

Fizikalna karakterizacija sustava kapljevina-kapljevina

Ćosić, Ana Maria

Undergraduate thesis / Završni rad

2022

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:149:846060>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-10-06**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Ana Maria Ćosić

ZAVRŠNI RAD

Zagreb, rujan 2022.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Ana Maria Ćosić

Fizikalna karakterizacija sustava kapljevina-kapljevina
ZAVRŠNI RAD

Voditelj rada: prof. dr. sc. Aleksandra Sander

Članovi ispitnog povjerenstva: prof. dr. sc. Aleksandra Sander

izv. prof. dr. sc. Krunoslav Žižek

prof. dr. sc. Marijana Kraljić Roković

Zagreb, rujan 2022.

Ovaj rad izrađen je na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije na Zavodu za mehaničko i toplinsko procesno inženjerstvo pod mentorstvom prof. dr. sc. Aleksandre Sander.

Ovaj rad izrađen je unutar projekta Razvoj sustava za ispitivanje višefaznih strujanja i izgaranja s ciljem povećanja istraživačkih aktivnosti znanstvenog i poslovnog sektora, KK.01.1.1.04.0070., sufinanciranog od strane Europske unije, sredstvima Europskog fonda za regionalni razvoj, Operativni program Konkurentnost i kohezija 2014.-2020.

Zahvaljujem se profesorici dr.sc. Aleksandri Sander i asistentici Ani Petračić na ukazanoj pomoći, stručnim savjetima i uloženom vremenu tijekom izrade završnog rada.

Hvala mojoj obitelji i prijateljima na podršci i razumijevanju.

SAŽETAK RADA

Sustavi nemješivih kapljevina odnosno emulzije tipa ulje-voda nalaze primjenu u brojnim industrijskim granama poput kemijske, petrokemijske i farmaceutske industrije. Poznavanje njihovog reološkog i hidrodinamičkog ponašanja, kao i njihova karakterizacija, od iznimne je važnosti.

U ovom radu istražena su svojstva dvaju nemješivih sustava ulje-voda. Promatrane su emulzije maslinovog odnosno kukuruznog ulja i destilirane vode. Istraživanje je započelo fizikalnom karakterizacijom čistih ulja mjerenjem viskoznosti, gustoće, kiselinskog broja i površinske napetosti. Zatim je za dvofazne sustave s različitim udjelima vode određena snaga i brzina vrtnje miješala potrebna za uspostavu potpune disperzije. Istraženi su fenomeni pojave inverzija faza, promjena veličine kapljica disperzne faze s promjenom brzine vrtnje miješala, veličina kapljica disperzne faze tijekom stanja potpune disperzije te na kraju sklonost sustava koalescenciji odnosno vrijeme potrebno za razdvajanje faza nakon prestanka miješanja.

Ključne riječi: nemješivi sustav kapljevina-kapljevina, sustav ulje-voda, disperzija kapljica, inverzija faza, koalescencija, karakterizacija ulja

ABSTRACT

Immiscible liquid-liquid systems such as oil-water emulsions find application in numerous industrial branches, most commonly in the chemical, petrochemical and pharmaceutical industries. The characterization of such systems and the knowledge about their rheological and hydrodynamical behaviour is particularly important for their utilization.

This work investigates the properties of two immiscible oil-water systems. The characterized systems consist of olive and corn oil mixed with distilled water. The investigation started with physical characterization of oils, by measuring viscosity, density, acid number and surface tension. It was followed by determination of the power and rotation speed of the stirrer required for the complete dispersion establishment in the oil-water systems. The investigated phenomena include phase inversion, the change in the size of the dispersed phase droplets with a change in the speed of the stirrer rotation, the size of the dispersed phase droplets during the state of complete dispersion and finally the tendency of the system to coalesce, i.e. the time required for the separation of the phases to occur after the mixing stopped.

Keywords: immiscible liquid-liquid system, oil-water system, droplet dispersion, phase inversion, coalescence, oil characterization

SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. OPĆI DIO	2
2.1. Miješanje u procesnom inženjerstvu	2
2.1.1. Opće značajke miješanja kapljevina	3
2.2. Miješanje dviju nemješivih kapljevina	5
2.2.1. Miješanje ulja i vode	5
2.3. Koalescencija	6
2.4. Inverzija faza	8
2.4.1. Mehanizmi odvijanja inverzije faza	10
2.5. Raspodjela veličina kapi	11
2.5.1. Mjerenje raspodjele veličina	11
2.5.2. Kvantitativno iskazivanje raspodjele	12
2.5.3. Aproksimiranje rezultata mjerenja	13
3. EKSPERIMENTALNI DIO	15
3.1. Cilj rada	15
3.2. Materijali i kemikalije	15
3.3. Opis rada	15
4. REZULTATI I RASPRAVA	20
4.1. Fizikalna svojstva ulja i emulzija	20
4.2. Reološko ponašanje emulzija	26
4.2.1. Ovisnost značajke snage o hidrodinamičkim uvjetima u posudi za miješanje	26
4.2.2. Stanje popune disperzije	29
4.2.3. Sklonost sustava koalescenciji	34
4.2.4. Inverzija faza	36

4.2.5. Raspodjela veličina kapi.....	37
5. ZAKLJUČAK.....	41
6. POPIS SIMBOLA.....	42
LITERATURA	44

1. UVOD

Sustavi nemješivih kapljevina su široko prisutni u brojnim industrijskim procesima, poput procesa ekstrakcije otapalom, emulzijske/suspenzijske polimerizacije, rafiniranja naftnih proizvoda kao i u industrijskim granama biološke farmacije.

Kada se govori o miješanju nemješivih kapljevina, nezaobilazni pojmovi su pojava koalescencije, pojava inverzije faza i raspodjela veličina kapljica u disperznom sustavu, a svaki od gore navedenih industrijskih procesa zahtijeva drugačije uvjete: negdje je potrebno osigurati dobro koalesciranje kapljica dok je drugdje potrebno osigurati njihovu što dugotrajniju raspršenost ili je negdje nužna pojava inverzije faza dok se u drugim procesima nastoji izbjeći.

U svakom slučaju, na spomenute pojave u velikoj mjeri utječu hidrodinamički uvjeti sustava, budući da karakteristike strujanja u sustavu imaju veliki utjecaj na međusobno ovisne operacije miješanja, prijenosa topline, prijenosa tvari i na odvijanje kemijskih reakcija. Na hidrodinamičke uvjete pak utječu geometrijske karakteristike posude za miješanje i miješala, radni uvjeti i fizikalna svojstva kapljevina koje se miješaju, zbog čega je prije provedbe procesa nužna karakterizacija: najprije karakterizacija čistih kapljevina, a onda i njihovih smjesa. [1]

U ovom radu je provedena karakterizacija smjesa jestivih ulja, maslinovog i kukuruznog, s destiliranom vodom. Provedena je fizikalna karakterizacija čistih ulja, mjerenjem svojstava viskoznosti, gustoće, površinske napetosti i kiselinskog broja. Istraženo je kako svojstva ulja, volumni udio vode i hidrodinamički uvjeti utječu na stabilnost smjesa te je ispitana sklonost odabranih sustava koalescenciji. Za miješanje dvofaznih sustava određena je značajka snage te je grafički prikazana u ovisnosti o Reynoldsovoj značajci. Pri različitim udjelima vode te različitim brzinama vrtnje miješala utvrđeno je koja je faza kontinuirana a koja disperzna. Također je eksperimentalno određena brojčana raspodjela veličina kapi.

2. OPĆI DIO

2.1. Miješanje u procesnom inženjerstvu

Pod pojmom miješanja podrazumijeva se gibanje čestica i/ili fluida u cilju smanjenja stupnja nehomogenosti u sustavu ili gradijenta nekog svojstva poput koncentracije, viskoznosti, boje ili temperature. Osim toga, miješanje se također koristi kako bi se potaknuo prijenos topline ili tvari, obično u sustavima u kojima dolazi do kemijske reakcije. [2]

Operacija miješanja jedna je od najčešće izvođenih operacija u kemijskoj, biokemijskoj, prehrambenoj i drugim industrijama i često uvjetuje učinkovitost provedbe željenog procesa, a može se provoditi u jednofaznim i višefaznim sustavima.

Miješanje u jednofaznim sustavima podrazumijeva miješanje dviju ili više mješivih kapljevina i to je najjednostavniji tip sustava zato što miješanjem ne dolazi do kemijske reakcije ili prijenosa tvari i/ili topline, a poteškoće se mogu javiti ako između komponenti postoji velika razlika u viskoznosti ili gustoći.

Od miješanja u višefaznim sustavima razlikujemo miješanje nemješivih kapljevina, miješanje u sustavima čvrsto/kapljevito (suspendiranje) ili miješanje pri raspršivanju (disperziji) plina u kapljevini.

Miješanjem nemješivih kapljevina nastat će disperzija, odnosno jedna faza će se u obliku kapljica dispergirati u drugoj, koja je kontinuirana. Ima veliku primjenu u procesu ekstrakcije, gdje je potrebno osigurati veliku međufaznu površinu između kapljevina kako bi se ostvario međufazni prijenos tvari.

U kapljevitim reakcijama koje su katalizirane čvrstom tvari čestice čvrste tvari je potrebno suspendirati u kapljevini jako male viskoznosti, s ciljem postizanja uvjeta koji osiguravaju dobar prijenos tvari i kemijsku reakciju. Takav sustav je nestabilan i ako miješanje prestane dolazi do taloženja ili isplivavanja čestica krute tvari na površinu, ovisno o odnosu gustoća krute tvari i kapljevine. S druge strane, stabilan sustav će nastati kad se kruta tvar raspršuje u viskoznoj kapljevini, kao što je slučaj prilikom formiranja kompozitnih materijala. Takvi procesi uključuju samo površinske pojave i kontakt između dviju faza, a ne i prijenos tvari i kemijsku reakciju.

Kontakt plin-kapljevina potrebno je osigurati u brojnim industrijskim operacijama kao što su kloriranje, hidrogeniranje ili oksidacija. U takvim procesima nastale disperzije plina u kapljevini su nestabilne i faze se nakon prestanka miješanja razdvajaju naglo. Ako je za

primjenu potrebno osigurati nastajanje stabilne pjene, plin se injektira u kapljevina uz intenzivno miješanje a stabilnost se povećava dodatkom površinski aktivne tvari u sustav. [2, 3]

2.1.1. Opće značajke miješanja kapljevina

Za dobru provedbu operacije miješanja nužno je poznavati na koji način se kapljevina u sustavu kreću prema postizanju jednolikosti u sustavu, odnosno režim njihova strujanja. Režimi miješanja koji se postižu u posudama za miješanje ovise o vrsti miješala, brzini vrtnje miješala i viskoznosti kapljevina koja se miješa i klasično se klasificiraju na laminarni i turbulentni, sa tzv. prijelaznim područjem između.

Laminarni režim strujanja ostvaruje se kod kapljevina čija je viskoznost veća od 10 mPa s. Zbog velike viskoznosti kapljevina, inercijske sile koje uzrokuju gibanje su male zbog čega miješalo u ovakvom sustavu treba zauzeti veći dio posude kako bi se osigurala homogenost. U blizini miješala su područja velikih smičnih brzina koja rezultiraju izduživanjem i stanjivanjem dijelova kapljevina. Za postizanje potpune homogenosti sustava nužna je molekularna difuzija, koja je u ovom režimu strujanja jako spora.

Ako je viskoznost kapljevina manja od 10 mPa s, u sustavu će prevladavati inercijske sile i režim strujanja će biti turbulentni. Molekularna difuzija je brža nego pri miješanju visoko viskoznih kapljevina, a na makro razini se tijekom gibanja kapljevina ostvaruje vrtložna difuzija koja uzrokuje znatno intenzivnije miješanje nego što je ono u laminarnom režimu strujanja. [2,3]

Kao kriterij za određivanje režima strujanja u sustavu se obično uzima Reynoldsova značajka, koja izražava omjer inercijskih sila koje uzrokuju gibanje i sila trenja odnosno viskoznih sila pri protjecanju kapljevina:

$$Re = \frac{\rho v L}{\eta} = \frac{v L}{\nu} \quad (1)$$

gdje je:

ρ – gustoća kapljevina, kg m⁻³

v – brzina kapljevina, m s⁻¹

L – karakteristična linearna dimenzija (put koji prijeđe kapljevina), m

η – dinamička viskoznost kapljevina, Pa s

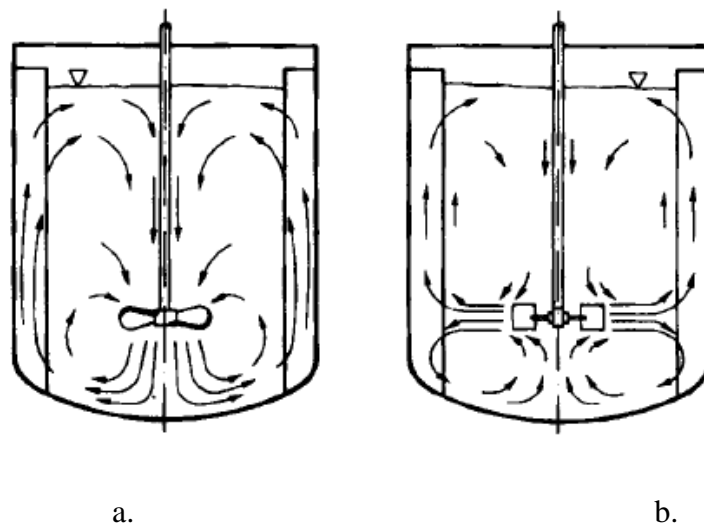
ν – kinematička viskoznost kapljevina, m² s⁻¹

Velike vrijednosti Reynoldsove značajke povezuju se s turbulentnim strujanjem a male sa laminarnim ali se vrijednost kritičnog Reynoldsovog broja mijenja ovisno o geometriji sustava, npr. pri strujanju kapljevina kroz glatku cijev Re_{kr} iznosi 2320. [4]

Miješala koja se odabiru za miješanje kapljevina se najopćenitije mogu podijeliti na miješala koja se koriste za kapljevine male i srednje viskoznosti i ona koja se koriste za jako viskozne kapljevine. Daljnja podjela miješala za miješanje kapljevina malih i srednjih viskoznosti je podjela prema toku koji se želi postići u posudi, na miješala za aksijalni tok i miješala za radijalni tok. [5]

Aksijalni tok (slika 1, a) je tok kapljevine koji je paralelan sa osi rotacije miješala, pri čemu dio kapljevine struji niz osovinu, dok uzlazni dio struji uz stijenku posude. Miješala koja generiraju ovakav tip toka uglavnom se koriste u sustavima u kojima je potrebno ostvariti intenzivnu cirkulaciju kapljevine i/ili suspendirati čestice u kapljevini. [6]

Radijalni tok (slika 1, b) je tok kapljevine okomit na smjer rotacije. Radijalna miješala najučinkovitija su za miješanje sustava plin-kapljevina i kapljevina-kapljevina. Ova miješala rezultiraju snažnijom turbulencijom i smičnim naprezanjima, ali manjom dobavom u odnosu na aksijalna miješala.



Slika 1. Aksijalan (a) i radijalan (b) tok kapljevine u posudi za miješanje [6]

Miješala velikih površina koriste se za vrlo viskozne kapljevine ($>20 \text{ Pa s}$) te za miješanje kapljevina nenuwtonova reološkog ponašanja. [5]

2.2. Miješanje dviju nemješivih kapljevina

Posljedica nemješivosti dviju kapljevina je postojanje dvije različite faze u sustavu koje se razdvajaju na temelju njihove razlike u gustoći. Ukoliko se takve dvije kapljevine podvrgnu određenoj snagi miješala, čija vrijednost ovisi o svojstvima kapljevina, nastat će disperzni sustav u kojem su kapljice jedne faze disperzirane u drugoj, koja postaje kontinuirana. Zbog formirane velike međufazne površine između disperzne i kontinuirane faze u disperznom sustavu je prisutna velika količina slobodne energije, zbog čega je on obično termodinamički nestabilan.

Ako je u sustavu dvije nemješive kapljevine prisutna i površinski aktivna tvar, onda se govori o emulziji, koja zahvaljujući prisustvu surfaktanta može biti stabilna dulji vremenski period. [8]

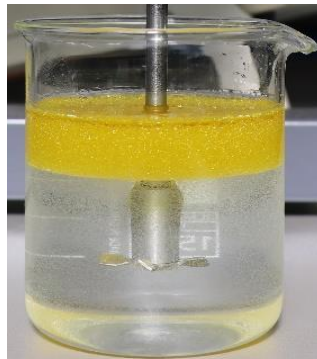
Miješanje nemješivih kapljevina se koristi tijekom nitriranja aromatskih spojeva, koje se odvija na način da nitratni ioni iz kontinuirane faze dolaze na površinu dispergiranih kapljica organskog sredstva odnosno aromatskih spojeva gdje se odvija kemijska reakcija. Drugi primjer primjene je u petrokemijskoj industriji, gdje je, za razliku od reakcija nitriranja, potrebno osigurati koalescenciju raspršenih kapljica vode u tokovima sirove rafinerije kako bi se spriječila intenzivna korozija opreme samog procesa rafiniranja. Za potrebe polimerizacije je pak potrebno osigurati određenu veličinu kapljica odnosno raspodjelu veličina raspršenih kapljica. [9]

Ovisno o cilju procesa, bilo da je to homogeniziranje faza, postizanje disperzije sitnih čestica ili postizanje stabilne emulzije, kapljevine se podvrgavaju različitim uvjetima miješanja, koji kontroliraju raspršenje kapljica odnosno disperziju te ponovno rekombiniranje kapljica odnosno koalescenciju.

