

Proučavanje reoloških osobina nestabilnih emulzija mineralnog porekla

Dunja S. Sokolović¹, Radmila M. Šećerov Sokolović², Slobodan M. Sokolović¹

¹Univerzitet u Novom Sadu, Fakultet tehničkih nauka, Novi Sad, Srbija

²Univerzitet u Novom Sadu, Tehnološki fakultet, Novi Sad, Srbija

Izvod

U radu su ispitivane reološke osobine domaće nafte, njenih frakcija i namešanog poluproizvoda kao i reološke osobine njihovih emulzija opsega koncentracije ulja od 1 do 30%. Analiza rezultata je rađena na bazi vrednosti napona smicanja. Uzorci ulja UA, UA1 i UP1 su njutnovski fluidi, dok uzorak UA4 pokazuje pseudoplastična svojstva. Emulzije EUA, EUA1 i EUP1 u celom opsegu koncentracije pokazuju njutnovsko ponašanje, a njihove 30% emulzije realizuju veći napon smicanja pri najvećoj brzini smicanja u odnosu na ulje od koga su pripremljene. Emulzija EUA4 koncentracije 30% pokazuje pseudoplastična svojstva kao i ulje od kojeg je formirana, ali su vrednosti napona smicanja ove emulzije niže od napona smicanja njenog ulja. Porastom emulzivnosti ulja raste napon smicanja emulzija različitim intenzitetom koji je uslovljen oblašću u kojoj se nalazi vrednost neutralizacionog broja.

Ključne reči: reologija ulja, reologija emulzija, nestabile emulzije.

Dostupno na Internetu sa adrese časopisa: <http://www.ache.org.rs/HI/>

NAUČNI RAD

UDK 665.6:665.614:66:544

Hem. Ind. 67 (2) 293–301 (2013)

doi: 10.2298/HEMIND120216070S

Emulzija je disperzni sistem izgrađen od dve tečnosti koje se međusobno ne mešaju. Kod emulzija kontinualna faza može biti organska ili vodena. Prema tome koja faza je kontinualna, a koja diskontinualna, emulzije se mogu klasifikovati na emulzije ulja u vodi, emulzije vode u ulju kao i dvojne emulzije. Kod dvojnih emulzija prisutne kapi nisu čista faza nego su i one emulzija. Mnogi proizvodi u prehrambenoj i farmaceutskoj industriji su emulzije, kao i boje, agrohemijske, bitumenske emulzije, mastilo, sredstva za higijenu. Reološka svojstva su bitne osobine emulzije koja mogu da ukazuju na njenu stabilnost, kvalitet i trajnost. Neke od glavnih osobina emulzije koje značajno utiču na njena reološka svojstva su: zapreminski udeo dispergovane faze, kao i njena viskoznost, veličina kapi i raspodela veličine kapi, koloidne interakcije među kapima, osobine kontinualne faze, naelektrisanje čestica i prisustvo elektrolita u kontinualnoj fazi, priroda emulgatora i njihova koncentracija [1,2].

Zapreminski udeo dispergovane faze direktno utiče na gustinu pakovanja kapi. Stoga je neophodno najpre razmotriti na koji način se ogleda taj uticaj. Mora se istaći da se kod ove analize smatra da su kapi krute sfere i da ne dolazi do njihove deformacije tokom proticanja. Generalno mogu se uočiti tri oblasti ponašanja emulzija u funkciji koncentracije dispergovane faze: razređeni sistemi, koncentrovani sistemi i čvrsti sistemi. Razređene emulzije se ponašaju kao njutnovski fluidi, dok postepenim rastom koncentracije dispergovane faze prelaze u pseudoplastične, pa zatim plastične flui-

de, i na samom kraju neke izrazito koncentrovane emulzije mogu preći i u elastična čvrsta tela. Granice ovih oblasti različite su kod različitih sistema kao i kod različitih autora, ali se većina slaže da je granica između razređenih i koncentrovanih sistema viša od 0,6% [3–5]. Na ove prelaze dodatno utiču i koloidne interakcije, kao i dodatak stabilizatora.

Kod realnih emulzija prisutne su koloidne interakcije, kapi su podložne deformaciji, a pored toga može da bude prisutna značajna debljina adsorbovanog omotača stabilizatora. Izražen je uticaj veličine kapi i njihove raspodele. Srednji prečnik kapi i polidisperznost imaju bitnu ulogu kod tečenja visoko koncentrovanih emulzija. Ako postoje intenzivnije koloidne interakcije među kapima, kao što su odbojne sile dugog dometa, tada je i kod razblaženih emulzija uočljiv uticaj veličina kapi i njihove raspodele na reologiju sistema. Privlačne koloidne interakcije su uglavnom, van der Valsove sile, hidrofobne interakcije i slično, dok su odbojne elektrostatičke i sterne [6,7].

Reološka svojstva emulzije, stoga, zavise od relativnog odnosa intenziteta privlačnih i odbojnih interakcija među kapima. Manipulacijom koloidnih interakcija koje se javljaju između kapi mogu se efikasno kontrolisati reološke osobine emulzija, pogotovu onih u prehrambenoj i farmaceutskoj industriji [8].

Višak aditiva kao što su emulgatori i zgušnjivači prisutni u kontinualnoj fazi direktno utiču na promenu reoloških karakteristika emulzije. Hemijski sastav kontinualne faze, njena polarnost i pH vrednost utiču na naelektrisanje kapi, a time i na njihovo odbijanje ili privlačenje.

