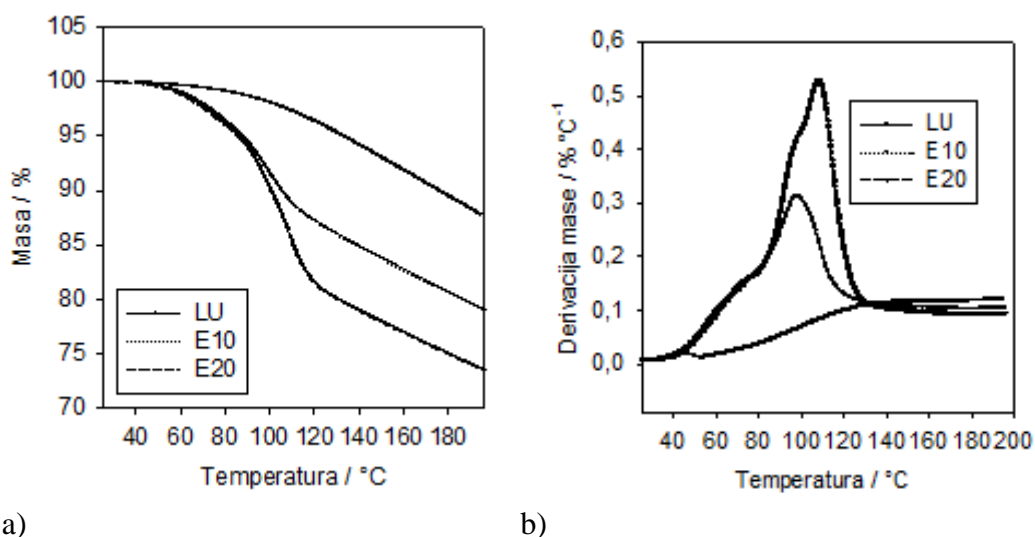
## 4. Rezultati i rasprava

### 4.1. Određivanje udjela vode u emulzijama loživog ulja termogravimetrijom

Termogravimetrijom možemo utvrditi udio vode jer ona isparava pri 100 °C. U slučaju da se izmjereni udjeli vode značajno razlikuju s obzirom na mjesto uzimanja uzorka (vrh ili dno), emulzija je nestabilna. Voda je veće gustoće od loživog ulja te prirodno je da se ona skuplja na dnu posude, što za sobom nosi smanjenje njenog udjela na vrhu posude. Na Slici 4.1. prikazana je promjena mase emulzija s povišenjem temperature od 30 °C do 200 °C. Očitane vrijednosti udjela vode na početku i kraju mjerenja dane su u Tablici 4.1. Za izračun gubitka vode korištena je sljedeća formula:

$$\text{udio vode} = (m_{50} - m_{130})_{E10} + (m_{50} - m_{130})_{LU} \quad (3)$$

gdje je  $(m_{50} - m_{130})_{E10}$  razlika mase pri 50 °C i mase pri 130 °C od uzorka E10, a  $(m_{50} - m_{130})_{LU}$  razlika mase pri 50 °C i mase pri 130 °C od uzorka LU. Vrelište vode iznosi 100 °C, te odabirom temperatura 50 °C i 130 °C obuhvaćena je sva isparena voda.



Slika 4.1. Prikaz promjene mase u ovisnosti o temperaturi, (a), i isti prikaz s deriviranom masom, (b)

Iz Slike 4.1. (a) može se opaziti sniženje mase uzorka s povišenjem temperature. To se događa zato što voda isparava. Sniženje mase je najizraženije u uzorku E20, gdje je postotak promjene veći od 25 %. Čisto loživo ulje pokazuje najmanji postotak promjene, a do temperature od 70 °C se gotovo ne razlikuje od uzoraka E10 i E20. Do temperature,  $t = 100$  °C, E10 i E20 pokazuju približno jednake promjene, ali od navedene temperature do kraja mjerenja uzorak E10 gubi na masi oko 10 % manje od uzorka E20.

Tablica 4.1. Maseni udjeli početnih uzoraka, LU, E10 i E20 pri temperaturi 50 °C i 100 °C

	Masa ( 50°C) / mas. %	Masa ( 130°C) / mas. %	Udio vode / mas. %
LU	99,83	95,34	4,49
E10	99,64	85,96	9,61
E20	99,54	80,04	15,79

Tablica 4.2. Maseni udjeli za uzorke E10 pri temperaturi 50 °C i 130 °C uzorkovane na različite dane

	Masa ( 50°C) / mas. %	Masa ( 130°C) / mas. %	Udio vode / mas. %
E10	99,64	85,96	9,61
2E10D	99,50	85,21	10,22
2E10V	99,42	85,22	10,13
3E10D	99,76	86,21	9,47
3E10V	99,65	85,96	9,63
4E10D	99,72	87,08	8,56
4E10V	99,75	85,81	9,87

Udio vode se kreće od 8,56 mas. % do 10,22 mas. % za uzorke uzorkovane pri dnu, te od 9,61 mas. % do 10,13 mas. % za uzorke uzorkovane pri vrhu. U Tablici 4.2. je dana promjena udjela vode u mas. % obzirom na uzorak E10. Kod uzoraka uzorkovanih pri dnu može se primijetiti početan rast u udjelu vode od 6,35 %, nakon kojeg se udio smanjuje. Vode je manje za 1,46 % u uzorku 3E10D, a na kraju istraživanja, za uzorak 4E10D se masa vode smanjila za čak 10,93 % od početne. Za uzorke uzorkovane pri vrhu razlika je manja. Za uzorak 2E10V zamijećen je rast udjela vode od 5,41 % u odnosu na početni uzorak E10, dok za uzorke 3E10V i 4E10V nema značajne razlike. Zaključno, promjene u masi vode u uzorku koji je početno sadržavao 10 mas. % vode nisu značajne, ali ni zanemarive. Emulzija je smatrana stabilnom, a male varijacije mogu se pripisati nehomogenosti uzorka.

Tablica 4.3. Promjena udjela vode u postocima obzirom na početnu emulziju E10

Uzorak	2E10D	3E10D	4E10D	2E10V	3E10V	4E10V
Promjena / %	6,35	-1,46	-10,93	5,41	0,21	2,71

Isti postupak izračuna primijenjen je na uzorke E20. Korištena je formula 4, koja je ista kao formula 3 uz promjenu prvog i drugog člana gdje su u ovom slučaju korišteni rezultati uzorka E20.

$$\text{udio vode} = (m_{50} - m_{130})_{E20} + (m_{50} - m_{130})_{LU} \quad (4)$$

gdje je  $(m_{50} - m_{130})_{E20}$  razlika mase pri 50 °C i mase pri 130 °C od uzorka E20, a  $(m_{50} - m_{130})_{LU}$  razlika mase pri 50 °C i mase pri 130 °C od uzorka LU.

Tablica 4.4. Maseni udjeli uzorka E20 pri temperaturi 50 °C i 130 °C uzorkovane na različite dane

	Masa ( 50 °C) / mas %	Masa ( 130 °C) / mas %	Udio vode / mas %
E20	99,54	80,04	15,79
2E20D	99,65	78,13	17,81
2E20V	99,26	77,15	18,40
3E20D	99,34	79,73	15,90
3E20V	99,59	80,97	14,91
4E20D	99,58	78,93	16,94
4E20V	99,77	75,43	20,63