2.2.1. Miješanje ulja i vode

Ulje i voda se ne miješaju spontano zbog razlike u strukturama njihovih molekula. Molekule vode su polarne i sa susjednim molekulama stvaraju slabije dipol-dipol veze i jake vodikove veze. Nasuprot tome, molekule ulja su nepolarne i ne mogu stvarati vodikove veze. Posljedica toga je nastajanje dvije različite faze u posudi za miješanje koje se razdvajaju na temelju razlike

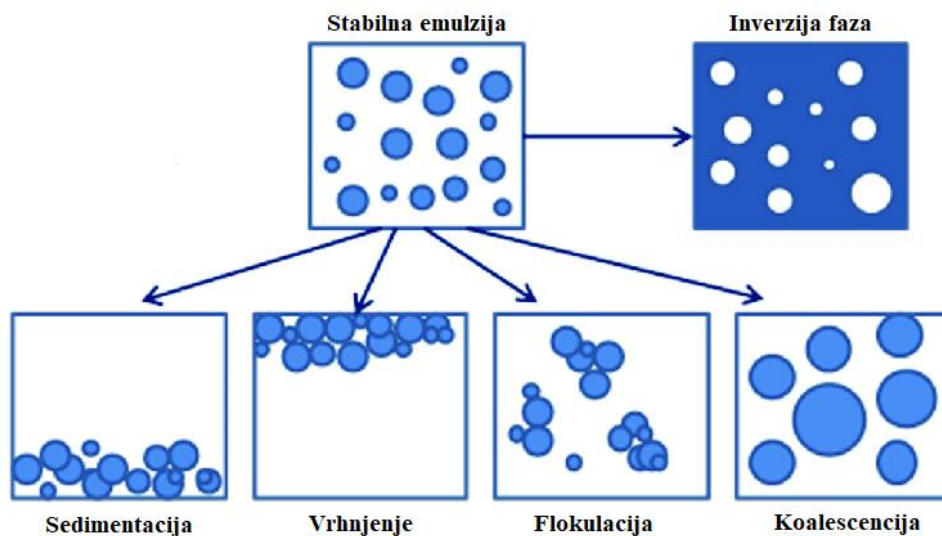
u gustoći: budući da je ulje manje gustoće od vode, sloj ulja će plutati iznad sloja vode (slika 2). [10]



Slika 2. Razdvajanje mješavine ulja i vode na dvije faze nakon prestanka miješanja

2.3. Koalescencija

Koalescencija je proces spajanja dvije ili više kapljica u jednu a može biti uzrokovana sudarom kapljica u sustavu koji je podvrgnut miješanju, pridruživanjem kapljica već kondenziranom sloju uslijed sile gravitacije ili sudarima kapljica sa lopaticama miješala, pregradama ili stijenkama posude. Zajedno sa procesom vrhnjenja, sedimentacije i flokulacije čini mehanizme kojima se destabiliziraju emulzije (slika 3).



Slika 3. Mehanizmi destabilizacije emulzija [11]

Iako je kontakt odnosno sudar kapljica nužan, on ne osigurava koalescenciju. Naime, između dviju kapljica koje se približavaju jedna drugoj nalazi se tanak film kontinuirane faze koji ih razdvaja a upravo puknuće odnosno drenaža tog filma ima glavni utjecaj na učinkovitost koalescencije. Približavanjem dviju kapljica sloj filma se stanjuje, a do koalescencije će doći ako je vrijeme kontakta kapljica dovoljno dugo da debljina sloja dosegne kritičnu vrijednost uslijed čega dolazi do njegova pucanja.

Jedan od faktora koji utječe na brzinu stanjivanja filma je (ne)pokretljivost sloja koji se nalazi između kapljice i filma kontinuirane faze. Pokretan, odnosno mobilan sloj znači da se kapljična faza povlači u smjeru drenaže filma, čime su sa obje strane međufaznog sloja uspostavljene jednake brzine i minimalan otpor kretanju filma kontinuirane faze. Suprotno tome, maksimalan otpor kretanju kontinuiranog filma je uspostavljen ako je kapljična faza nepokretna, odnosno ako nije povučena u smjeru drenaže filma. Prema Murdochu i Lengu [9] je u tom slučaju uspostavljen parabolički profil brzina u odnosu na linearni profil brzina koji je uspostavljen u slučaju pokretne međufazne površine.

Nadalje, velika viskoznost kapljice pogoduje učinkovitosti koalescencije zbog većih otpora koalesciranih kapljica deformacijama, dok velika vrijednost viskoznosti kontinuirane faze usporava koalescenciju zbog duljeg kritičnog vremena drenaže filma, obzirom na veliku otpornost filma gibanju.

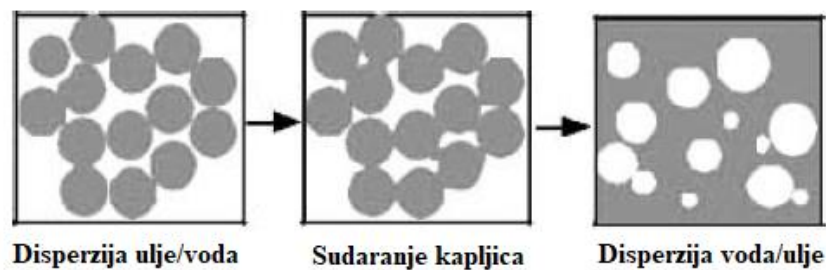
Smanjenjem međufazne napetosti smanjuje se i unutarnji tlak kapljice, zbog čega je ona podložnija deformacijama u obliku stanjivanja pod utjecajem sile. Rezultat takvog stanjivanja kapljice je povećanje površine filma kontinuirane faze i shodno tome smanjenje brzine koalescencije. Suprotno tome, smanjenjem međufazne napetosti olakšava se drenažni tok filma i ubrzava koalescencija. Od dva suprotna efekta, nađeno je da smanjenje međufazne napetosti u sustavu ima jači utjecaj na stanjivanje kapljica odnosno povećanje površine filma nego što olakšava drenažni tok filma, što za posljedicu ima sporiju koalescenciju kapljica pri manjoj međufaznoj napetosti. Smanjenje međufazne napetosti sustava se najčešće postiže dodatkom površinski aktivnih tvari i sredstava za suspendiranje. I sredstva za suspendiranje i površinski aktivne tvari djeluju tako da imobiliziraju međufazni sloj kapljica-film, čime se povećava otpor kretanju filma kontinuirane faze odnosno kritično vrijeme drenaže filma.

Suspendirajuća sredstva se na granicu faza adsorbiraju sporije od površinski aktivnih tvari, budući da imaju znatno veće molekularne mase uslijed čega je brzina difuzije sporija, ali je njihova prednost u tome što nakon adsorpcije formiraju čvrste polimerne mreže otporne na deformacije, koje mogu danima sprječavati koalescenciju.

Konačno, na vrijeme drenaže utječu i jakost i vrijeme djelovanja sila koje uzrokuju sudare kapljica. Jače hidrodinamičke sile ne znače nužno bržu koalescenciju, budući da uzrokuju veću deformaciju i spljoštavanje kapljica te prekomjerno povećanje tlaka koje rezultira u odbijanju parova kapljica. [8, 9]

2.4. Inverzija faza

Inverzija faza je fenomen tijekom kojega dolazi do izmjene faza u disperziji dvije tekućine: disperzna faza se invertira i postaje kontinuirana i obratno. (Slika 4)



Slika 4. Inverzija faza [9]

Općenito, koja od komponenti disperznog sustava će biti dispergirana u kontinuiranom mediju ovisi o brojim varijablama kao što su fizikalna svojstva kapljevine (gustoća, viskoznost i međupovršinska napetost), volumni udio disperzne faze, kemijska svojstva kapljevine, brzina miješanja, raspodjela veličina kapljica i u nekim slučajevima, geometrija posude u kojoj se disperzija nalazi. Upravo promjenom neke od navedenih varijabli može doći do inverzije faza a sam fenomen je bitno teže predvidjeti, budući da inverzija faza u sustavu rezultira promjenom svojstava same disperzije.

Tako je npr. uočeno znatno povećanje gradijenta tlaka u području inverzije faza pri transportu mješavine sirove nafte i vode a neuspjeh u predviđanju inverzije uzrokuje smanjenje produktivnosti nafte i kapaciteta cjevovoda.

Pri miješanju ulja i vode postoji raspon volumnih udjela kod kojih je ulje, odnosno voda kontinuirana faza, ali i područje volumnih udjela tijekom kojih obe komponente mogu biti kontinuirana faza, tzv. područje ambivalencije. [12,13]

U nekim industrijskim procesima je fenomen inverzije faza poželjan, a jedan od takvih je emulzifikacija faznom inverzijom. Ovaj tip emulzifikacije se koristi kad je potrebno dobiti emulzije jako malih veličina kapljica ($< 1 \mu\text{m}$) i usku raspodjelu veličina kapljica. [14]

Dva su osnovna načina postizanja inverzije faza u nekom disperznom sustavu: ako se inverzija faza postiže promjenom omjera volumena dviju kapljevina radi se o tzv. katastrofalnoj faznoj inverziji, a ako su pak u disperznom sustavu prisutne površinski aktivne tvari, inverzija faza se postiže promjenom varijable koja mijenja afinitet površinski aktivne tvari prema disperznoj i kontinuiranoj fazi. Na slici 5 je prikazan mehanizam katastrofalne fazne inverzije disperznog sustava voda/ulje. Prije potpune inverzije faza nastaje metastabilno područje u kojem se i voda i ulje ponašaju kao kontinuirane faze.

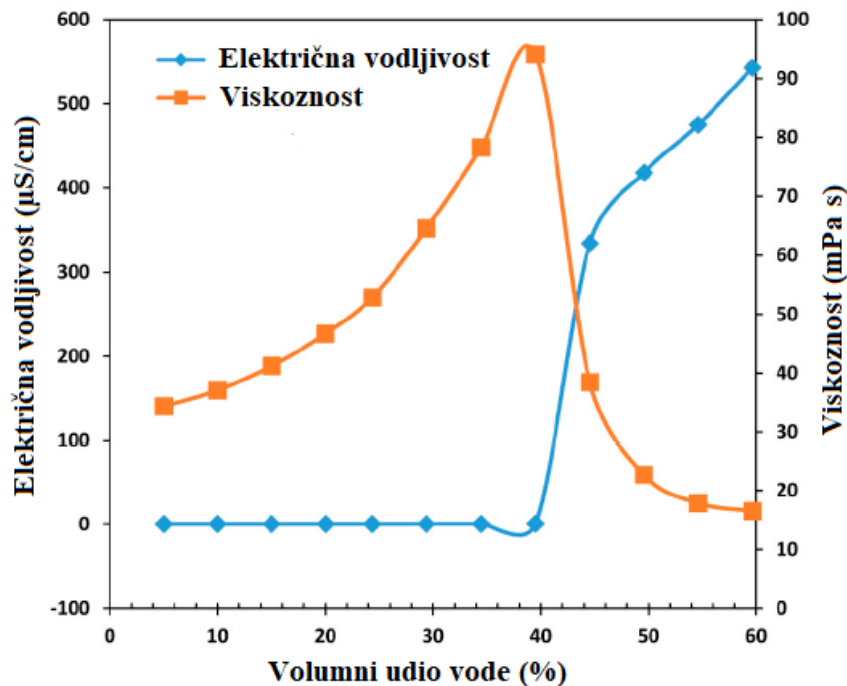


Slika 5. Mehanizam katastrofalne inverzije faza [16]

Izmjena disperzne faze sustava promjenom afiniteta surfaktanta se temelji na Bancroftovom pravilu: kontinuirana faza je ona u kojoj je površinski aktivna tvar više topiva. Tako je npr. sniženjem temperature adsorbirani monosloj površinski aktivne tvari usmjeren prema uljnoj fazi, a povišenjem temperature prema vodenoj fazi. To rezultira stvaranjem disperzija vode u ulju na višim temperaturama i ulja u vodi na nižim temperaturama. [12, 15]

Fazna inverzija se najčešće detektira mjerenjem električne vodljivosti disperznog sustava. Naime, kad dođe do fazne inverzije ulja u vodi uočava se veliko povećanje električnog otpora, budući da ulje kao kontinuirana faza nije vodljivo. Kako bi se promjena u vodljivosti bolje uočila, u sustav se dodaju soli poput natrijeva klorida, čime se povećava električna vodljivost vode.

Dodatak elektrolita znatno mijenja međupovršinsku napetost ulja i vode i stabilnost disperznog sustava, što treba imati na umu kod karakterizacije sustava. Osim toga, metodom mjerenja električne vodljivosti nije moguće dobiti informacije o morfologiji samih kapljica i prisutnosti višestrukih emulzija, pa se ona često mora primjenjivati u kombinaciji s drugim tehnikama, kao što je mjerenje viskoznosti disperznog sustava (slika 6). [14]



Slika 6. Detekcija fazne inverzije metodom mjerenja električne vodljivosti i viskoznosti disperznog sustava [16]

Na slici 6 se vidi da do inverzije faza u sustavu dolazi povećanjem volumnog udjela vode na oko 40 %, budući da u toj točki dolazi do naglog povećanja električne vodljivosti i smanjenja viskoznosti disperzije. Povećanje električne vodljivosti je posljedica velike vodljivosti vode kao kontinuirane faze, dok je uzrok naglog pada viskoznosti znatno manja viskoznost vode u odnosu na ulje.

2.4.1. Mehanizmi odvijanja inverzije faza

Jedna od teorija kojom se opisuje mehanizam odvijanja inverzije faza se temelji na remećenju ravnoteže između koalescencije i loma kapljica, pri čemu se mehanizam razlikuje ovisno o

pripremi disperzije: nije svejedno dodaje li se volumen disperzne faze postepeno u stabilnu disperziju koja se kontinuirano miješa ili se miješaju unaprijed definirani volumeni dviju kapljevina.

U prvom slučaju inverzija faza se postiže dodatkom kritičnog volumena disperzne faze. Prije te točke, svaki dodatak nekog volumena disperzne faze uzrokuje koalescenciju kapljica i njihov rast, ali i povećanje frekvencije njihovog loma. Kod kritičnog volumena disperzne faze brzina koalescencije postaje veća od brzine loma kapljica, zbog čega one mijenjaju oblik od sfernog u cilindrični i lamelarni pri čemu, u konačnici, zahvaćaju dijelove kontinuirane faze.

Kod tzv. direktne emulzifikacije se točka fazne inverzije postiže brže, zbog veće vjerojatnosti i brzine stvaranja višestrukih emulzija.

Druga teorija inverziju faza promatra sa termodinamičkog gledišta, definirajući je kao spontani proces koji rezultira sniženjem energije sustava odnosno njegovom stabilizacijom, pri čemu energija sustava podrazumijeva sumu unutarnje, površinske i kinetičke energije.

Promjene u kinetičkoj energiji prije i nakon fazne inverzije su zanemarive, zbog čega se kao kriterij koriste promjene u površinskoj energiji. Iako je tijekom nekih istraživanja primijećeno povećanje u međufaznoj površini a time i porast međufazne energije nakon inverzije, ukupna energija sustava nakon inverzije je manja i upravo to se smatra kriterijem za inverziju faza u nekom disperznom sustavu. [12]

2.5. Raspodjela veličina kapi

Karakteristika svakog disperznog sustava je raznolikost u veličinama kapi disperzne faze koja se opisuje raspodjelom veličina kapi. Odrediti raspodjelu veličina kapi znači odrediti udio kapi određene veličine u promatranom kolektivu kapi, pri čemu udio može biti brojčani, maseni, volumni i drugi. [17]

2.5.1. Mjerenje raspodjele veličina

Mjerenje veličina kapljica se može provoditi *in situ* i izvan posude za miješanje. Prednost *in situ* mjernih tehnika je što omogućavaju praćenje i kontrolu procesa dispergiranja u realnom vremenu i mjerenje pri radnim uvjetima, za razliku od uzorkovanja koje znatno može utjecati na promjenu svojstava disperznog sustava. Kako bi se to spriječilo za analizu se uzima najmanja količina uzorka koja sadrži dovoljan broj kapi za dobivanje reprezentativne

raspodjele veličina kapljica, a prema većini istraživača ta vrijednost ne bi trebala biti manja od 500. Kod uzorkovanja također treba uzeti u obzir moguću koalescenciju kapljica uslijed koje izmjerena veličina kapljica može biti veća od stvarne; u tu svrhu se u sustav dodaju površinski aktivne tvari ili se ove tehnike mjerenja koriste sa analizu disperznih sustava sa malim udjelom disperzne faze.