Reološka svojstva emulzija su takođe uslovljena međupovršinskim reološkim osobinama filma emulgatora koji okružuje kapi. Pod uticajem napona smicanja međupovršinski film, njegovi molekuli, kao i mo-

Prepiska: D. Sokolović, Fakultet tehničkih nauka, Trg Dositeja Obradovića 6, 21000 Novi Sad, Srbija.

E-pošta: dunjaso@uns.ac.rs

Rad primljen: 16. februar, 2012

Rad prihvaćen: 5. jul, 2012

lekuli uljne i vodene faze u njegovoj neposrednoj blizini mogu biti pomereni iz svojih ravnotežnih položaja. Napon koji se u tim okolnostima stvara zavisi od preuređenja i novog povezivanja molekula što ima uticaj na međupovršinsku viskoznost filma. Ako zbog ovog preuređenja dođe do deformacije kapi tada promena reologije filma emulgatora ima znatan uticaj na ukupnu reologiju emulzije [9,10]. Kapi koje se deformišu, bolje se pakuju zbog čega imaju nižu viskoznost nego emulzija jednakog sastava kod kojih kapi nisu pretrpele deformaciju. Jasno je da je u slučaju izrazito sitnih kapi pojava deformacije manje verovatna, a time i uticaj međupovršinske reologije postaje manje izražen. Priroda emulgatora, u stvari njegova rastvorljivost i raspodela u obe faze takođe ima velik uticaj na reologiju sistema. Na žalost, za sada, zbog složenih fenomena, ne postoje sistematizovane studije o uticaju ovih efekata na reologiju emulzije.

Proučavanje od čega sve zavise osobine tečenja mineralnih ulja i njihovih emulzija ima višestruki značaj. Prilikom proizvodnje nafte često se izvlače emulzije nafte sa vodom koje struje kroz pribušotinsku zonu kroz pore zemljišta. Efikasnost i ekonomičnost proizvodnje može biti značajno uslovljena reološkim ponašanjem ovih emulzija. Pored toga, efikasna separacija zauljenih voda, kako na naftnim poljima tako i u industriji, obavlja se koalescerima koji imaju sloj filterarskog materijala kroz koji zauljena voda protiče da bi došlo do ukрупnjavanja, koalescencije kapi dispergovane faze kako bi se omogućilo njihovo taloženje. Prilikom proticanja nestabilnih emulzija kroz porozni sloj, u sloju se formira, posle kratkog vremena, kapilarno provodna uljna faza u količini od 10 do 30% koja omogućava koalescenciju dolazećih kapi u svoju zapreminu [11].

Proučavanjem nafte i njenih derivata došlo se do saznanja da neke grupe jedinjenja posebno utiču na njene osobine tečenja, kao što su čvrsti parafini dužih lanaca i asfalteni [12,13]. Kada je reč o emulzijama mineralnog ulja i vode, tada je već dugo vremena poznato da značajnu ulogu na osobine tih emulzija imaju smole i asfalteni i to ne samo njihova koncentracija, nego i njihov međusobni odnos. No, ni do danas nije jasan njihov uticaj naročito na stabilnost tih emulzija [14]. Neki autori smatraju da su asfalteni raspoređeni u zapreminu nafte kao koloidi stabilizovani smolom koja ih opkoljava. U nekim okolnostima asfalteni se ponašaju kao stabilizatori, naročito kada se radi o emulzijama vode u ulju.

Cilj ovog rada bio je da se prouče reološka svojstva jedne domaće nafte, njenih frakcija i njenog namešanog poluproizvoda, kao i njihovih emulzija u rasponu koncentracije ulja od 1 do 30%. Odabrana nafta je naftenskog porekla kompleksne hemijske strukture. Na ovaj način proučavane su osobine tečenja realnih sistema od kojih se proizvode industrijska ulja, često pri-

sutna i u otpadnim vodama. Odabrani uzorci ulja ne sadrže dodate aditive, te time ni emulgatore. Iz tih razloga grade nestabilne emulzije.

EKSPERIMENTALNI DEO

Reološka ispitivanja vršena su na rotacionom viskozimetru sa koaksijalnim cilindrima tip RV2 Prufgerate-Werk Medingen, Nemačka. Pribor sa duplim zazorom sa obe strane rotirajućeg unutrašnjeg cilindra oznake N/N se koristi za precizno određivanje napona smicanja i ispod vrednosti od 10 Pa, DIN 54 453. Spoljni prečnik rotora iznosi 39 mm, dok je njegov unutrašnji prečnik 34 mm. Zazor sa spoljne strane rotora je 0,5 mm, zazor sa unutrašnje strane rotora je 0,5 mm. Visina rotora iznosi 70 mm. Količina uzorka iznosi 10 ml. Brzina rotora se može menjati, te se time menja i brzina smicanja kojoj je uzorak izložen. Sistem cilindara je zaronjen u termostat radi održavanja temperature konstantnom. Reološke osobine ispitivanih tečnosti su merene na temperaturi od 20 °C. Raspon brzine smicanja Dr , pri svim merenjima, kretao se od 16,2 do 1312 s⁻¹.

Ispitivani uzorci ulja obeleženi su oznakama UA, UA1, UA4 i UP1, dok su njihove emulzije obeležene oznakama EUA, EUA1, EUA4 i EUP1.

Osobine ulja koje su date u radu određivane su nizom metoda koje su date dalje u tekstu.