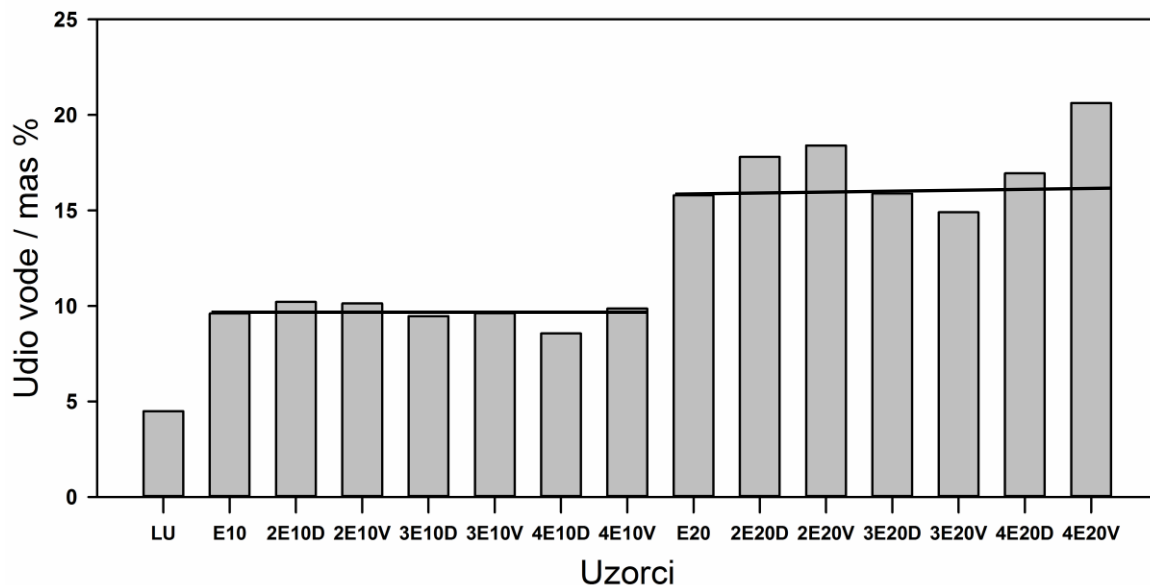
Udio vode se kreće od 15,79 mas % do 17,81 mas % za uzorke uzorkovane pri dnu, a od 14,91 mas % do 20,63 mas % za uzorke uzorkovane pri vrhu. Promjena udjela vode prati trend povišenja za 2E20 uzorke, smanjenja za 3E20, te ponovno povišenja za 4E20 uzorke. Kako promjena izgleda u postocima u usporedbi sa čistim E20 uzorkom vidljivo je u Tablici 4.5..

Tablica 4.5. Promjena udjela vode u postocima obzirom na početnu emulziju E20

Uzorak	2E20V	3E20V	4E20V	2E20D	3E20D	4E20D
Promjena / %	16,53	-5,57	30,65	12,79	0,70	7,28

Za uzorak 4E20V je promjena najznačajnija, i udio vode je tu narastao za značajnih 30,65 %. Obzirom na značajnije promjene i razlike između vrha i dna može se zaključiti da je emulzija E20 manje stabilna od emulzije E10. Kod emulzije E20 ne postoji trend promjene već su te promjene nasumične.

Za bolju vizualizaciju promjena i odstupanja od početnih emulzija na Slici 4.2. su stupčano prikazani rezultati. Crnim zadebljanim linijama označeni su udjeli vode za E10 i E20 uzorke kako bi odstupanja kroz vrijeme bila što vidljivija.

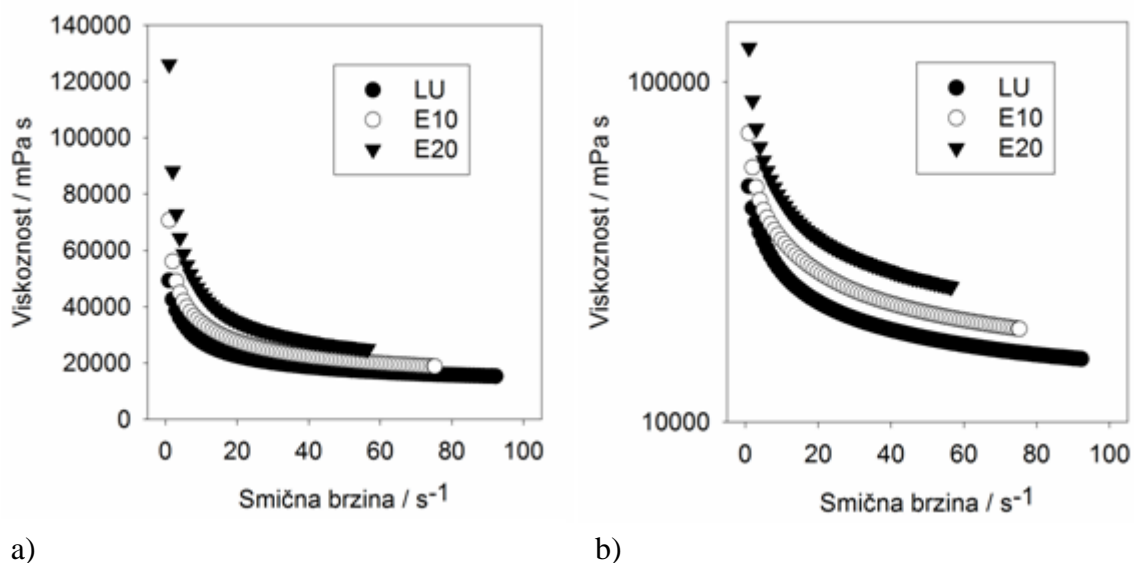


Slika 4.2. Prikaz udjela vode za sve ispitivane uzorke

## 4.2. Utjecaj vode na svojstva emulzija

### 4.2.1. Utjecaj udjela vode na promjenu viskoznosti

Navedena literatura u poglavlju 2.6. sugerira rast viskoznosti povećanjem udjela vode u emulziji. Kako bi to bilo provjereno, uzorci su podvrgnuti mjerenju dinamičke viskoznosti pomoću reometra. Dolje prikazani reogrami su prikaz promjene viskoznosti s povećanjem smične brzine od 1 do 100  $s^{-1}$  za uzorke LU, E10 i E20. Temperatura je bila konstantna, sobna temperatura,  $t = 25\text{ }^{\circ}C$ .



Slika 4.3. Prikaz promjene viskoznosti s povećanjem smične brzine, za uzorke LU, E10 i E20, (a) linearni prikaz, (b) logaritamski prikaz



Uspoređujući uzorke vidi se smanjenje viskoznosti povećanjem smične brzine. Pri niskim smičnim brzinama vidi se velika razlika u dinamičkoj viskoznosti između čistog loživog ulja i emulzija loživo ulje / voda. Uzorak E20 ima najviše vrijednosti viskoznosti, te je ona na početku mjerenja, pri smičnoj brzini od  $1 \text{ s}^{-1}$  veća 2,5 puta od viskoznosti LU, te 1,7 puta veća od viskoznosti E10. U brojevima, viskoznost iznosi 122002 mPa s (E20), 70714 mPa s (E10), 49344 mPa s (LU). Povećanjem smične brzine, razlika u viskoznosti među uzorcima je sve manja. Vrijednosti pri  $20 \text{ s}^{-1}$  su 33031 mPa s (E20), 23303 mPa s (E10), 22546 mPa s (LU). Tu je također viskoznost uzorka E20 najviša, 1,47 i 1,42 puta je veća od viskoznosti uzoraka E10 i LU. Iako se vrijednosti viskoznosti nastavljaju smanjivati tokom povećanja smične brzine, te razlike nisu značajne kao ni razlike među uzorcima koje su neznatno manje od onih spomenutih pri  $20 \text{ s}^{-1}$ . Iz navedenog je vidljivo da je reologija odgovarajuća metoda za praćenje promjena udjela vode jer je ona povezana s promjenom viskoznosti koja se je uspješno pratila u mjerenjima.

Tablica 4.6. Vrijednosti viskoznosti uzoraka LU, E10 i E20 pri smičnim brzinama od 5, 20 i  $50 \text{ s}^{-1}$

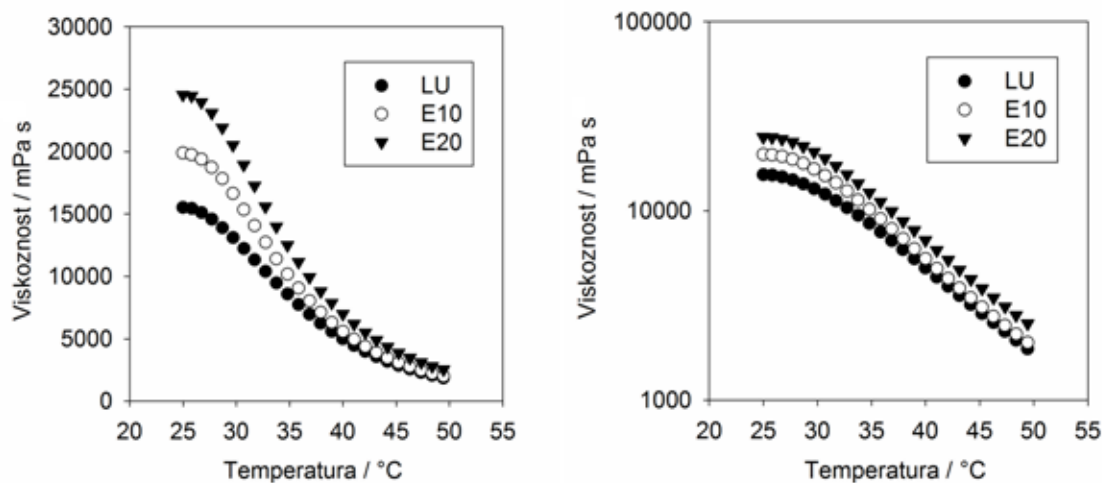
	LU / mPa s	E10 / mPa s	E20 / mPa s
$5 \text{ s}^{-1}$	33988	41995	58787
$20 \text{ s}^{-1}$	22546	27688	34663
$50 \text{ s}^{-1}$	17635	20945	25925