Dalje se mjerne tehnike mogu podijeliti na direktne i indirektne. Indirektnim tehnikama koje se zasnivaju na difrakciji i raspršenju laserske svjetlosti se pomoću sustava lasera umjesto promjera kapljice mjeri promjena nekog fizikalnog parametra disperznog sustava a mjerena promjena se zatim konvertira u veličinu kapi i raspodjelu veličina kapi. Direktnom *in situ* mjernom tehnikom se pogreške koje mogu nastati tijekom spomenutog prevođenja fizikalnih parametara mogu izbjeći te ona podrazumijeva fotografiranje kapljica i njihovu analizu ručno ili uz pomoć softverskih alata za prepoznavanje slika, pri čemu je bitna visoka kvaliteta fotografije, koja ne ovisi samo o korištenoj kameri nego i o optičkim svojstvima kapljica; kapljice sa velikom vrijednosti indeksa loma biti će prikazane jasno, olakšavajući tako analizu slika i smanjujući pogrešku pri mjerenju. Za praćenje sustava u realnom vremenu je bitan odabir kamere s velikom brzinom kadriranja.

Iako su danas *in situ* mjerne tehnike dosta raširene, često korištena direktna metoda vanjskog mjerenja je optičko mikroskopiranje, zbog jednostavne kalibracije, poznatih ograničenja uzrokovanih valnom prirodom svjetlosti i optičkim aberacijama te preciznosti tehnike. [18,19]

2.5.2. Kvantitativno iskazivanje raspodjele

Raspodjela veličina kapi se iskazuje funkcijama raspodjele, koje mogu imati integralni oblik i tada govorimo o kumulativnoj funkciji raspodjele $Q_r(x)$ i diferencijalni oblik oblik kada je riječ o funkciji gustoće raspodjele, $dQ_r(x)$ odnosno $q_r(x)$. Dakle, funkcije su matematički povezane: kumulativna funkcija raspodjele je integral funkcije gustoće raspodjele:

$$Q_r(x) = \int_{x_{min}}^{x_i} q_r(x) dx \quad (2)$$

Funkcija gustoće raspodjele predstavlja udio čestica čija se veličina nalazi unutar intervala veličina od x do $x+dx$, odnosno udio čestica čija veličina odgovara srednjoj vrijednosti tog

intervala. Kumulativna funkcija raspodjele ukazuje na kumulativan odnosno ukupan udio čestica manjih od veličine x_i u analiziranom uzorku.

Indeks r označava vrstu raspodjele, pa tako $r = 0$ ukazuje na to da je riječ o brojčanoj raspodjeli iskazanoj brojčanim udjelima, vrijednost $r = 1$ ukazuje na raspodjelu izraženu duljinom, $r = 2$ označava raspodjelu izraženu površinom a $r = 3$ se odnosi volumnu ili masenu raspodjelu veličina kapi koja je iskazana volumnim i masenim udjelima.

Osim krivuljama, raspodjela veličina čestica se u praksi često izražava i samo jednom karakterističnom veličinom: statističkim veličinama ili različitim srednjim promjerima, poput aritmetičkog, Sauterovog i De Brouckerevog srednjeg promjera. Od statističkih veličina najčešće se koristi medijan raspodjele, x_{50} , veličina koja dijeli populaciju na dva jednaka dijela (50 % čestica je manje od te veličine i posljedično je 50 % veće) i mod, x_{mode} , čija veličina odgovara najučestalijoj veličini u promatranom kolektivu odnosno populaciji. [5, 17]

2.5.3. Aproksimiranje rezultata mjerenja

Rezultati mjerenja se aproksimiraju analitičkim funkcijama raspodjele, od kojih su najpoznatije logaritam-normalna funkcija raspodjele (LN funkcija) i Rosin-Rammler-Sperling-Bennetova funkcija raspodjele (RRSB funkcija). Funkcije su dvoparametarske, određene parametrom položaja, koji predstavlja centralnu tendenciju raspodjele i parametrom raspršenosti, koji predstavlja mjeru raspršenosti čestica oko centralne tendencije sustava odnosno ukazuje na samu širinu raspodjele.

Logaritam normalna (LN) funkcija raspodjele definirana je izrazom:

$$q_r(x) = \frac{1}{\sigma_{lg}\sqrt{2\pi}} \exp \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{\log x - \log x_{50}}{\sigma_{lg}} \right)^2 \right] \quad (3)$$

gdje medijan raspodjele, x_{50} predstavlja parametar položaja, a standardna devijacija, σ_{lg} predstavlja mjeru raspršenosti čestica oko medijana odnosno parametar raspršenosti.

Rosin Rammler Sperling Bennetova (RRSB) dvo-parametarska funkcija raspodjele se najčešće koristi za opis široke raspodjele veličina dobivenje usitnjavanjem i opisuje se sljedećim izrazom:

$$Q_r(x) = 1 - \exp\left[-\left(\frac{x}{x_{63}}\right)^n\right] \quad (4)$$

gdje je x_{63} parametar položaja a n je parametar raspršenosti.

Parametri spomenutih analitičkih funkcija se mogu povezati s parametrima procesa ili svojstvima disperznog sustava na ulazu, ali ne mogu ukazati na oblik raspodjele ili višemodalnost te se u tom slučaju moraju koristiti višeparametarske funkcije. [5, 17]

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Cilj rada

Cilj ovog završnog rada je ispitati mješivost ulja i vode a potom i stabilnost formiranih emulzija u ovisnosti o koncentraciji ulja odnosno vode i brzini vrtnje miješala. Istražena je i sklonost sustava koalescenciji, područje inverzije faza i raspodjela veličina dispergiranih kapljica. Također je ispitan utjecaj temperature na fizikalna svojstva čistih ulja i emulzija, kao što su gustoća, viskoznost, kiselinski broj te površinska i međupovršinska napetost.

3.2. Materijali i kemikalije

Za miješanje s deioniziranom vodom korišteno je maslinovo ulje, ekstra djevičansko proizvođača Spar, Austrija i kukuruzno ulje, rafinirano, proizvođača Despar, Italija. Deionizirana voda pripravljena je destilacijom vodovodne vode u prostorijama Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije.

Za određivanje kiselinskog broja titracijom koristila se otopina dietil-etera (proizvođač Honeywell, SAD) u etanolu (proizvođač KEFO, Hrvatska) (1:1), indikator fenolftalein i titriralo se sa otopinom kalijevog hidroksida u etanolu (proizvođač VWR Chemicals, SAD).

3.3. Opis rada

Najprije je provedena fizikalna karakterizacija čistih ulja mjerenjem viskoznosti, gustoće, površinske napetosti i kiselinskog broja.

Viskoznost pojedinog ulja je mjerena pri temperaturama 25, 35, 45, 55 i 65 °C sa reometrom koji je opremljen sa termostatom (slika 7).



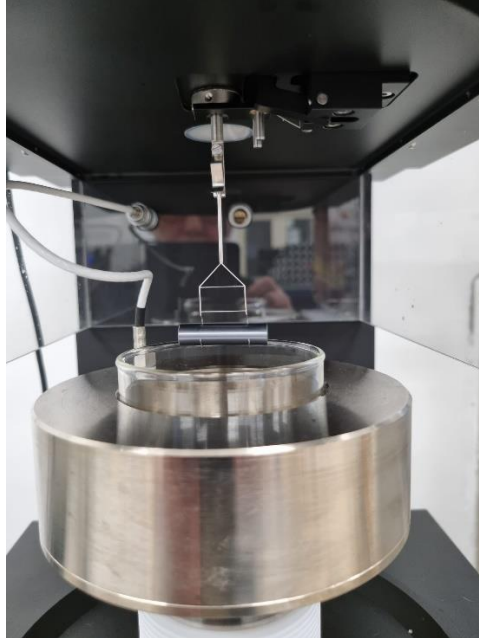
Slika 7. Reometar (Brookfield, Kanada) i termostat (Julabo, Njemačka)

Gustoća i površinska napetost čistih ulja kao i međupovršinska napetost emulzija su mjerene pri temperaturama 25, 35, 45, 55 i 65 °C pomoću termostatisiranog tenziometra (slika 8).

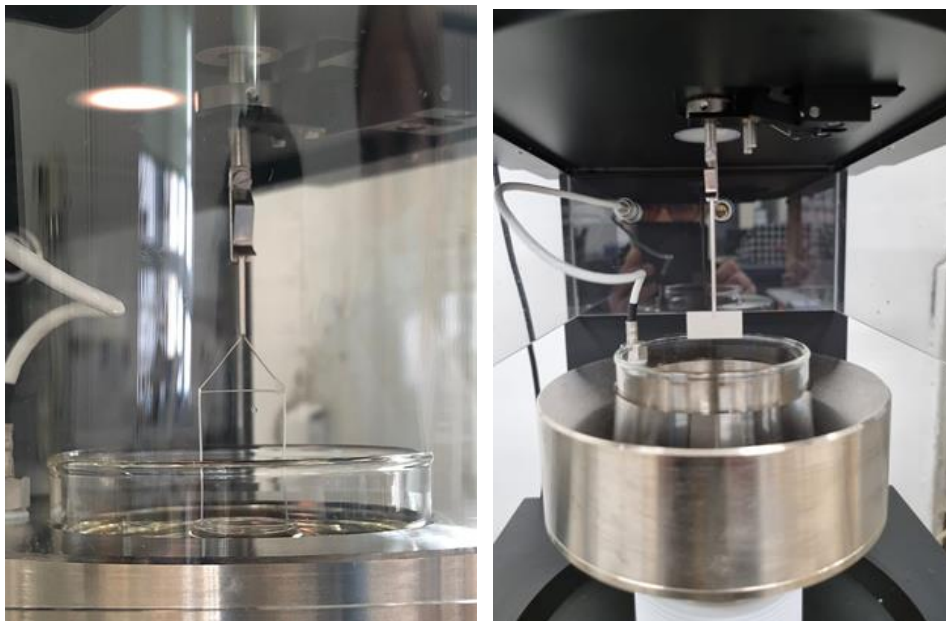


Slika 8. Tenziometar (Dataphysics, Njemačka) i termostat (Julabo, Njemačka)

U sklopu tenziometra nalaze se tri nastavka: valjak s držačem za mjerenje gustoće (slika 9) i de Nouy prsten i Wilhelmi pločica za mjerenje površinske i međupovršinske napetosti (slika 10).



Slika 9. Mjerenje gustoće ulja pomoću valjka s držačem



Slika 10. Mjerenje površinske napetosti ulja sa Du Nouy prstenom i Wilhelmi pločicom

Kiselinski broj odnosno udio slobodnih masnih kiselina u ulju je određivan titrimetrijskom metodom. U Erlenmeyerovu tikvicu se doda 1 g ulja, 50 ml smjese etanola i etera (1:1) i par kapi fenolftaleina kao indikatora te se titrira s 0.1 M otopinom KOH u etanolu do točke završetka titracije odnosno do pojave ružičastog obojenja otopine.

Kiselinski broj se računa prema sljedećem izrazu:

$$KB = \frac{V(KOH) \cdot c(KOH) \cdot M(KOH)}{m(\text{ulja})} = \frac{V(KOH) \cdot 0,1 \text{ M} \cdot 56,1056 \text{ g/mol}}{1,00 \text{ g}} \quad (5)$$

Nakon fizikalne karakterizacije čistih ulja pripremljene su emulzije pojedinog ulja i vode u intervalu volumnog udjela vode od 0,1 do 0,9. Pri svakom volumnom udjelu vode emulzija se miješala od brzine vrtnje miješala od 100 o/min do uspostave stanja potpune disperzije, pri čemu je maksimalna moguća brzina vrtnje miješala iznosila 2000 o/min.

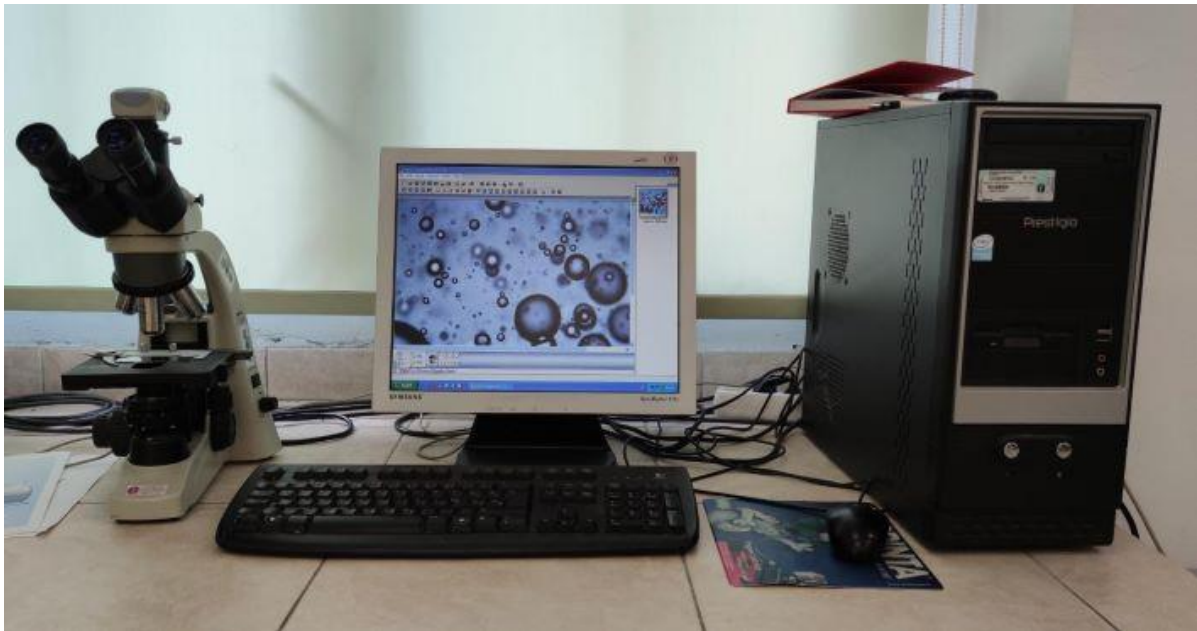
Miješanje je provedeno posudi za miješanje opremljenoj mehaničkom miješalicom i analizatorom snage (slika 11).



Slika 11. Miješalica (VELP Scientifica, Italija) i analizator snage (PCE Group, Engleska)

Za ispitivanje sklonosti sustava koalescenciji emulzija je pri svakoj brzini vrtnje miješala fotografirana fotoaparatom i svjetlosnim mikroskopom sa odgovarajućim programskim

paketom (slika 12). Mjerenjem veličine kapi analizom fotografija dobivenih svjetlosnim mikroskopom dobivena i je brojčana raspodjela veličina kapi.



Slika 12. Svjetlosni mikroskop (Motic, Kina)

4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. Fizikalna svojstva ulja i emulzija