Gustina ulja je određena metodom kapilarne oscilometrije na Anton Parovom (*Anton Paar*) digitalnom gustinomeru tipa DMA 46. Viskoznost korišćenih ulja određivana je standardnom Kanon–Fenske metodom, ASTM D 445-64. Molska masa ulja određena je standardnom metodom ASTM D 2502-67. Tačka tečenja je određena pomoću standardne metode ASTM D 97. Strukturni sastav je određen korišćenjem infracrvene spektrofotometrije (FTIR) na uređaju Thermo Nicolet 5700. Destilacija sirove nafte izvršena je po standardnoj metodi ASTM D2892. Destilacija vakuum frakcija obavljena je vakuum destilacijom po standardnoj metodi ASTM D1160. Neutralizacioni broj je određen standardnom titracionom metodom ASTM D 3242. Dielektrična konstanta je određena pomoću standardne metode JUS M. A5014 i uređaja Baur DPA 75. Međupovršinski napon određen je standardnom metodom ASTM D971:99 i ASTM D1331. Emulzivnost ulja je određena metodom razvijenom u Centralnoj laboratoriji NIS-Naftagasa, [15].

Emulzije, čija su reološka ponašanja ispitivana u ovom radu, s obzirom na to da su nestabilne i kao takve brzo se raslojavaju pripremane su u samom mernom cilindru korišćenog rotacionog viskozimetra. U zapreminu cilindra dodavane su adekvatne količine vode i ulja koje su izložene 20 min intenzivnom mešanju pri maksimalnoj ispitivanoj brzini smicanja od 1312 s⁻¹, posle čega su vršena merenja.

REZULTATI I DISKUSIJA

U ovom radu ispitivane su reološke osobine domaće nafte, UA, njenih frakcija, UA1 i UA4 i namešanog poluproizvoda UP1, kao i reološke osobine njihovih emulzija opsega koncentracije uljne faze od 1 do 30%. Osnovne osobine odabranih uzoraka: gustina, viskoznost, molska masa i tačka tečenja, prikazane su u tabeli 1. Odabrani uzorci ulja pokazuju široki raspon vrednosti osnovnih osobina. Raspon gustine uzoraka je od 879 do 919 kg/m^3 , molske mase od 150 do 520 kg/kmol , dok se tačka tečenja kreće od -56 do $+3$. Uzorci UA1 i UP1 su bistri, prozirni, dok su uzorci UA i UA4 neprozirne tamnomrke tečnosti.

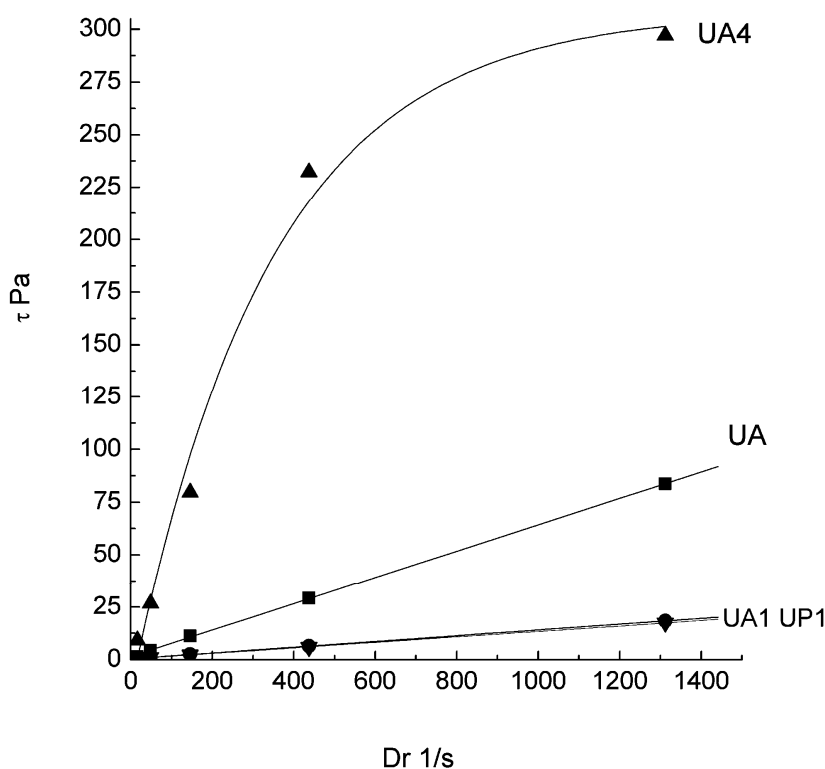
Analiza rezultata je rađena na osnovu vrednosti napona smicanja. Na slici 1 prikazana je zavisnost napona smicanja od brzine smicanja za sva četiri ispitivana uzorka. Uzorci UA, UA1 i UP1 su njutnovski fluidi, dok

uzorak UA4 pokazuje pseudoplastična svojstva. Pri maksimalnoj brzini smicanja od 1312 s^{-1} uzorci UA1 i UP1 realizuju napon smicanja 18,41 i 17,52 Pa redom, dok nafta UA ima napon smicanja 83,75 Pa. Uzorak UA4, pri jednakim uslovima dostiže napon smicanja od 297 Pa. Može se konstatovati da uzorci UA i UA4 imaju veće vrednosti napona smicanja pri maksimalnoj brzini smicanja od druga dva uzorka.

Reološke osobine ispitivanih uzoraka ulja zbog svog složenog hemijskog sastava treba posmatrati kao zbirni uticaj svih njihovih komponenata. Stoga viskoznost, te i njihova reološka svojstva, mogu biti uslovljena ne samo sadržajem pojedinih komponenata nego i njihovim međusobnim odnosom. Sa ciljem da se razjasne reološka svojstva ispitivanih uzoraka ulja, određen je njihov strukturni sastav i to sadržaj: parafina, naftena, aromata i asfaltena, prikazan u tabeli 2.