Pomoću Tablice 4.6. uspoređeni su uzorci međusobno. Već je iz tablice vidljivo da uzorak E20 odskaka najviše, a da su viskoznosti uzoraka LU i E10 bliže jedna drugoj. Pri smičnoj brzini od  $5 \text{ s}^{-1}$  uzorak LU ima vrijednost viskoznosti veću 19,1 % od uzorka E10. Pri smičnim brzinama  $20 \text{ s}^{-1}$  i  $50 \text{ s}^{-1}$  veću viskoznost pokazuje uzorak E10, i to 20,8 % za  $20 \text{ s}^{-1}$  i 18,8 % za  $50 \text{ s}^{-1}$ . Uzorak E20 pokazuje znatno veće vrijednosti viskoznosti. Pri smičnoj brzini od  $5 \text{ s}^{-1}$  ona je veća za 45,2 % od viskoznosti uzorka LU. Pri smičnoj brzini  $20 \text{ s}^{-1}$  razlika je nešto manja, te je viskoznost veća 35,0 % od one uzorka LU. Naposljetku, viskoznost uzorka E20 pri smičnoj brzini  $50 \text{ s}^{-1}$  veća je 32,0 % od viskoznosti uzorka LU. Vidljivo je smanjenje razlike u viskoznosti povećanjem smične brzine, ali i pri najvećoj smičnoj brzini viskoznost je znatno viša za uzorak E20. To znači da je uzorak koji sadrži 17,4 mas. % vode (E20) veće viskoznosti od čistog loživog ulja neovisno o smičnim brzinama koje na njega djeluju. To se ne može reći za uzorak E10 u kojem je udio vode 9,3 mas. %. Razlike nisu visokog postotka, one iznose redom za  $5 \text{ s}^{-1}$ ,  $20 \text{ s}^{-1}$  i  $50 \text{ s}^{-1}$  19,1 %, 18,6 % i 15,8 %. Ovdje je također vidljivo smanjenje razlike između viskoznosti loživog ulja i emulzije s povišenjem smične brzine, no ta razlika puno sporije opada nego kod usporedbe loživog ulja sa uzorkom E20. Dakle, uzorak E20 znatno je pogodniji za procese koji zahtijevaju veću viskoznost.

#### 4.2.2. Promjena viskoznosti s promjenom temperature

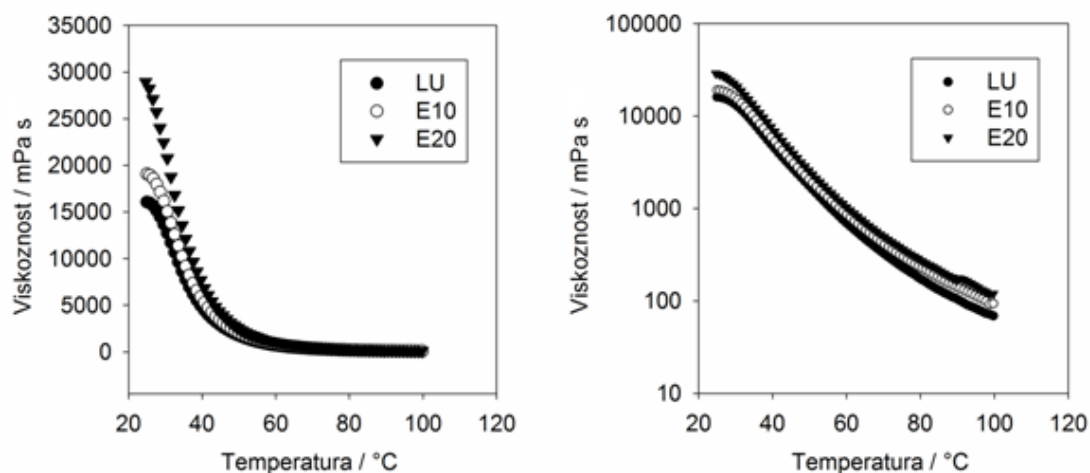
Obzirom da prilikom prijenosa fluida kroz cjevovode želimo imati određenu viskoznost istog, važno je istražiti kako se viskoznost mijenja promjenom temperature. Na reometru je izvedeno niz mjerenja čija je svrha bila utvrditi viskozno ponašanje uzoraka. Provedena su

dva seta mjerenja, prvi u kojem je temperatura rasla od 25 °C do 50 °C, te drugi u kojem je temperatura rasla od 25 °C do 100 °C. Rezultati su prikazani u nastavku.



a)

b)



c)

d)

Slika 4.4. Prikaz promjene viskoznosti od 25 °C do 50 °C za uzorke LU, E10, E20, linearni prikaz (a), logaritamski prikaz (b), i do 100 °C, linearni prikaz (c) i logaritamski prikaz (d)

Na gornja četiri grafa prikazane su promjene viskoznosti čistog loživog ulja i polaznih emulzija pri povišenju temperature od 25 °C do 50 °C i 100 °C. Najvišu vrijednost viskoznosti pokazuje pri početnoj temperaturi emulzija E20, što je i razumljivo obzirom da je tu udio vode najviši. Pri početnoj temperaturi je kod uzorka E20 vrijednost viskoznosti veća 1,24 puta od viskoznosti E10, a 1,58 puta od viskoznosti LU. Slični omjeri ponavljaju se pri temperaturama 50 °C i 100 °C, gdje je viskoznost E20 veća 1,26 puta (50 °C) i 1,28 puta (100 °C) od viskoznosti E10, a 1,36 puta (50 °C) i 1,84 puta (100 °C) od viskoznosti LU. Najveći pad viskoznosti od početne temperature do krajnje pokazao je uzorak LU kod kojeg je viskoznost pala za 99,58 %, dok je kod uzoraka E10 i E20 postotak pada zanemarivo manji, 99,52 %. Vrijednosti koje su se koristile za ovu analizu dane su u Tablici 4.7.

Tablica 4.7. Vrijednosti viskoznosti uzoraka LU, E10 i E20 pri određenim temperaturama

	LU / mPa s	E10 / mPa s	E20 / mPa s
25 °C	15527,0	19890,0	24557,0
50 °C	1866,7	2015,1	2541,4
100 °C	65,2	93,9	119,9

U Tablici 4.8. dani su postoci za koji je veća viskoznost uzoraka E10 i E20 od uzorka LU pri temperaturama,  $t = 40\text{ °C}$ ,  $t = 60\text{ °C}$ ,  $t = 80\text{ °C}$  te  $t = 100\text{ °C}$ .

Tablica 4.8. Razlika u viskoznosti u postocima za uzorke E10 i E20 obzirom na uzorak LU pri određenim temperaturama

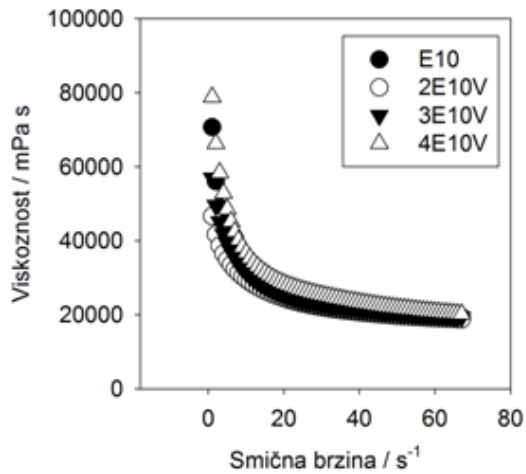
	40 °C	60 °C	80 °C	100 °C
E10	334 %	311 %	154 %	44 %
E20	459 %	394 %	207 %	83 %

Pri najnižoj promatranoj temperaturi je povećanje viskoznosti najveće. Za uzorak E10 visokih 334 %, a za E20 čak 459 %. Povećanjem temperature je postotak padao, ali pri temperaturi,  $t = 60\text{ °C}$  je on i dalje bio visokih 311 % za uzorak E10, te 394 % za uzorak E20. Značajnija razlika slijedi pri temperaturi,  $t = 80\text{ °C}$ , pri kojoj je postotak viskoznosti za uzorak E10 veći od viskoznosti uzorka LU za 154 %, a uzorak E20 207 %. Pri najvišoj promatranoj temperaturi, rast viskoznosti je najniži. Ima vrijednost 44 % i 84 % za uzorke E10 i E20. Obzirom na velike vrijednosti pri nižim temperaturama, postoji pri temperaturi,  $t = 100\text{ °C}$  se ne čine velikim, ali viskoznost uzorka E10 je skoro za pola veća od uzorka LU, a u uzorku E20 je ona još veća, te se može zaključiti da viskoznost emulzija jako ovisi o udjelima vode u početnim emulzijama te o temperaturi.