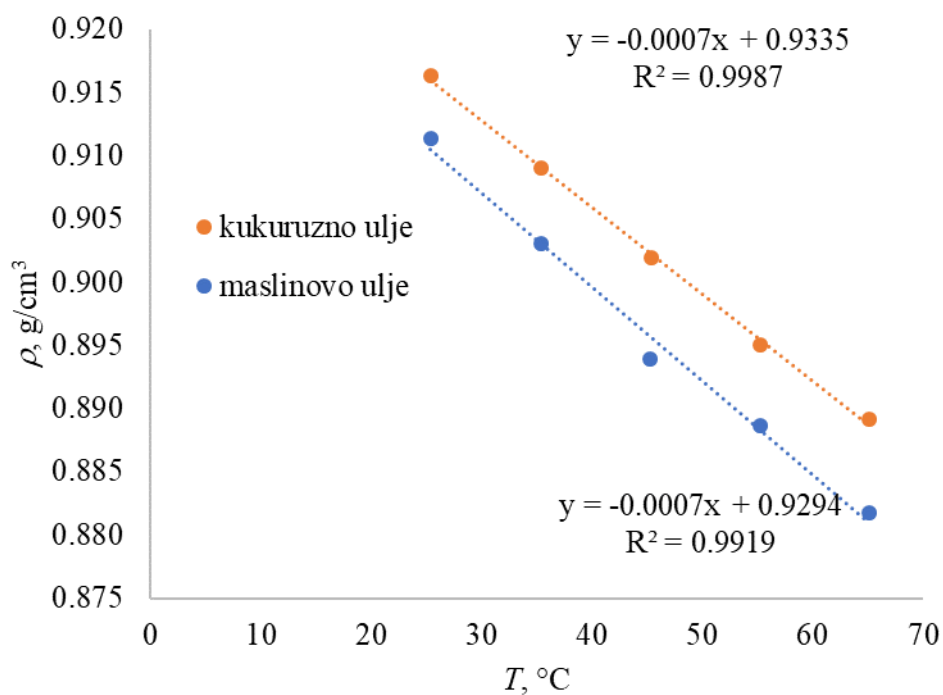
Prisutnost površinski aktivnih tvari u kapljevinama utječe na fizikalna i reološka svojstva sustava koji se miješa. Od površinski aktivnih tvari prisutnih u biljnim uljima najznačajnije su slobodne masne kiseline. Uz poznati kiselinski broj, KB, moguće je izračunati udio slobodnih masnih kiselina korištenjem sljedeće jednadžbe:

$$\% FFA = \frac{KB}{1,99} \quad (6)$$

Tablica 1. Kiselinski broj i udio FFA u odabranim jestivim uljima

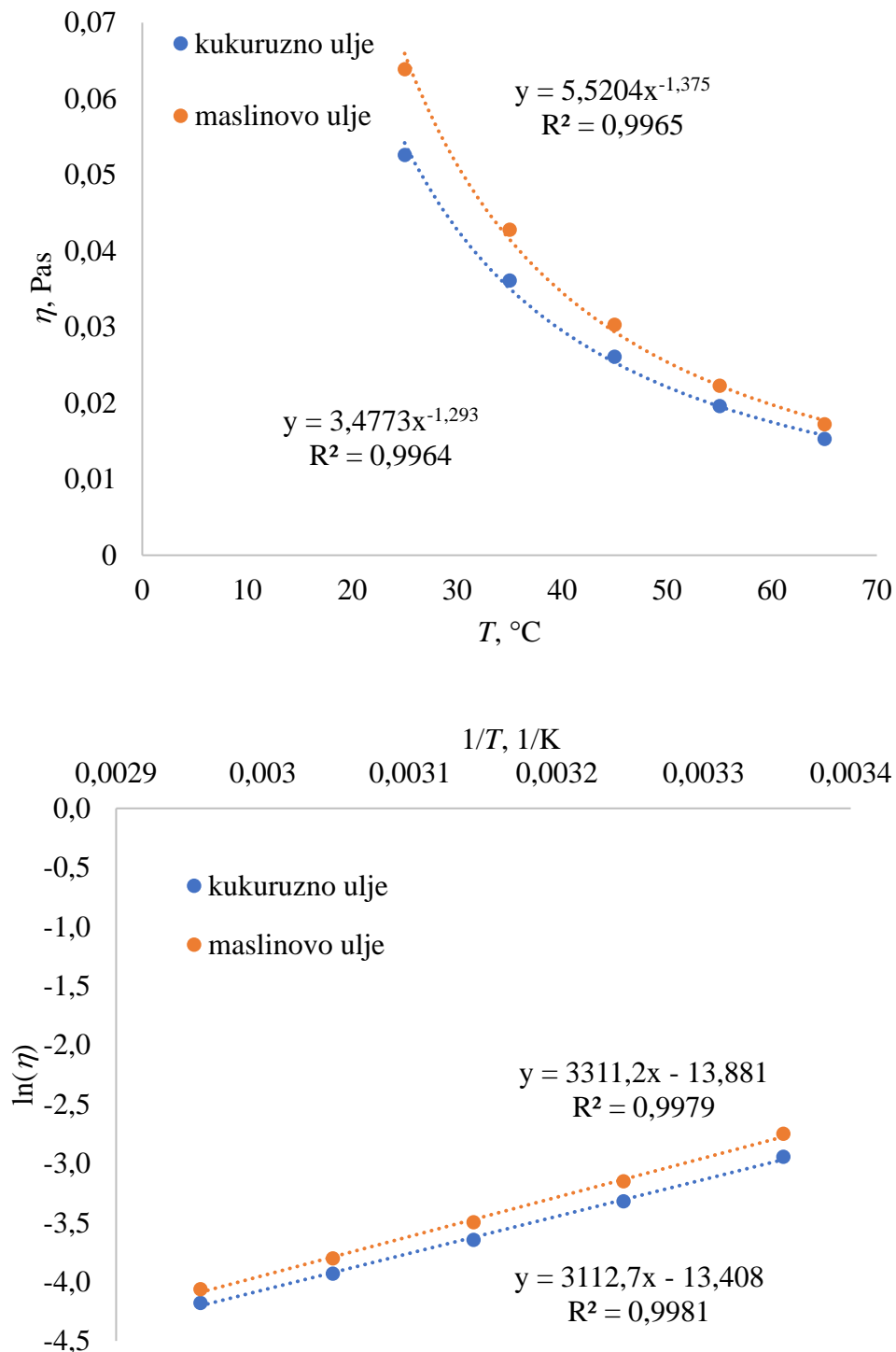
Ulje	KB, mg KOH/g ulja	% FFA
Maslinovo ulje	0,222	0,112
Kukuruzno ulje	0,093	0,047

Maslinovo ulje sadrži veću koncentraciju slobodnih masnih kiselina te je za očekivati da će se lakše dispergirati u vodi od kukuruznog ulja.



Slika 13. Utjecaj temperature na gustoću maslinovog i kukuruznog ulja

Utjecaj temperature na gustoću maslinovog i kukuruznog ulja prikazan je na slici 13. Porastom temperature gustoća linearno opada. Gustoća kukuruznog ulja veća je od gustoće maslinovog ulja.



Slika 14. Utjecaj temperature na viskoznost maslinovog i kukuruznog ulja

Pri smičnim brzinama većim od 100 s^{-1} oba se ulja ponašaju kao njutnovi fluidi pa je viskoznost određena kao nagib pravca ovisnosti smičnog naprezanja o smičnoj brzini. Na slici 14 prikazan je utjecaj temperature na viskoznost oba ulja. Viskoznost ulja opada s porastom temperature. Viskoznost maslinovog ulja nešto je veća od viskoznosti kukuruznog ulja. Ovisnost viskoznosti o temperaturi opisana je jednadžbom Arrheniusovog tipa:

$$\eta(T) = \eta_{\infty} \cdot \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right) \quad (7)$$

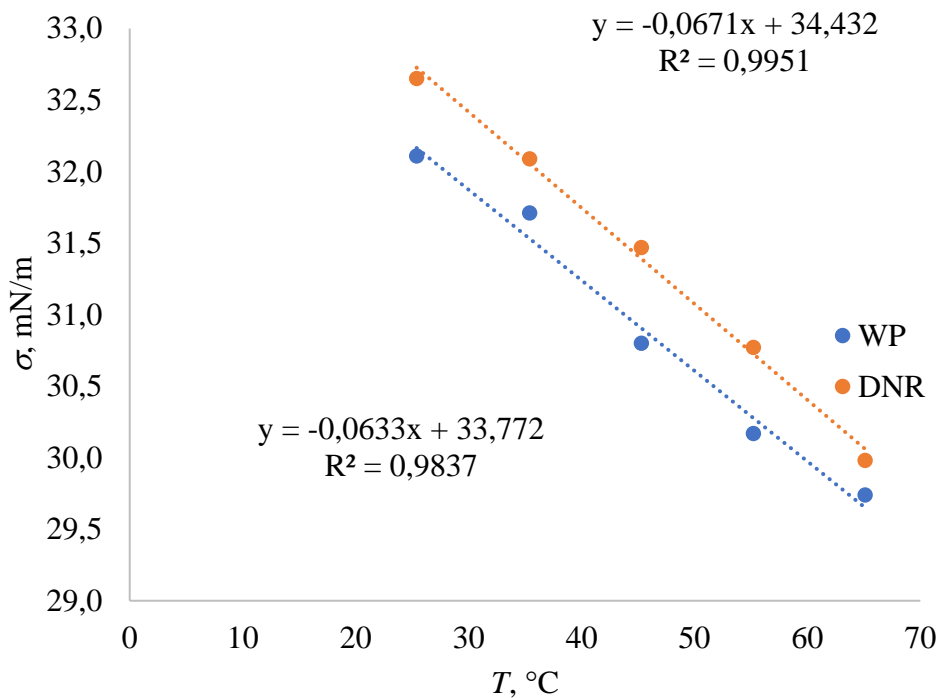
a procijenjeni parametri dani su u tablici 2.

U jednadžbi (7) E_a je energija aktivacije a η_{∞} viskoznost pri $T = \infty$.

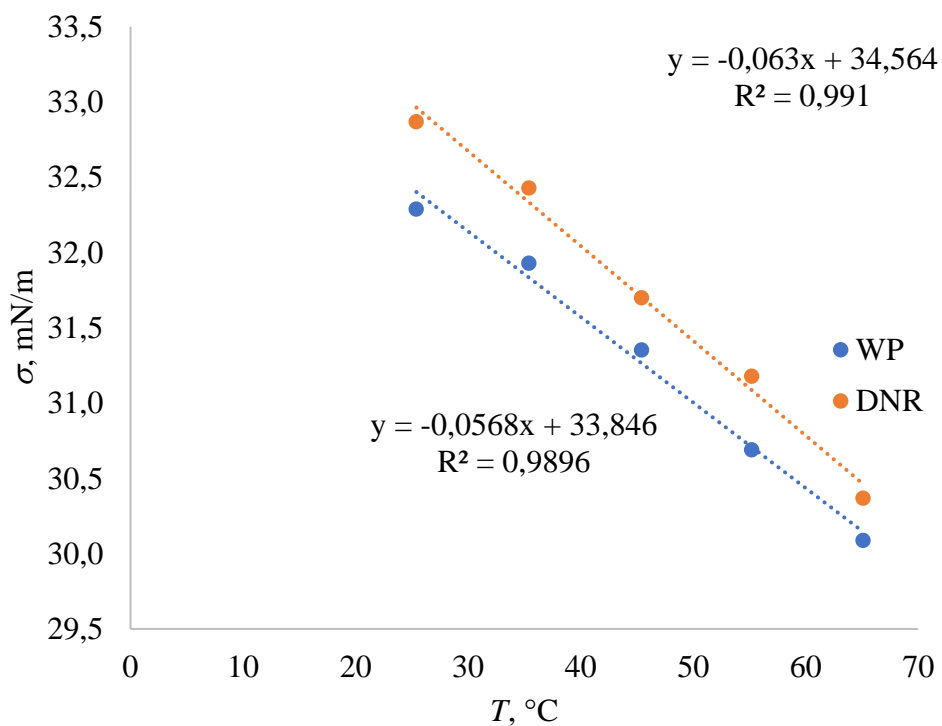
Tablica 2. Procijenjeni parametri Arrheniusove jednadžbe

Ulje	E_a , kJ/mol	$\eta \cdot 10^7$, Pas
Maslinovo ulje	27,53	9,37
Kukuruzno ulje	25,88	15

Površinska napetost ulja izmjerena je korištenjem dvije metode: du Nouy prsten i Wilhelmy pločica a dobiveni rezultati ovisnosti površinske napetosti o temperaturi prikazani su na slici 15. Površinska napetost oba ulja linearno opada s porastom temperature. Maslinovo ulje ima manju površinsku napetost zbog većeg udjela slobodnih masnih kiselina. Naime, površinski aktivne tvari smanjuju površinsku napetost. Vrijednosti izmjerene metodom du Nouy prstena za oba su ulja veće od vrijednosti izmjerenih metodom Wilhelmy pločice. Osnovna razlika ove dvije metode je da se prstenom mjeri površinska napetost kapljevine koja nije u ravnoteži dok se pločicom dobivaju ravnotežne vrijednosti. U čistim kapljevina koje ne sadrže površinski aktivne tvari površinska napetost se ne mijenja tijekom mjerenja prstenom. Međutim, u prisutnosti površinski aktivnih tvari površinska napetost ovisi o koncentraciji i orijentaciji površinski aktivnih tvari što utječe na izmjerenu vrijednost koja će uvijek biti nešto veća od ravnotežne. Odstupanje od ravnotežne vrijednosti moglo bi se reducirati smanjenjem brzine povlačenja kapljevine prstenom čime bi se osiguralo vrijeme potrebno za orijentaciju molekula površinski aktivnih tvari, odnosno približavanje ravnotežnom stanju. Metoda pločice je statička metoda koja osigurava dovoljno vremena da se postigne ravnoteža. Zbog toga je metoda Wilhelmy pločice preciznija za mjerenje površinske napetosti kapljevina koje sadrže površinski aktivne tvari.



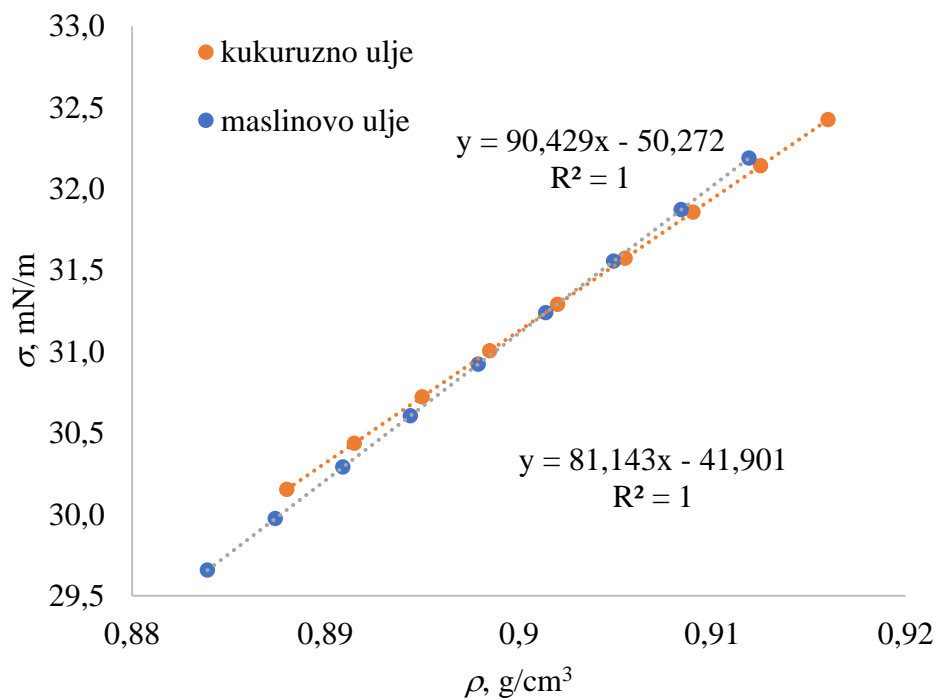
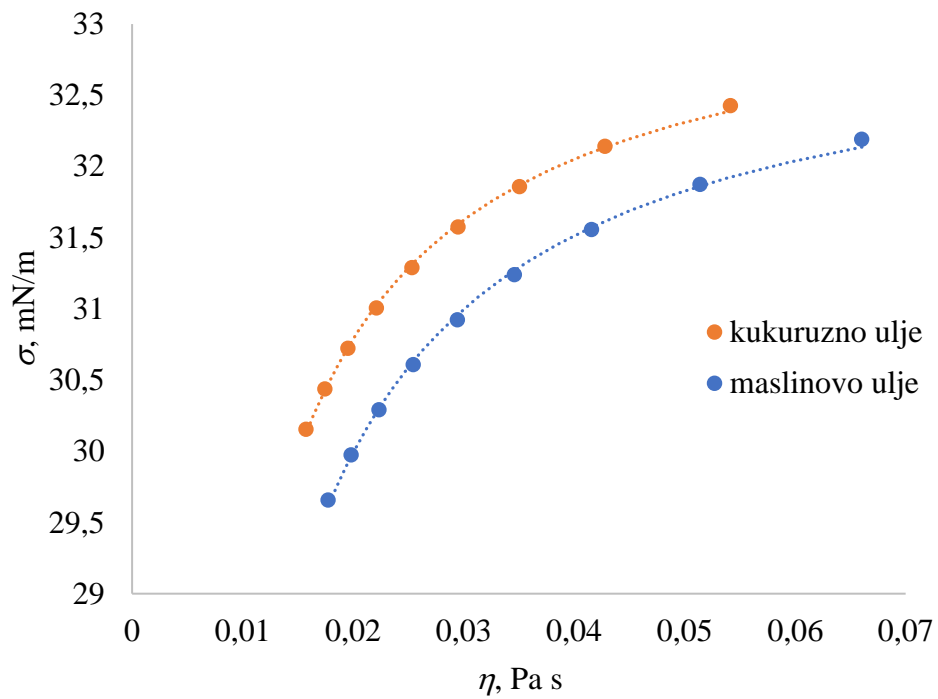
a)



b)

Slika 15. Utjecaj temperature i mjerne metode na površinsku napetost ulja: a) maslinovo ulje, b) kukuruzno ulje

Za izvođenje korelacijskih ovisnosti površinske napetosti o viskoznosti i gustoći ulja korištene su vrijednosti izmjerene metodom Wilhelmy pločice.



Slika 16. Ovisnost površinske napetosti ulja o viskoznosti i gustoći

Ovisnosti površinske napetosti o viskoznosti i gustoći ulja prikazane su na slici 16. Opći oblici korelacijskih jednadžbi navedenih ovisnosti su:

$$\sigma = A \cdot \exp\left(-\frac{B}{\eta}\right) \quad (8)$$

$$\sigma = C \cdot \rho + D \quad (9)$$

Konstante u navedenim korelacijama dane su tablici 3.