Tabela 1. Osnovne osobine ulja
Table 1. Fundamental properties of oil

Svojstvo	Uzorak				Interval
	UA	UA1	UA4	UP1	
Gustina 20 °C, kg/m^3	916	906	919	879	879–919
Viskoznost na 20 °C, mPa s	123	27	1207	28	1207–27
Viskoznost na 40 °C, mPa s	43	9	168	10	10–168
Molska masa, kg/kmol	410	150	520	300	150–520
Tačka tečenja, °C	-42	-56	-3	$+3$	-60 – $+3$



Slika 1. Zavisnost napona smicanja, τ , od brzine smicanja, Dr , za sva ispitivana ulja.
Figure 1. Dependence of shear stress, τ , on shear rate, Dr , for all investigated oils.

Tabela 2. Strukturni sastav ulja
Table 2. Structural composition of the oil

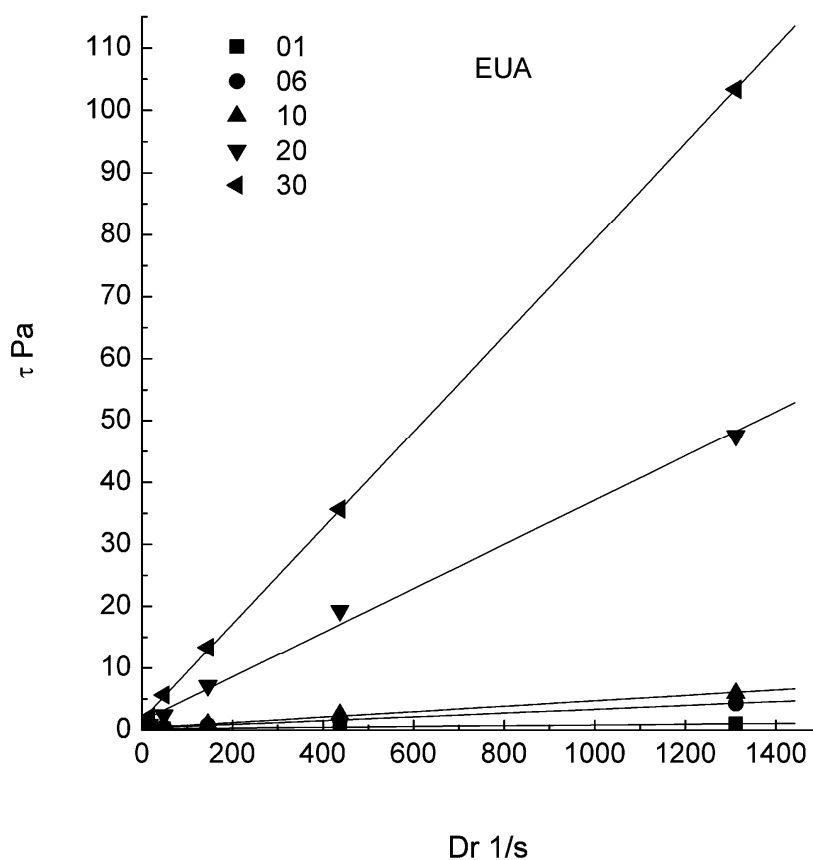
Komponenta	Uzorak				
	UA	UA1	UA4	UP1	Interval
Parafini, mas.%	52,60	38,40	40,18	66,60	38–67
Nafteni, mas.%	20,50	29,80	32,10	16,18	16–33
Aromati, mas.%	25,50	31,80	27,50	16,60	16–32
Asfalteni, mas.%	1,40	0,00	0,22	0,00	0,00–1,40
Frakcija, °C	150–550	330–390	315–550	320–415	–

Analizom strukturnog sastava uočava se se da svi uzorci sadrže značajne količine parafina, koji mogu dvojako uticati na viskoznost. Ukupan sadržaj parafina pokriva čitavu paletu komponenata različitih osobina od lako isparljivih do čvrstih. Veći sadržaj čvrstih parafina utiče na povećanje tačke tečenja. Sadržaj aromata je prisutan u visokom procentu u svim uzorcima, kao i sadržaj naftena. Što se tiče asfaltena uzorci UA1 i UP1 ih ne sadrže, zato i jesu prozirne tečnosti. No, uzorci UA i UA4, sadrže asfaltene i to u vrlo malim količinama. Na osnovu raspoloživih podataka o strukturnom sastavu ispitivanih ulja može se pretpostaviti da prisustvo čak i malih količina asfaltena u interakciji sa nekim drugim komponentama gradi koloidni sistem. Ta osobina asfal-

tena može biti uzrok zbog kojeg ulja UA i UA4 pokazuju veće vrednosti napona smicanja u odnosu na druga dva uzorka koja ih ne sadrže. Prikazano reološko ponašanje uzorka ulja služi kao baza za poređenje sa reološkim ponašanjem njihovih vodenih emulzija.

Emulzije nafte EUA u celom ispitivanom opsegu koncentracije pokazuju njutnovsko ponašanje (slika 2). Emulzije EUA koncentracije 20 i 30% imaju značajniji porast napona smicanja porastom brzine smicanja u odnosu na emulzije niže koncentracije.

Interesantno je da emulzija EUA koncentracije 30% ima mnogo veći napon smicanja pri maksimalnoj brzini smicanja od ulja UA od kojeg je pripremljena. Napon smicanja ulja UA pri maksimalnoj brzini smicanja iznosi



Slika 2. Zavisnost napona smicanja, τ , od brzine smicanja, Dr , za emulzije EUA.
Figure 2. Dependence of shear stress, τ , on shear rate, Dr , for emulsions EUA.

83,75 Pa, dok je napon smicanja njegove 30% emulzije 103,36 Pa.