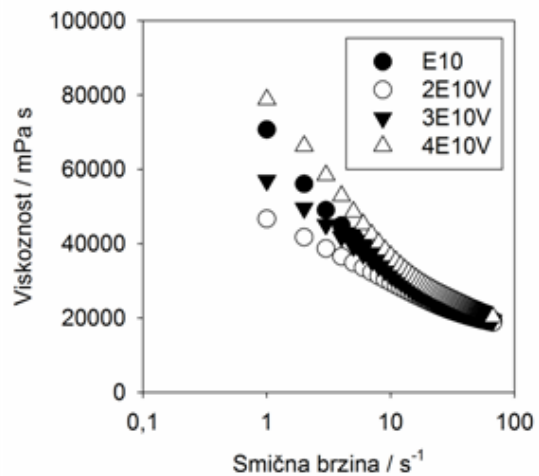
### 4.3. Praćenje promjene viskoznosti s vremenom

#### 4.3.1. Promjena viskoznosti sa smičnom brzinom za različite dane

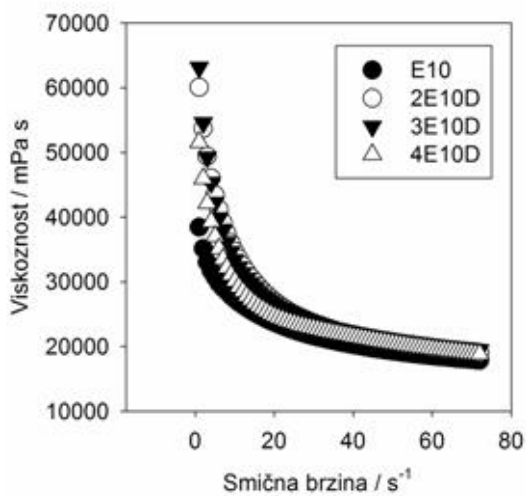
Kako bi se utvrdila stabilnost i reologija emulzija kroz vrijeme stajanja obzirom na promjenu smične brzine, izvodila su se mjerenja na četiri seta emulzija, uzorkovanih u razmaku od 7 dana. Uzorci koji na kraju oznake imaju slovo V označuju uzorke uzete s vrha posude, a one sa završnim slovom D s dna posude. Rezultati slijede u nastavku.



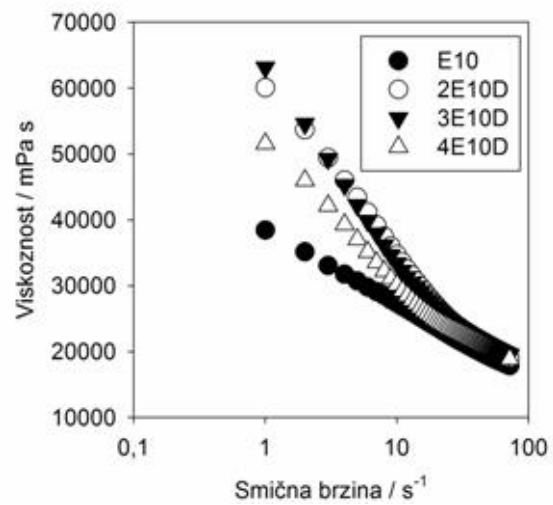
a)



b)



c)



d)

Slika 4.5. Prikaz promjene viskoznosti uzoraka E10 s povećanjem smične brzine za različite dane, a) i b) linearni i logaritamski prikaz za uzorke s vrha; c) i d) linearni i logaritamski prikaz za uzorke s dna

Iz Slike 4.5. vidljivo je da se viskoznost razlikuje u uzorcima uzetim s vrha i dna posude. Kod V uzoraka viskoznost se u prvom tjednu smanjila, a u iduća dva tjedna povećala. Kod D uzoraka zapaženo je drugačije ponašanje. U prvom tjednu viskoznost uzorka raste, u drugom tjednu pada, a u trećem tjednu ponovno raste. Iako je u trećem tjednu naveden rast viskoznosti, važno je napomenuti da je viskoznost uzorka 3E10D viša od viskoznosti uzorka 2E10D samo pri najnižim smičnim brzinama ( $1$  i  $2 \text{ s}^{-1}$ ). U četvrtom tjednu viskoznost pada. Za detaljnije uspoređivanje uzoraka uzetih s vrha i dna posude dane su Tablice 4.9. i 4.10. u kojima su navedene viskoznosti uzoraka E10, 2E10, 3E10 i 4E10 pri smičnim brzinama od  $10 \text{ s}^{-1}$ ,  $30 \text{ s}^{-1}$  i  $50 \text{ s}^{-1}$ . Tablica 4.9. sadrži rezultate za uzorke uzete s vrha posude dok Tablica 4.10. sadrži rezultate za uzorke uzete s dna posude.

Tablica 4.9. Vrijednosti viskoznosti uzoraka E10 uzetih sa vrha, za različite smične brzine i za različite dane

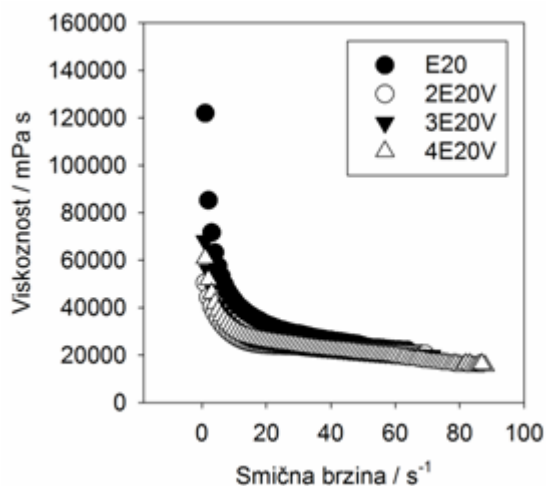
Smična brzina / s <sup>-1</sup>	E10 / mPa s	2E10V / mPa s	3E10V / mPa s	4E10V / mPa s
10	34397,3	29556,7	31532,9	36718,3
30	24333,8	22067,3	22856,6	25355,0
50	20945,4	19748,2	20564,1	21894,3

Tablica 4.10. Vrijednosti viskoznosti uzoraka E10 uzetih sa dna, za različite smične brzine i za različite dane

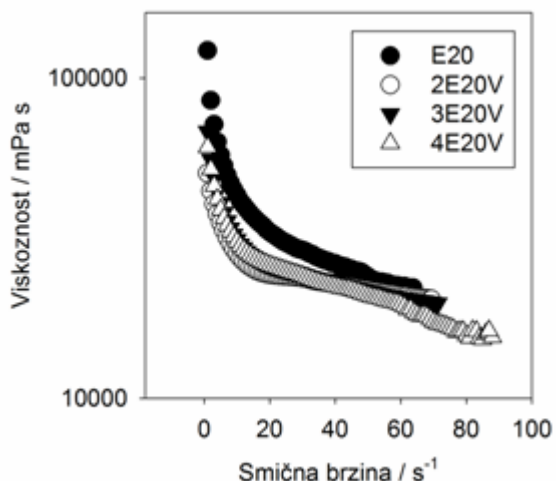
Smična brzina / s <sup>-1</sup>	E10 / mPa s	2E10D / mPa s	3E10D / mPa s	4E10D / mPa s
10	34397,3	30803,4	33423,5	29189,3
30	24333,8	22200,6	23704,2	22265,4
50	20945,4	19770,7	21077,7	20222,6

Govoreći samo o uzorcima V, može se primijetiti rast razlike između početka i kraja mjerenja. Kod uzoraka D to nije slučaj, razlika raste u slučaju 2E10D i 3E10D, ali kod 4E10D je niža. Zamijećen je porast viskoznosti za vrijeme stajanja u uzorcima V. Pri smičnoj brzini 10 s<sup>-1</sup> viskoznost je od 2. tjedna do 4. tjedna porasla za 19,5 %. Pri smičnoj brzini 30 s<sup>-1</sup>, taj rast je nešto blaži i iznosi 13,0 %, dok je pri smičnoj brzini od 50 s<sup>-1</sup> on još niži, 9,8 %. Suprotno, kod uzoraka D su emulzije kroz stajanje pokazale pad u viskoznosti. Pri smičnoj brzini 10 s<sup>-1</sup> viskoznost je od 2. tjedna do 4. tjedna pala za 5,5 %. Pri smičnoj brzini od 30 s<sup>-1</sup> taj pad je neznatan i iznosi 0,3 %, a pri smičnoj brzini od 50 s<sup>-1</sup> 2,2 %. Razmatrajući razlike među viskoznostima emulzija pri vrhu i dnu, najveća razlika se može uočiti pri smičnoj brzini od 10 s<sup>-1</sup> u četvrtom tjednu stajanja emulzije. Viskoznost je tu za uzorak pri vrhu bila viša za 7529 mPa s, što u postocima iznosi 20,5 %. Pri ostalim smičnim brzinama i danima, te se razlike kreću između 0,1 % i 5,7 %. Malo povećanje viskoznosti kod uzoraka s vrha posude i smanjenje viskoznosti kod uzoraka s dna posude može upućivati na smanjenje udjela vode u emulziji pri dnu te povećanje udjela vode emulzije pri vrhu. Obzirom da su navedene promjene male unutar četiri tjedna promatranja može se zaključiti da je emulzija E10 stabilna kroz vrijeme stajanja.