Tablica 3. Konstante u jednadžbama (8) i (9)

Ulje	A	B · 10 ³	C	D
Maslinovo	33,12	1,98	90,43	-50,27
Kukuruzno	33,37	1,61	81,14	-41,90

Izmjerene vrijednosti gustoća i viskoznosti ulja omogućile su procjenu gustoće i viskoznosti emulzija za različite volumne udjele vode. Pri tome su za procjenu korištene sljedeće jednadžbe:

$$\rho_e = \varphi_V \cdot \rho_d + (1 - \varphi_V) \cdot \rho_k \quad (10)$$

$$\eta_e = \frac{\eta_k}{1 - \varphi_V} \cdot \left(1 + \frac{1,5 \cdot \eta_d \cdot \varphi_V}{\eta_k + \eta_d}\right) \quad (11)$$

Za korištenje navedenih jednadžbi bilo je potrebno utvrditi koja je faza kontinuirana a koja disperzna. Utvrđivanje kontinuirane faze provedeno je mjerenjem električne vodljivosti emulzije. U sustavu maslinovog ulja i vode, ulje je bilo kontinuirana faza do volumnog udjela vode od 0,6, dok je u sustavu s kukuruznim uljem ulje bilo kontinuirana faza do volumnog udjela vode od 0,5. Procijenjene vrijednosti gustoća i viskoznosti emulzija prikazane su u tablici 4. S porastom volumnog udjela vode u svim emulzijama, neovisno o tome koja je faza kontinuirana, gustoća emulzija raste jer je gustoća vode veća (gustoća je aditivno svojstvo).

Kada se formiraju emulzije vode u ulju (W/O) viskoznost emulzije raste s porastom volumnog udjela vode. Za emulzije ulja u vodi (O/W) s porastom volumnog udjela vode uočen je pad viskoznosti. U prvom je slučaju (W/O) kontinuirana faza veće viskoznosti a u drugom (O/W) disperzna.

Tablica 4. Gustoće i viskoznosti pripremljenih emulzija ulja i vode

ϕ_v	Maslinovo ulje		Kukuruzno ulje	
	ρ , kg/m ³	η , mPas	ρ , g/cm ³	η , mPas
0,1	920,61	73,52	924,30	60,33
0,2	929,32	82,88	932,60	68,03
0,3	938,03	94,91	940,90	77,94
0,4	946,74	110,94	949,20	91,12
0,5	955,45	133,39	957,50	109,64
0,6	964,16	167,07	965,80	2,36
0,7	972,87	1,84	974,10	1,83
0,8	981,58	1,44	982,40	1,44
0,9	990,29	1,14	990,70	1,14

Izmjerene vrijednosti međupovršinske napetosti između ulja i vode su: za kukuruzno ulje 23, 58 mN/m a za maslinovo 19,01 mN/m.

4.2. Reološko ponašanje emulzija

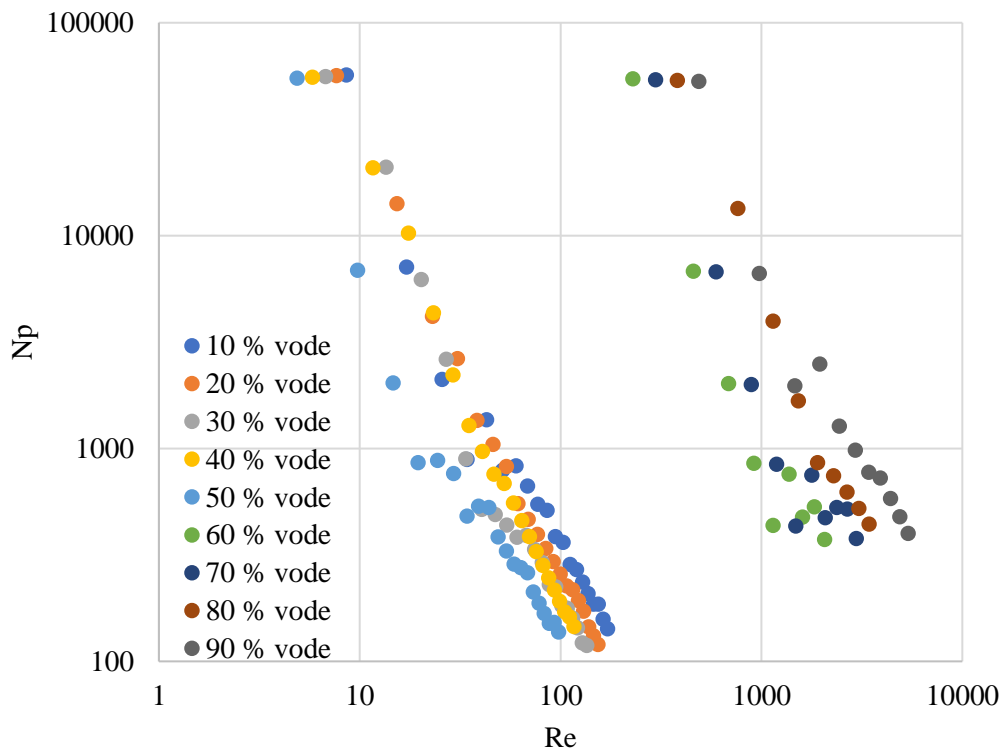
Reološko ponašanje sustava istraženo je pri različitim volumnim udjelima vode pri čemu se brzina vrtnje miješala povećavala od 100 o/min do brzine pri kojoj je postignuto stanje potpune disperzije ili stabilne emulzije. Maksimalna brzina vrtnje miješala koja se mogla postići bila je 2000 o/min. Pri svakoj brzini vrtnje miješala sustav je fotografiran te je izmjerena snaga potrebna za miješanje. Pri najvećoj brzini vrtnje miješala primijenjenoj za dani sustav uzorci emulzija u kojima je ulje bilo kontinuirana faza analizirani su svjetlosnim mikroskopom.

4.2.1. Ovisnost značajke snage o hidrodinamičkim uvjetima u posudi za miješanje

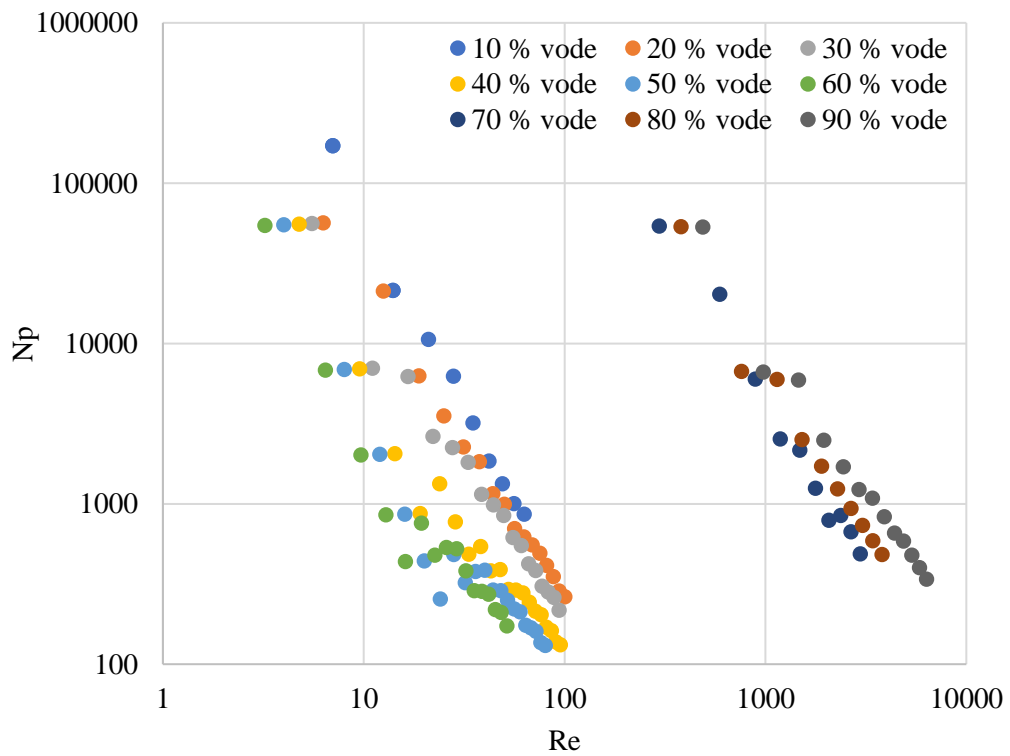
Uz poznatu gustoću i viskoznost emulzije izračunate su značajka snage te Reynoldsova značajka:

$$N_p = \frac{P}{\rho_e \cdot n^3 \cdot d_m^5} \quad (12)$$

$$Re = \frac{d^2 \cdot n \cdot \rho_e}{\eta_e} \quad (13)$$



a)



b)

Slika 17. Ovisnost značajke snage o Reynoldsovoj značajci pri različitim udjelima vode: a) kukuruzno ulje, b) maslinovo ulje

Ovisnost značajke snage o Reynoldsovoj značajci prikazana je na slici 17. Linearne su ovisnosti grupirane ovisno o tome koja je faza kontinuirana. Može se uočiti da je nagib pravaca

stalan te da se pravci razlikuju samo u odsječku. Za postizanje istog hidrodinamičkog režima (iste Re značajke) u emulzijama vode u ulju, brzina vrtnje miješala i privedena snaga rastu a značajka snage opada s porastom volumnog udjela vode. Obrnut trend uočen je za emulzije ulja u vodi. Opći oblik korelacijske jednadžbe koja opisuje ovisnost značajke snage o Reynoldsovoj značajci dan je sljedećim izrazom:

$$\log(N_p) = a \cdot \log(Re) + b \quad (14)$$

Za geometrijske karakteristike posude za miješanje i miješala korištenih u ovom radu jednadžba poprima sljedeći oblik:

$$\log(N_p) = -1,977 \cdot \log(Re) + b \quad (15)$$

Prethodna su istraživanja pokazala da na vrijednost odsječka b utječu viskoznost i gustoća emulzija. S obzirom na malu razliku gustoća emulzija s različitim volumnim udjelom vode istražen je samo utjecaj omjera viskoznosti (η_e/η_c) na vrijednost odsječka b.

Na slici 18 prikazan je utjecaj omjera viskoznosti emulzije i kontinuirane faze a pripadajuće korelacijske jednadžbe dani su izrazima:

$$0,1 \leq \varphi_v \leq 0,5$$

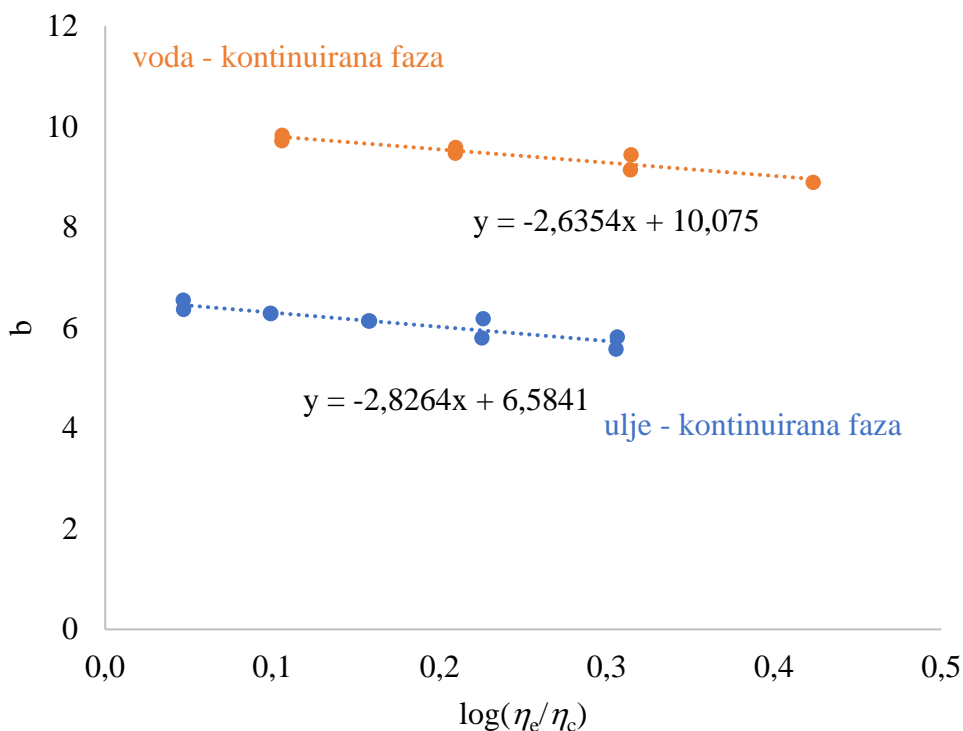
$$b = -2,8264 \cdot \log\left(\frac{\eta_e}{\eta_c}\right) + 6,5841 \quad (16)$$

$$N_p = 3,838 \cdot 10^6 \cdot Re^{-1,9771} \cdot \left(\frac{\eta_e}{\eta_c}\right)^{-2,8264} \quad (17)$$

$$0,6 \leq \varphi_v \leq 0,9$$

$$b = -2,6354 \cdot \log\left(\frac{\eta_e}{\eta_c}\right) + 10,0750 \quad (18)$$

$$N_p = 1,189 \cdot 10^{10} \cdot Re^{-1,9771} \cdot \left(\frac{\eta_e}{\eta_c}\right)^{-2,6354} \quad (19)$$

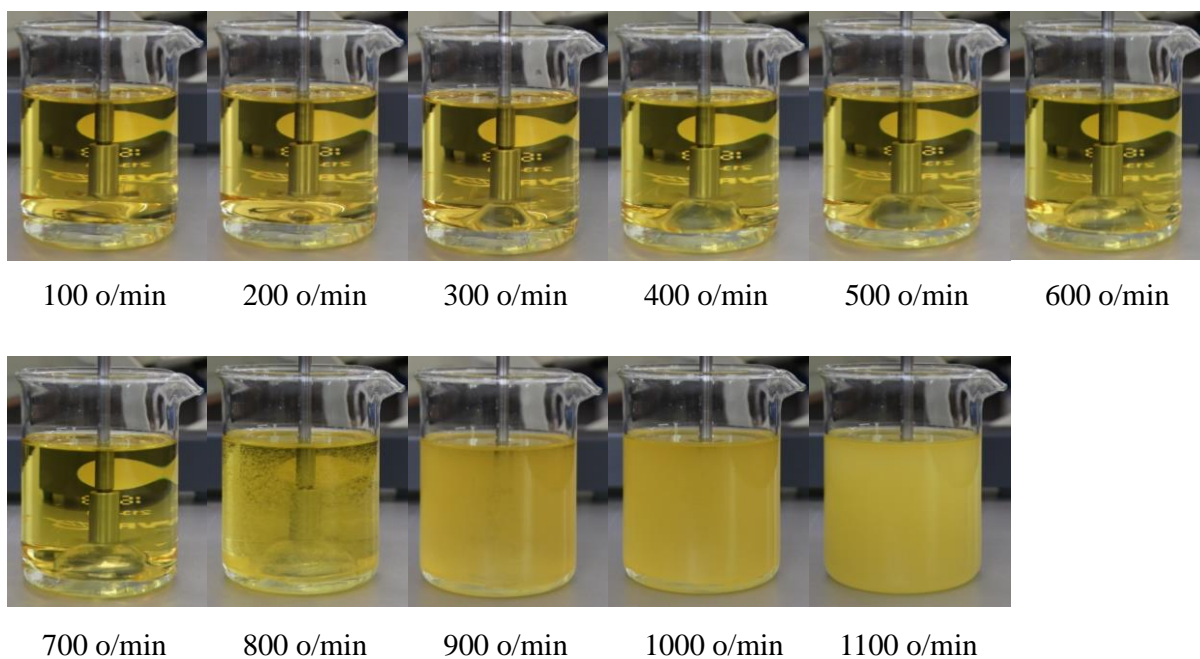


Slika 18. Ovisnost odsječka b o omjeru viskoznosti emulzije i kontinuirane faze

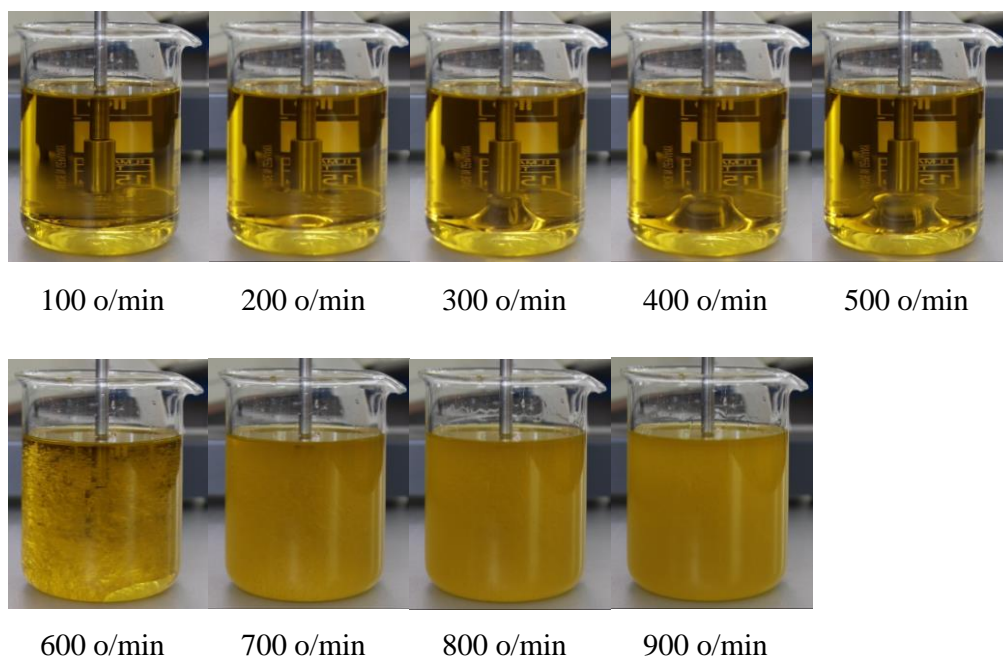
4.2.2. Stanje potpune disperzije

Na temelju snimljenih fotografija određena je minimalna brzina vrtnje miješala potrebna za postizanje stanja potpune disperzije. Pri volumnim udjelima vode manjim od 0,3 miješalo se nalazilo u lakšoj fazi, odnosno ulju. S porastom brzine vrtnje miješala unutar lakše faze počinje se formirati se centralni vrtlog (voda se uvlači u ulje). Daljnjim porastom brzine vrtnje miješala dolazi prvo do djelomične a zatim i potpune disperzije vode u ulju.