Sve emulzije EUA1 i EUP1, kao i ulja od kojih su pripremljene, jesu njutnovski fluidi i to izrazito malih vrednosti napona smicanja. Ove emulzije koncentracije 30% pri najvećoj brzini smicanja ostvaruju napon smicanja od 20,70 Pa i 26,73 Pa, dok je napon smicanja uzoraka njihovih ulja nešto niži od 20 Pa.

Reološke osobine emulzija EUA4 prikazane su na slici 3. Emulzije EU4 koncentracije manje od 30% ponašaju se kao njutnovski fluidi i to izrazito niskih vrednosti napona smicanja, dok emulzija koncentracije 30% pokazuje pseudoplastična svojstva kao i ulje od kojeg je formirana. Napon smicanja ove emulzije pri maksimalnoj brzini smicanja je niži od napona smicanja njenog ulja i iznosi 88,80 Pa.

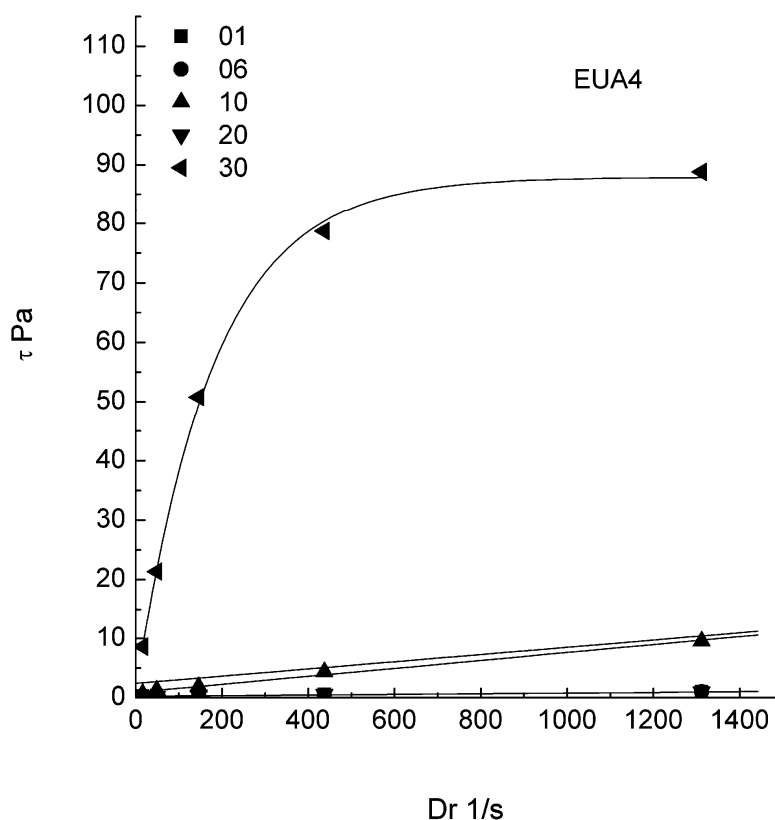
Treba istaći da 30% emulzije EUA, EUA1 i EUP1 ostvaruju viši napon smicanja od svojih ulja, ali je taj prirast različit i najveći kod emulzije EUA. Prirast napona smicanja iznosi, redom, 2,29, 9,21 i 19,61 Pa pri maksimalnoj brzini smicanja. Na slici 4 prikazana je zavisnost napona smicanja od koncentracije emulzije pri najvećoj brzini smicanja.

Kako bi se pokušale objasniti uočene pojave reološkog ponašanja emulzija, određene su još neke osobine uzoraka ulja, koje bi mogle imati uticaj na njihova reološka svojstva (tabela 3). Te osobine su: neutralizacioni

broj, međupovršinski napon, dielektrična konstanta i emulzivnost.

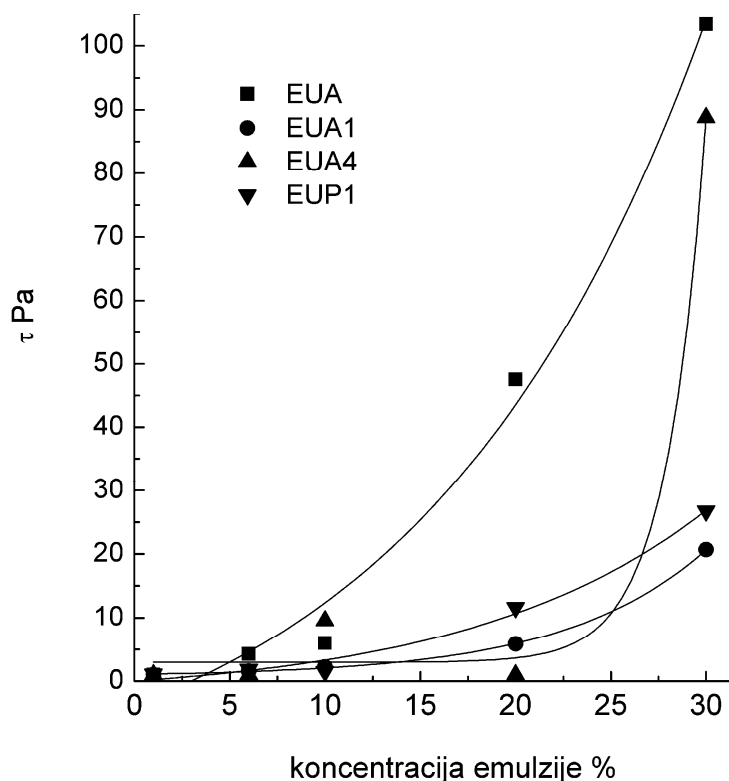
Neutralizacioni broj ukazuje na prisustvo organskih kiselina koje imaju polarne molekule i zbog toga neke od njih mogu imati površinski aktivna svojstva. Međupovršinski napon ukazuje na otpor formiranju emulzije sa vodom, ali nije osobina koja jednoznačno određuje prirodu ovako složenih sistema. Dielektrična konstanta, takođe, ukazuje na prisustvo polarnih molekula. Emulzivnost je veličina koja direktno pokazuje sklonost ulja ka emulgovanju bez obzira koje njegove komponente to omogućavaju, pošto nam često, zbog složenog sastava ulja, sve komponente nisu poznate. Analizom ovih, posebno odabranih veličina može se konstatovati sledeće. Uzorci ulja UA i UA4 imaju značajno veće vrednosti neutralizacionog broja i dielektrične konstante, kao i emulzivnosti u odnosu na ostala ispitivana ulja. Uzorak UA ima najmanji međupovršinski napon i najveću emulzivnost, što ukazuje da ovo ulje od svih ispitivanih ima najveću sklonost ka građenju emulzija.