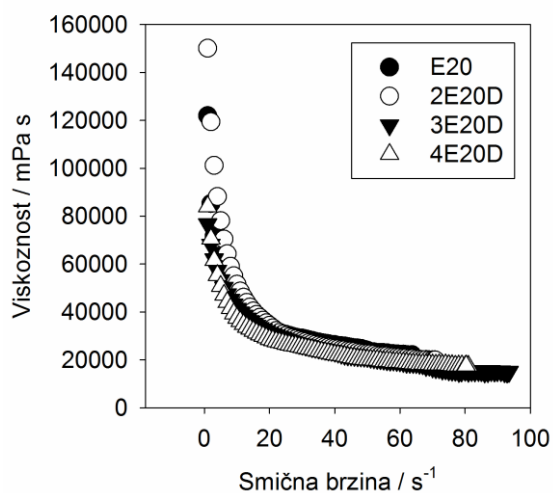
Slijede rezultati za E20 uzorke.



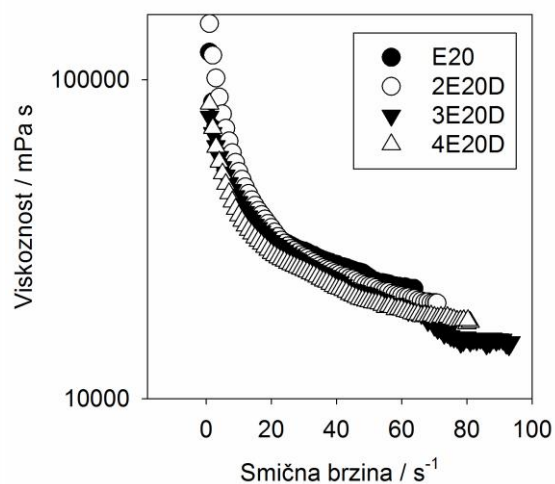
a)



b)



c)



d)

Slika 4.6. Prikaz promjene viskoznosti uzorka E20 s povećanjem smične brzine za različite dane, a) i b) linearni i logaritamski prikaz za uzorke s vrha; c) i d) linearni i logaritamski prikaz za uzorke s dna

Na Slici 4.6. prikazana je promjena viskoznosti za uzorke E20 promjenom smične brzine. Povišenjem smične brzine viskoznost se smanjuje, a najveći pad viskoznosti vidljiv je u rasponu od  $0 \text{ s}^{-1}$  do  $20 \text{ s}^{-1}$ . Uzorci uzorkovani pri vrhu posude pokazuju izrazito male razlike, te se može zaključiti da vrijeme uzorkovanja malo utječe na viskoznost. E20 uzorak ima najvišu viskoznost. Ona se u drugom tjednu smanjuje, te je tada ujedno i najniža. Treći tjedan viskoznost raste, a u četvrtom ponovno pada, ali ne ispod viskoznosti uzorka 2E20V. Pri dnu posude je situacija drugačija. U svrhu detaljnije karakterizacije utjecaja stajanja, dane su vrijednosti viskoznosti za određene smične brzine u Tablicama 4.11. i 4.12.

Tablica 4.11. Vrijednosti viskoznosti uzoraka E20 uzetih s vrha, za različite smične brzine i za različite dane

Smična brzina / s <sup>-1</sup>	E20 / mPa s	2E20V / mPa s	3E20V / mPa s	4E20V / mPa s
10	43105,5	28254,8	31322,7	30825,1
30	29055,3	23766,0	24427,1	24069,6
50	23959,7	21836,9	21611,5	20907,0

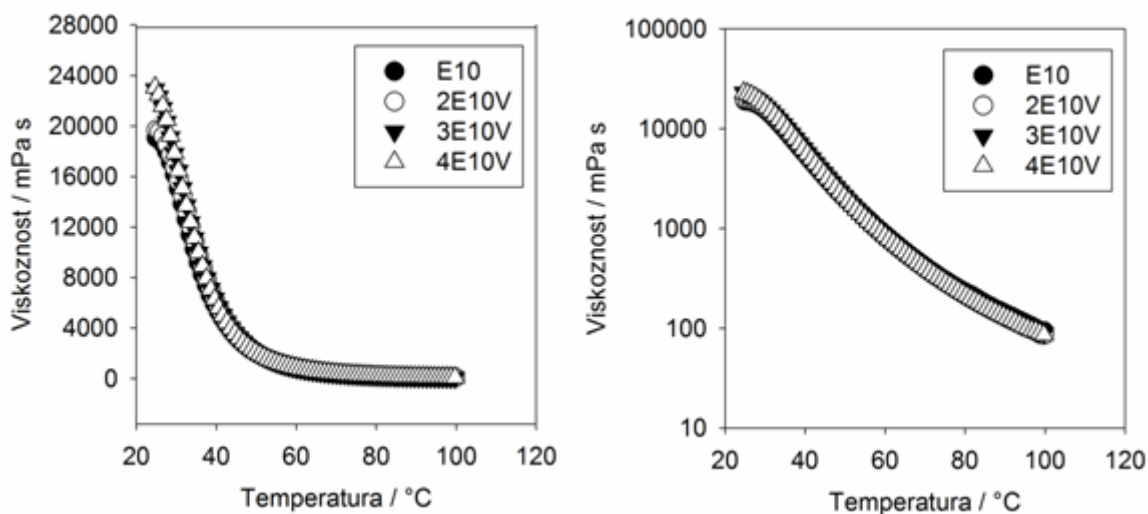
Tablica 4.12. Vrijednosti viskoznosti uzoraka E20 uzetih s dna, za različite smične brzine i za različite dane

Smična brzina / s <sup>-1</sup>	E20 / mPa s	2E20D / mPa s	3E20D / mPa s	4E20D / mPa s
10	43105,5	51529,5	41398,4	37520,7
30	29055,3	27890,8	26384,0	25274,3
50	23959,7	22590,2	21225,5	20163,0

Razlike između viskoznosti za pojedine uzorke kroz povećanje smične brzine znatno su veće od onih za uzorke E10. Ta se razlika kreće za uzorke E10 od oko 9000 mPa s do oko 15000 mPa s, a za uzorke E20 od oko 7000 mPa s do oko 30000 mPa s. Kod uzoraka sa 20 mas. % udjelom vode najveća promjena viskoznosti kroz vrijeme stajanja zabilježena je pri najnižoj smičnoj brzini. Pri vrhu posude viskoznost je pala 28,5 %, a pri dnu 13 %. Pri smičnoj brzini od 30 s<sup>-1</sup> ukupan pad iznosio je 17,2 % pri vrhu te 13 % pri dnu posude. Pri najvišoj promatranoj smičnoj brzini, zabilježen je pad viskoznosti od 12,7 % pri vrhu, a 15,8 % pri dnu posude. Najveća promjena zabilježena je u drugom tjednu uzorkovanja. Uzorak 2E20V pri smičnoj brzini od 10 s<sup>-1</sup> pokazuje sniženje viskoznosti od 34,5 %, a uzorak 2E20D povećanje od 19,5 %. U trećem tjednu uzorkovanja porast viskoznosti u odnosu na E20 uzorak iznosi 27,3 % pri vrhu posude, dok je pri dnu posude zabilježen blagi pad viskoznosti od 4 %. Obzirom da su navedene razlike u viskoznosti veće nego razlike u viskoznosti kod uzoraka E10 može se zaključiti da je emulzija E20 nestabilnija kroz vrijeme stajanja od emulzije E10. Pri nižim smičnim brzinama emulzija pokazuje najveću razliku u viskoznosti pri vrhu i pri dnu posude te najveću razliku u viskoznosti kroz vrijeme stajanja, dakle emulzija je najnestabilnija pri niskim smičnim brzinama. Povišenjem smičnih brzina razlike su znatno manje, kako kroz vrijeme stajanja, tako i uspoređujući vrh i dno posude, te emulzija biva sve stabilnijom.