Na slikama 19 i 20 prikazano je kako se mijenja stanje heterogenog sustava tijekom miješanja za kukuruzno i maslinovo ulje s 10 % vode. U oba je slučaja ulje kontinuirana faza. Do formiranja centralnog vrtloga dolazi pri 300 o/min za sustav s kukuruznim te 200 o/min za sustav s maslinovim uljem. Također, disperzija vode u maslinovom ulju započinje pri manjoj brzini vrtnje miješala zbog manje površinske napetosti maslinovog ulja. Međupovršinska napetost između ulja i destilirane vode također je manja u slučaju maslinovog ulja. Zbog istog se razloga stanje potpune disperzije u sustavu maslinovo ulje – voda postiže pri manjoj brzini vrtnje miješala.



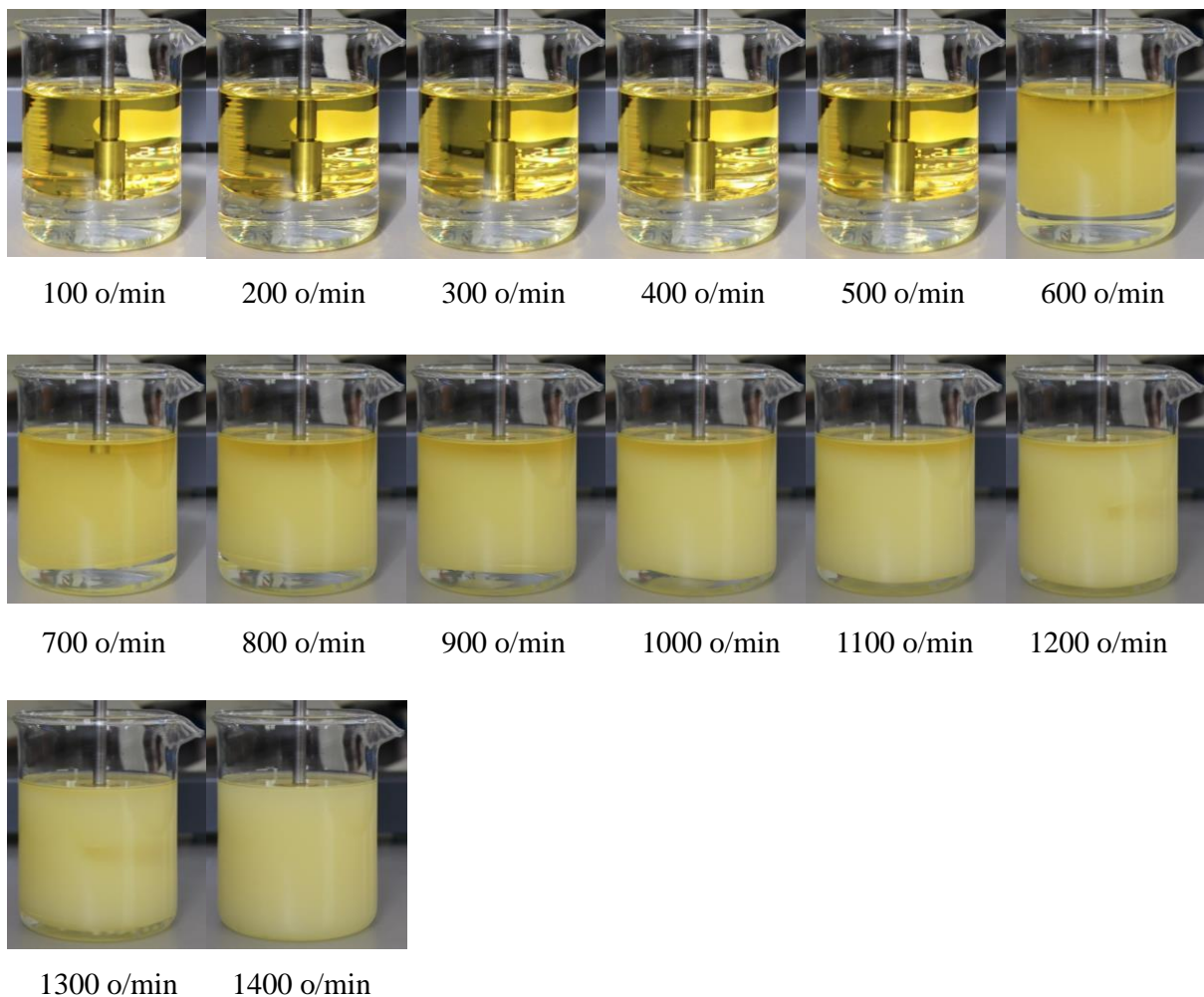
Slika 19. Stanje heterogenog sustava pri različitim brzinama vrtnje miješala (kukuruzno ulje s 10 % vode)



Slika 20. Stanje heterogenog sustava pri različitim brzinama vrtnje miješala (maslinovo ulje s 10 % vode)

Na slici 21 prikazano je kako se mijenja stanje sustava s kukuruznim uljem pri volumnom udjelu vode jednakom 0,3. Pri tom se omjeru faza miješalo nalazi točno na granici faza. U

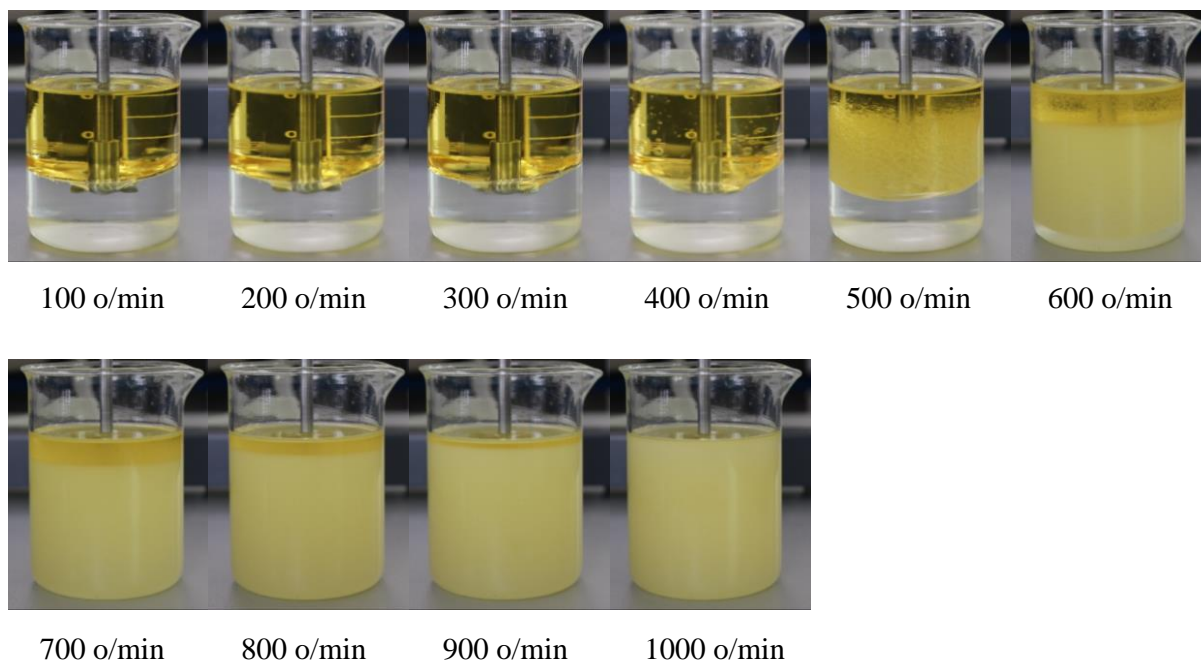
ovom slučaju ne formira se centralni vrtlog a do početka disperzije vode u ulju dolazi pri manjoj brzini vrtnje miješala nego pri manjim volumnim udjelima vode. Kod emulzija fotografiranih pri brzinama okretaja miješala 100-1200 o/min vidljivo je postojanje tri faze: faza na vrhu je ulje u kojem je dispergirani manji broj kapljica vode; središnja faza, odnosno emulzija vode u ulju; faza na dnu posude je čista voda. S porastom brzine vrtnje miješala volumeni faza na vrhu i dnu posude za miješanje se smanjuju. Pri 1300 o/min uočava se formiranje dvostruke emulzije. U sustavu s maslinovim uljem pri istom omjeru faza nije uočeno formiranje dvostruke emulzije.



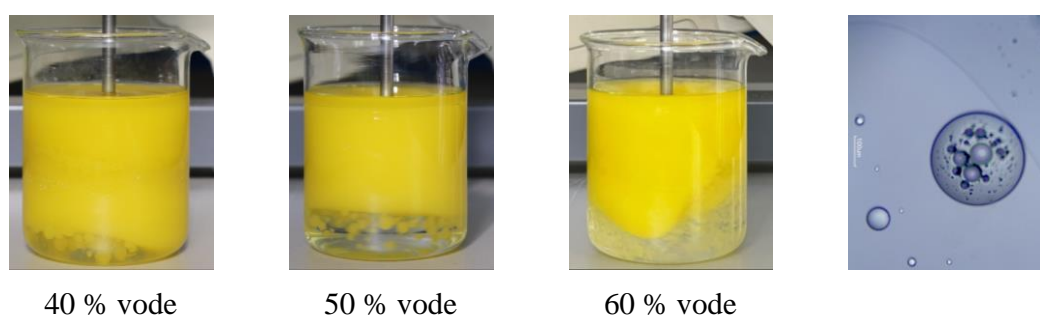
Slika 21. Stanje heterogenog sustava pri različitim brzinama vrtnje miješala (kukuruzno ulje s 30 % vode)

Pri volumnim udjelima vode većim od 30 % miješalo se nalazi u donjoj, vodenoj fazi te prije same disperzije vode u ulju dolazi do formiranja centralnog vrtloga u vodi. Na slici 22 prikazana je promjena stanja sustava s kukuruznim uljem i 40 % vode pri različitim brzinama

vrtnje miješala. Pri 400 o/min uočava se nekoliko velikih kapi vode dispergiranih u ulju. Porastom intenziteta miješanja na 500 o/min dolazi do značajnije disperzije vode u ulju, dok se pri 600 o/min formiraju tri sloja. Kukuruzno ulje je kontinuirana faza pri volumnim udjelima vode manjim od 60 %. Postojanje dvostruke emulzije uočeno je samo pri volumnom udjelu vode od 30 %. S druge strane, u sustavima s maslinovim ulje dvostruka se emulzija formira pri volumnim udjelima vode od 40 do 60 %.



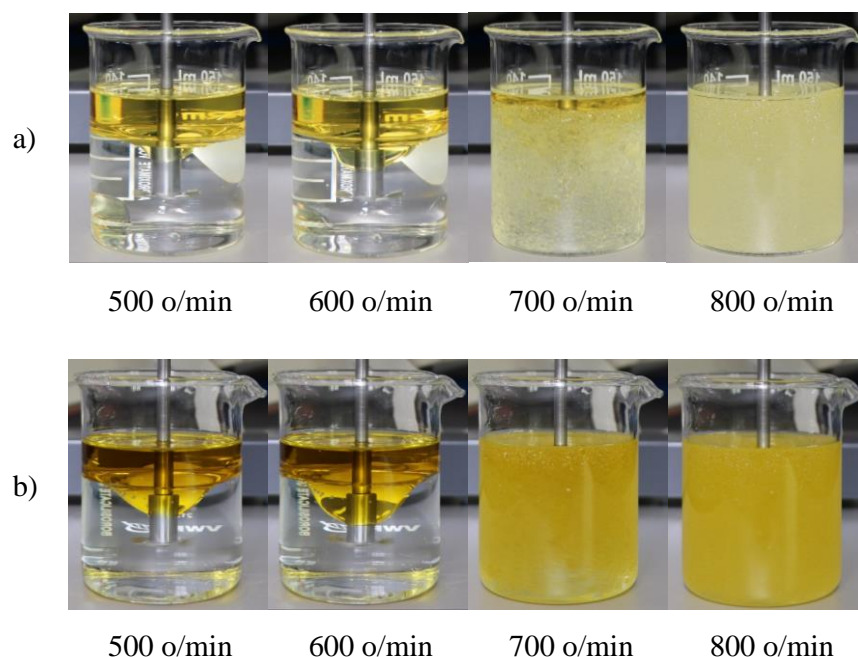
Slika 22. Stanje heterogenog sustava pri različitim brzinama vrtnje miješala (kukuruzno ulje s 40 % vode)



Slika 23. Dvostruka emulzija u sustavima maslinovo ulje – voda

Na slici 23 prikazane su dvostruke emulzije voda u ulju u vodi te fotografija kapi vode koja sadrži emulziju. Na formiranje dvostruke emulzije utječu: vrsta ulja, volumni omjer faza, omjer hidrofilnih i hidrofobnih površinski aktivnih tvari, temperatura, brzina vrtnje miješala. Emulzije voda u ulju u vodi izuzetno su nestabilne i formiraju se tijekom inverzije faza. [20]

Na slici 24 prikazano je kako se mijenja stanje sustava kada je voda kontinuirana faza pri 70 % vode. Može se uočiti da do disperzije ulja u vodi dolazi gotovo trenutačno. Stanje potpune disperzije postiže se za oba ulja pri jednakoj brzini vrtnje.



Slika 24. Stanje heterogenog sustava pri različitim brzinama vrtnje miješala: a) kukuruzno ulje, b) maslinovo ulje

U tablici 5 dane su eksperimentalno određene brzine vrtnje miješala pri kojima je postignuto stanje potpune disperzije.

Tablica 5. Minimalna brzina vrtnje miješala za različite volumne udjele vode

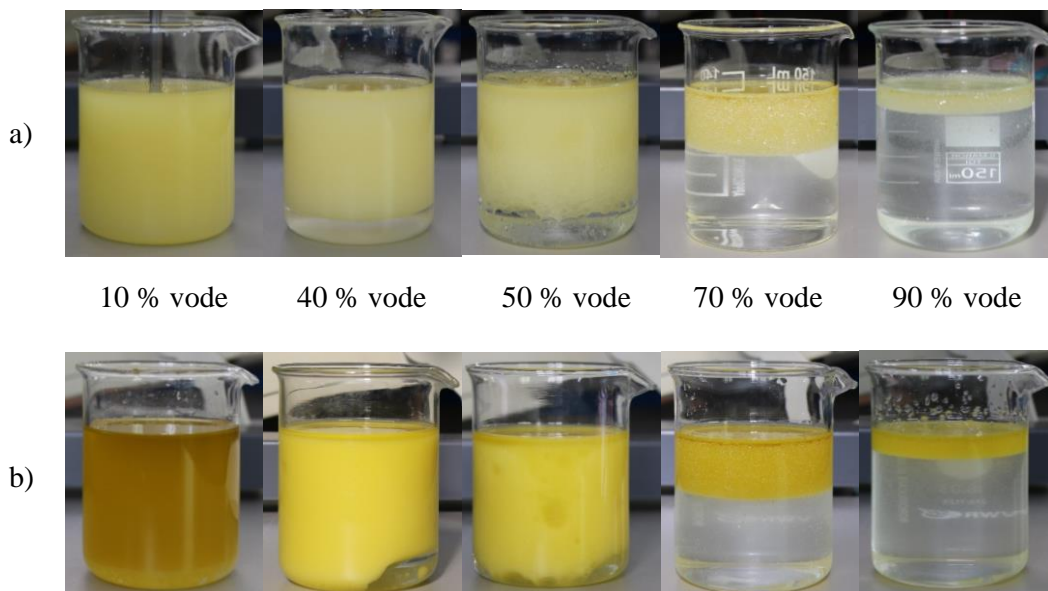
φ_v	Kukuruzno ulje	Maslinovo ulje
0,1	1100	700
0,2	1100	1200
0,3	1400	1100
0,4	1000	1300
0,5	1200	1400
0,6	700	1500
0,7	800	800
0,8	700	900
0,9	1100	1100

Minimalna brzina vrtnje miješala ovisi o svojstvima faza koje se miješaju, međupovršinskoj energiji, volumnom omjeru faza te geometrijskim karakteristikama posude za miješanje i samog miješala. Kada je ulje, koje je faza manje gustoće i veće viskoznosti, kontinuirana faza

potrebna je veća brzina vrtnje miješala da se postigne stanje potpune disperzije u usporedbi sa slučajevima u kojima je voda kontinuirana faza. S porastom volumnog udjela vode raste i volumen faze koju je potrebno dispergirati pa je očekivano da će se stanje potpune disperzije ostvariti pri većoj brzini vrtnje miješala. Međutim, kako raste volumni udio vode mijenja se i udaljenost miješala od granice faza. Što je veća udaljenost potrebna je veća brzina vrtnje miješala da se jedna faza dispergira u drugoj. Odstupanja od očekivanog trenda mogu se pojasniti i neujednačenom homogenosti sustava, odnosno formiranjem dvostrukih emulzija, postojanja tri sloja te postojanje dijela volumena znatno različitog stanja disperznosti. Kada je voda kontinuirana faza, miješalo se nalazi u vodi. Kako volumni udio vode dalje raste uočava se porast minimalne brzine vrtnje miješala prvenstveno zbog toga što je miješalo na sve većoj udaljenosti od granice faza.