Grafički prikaz zavisnosti napona smicanja emulzija koncentracije 30% od neutralizacionog broja i dielektrične konstante ispitivanih ulja pri maksimalnoj brzini smicanja pokazuje da porastom obe navedene veličine napon smicanja raste (slika 5). Intenzitet porasta uslovljen je vrednošću neutralizacionog broja. Pri nižim vrednostima neutralizacionog broja ulja napon smicanja



Slika 3. Zavisnost napona smicanja, τ , od brzine smicanja, Dr , za emulzije EUA4.

Figure 3. Dependence of shear stress, τ , on shear rate, Dr , for emulsions EUA4.



Slika 4. Zavisnost napona smicanja, τ , od koncentracije emulzije pri brzini smicanja, D_r , od 1312 s^{-1} .
Figure 4. Dependence of shear stress, τ , on emulsion concentration over shear rate, D_r , of 1312 s^{-1} .

Tabela 3. Osobine ulja koje utiču na osobine njihovih emulzija
Table 3. Oil properties effect on the properties of their emulsions

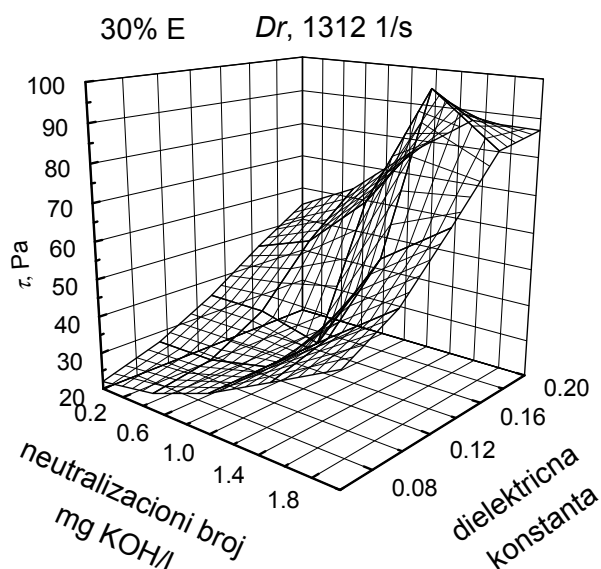
Svojstvo	Uzorak				Interval
	UA	UA1	UA4	UP1	
Neutralizacioni broj, mg KOH/L	1,42	1,13	1,71	0,13	0,10–1,70
Međupovršinski napon, mn/m	18,80	33,80	30,50	32,40	18–34
Emulzivnost, zapr. %	99,92	56,25	70,00	54,17	54–100
Dielektrična konstanta	0,1612	0,1334	0,1905	0,0645	0,06–0,20

blago raste porastom dielektrične konstante, dok pri višim vrednostima raste intenzivno, i to sa pojavom maksimuma. Taj maksimum odgovara naponu smicanja 30% emulzije EUA pri maksimalnoj brzini smicanja od 1312 1/s .

Ako se pak prikaže zavisnost napona smicanja emulzija koncentracije 30% pri maksimalnoj brzini smicanja u zavisnosti od neutralizacionog broja i emulzivnosti ulja od kojih su izgrađene uočava se sledeća situacija (slika 6). Porastom emulzivnosti raste napon smicanja kod emulzija dinamikom koja je kao i kod dielektrične konstante uslovljena oblašću u kojoj se nalazi vrednost neutralizacionog broja. Pri visokim vrednostima neutralizacionog broja napon smicanja intenzivno raste porastom emulzivnosti ulja, ali bez pojave maksimuma. Međupovršinski napon pokazuje ekvivalentan uticaj na vrednosti napona smicanja koncentrovanih emulzija kao i emulzivnost.