#### 4.3.2. Promjena viskoznosti s temperaturom za različite dane

Dosadašnjim analizama objašnjena je reologija emulzija obzirom na temperaturu, a slijede rezultati za dodatan parametar, vrijeme stajanja. Vremenski razmaci između uzorkovanja te pojašnjenje oznaka emulzija su navedeni u odlomku 4.3.1. Promotrimo najprije ponašanje uzoraka E10 emulzija uzetih na vrhu, pri porastu temperature od 25 °C do 100 °C.

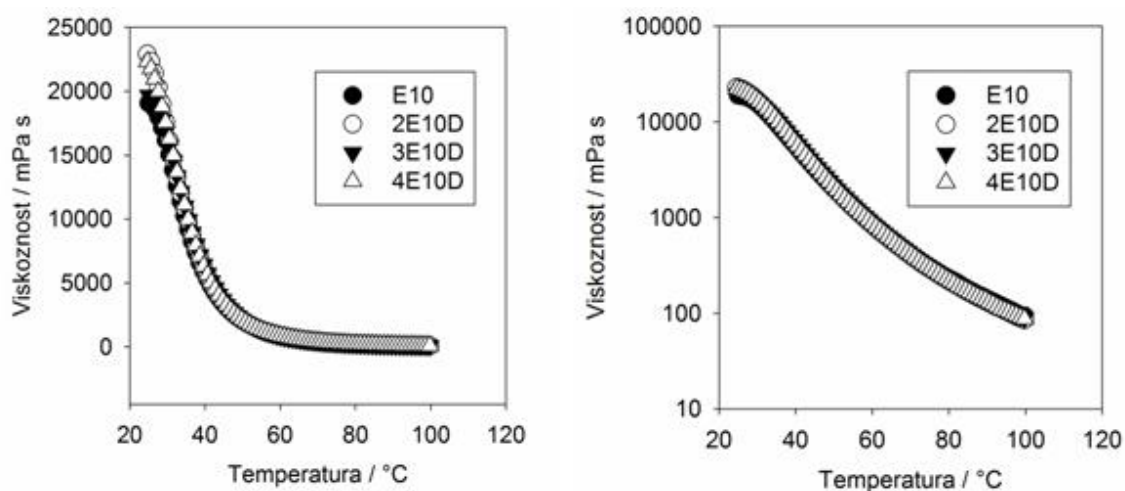


a) b)

Slika 4.7. Prikaz promjene viskoznosti s temperaturom kroz vrijeme stajanja: a) i b) linearni i logaritamski prikaz za uzorke E10 s vrha posude

Pri povišenju temperature od 25 °C do 100 °C emulzije pokazuju smanjenje viskoznosti. To je bilo i za očekivati obzirom na rezultate iz poglavlja 4.2.2. Nadalje, promjene u vrijednostima viskoznosti su zanemarive kada ih uspoređujemo po vremenu stajanja. Pri početnoj temperaturi,  $t = 25$  °C, uzorak 3E10V pokazao je rast viskoznosti u iznosu od 14 %, a uzorak 4E10V rast u iznosu od 14,6 % u odnosu na emulziju 2E10V. Što je temperatura bila viša, to je porast viskoznosti uzorka 3E10V bio manji u odnosu na uzorak 2E10V, a pad viskoznosti uzorka 4E10V sve veći. No, to su zanemarive razlike u iznosu od 1,4 % i 1,1 % porasta pri temperaturama od 30 °C i 50 °C, te pada od 2,1 % i 3,8 % pri istim temperaturama. Kod 100 °C viskoznost uzorka 3E10V raste za 4,9 %, a 4E10V 0,2 % u odnosu na emulziju 2E10V.

Slijede uzorci D, koji opisuju svojstva emulzija sa dna uzorka.



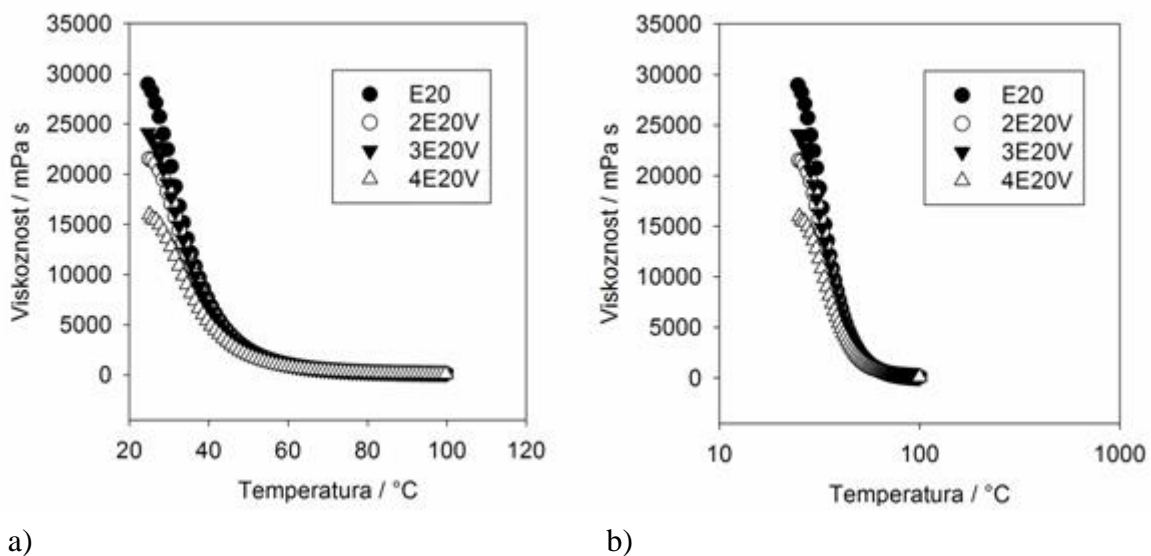
a) b)

Slika 4.8. Prikaz promjene viskoznosti s temperaturom kroz vrijeme stajanja: a) i b) linearni i logaritamski prikaz za uzorke E10 s dna posude



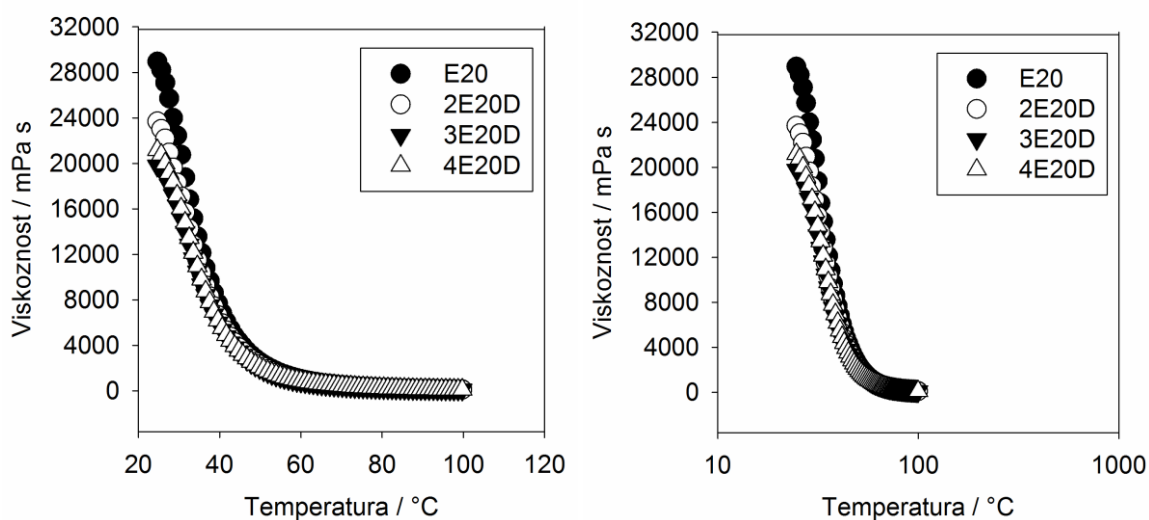
Za uzorke E10 s dna posude povišenjem temperature viskoznost se smanjuje. Najveći pad u vrijednosti viskoznosti vidljiv je u temperaturnom rasponu od 25 °C do 50 °C. Viskoznost uzorka 2E10D snizi se do 50 °C gotovo 12 puta u odnosu na viskoznost pri 25 °C. Kod uzoraka 3E10D i 4E10D taj je pad malo manji, te je viskoznost 10 puta niža u odnosu na viskoznost pri početnoj temperaturi. Vrijednosti za viskoznost pokazuju minimalne promjene kroz vrijeme stajanja. Male razlike između uzoraka uzorkovanih u različitim vremenima ukazuju na to da se stabilnost emulzija ne mijenja kroz vrijeme stajanja.