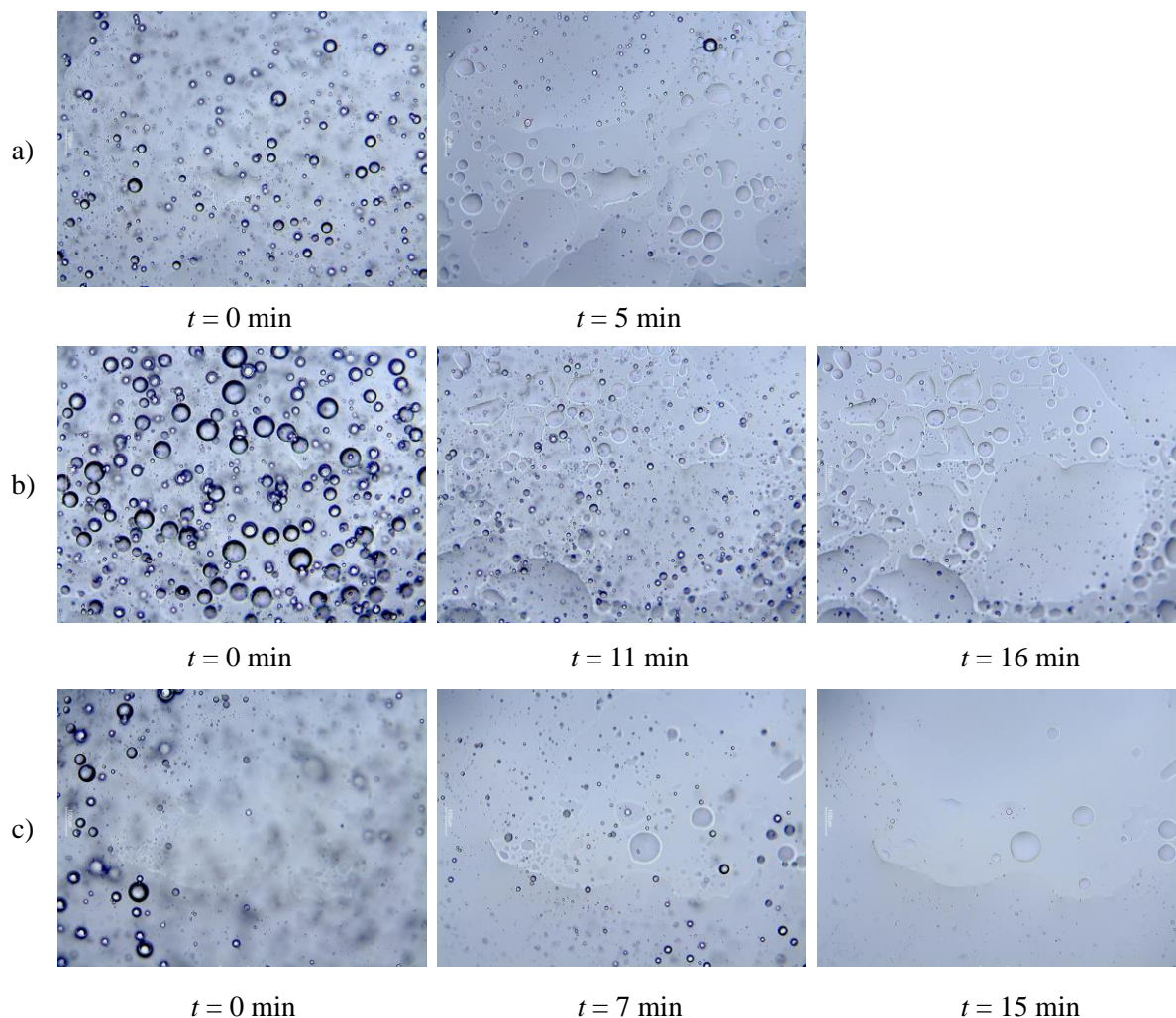
4.2.3. Sklonost sustava koalescenciji

Skлонost sustava koalescenciji ispitana je vizualnom metodom. Nakon prestanka miješanja vizualno je praćeno dolazi li do separacije faza. Ukoliko se faze počinju razdvajati tijekom 5 minuta nakon prestanka miješanja sustav je sklon koalescenciji. Fotografije emulzija vode u ulju i ulja u vodi snimljenih 5 minuta nakon prestanka miješanja prikzane su na slici 25. Sustavi s maslinovim uljem u kojima je ulje kontinuirana faza skloni su koalescenciji. Sustavi s kukuruznim uljem pri manjim volumnim udjelima vode ($\varphi_v \leq 0,3$) nisu skloni koalescenciji.



Slika 25. Separacija faza nakon prestanka miješanja za različite volumne udjele vode: a) kukuruzno ulje; b) maslinovo ulje

U emulzijama u kojima je voda bila kontinuirana faza do separacije faza dolazi prestankom miješanja. Dakle emulzije oba ulja u vodi su sustavi skloni koalescenciji.

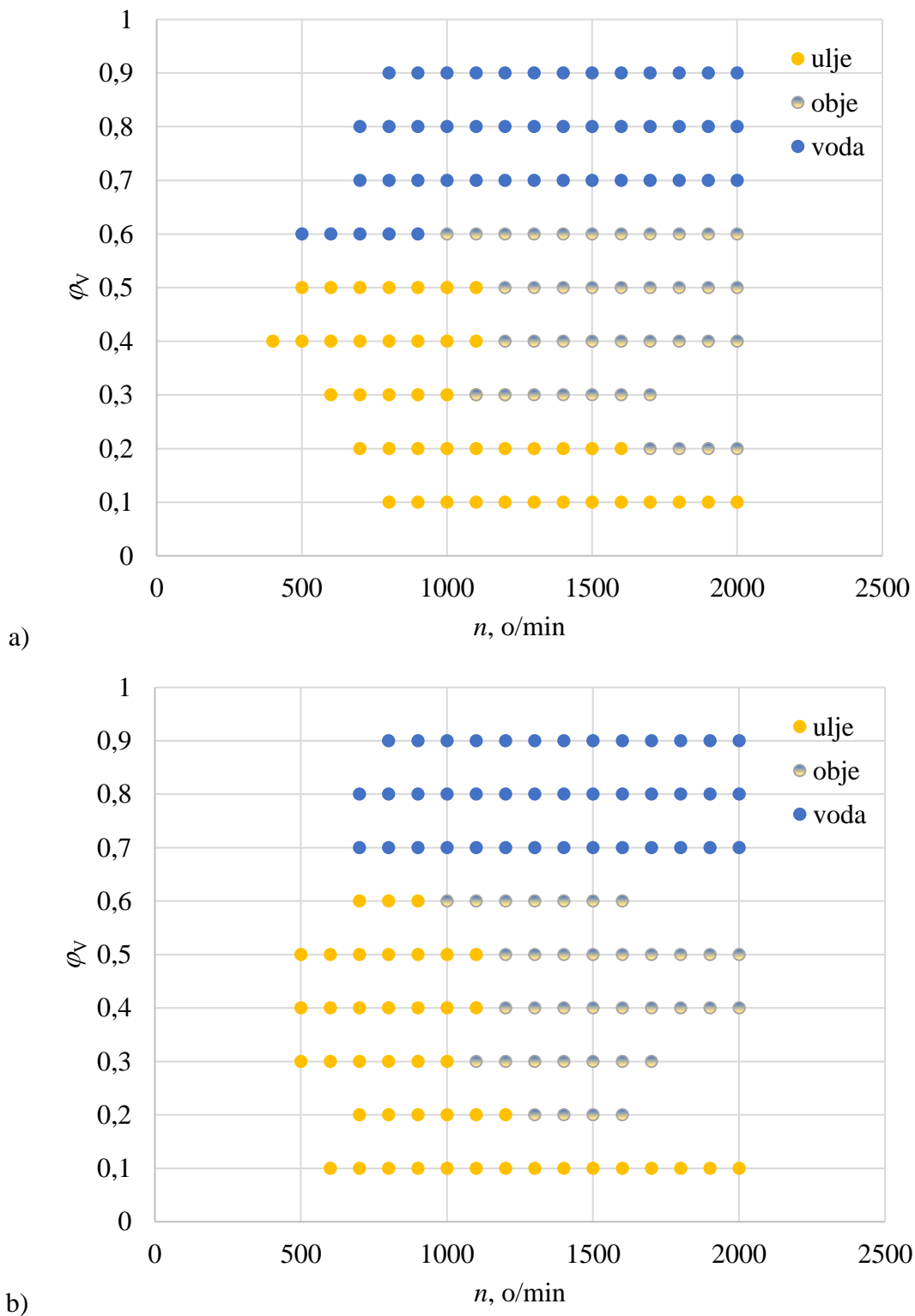


Slika 26. Koalescencija – fotografije emulzija vode u kukuruznom ulju snimljenih na mikroskopu: a) 10 % vode; b) 20 % vode; c) 30 % vode

Precizniji se rezultati dobivaju praćenjem stanja emulzije na mikroskopu pa je sklonost sustava koalescenciji za sustave s kukuruznim uljem dodatno provjerena. Odabrani su sustavi kod kojih je promatranjem promjene stanja emulzije zaključeno da nisu skloni koalescenciji, odnosno sustavi s 10, 20 i 30 % vode. Kap emulzije je postavljena na satno stakalce te su promjene praćene mikroskopom i fotografirane u određenim vremenskim intervalima, slika 26. Jasno se može uočiti nestanak kapljica manjeg promjera i formiranje kapi znatno većeg promjera izrazito nepravilnog oblika. Iako se promjene nisu uočile na makro razini, na mikro razini započela je separacija faza. S obzirom da se stanje sustava s vremenom promijenilo može se

zaključiti da su i emulzije vode u kukuruznom ulju nestabilne te da su sustavi skloni koalescenciji. Što je veći volumni udio vode formiraju se sve manje stabilne emulzije.

4.2.4. Inverzija faza

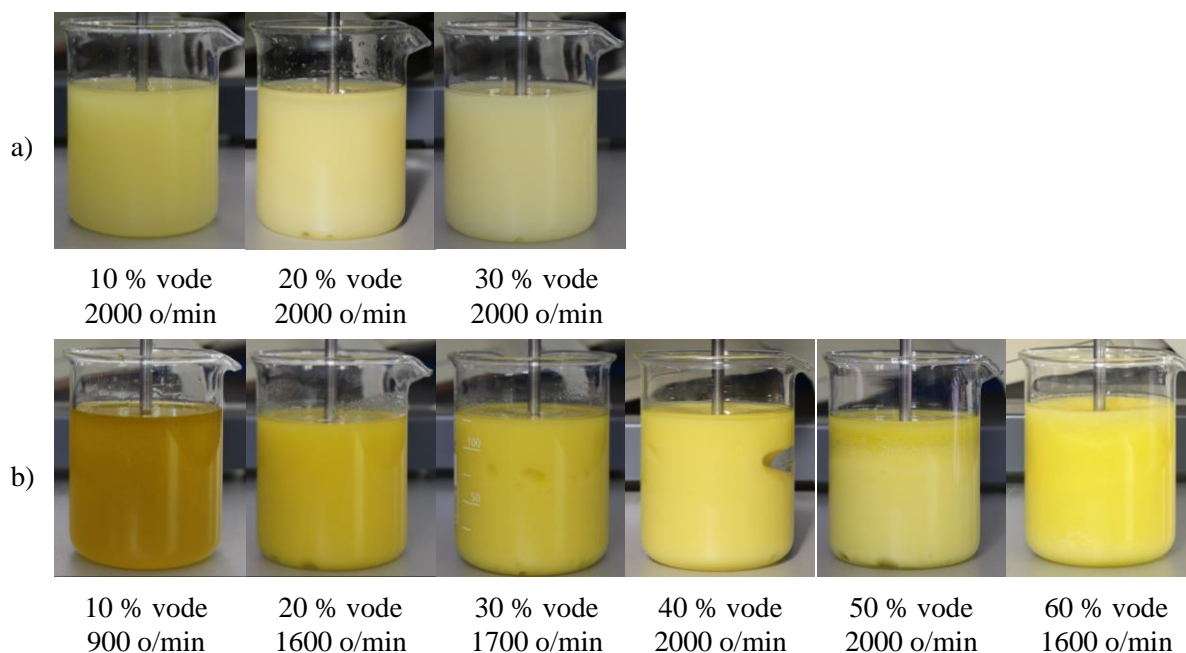


Slika 27. Granice inverzije faza za sustave ulje – voda: a) kukuruzno ulje, b) maslinovo ulje

Fotografije istraživanih sustava analizirane su sa svrhom utvrđivanja granice inverzije faza a dobiveni su rezultati prikazani na slici 27. Na grafičkim ovisnostima volumnog udjela vode o brzini vrtnje miješala ucrtane su točke u različitim bojama ovisno o tome koja je faza kontinuirana. Također su označeni uvjeti u kojima su sustavi izuzetno nehomogeni (npr. dvostruka emulzija). Pri volumnim udjelima vode većim od 50 % za kukuruzno te 60 % za maslinovo ulje voda će biti kontinuirana faza. Kada je volumni udio vode 10 % ulje je kontinuirana faza pri svim brzinama vrtnje miješala. U intervalima od $20 \% \leq \varphi_v \leq 50 \%$ za kukuruzno te $20 \% \leq \varphi_v \leq 60 \%$ za maslinovo ulje, ulje je kontinuirana faza samo pri manjim brzinama vrtnje miješala. Pri većim intenzitetima miješanja dolazi do formiranja dvostruke emulzije a sustavi su izrazito nehomogeni.

4.2.5. Raspodjela veličina kapi

Na slici 28 su prikazane fotografije emulzija kojima je određena raspodjela veličina kapljica.

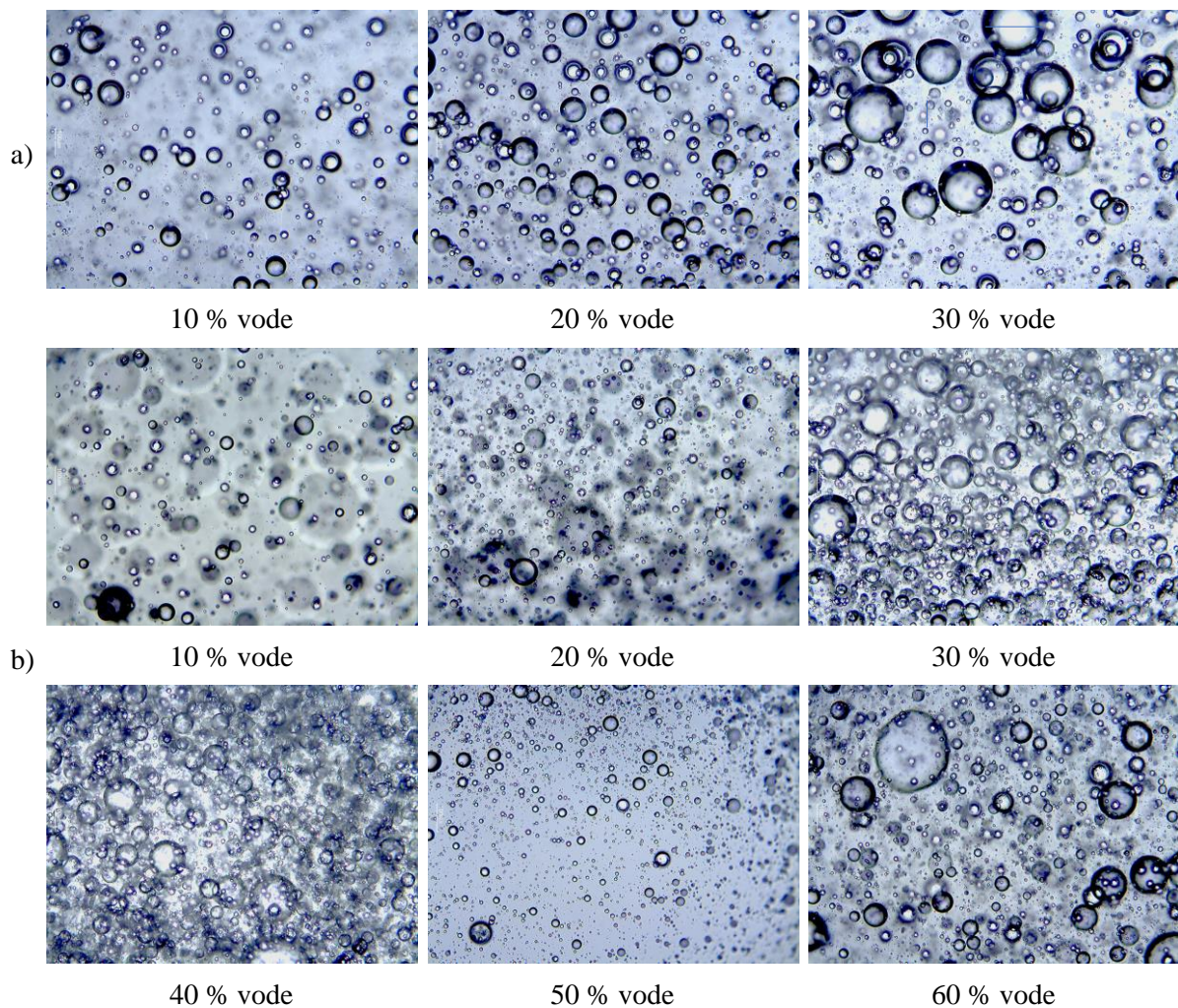


Slika 28. Stanje heterogenog sustava pri kojem je određena raspodjela veličina kapi: a) kukuruzno ulje, b) maslinovo ulje

Raspodjela veličina kapi određena je za emulzije u kojima nije dolazilo do trenutačne separacije faza nakon prestanka miješanja, odnosno kada je ulje bilo kontinuirana faza. Već pri volumnom udjelu vode od 20 % uočava se nehomogenost sustava na dnu posude za miješanje što može upućivati na inverziju faza, slika 28 a). Emulzije su zamućene i neprozirne što upućuje na formiranje makroemulzija kod kojih je veličina kapi veća od 50 nm. Isti efekt se događa i

kod emulzija vode u maslinovom ulju, s time da je nehomogenost sustava više izražena pri većim volumnim udjelima vode. Na fotografijama emulzija vode u maslinovom ulju s 50 i 60 % vode uočava se da dolazi do sedimentacije kapljica. Do sedimentacije dolazi kada je gustoća disperzne faze veća od gustoće kontinuirane faze. Kako je voda veće gustoće od ulja ovaj efekt upućuje na moguću inverziju faza pri većim brzinama vrtnje miješala. Koalescencija također pogoduje sedimentaciji. Zbog koalescencije kapljice postaju veće.