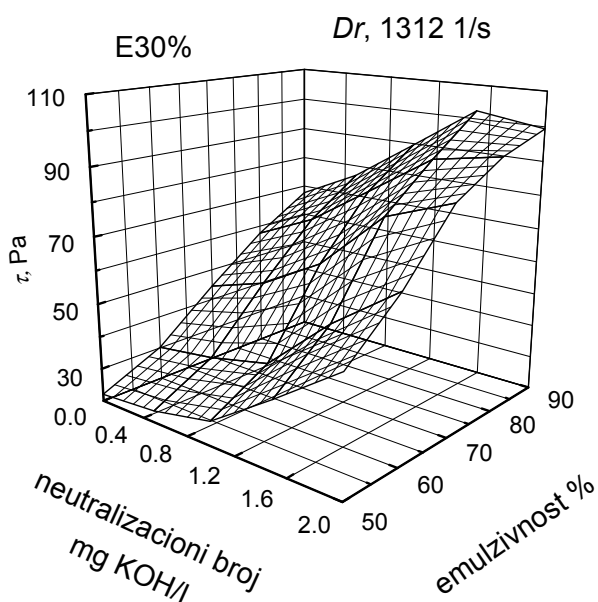
Ali kako objasniti zašto emulzije koncentracije 30% EUA, EUA1 i EUP1 ostvaruju viši napon smicanja od svojih ulja? Data pojava mogla bi se objasniti činjenicom poznatom u literaturi [9,10], da neke površinski aktivne materije, PAM, mogu da onemoguće deformaciju dispergovanih kapi ulja, koje se tada ponašaju kao čvrste sfere koje pružaju veći otpor proticanju, a takvi sistemi realizuju veće vrednosti napona smicanja. Kako je već istaknuto, zbog složenog hemijskog sastava ovih ulja, nisu nam poznate sve prisutne komponente te je moguće da su u uljima UA, UA1 i UP1 nalaze neke PAM koje dovode do ove pojave. Najveći prirast napona smicanja 30% emulzije EUA mogla bi biti posledica osobina njenog ulja UA, koje ima najveću emulzivnost, najniži međupovršinski napon i najveći sadržaj asfaltena koji grade koloidne sisteme. To ukazuje da

uzorak UA ima najveći sadržaj prirodnih PAM, koje mogu smanjiti deformaciju kapi i na taj način povećati viskoznost, odnosno napona smicanja [1]. Pri nižim koncentracijama ulja UA u emulzijama EUA dodata količina ulja, a time i prirodnih PAM nije dovoljna da bi izazvala ovaj prirast.



Slika 5. Zavisnost napona smicanja, τ , emulzija koncentracije 30% od neutralizacionog broja i dielektrične konstante ulja pri brzini smicanja, Dr , od 1312 s^{-1} .

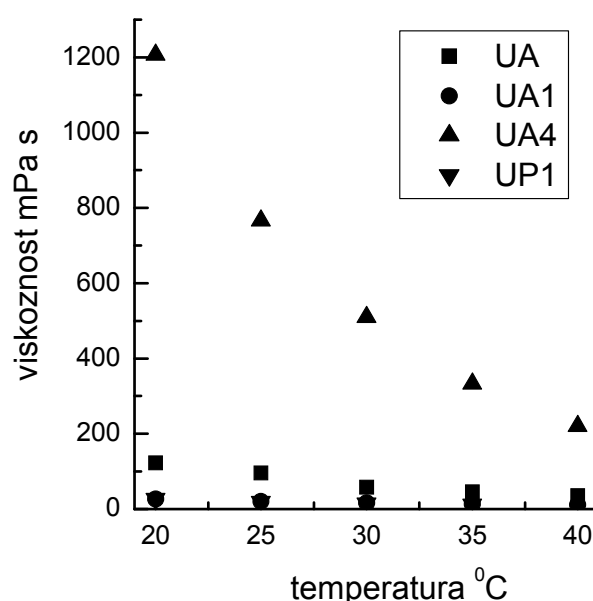
Figure 5. Dependence of shear stress, τ , of 30% emulsions on neutralization number and dielectric constant of oils over shear rate, Dr , of 1312 s^{-1} .



Slika 6. Zavisnost napona smicanja, τ , emulzija koncentracije 30% od neutralizacionog broja i emulzivnosti ulja pri brzini smicanja, Dr , od 1312 s^{-1} .

Figure 6. Dependence of shear stress, τ , of 30% emulsions on neutralization number and emulsivity of oils over shear rate, Dr , of 1312 s^{-1} .

Emulzija EUA4 koncentracije 30% jedina ima niži napon smicanja od ulja od kojeg je formirana pri maksimalnoj brzini. Uzorak ulja UA4, kao i uzorak UP1, imaju visoke vrednosti tačke tečenja što ukazuje na visok sadržaj čvrstih parafina. Ono po čemu se ulje UA4 izdvaja od ostalih uzoraka je istovremeno prisustvo asfaltena i značajnog udela čvrstih parafina, što za sigurno utiče kako na njegovo specifično reološko ponašanje tako i na ponašanje njegove 30% emulzije. Prema nekim autorima specifičnost ulja UA4 trebalo bi da se odrazi na temperaturnu zavisnost viskoznosti [16]. Na slici 7 data je zavisnost viskoznosti od temperature za sva ispitivana ulja za temperaturni opseg od 20 do 40 °C, iz koje se vidi da uzorak UA4 ima ubedljivo najstrmiju zavisnost viskoznosti od temperature.



Slika 7. Zavisnost viskoznosti svih ulja od temperature.

Figure 7. Dependence of oil viscosity on temperature.

ZAKLJUČAK

Uzorci ulja UA i UA4 imaju znatno više vrednosti napona smicanja od druga dva uzorka, što je očigledno uslovljeno njihovim visokim sadržajem PAM na šta ukazuju visoke vrednosti neutralizacionog broja, dielektrične konstante kao i emulzivnosti. Ulje UA4 je jedino pseudoplastično, dok su ostala njutnovski fluidi. Isto ponašanje pokazuje i njegova 30% emulzija EUA4, dok su sve ostale emulzije, takođe, njutnovski fluidi. Ulje UA4 jedino sadrži i asfaltene i visok udeo čvrstih parafina. Pri najvećoj brzini smicanja emulzije EUA, EUA1 i EUP1 koncentracije 30% realizuju napon smicanja veći od ulja od kojih su pripremljene.

Zahvalnica

Ovaj rad je urađen uz finansijsku pomoć Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike

Srbije, projekat broj 172022, kao i uz nesebičnu i dugogodišnju pomoć kolege Dragana Oprijana i Centralne laboratorije Naučnotehnološkog centra NIS-Naftagasa.

LITERATURA

- [1] Th.F. Tadros, Fundamental principles of emulsion rheology and their applications, *Colloids Surfaces, A* **91** (1994) 39–55.
- [2] D.J. McClements, R. Chanamai, Physicochemical properties of monodisperse oil-in-water emulsions, *J. Disp. Sci. Technol.* **23** (2002) 125–134.
- [3] S.R. Derkach, S.M. Levachev, A.N. Kukushkina, N.V. Novoselova, A.E. Kharlov, V.N. Matveenko, Non-Newtonian behavior of concentrated emulsions stabilized with globular protein in the presence of nonionic surfactant, *Colloid J.* **68** (2006) 700–706.
- [4] S.R. Derkach, S.M. Levachev, A.N. Kukushkina, N.V. Novoselova, A.E. Kharlov, V.N. Matveenko, Rheological properties of concentrated emulsions stabilized by globular protein in the presence of nonionic surfactant, *Colloids Surfaces, A* **298** (2007) 225–234.
- [5] E. Silletti, M.H. Vingerhoeds, G.A. van Aken, W. Norde, Rheological behavior of food emulsions mixed with Saliva: Effect of oil content, Saliva protein content, and Saliva type, *Food Biophys.* **3** (2008) 318–328.
- [6] P. Kirilov, F. Gauffre, S. Franceschi-Messant, E. Perez, I. Rico-Lattes, Rheological characterization of a new type of colloidal dispersion based on nanoparticles of gelled oil, *J. Phys. Chem.* **113** (2009) 11101–11108.
- [7] Y. Saiki, R.G. Horn, C.A. Prestidge, Rheological transition of concentrated emulsions during successive shearing cycles, *J. Colloid Interf. Sci.* **327** (2008) 440–445.
- [8] D.J. McClements, Critical review of techniques and methodologies for characterization of emulsion stability, *Crit. Rev. Food Sci.* **47** (2007) 611–649.
- [9] Y. Saiki, C.A. Prestidge, R.G. Horn, Effects of droplet deformability on emulsion rheology, *Colloids Surfaces, A* **2989** (2007) 65–72.
- [10] L.M. Sagis, Dynamic properties of interfaces in soft matter: Experimental and theory, *Rev. Mod. Phys.* **83** (2011) 1367–1403.
- [11] L. A. Spielman, Separation of finely dispersed liquid-liquid suspensions by flow through fibrous media, Ph. D. Dissertation, University of California, Berkeley, 1968.
- [12] R. Šećerov Sokolović, Z. Bjelović, S. Sokolović, Uticaj sadržaja čvrstih parafina na reologiju model-nafte, *Hem. Ind.* **60** (2006) 10–14.
- [13] R. Šećerov Sokolović, S. Sokolović, Đ. Mihajlović, T. Gelei, N. Pekarić, S. Šević, Effect of pulsed electromagnetic field on crude oil rheology, *Ind. Eng. Chem. Res.* **37** (1998) 4828–4834.
- [14] M. Fingas, B. Fieldhouse, Studies on crude oil and petroleum product emulsions: Water resolution and rheology, *Colloids Surfaces, A* **333** (2009) 67–81.
- [15] S. Šević, Uticaj ležišne vode na proizvodnju i transport nafte i gasa, DIT NIS-Naftagas, 2000, str. 207–235.
- [16] S. Sokolović, Tehnologija proizvodnje i primene tečnih maziva, Tehnološki fakultet, Novi Sad, 1998.

SUMMARY

RHEOLOGY OF UNSTABLE MINERAL EMULSIONS

Dunja S. Sokolović¹, Radmila M. Šećerov Sokolović¹, Slobodan M. Sokolović²

¹*University of Novi Sad, Faculty of Technology, Novi Sad, Serbia*

²*University of Novi Sad, Faculty of Technical Sciences, Novi Sad, Serbia*

(Scientific paper)

In this paper, the rheology of mineral oils and their unstable water emulsions were investigated. The oil samples were domestic crude oil UA, its fractions UA1, UA4 and blend semi-product UP1, while the concentration of oil in water emulsions was in the range from 1 up to 30%. The results were analyzed based on shear stress. The oil samples UA, UA1 and UP1 are Newtonian fluids, while UA4 is a pseudoplastic fluid. The samples UA and UA4 showed higher values of shear stress (83.75 and 297 Pa) than the other two samples UA1 and UP1 (18.41 and 17.52 Pa). The rheology of the investigated oils, due to their complex chemical composition, should be analyzed as a simultaneous effect of all their components. Therefore, the structural composition of the oils was determined, namely the content of paraffins, naphthenes, aromatics and asphaltenes. All the samples contain paraffins, naphthenes and aromatics but only oils UA and UA4 contain asphaltenes as well. All the investigated emulsions except 30% EUA4 are Newtonian fluids. The EUA4 30% emulsion showed pseudoplastic behaviour, and it is the only 30% emulsion among investigated ones that achieved lower shear stress than its oil. The characteristics of oil samples that could have an influence on their properties and their emulsion rheology were determined. These characteristics are: neutralization number, interfacial tension, dielectric constant, and emulsivity. Oil samples UA and UA4 have significantly higher values of neutralization number, dielectric constants, and emulsivity. The sample UA has the lowest value of interface tension and the greatest emulsivity, indicating that this oil, among all investigated, has the highest preference for building an emulsion. This could be the reason why 20 and 30% emulsions of the oil UA achieved the highest shear stress among all investigated emulsions.

Keywords: Oil rheology • Emulsion rheology • Unstable emulsions