Slijede prikazi i rasprava o promjeni viskoznosti pri povišenju temperature kroz vrijeme stajanja za uzorke s većim udjelom vode, dakle E20 uzorke, uzorkovane pri vrhu i dnu posude.



Slika 4.9. Prikaz promjene viskoznosti s temperaturom kroz vrijeme stajanja: a) i b) linearni i logaritamski prikaz za uzorke E20 s vrha posude

Za uzorke E20 vidljivo je sniženje viskoznosti s povišenjem temperature, baš kao i za uzorke E10. Međutim, sada je vidljiva veća razlika u viskoznostima kroz vrijeme stajanja. U prvih 50 °C sniženje je najviše te je i razlika najizraženija. Tako je viskoznost uzorka 2E20V manja za 34,5 % od viskoznosti E20, pri 25 °C. Uzorak 3E20V pokazuje viskoznost nižu za 20 % od E20, pri istoj temperaturi. Razlika je najveća za uzorak 4E20V, gdje je viskoznost niža 44,9 % od viskoznosti uzorka E20, pri 25 °C. Pri završnoj temperaturi,  $t = 100$  °C, razlika je značajno manja, što je vidljivo i na Slici 4.8.



a)

b)

Slika 4.10. Prikaz promjene viskoznosti s temperaturom kroz vrijeme stajanja: a) i b) linearni i logaritamski prikaz za uzorke E20 s dna posude

Za uzorke E20 uzorkovane pri dnu posude promjena viskoznosti kroz vrijeme i temperaturu je slična kao za uzorke E20 uzorkovane pri vrhu. Razlike među viskoznostima kroz dane su veće nego kod uzoraka sa manjim udjelom vode (E10), a najznačajnije su pri početnoj temperaturi,  $t = 25\text{ °C}$ . U odnosu na početni uzorak E20, svi uzorci pokazuju sniženje viskoznosti, s tim da je s vremenom stajanja sve niža viskoznost osim kod uzorka 4E20D, čija je viskoznost viša 7 % od viskoznosti 3E20D.

Za detaljnije uspoređivanje uzorka E10 i E20 korišteni su izvadci iz rezultata, danih u Tablicama 4.11., 4.12., 4.13. i 4.14. Dane vrijednosti se odnose na mjerenja u kojem su emulzije bile zagrijavane od  $25\text{ °C}$  do  $100\text{ °C}$ . Stupci su imenovani prema tjednu uzorkovanja, gdje 0 označuje prvo uzorkovanje gdje vremena stajanja nije bilo, 2 drugi tjedan, dakle stajanje od 7 dana, 3 za 14 dana stajanja, a 4 za 21 dan stajanja.

Tablica 4.13. Vrijednosti viskoznosti / mPa s za uzorke E10 uzete s vrha posude za sva četiri uzorkovanja, pri različitim temperaturama

Vrh	0	2	3	4
25 °C	19069,0	19702,0	22911,0	23067,0
50 °C	2072,9	2124,4	2109,1	2083,8
75 °C	315,7	286,1	291,4	285,3

Tablica 4.14. Vrijednosti viskoznosti / mPa s za uzorke E10 uzete s dna posude za sva četiri uzorkovanja, pri različitim temperaturama

Dno	0	2	3	4
25 °C	19069,0	22340,0	19671,0	22316,0
50 °C	2072,9	2116,7	2177,0	2137,1
75 °C	315,7	288,6	297,6	292,7

Kod emulzije E10 vrijednosti viskoznosti su približno jednake za vrh i dno. U uzorcima 2E10V i 2E10D pri temperaturi od 25 °C, vrh ima 11,8 % manju viskoznost od dna. Pri temperaturi od 50 °C viskoznost je veća pri dnu, ali tek za 0,4 %. Pri temperaturi od 75 °C je vrijednost pri vrhu ponovno veća, sada za 0,8 %. U trećem tjednu uzorkovanja ta razlika raste, ali neznatno. Pri temperaturi,  $t = 25$  °C viskoznost je za 16,5 % veća pri vrhu, pri temperaturi,  $t = 50$  °C za 3,2 % veća je viskoznost pri dnu, a pri  $t = 75$  °C ponovno je veća viskoznost pri dnu i to za 2,2 %. Na posljatku, kod četvrtog seta mjerenja pri temperaturi od 25 °C zabilježena je veća viskoznost pri vrhu, za 3,3 %. Pri temperaturi od 50 °C za 2,6 % je viskoznost bila veća pri dnu, isto koliko i pri temperaturi od 75 °C.

Pri uspoređivanju promjene viskoznosti u uzorcima E10 uzorkovanih s vrha posude vidljiv je naizmjeničan rast i pad u njihovim vrijednostima kroz vrijeme stajanja. Razlike su relativno male, a najviše su pri temperaturi,  $t = 25$  °C, gdje je viskoznost uzorka 3E10V veća 20,2 % od viskoznosti uzorka E10V, a viskoznost uzorka 4E10V 30,0 % od viskoznosti uzorka E10V. Uspoređujući promjenu viskoznosti za uzorke E10 s dna kroz vrijeme stajanja, vidljivo je povećanje viskoznosti u prvih 7 dana stajanja, smanjenje viskoznosti u idućih 7 dana stajanja, te ponovno povećanje u zadnjih 7 dana. Razlika je najveća pri temperaturi od 25 °C, te je viskoznost uzorka 2E10D veća 17,2 % od E10D. Slijedi sniženje vrijednosti viskoznosti u iznosu od 13,6 %, s tim da je viskoznost uzorka 3E10D viša 3,2 % od E10D. Uzorak 4E10D ima 13,4 % veću viskoznost od uzorka 3E10D, a 17,0 % višu vrijednost viskoznosti od uzorka E10D.

Za uzorke E20 usporedba slijedi.

Tablica 4.15. Vrijednosti viskoznosti / mPa s za uzorke E20 uzete s vrha posude za sva četiri uzorkovanja, pri različitim temperaturama

Vrh	0	2	3	4
25 °C	28948,0	21520,0	24117,0	15954,0
50 °C	2574,7	2492,1	2463,2	1986,7
75 °C	360,8	347,69	343,61	285,34

Tablica 4.16. Vrijednosti viskoznosti / mPa s za uzorke E20 uzete s dna posude za sva četiri uzorkovanja, pri različitim temperaturama

Dno	0	2	3	4
25 °C	28948,0	23689,0	19790,0	21177,0
50 °C	2574,7	2315,9	1986,7	2092,0
75 °C	360,8	334,6	278,1	297,6

Uspoređujući uzorke uzorkovane u drugom tjednu, dakle 2E20V i 2E20V vidljiv je promjenjiv trend promjene viskoznosti. Pri temperaturi,  $t = 25\text{ °C}$  viskoznost je za 10,1 % veća pri dnu, pri temperaturi,  $t = 50\text{ °C}$  viskoznost je 7,6 % veća pri vrhu, a pri temperaturi,  $t = 75\text{ °C}$  viskoznost je veća 3,9 % također pri vrhu. Razlike između vrha i dna su nešto veće u trećem tjednu uzorkovanja. Za temperature,  $t = 25\text{ °C}$ ,  $50\text{ °C}$  i  $75\text{ °C}$  one iznose 15,8 %, 6,2 % i 4,8 %. Viskoznost je pri svim navedenim temperaturama veća pri vrhu. U četvrtom tjednu uzorkovanja razlike su također značajne. Pri temperaturama,  $t = 25\text{ °C}$ ,  $50\text{ °C}$  i  $75\text{ °C}$  viskoznost je uvijek veća pri dnu i to za 32,7 %, 5,3 % i 4,3 %.

Uspoređujući uzorke E10 i E20 vidljiva je slična reologija pri najnižoj navedenoj temperaturi. Pri povišenju temperature ( $50\text{ °C}$  i  $75\text{ °C}$ ) za uzorke E20 pojavljuje se veća razlika u viskoznosti među uzorcima uzorkovanim pri vrhu i dnu od razlike u uzorcima E10, gdje ona iznosi tek 0,4 % do 3,3 %. Za uzorke E20 taj raspon iznosi od 7,6 % do 3,9 %.