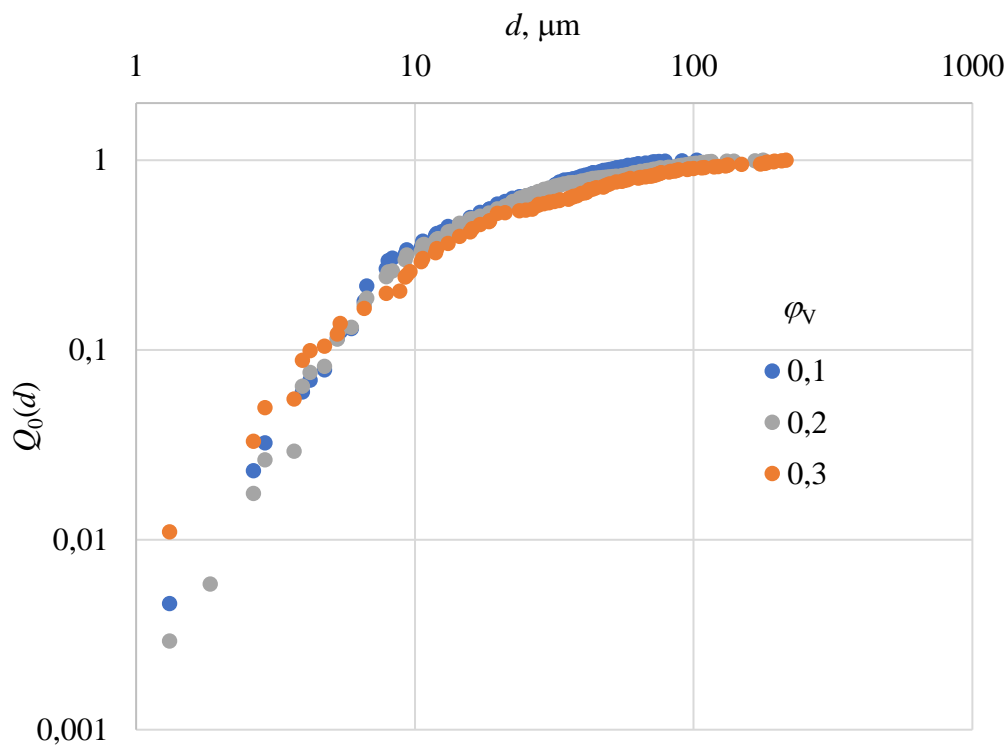
Brojčana raspodjela veličina kapi određena je analizom fotografija emulzija snimljenih svjetlosnim mikroskopom, slika 29.



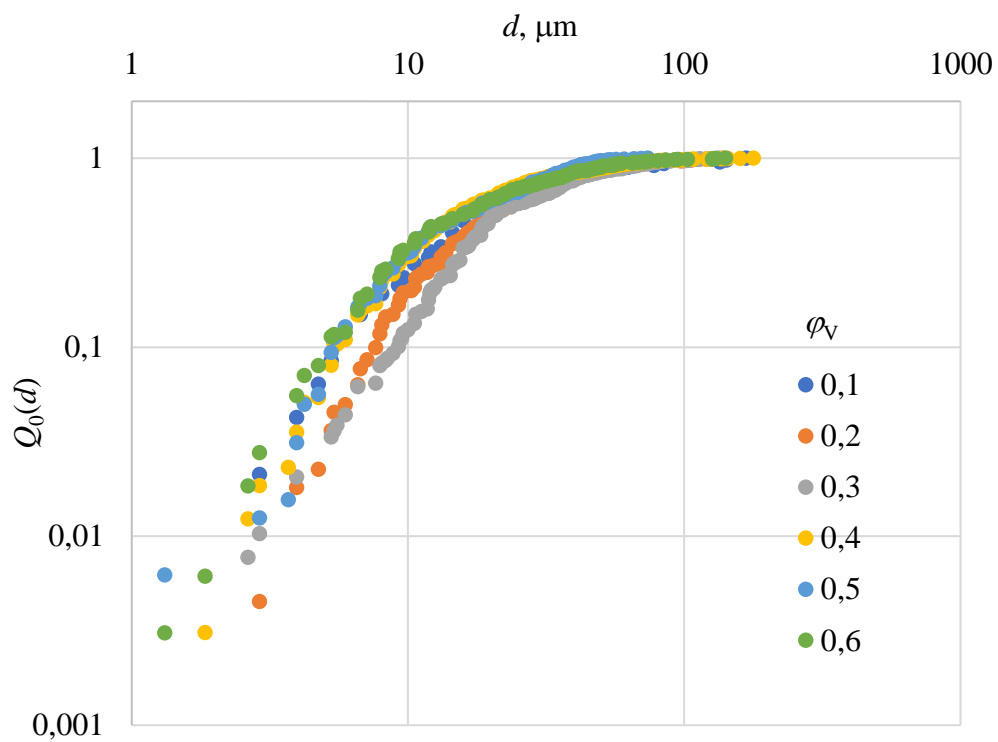
Slika 29. Utjecaj volumnog udjela vode na veličinu kapi vode dispergirane u ulju: a) kukuruzno ulje, b) maslinovo ulje

Pripadajuće brojčane raspodjele veličina kapi prikazane su na slici 30 i 31. Za emulzije vode u kukuruznom ulju raspodjela veličina kapi određena je pri maksimalnoj brzini vrtnje miješala.

S porastom volumnog udjela vode raste i veličina kapi jer se veći volumen vode dispergira u manjem volumenu ulja. Sve su kapi veće od 1,32 μm čime je potvrđeno da su formirane makroemulzije. Raspodjela veličina kapi emulzija vode u maslinovom ulju određena je pri brzini vrtnje miješala pri kojoj je postignuto stanje potpune disperzije. U ovom je slučaju teže usporediti raspodjele veličina kapi (slika 31) jer nisu određene pri istim hidrodinamičkim uvjetima. Veći volumni udio disperzne faze rezultira formiranjem kapi većeg promjera. S druge strane porast brzine vrtnje miješala za posljedicu ima smanjenje promjera kapi. Usporede li se veličine kapi nastalih u emulzijama sa 40 i 50 % vode u maslinovom ulju, koje su miješane također do maksimalne brzine vrtnje miješala (2000 o/min) može se uočiti da je veličina kapi u sustavu s većim udjelom vode manja. Razlog tome je vjerojatno neprecizno uzimanje uzorka emulzije, jer pri 50 % vode dolazi do sedimentacije pa se u gornjem sloju nalaze kapi manjeg promjera. U emulziji sa 60 % vode nalaze se i kapi znatno većeg promjera što je vrlo vjerojatno posljedica koalescencije i inverzije faza.



Slika 30. Raspodjela veličina kapljica vode u kukuruznom ulju za različite volumne udjele vode



Slika 31. Raspodjela veličina kapljica vode u maslinovom ulju za različite volumne udjele vode

5. ZAKLJUČAK

U ovom radu su detaljno okarakterizirane smjese jestivih ulja, maslinovog i kukuruznog, s destiliranom vodom. Karakterizacija čistih ulja je provedena mjerenjem viskoznosti, gustoće, površinske napetosti te određivanjem kiselinskog broja. Sva tri mjerena svojstva opadaju s temperaturom: ovisnost gustoće i površinske napetosti je linearna dok ovisnost viskoznosti ima eksponencijalni oblik. Kiselinski broj, odnosno udio slobodnih masnih kiselina je veći u maslinovom ulju nego u kukuruznom, što rezultira u kasnijem lakšem miješanju s vodom.

Na temelju izmjerenih vrijednosti gustoća i viskoznosti ulja procijenjene su gustoće i viskoznosti emulzija za različite volumne udjele vode. Dobiveno je da viskoznost emulzija vode u ulju raste porastom volumnog udjela vode, dok je obrnut trend uočen za emulzije ulja u vodi. Gustoća emulzija raste povećanjem volumnog udjela vode.

Izvedene su bezdimenzijske korelacijske jednadžbe ovisnosti značajke snage o Reynoldsovoj značajci i omjeru viskoznosti. Vrijednosti značajke snage i minimalne brzine vrtnje miješala ovise o svojstvima faza koje se miješaju, međupovršinskoj energiji, volumnom udjelu vode i položaju miješala. Za emulzije vode u ulju je vrijednost minimalne brzine vrtnje miješala općenito veća, a vrijednost raste povećanjem volumnog udjela vode. S druge strane, za emulzije ulja u vodi povećanjem volumnog udjela vode vrijednost raste jer se miješalo udaljava od granice faza.

Skлонost sustava koalescenciji raste porastom volumnog udjela vode te se u skladu s tim i fenomen inverzije faza javlja pri većim volumnim udjelima vode. Emulzije vode u ulju su stabilnije od emulzija ulja u vodi, kod kojih do separacije faza dolazi odmah nakon prestanka miješanja.

Veličina i raspodjela veličina kapi u disperznom sustavu ovisi o svojstvima ulja, volumnom udjelu vode i intenzitetu miješanja. Veličina uglavnom raste porastom volumnog udjela disperzne faze a smanjuje se porastom brzine vrtnje miješala.

6. POPIS SIMBOLA

Re - Reynoldsova značajka

ρ – gustoća, kg m^{-3}

v - brzina, m s^{-1}

L - karakteristična linearna dimenzija, m

η - dinamička viskoznost, Pa s

ν - kinematička viskoznost, $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$

$Q_r(x)$ - kumulativna funkcija raspodjele

$q_r(x)$ - funkcija gustoće raspodjele

x_{50} – medijan raspodjele i parametar položaja (LN raspodjela), μm

x_{mode} – mod raspodjele, μm

σ_{lg} - parametar raspršenosti (LN raspodjela)

x_{63} - parametar položaja (RRSB raspodjela), μm

n - parametar raspršenosti (RRSB raspodjela)

KB - kiselinski broj, $\text{mg KOH g ulja}^{-1}$

V – volumen, m^3

c - koncentracija, mol m^{-3}

M – molarna masa, kg kmol^{-1}

m – masa tvari, kg

FFA – eng. Free fatty acids; udio slobodnih masnih kiselina, %

η_{∞} - viskoznost pri $T=\infty$, Pa s

E_a – energija aktivacije, kJ mol^{-1}

R - univerzalna plinska konstanta, $8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

T - temperatura, K

σ - površinska napetost, N m^{-1}

φ_v – volumni udio vode, %

N_p – značajka snage

P – snaga, W

n – brzina vrtnje miješala, o min^{-1}

d_m – promjer miješala, m

ρ_e – gustoća emulzije, kg m^{-3}

ρ_d – gustoća disperzne faze, kg m^{-3}

ρ_k – gustoća kontinuirane faze, kg m^{-3}

η_e - dinamička viskoznost emulzije, Pa s

η_d - dinamička viskoznost disperzne faze, Pa s

η_k - dinamička viskoznost kontinuirane faze, Pa s

d – promjer čestice, μm

LITERATURA

- [1]- Du, X., Duan, X., Yang, C., Visual Study on the Interphase Mass Transfer of Immiscible Liquid-Liquid System in a Stirred Tank, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 58 (2019), 21785–21796.
- [2]- Chhabra, R.P., Richardson, J.F., Non-Newtonian Flow and Applied Rheology, Second Edition, Oxford, Butterworth-Heinemann, 2008., str. 376-382
- [3]- Harnby, N., Edwards, M. F., Nienow, A.W., Mixing in the Process Industries, Second Edition, Oxford, Butterworth-Heinemann, 1992., str. 1-10
- [4]-URL: <https://resources.system-analysis.cadence.com/blog/msa2022-overview-of-the-critical-reynolds-number> (pristup 15.lipnja 2022.)
- [5]- Matijašić, G., Jedinične operacije u ekoinženjerstvu, Zagreb, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, 2016., str. 10-74
- [6]- Raghav Rao, K. S. M. S., Rewatkar, V. B., Joshi, J. B., Critical Impeller Speed for Solid Suspension in Mechanically Agitated Contactors, *AIChE J.*, 34 (1988), 1332-1340.
- [7]- Zlokarnik, M., Stirring: Theory and Practice, Weinheim, Wiley-VCH, 2001., str. 7
- [8]- Jeffreys, G.V., Davies, G.A., Coalescence of Liquid Droplets and Liquid Dispersion, u: Hanson, C., Recent Advances in Liquid-Liquid extraction, Oxford, Pergamon Press, 1971, str. 495-511
- [9]- Leng, D.E., Calabrese, R.V., Immiscible Liquid-Liquid Systems, u: Paul, E.L., Atiemo-Obeng, V.A., Kresta, S. M., Handbook of Industrial Mixing, Hoboken, Wiley, 2003, str. 639-687
- [10]-URL: <https://www.scientificamerican.com/article/mix-it-up-with-oil-and-water/> (pristup 17.lipnja 2022)
- [11]- Costa, M., Paiva-Martins, F., Losada-Barreiro, S., Bravo-Diaz, C., Modeling Chemical Reactivity at the Interfaces of Emulsions: Effects of Partitioning and Temperature, *Molecules*, 26 (2021), 4703
- [12]- Maffi, J. M., Meira, G. R., Estenoz, D. A., Mechanisms and conditions that affect phase inversion processes: A review, *Can. J. Chem. Eng.*, 99 (2020), 178-208
- [13]- Hu, B., Angeli, P., Phase Inversion and Associated Phenomena in Oil-Water Vertical Pipeline Flow, *Can. J. Chem. Eng.*, 2006 (84), 94-107
- [14]- Kumar, A., Li, S., Cheng, C., Lee, D., Recent Developments in Phase Inversion Emulsification, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2015 (54), 8375–8396

- [15]- Perazzo, A., Preziosi, V., Guido, S., Phase inversion emulsification: Current understanding and applications, *Adv. Colloid Interface Sci.*, 222 (2015), 581-599
- [16]- Bains, U., Pal, R., Rheology and Catastrophic Phase Inversion of Emulsions in the Presence of Starch Nanoparticles, *ChemEngineering.*, 4 (2020), 57
- [17]- Žižek, K., Nastavni tekst za kolegij Procesi prijenosa i separacija, Zagreb, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, 2018., str. 72-78
- [18]- Abidin, M. I. I. Z., Raman, A. A. A., Nor, M. I. M., Review on measurement techniques for drop size distribution in a stirred vessel, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 52 (2013), 16085-16094.
- [19]-Denkova, P.S., Tcholakova, S., Denkov, N. D., Danov, K. D., Campbell, B., Shawl, C., Kim, D., Evaluation of the Precision of Drop-Size Determination in Oil/Water Emulsions by Low-Resolution NMR Spectroscopy, *Langmuir*, 20 (2004), 11402-11413
- [20]- Morais, J. M., Rocha-Filho, P. A., & Burgess, D. J., Influence of phase inversion on the formation and stability of one-step multiple emulsions, *Langmuir*, 25 (2009), 7954-7961