## 5. Zaključci

U radu su analizirane emulzije vode u loživom ulju s različitim udjelima vode: 9,34 mas. % (E10) i 17,40 mas. % (E20). Ispitivani su njihova stabilnost i reološka svojstva u svrhu prilagođavanja industrijskih procesa s ciljem što višeg iskorištenja loživih ulja. Uzorci su pripremljeni u INA, d.d. – Rafinerija Sisak. Sastav emulzija i stabilnost određeni su termogravimetrijskom metodom, a reološka svojstva mjerenjem viskoznosti reometrom. Parametri kroz koje su navedena svojstva mjerena bili su smična brzina, temperatura i vrijeme. Obzirom na različite gustoće vode i loživog ulja uzorci su uzimani s vrha i dna posude kako bi se promjena u udjelu vode što točnije pratila i kako bi se dobili zaključci o homogenosti sustava.

Na temelju rezultata termogravimetrijske analize mogu se donijeti sljedeći zaključci:

- Emulzija E10 je stabilna kroz ispitano vrijeme stajanja od četiri tjedna. Udjeli vode pri vrhu i dnu se minimalno razlikuju.
- Emulzija E20 je razmjerno stabilna. Udjeli vode pri vrhu i dnu se razlikuju, ali ne značajno. U drugom i trećem tjednu je razlika viskoznosti najveća. (do  $\pm 3$  mas. % vode)

Na temelju rezultata reoloških ispitivanja mogu se donijeti sljedeći zaključci:

- Povećanjem smične brzine viskoznost se smanjuje
- Viskoznost se povećava proporcionalno s povećanjem vode u emulziji
- Pri visokim smičnim brzinama ( $> 50 \text{ s}^{-1}$ ) uzorci imaju slične vrijednosti viskoznosti
- Viskoznost se mijenja obrnuto proporcionalno s temperaturom, promjene su najznačajnije do  $50 \text{ }^\circ\text{C}$
- Kroz vrijeme stajanja viskoznost emulzija pada pri vrhu, a raste pri dnu (iznimka uzorak emulzije s 20 mas. % vode uzorkovan u 4. tjednu)

## 6. Literatura

1. <https://www.petrochemistry.eu/about-petrochemistry/>, (pristup lipanj, 2018.).
2. Z. Janović, Naftni i petrokemijski procesi i proizvodi, Hrvatsko društvo za goriva i maziva, Zagreb, 2011.
3. Hrvatska enciklopedija, Leksikografski zavod Miroslav Krleža, [www.enciklopedija.hr](http://www.enciklopedija.hr), 2015.
4. J. M. Franco, P. Partal, The Newtonian Fluid, Rheology- Vol. 1, Encyclopedia of Life Support Systems, <https://www.eolss.net/>.
5. E. C. Bingham (1916) An Investigation of the Laws of Plastic Flow US Bureau of Standards Bulletin, 13: 309–353.
6. Bingham2a.jpg, Chemical Engineer (derivative work: Richard-59)
7. P. V. Hemmingsen, A. Silset , A. Hannisdal, J. Sjöblom (2005) Emulsions of Heavy Crude Oils. I: Influence of Viscosity, Temperature, and Dilution, Journal of Dispersion Science and Technology, 26: 615-627.
8. M. Meriem-Benziane, H. Zahloul (2013) Rheological Behaviors of Crude Oil in the Presence of Water: Int. J. Mech. Aerospace, Ind. Mechatronics Eng., 7: 223–227.
9. <https://www.ina.hr/veleprodaja/proizvodi/loziva-ulja/19>, ( pristup srpanj,2018).
10. <http://www.petrol.hr/za-dom/energija/loz-ulje>, ( pristup srpanj, 2018).
11. <https://www.bdgtrade.eu/Activities/Petroleum-Products/Fuel-Oil>, (pristup srpanj, 2018)
12. S. F. Wong, J. S. Lim, and S. S. Dol (2015) Crude oil emulsion: A review on formation, classification and stability of water-in-oil emulsions: J. Pet. Sci. Eng., 135: 498–504.
13. H. Schubert, H. Armbruster, (1992) Principles of formation and stability of emulsions.: Int. Chem. Eng., 32: 14–28.
14. H. Mat, A. Samsuri, W. A. Wan Rahman, I. R. Siti (2006) Study on Demulsifier Formulation for Treating Malaysian Crude Oil Emulsion:. Universiti Teknologi,Malaysia.
15. I. Kobayashi, M. Yasuno, S. Iwamoto, A. Shono, K. Satoh, M. Nakajima (2002) Microscopic observation of emulsion droplet formation from a polycarbonate membrane: Physicochem. Eng. Asp., 207: 185–196.
16. G. Chen, D. Tao (2005) An experimental study of stability of oil–water emulsion: Fuel Process. Technol., 86: 499–508.
17. <http://www.conhira.com/english/goods/safety.html>, (pristup srpanj, 2018).
18. T. Kadota, H. Yamasaki (2002) Recent advances in the combustion of water fuel emulsion: Progress in energy and combustion science, 28: 385-404.

19. C. K. Law (1977) A model for the combustion of oil/water emulsion droplets: *Combust. Sci. Technol.*, 17:29–38.
20. M. Tsue, D. Segawa, T. Kadota, H. Yamasaki (1996) Observation of sooting behavior in an emulsion droplet flame by planer laser light scattering in microgravity: *Proceedings of the 26th Symposium (International) on Combustion*, The Combustion Institute.
21. M. Tsue, H. Yamasaki, T. Kadota, D. Segawa (1998) Effect of gravity on onset of microexplosion for an oil-in-water emulsion droplet: *Proceedings of the 27th Symposium (International) on Combustion*, The Combustion Institute.
22. N. Zaki, P. C. Schorling, I. Rahimian (2000) Effect of asphaltene and resins on the stability of water-in-waxy oil emulsions: *Pet.Sci.Technol.*,18: 945–963.
23. L. X. Nghiem, M. S. ,Hassam, R. Nutakki, A. E. D. George (1993). Efficient modelling of asphaltene precipitation: *Soc. Pet. Eng*, 5: 375–384.
24. F. Ortega, H. Ritacco, R. G. Rubio (2010) Interfacial microrheology: Particle tracking and related techniques: *Curr.Op. in Colloid and Interface Sci.*,15: 237–245.
25. B. M. Aguileraa, J. G. Delgadob, A. L. Cárdenas (2010) Water-in-oil emulsions stabilized by asphaltenes obtained from venezuelan crude oils: *J.Dispers.Sci. Technol.*, 31: 359–363.
26. M. A. Bobra (1990) A study of the formation of water-in-oil emulsions: *Proceedings of the Thirteenth Annual Arctic Marine Oil spill*, 1: 87–117.
27. M. A. Bobra (1991) Water-in-oil emulsification: A physicochemical study: *Proceedings of the International Oil Spill: Conference*, American Petroleum Institute, Washington,D.C.
28. M. A. Bobra (1992) A Study of Water-in-Oil Emulsification, Environment Canada: Manuscript ReportEE-32.
29. S.R. Derkach (2009) Rheology of emulsions: *Adv.Colloid Interface Sci.*,151: 1–23.
30. M. Fingas, B. Fieldhouse (2003) Studies of the formation process of water-in-oil emulsions: *Mar.Pollut.Bull.*, 47: 369–396.
31. <https://www.youtube.com/watch?v=RSNSGkSqSw> (pristup kolovoz, 2018).
32. <http://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?ID=64830> (pristup kolovoz, 2018).
33. <https://www.youtube.com/watch?v=wxBTTb-uGDM> (pristup kolovoz, 2018).
34. <https://www.anton-paar.com/hr-hr/> (pristup kolovoz, 2018).
35. B. Deminiere, A. Colin, F. Leal-Calderon, J. F. Muzy, J. Bibette (1999) Cell growth in a 3D cellular system undergoing coalescence: *Phys. Rev. Lett.*, 82: 229–232.
36. K. Pays, J. Giermanska-Kahn, B. Pouligny, J. Bibette, F. Leal-Calderon (2001) Coalescence in surfactant-stabilized double emulsions: *Langmuir*, 17: 7758–7769.





## **Životopis**

Kristina Miškić [REDACTED] Pohađala je Osnovnu školu Dugo Selo u Dugom Selu te ju završila 2009. godine. Srednjoškolsko obrazovanje završila je 2013. godine u XVI. gimnaziji u Zagrebu. Preddiplomski studij, primijenjena kemija, upisuje 2013. godine na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu.