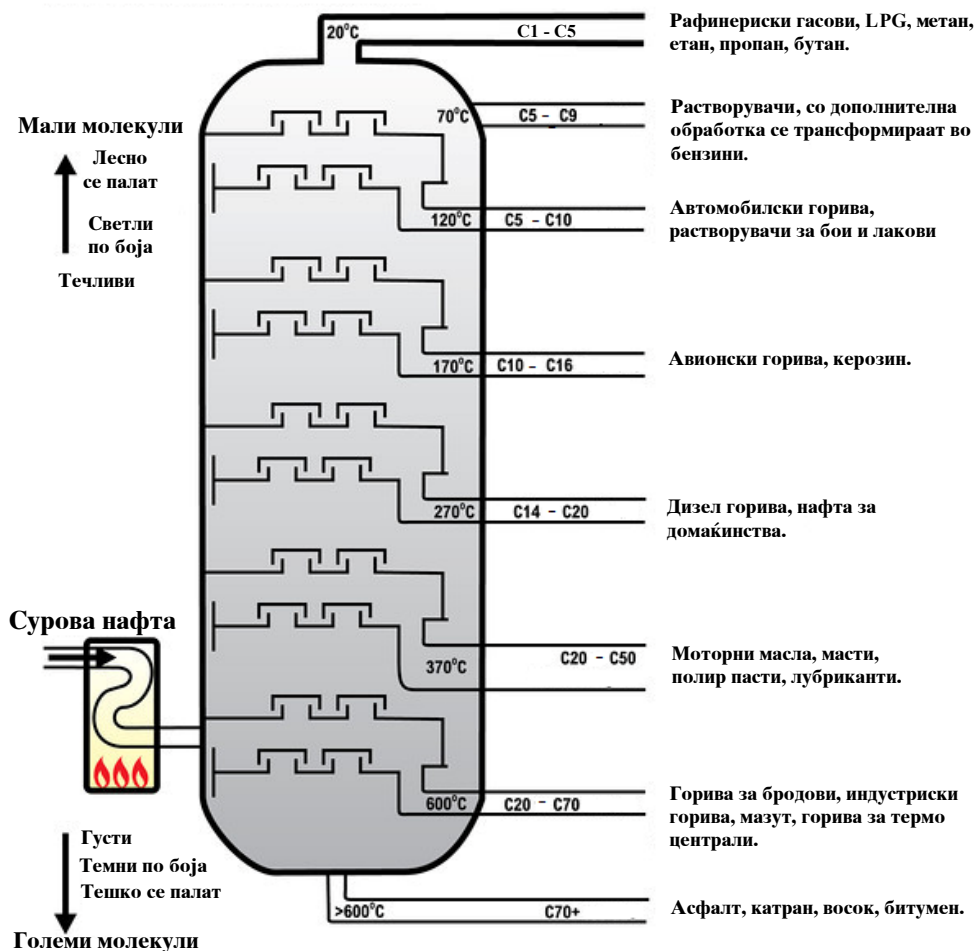


АНАЛИЗА НА НАФТЕНИ ДЕРИВАТИ И ГОРИВА  
(електронско издание, верзија 3.00)



Јане Богданов и Богдан Богданов, **Анализа на нафтени деривати и горива**

Рецензенти:

д-р Славчо Алексовски, професор на Технолошко - металуршкиот факултет во Скопје, и  
д-р Наташа Ристовска, доцент на Институтот за хемија при ПМФ во Скопје.

Издавач: Универзитет „Св. Кирил и Методиј“ - Скопје  
За издавачот: проф. д-р Велимир Стојковски, ректор на Универзитетот

Лектура: Наташа Марковска

Техничка и компјутерска обработка: проф. д-р Богдан Богданов

Дизајн на насловната страна: проф. д-р Богдан Богданов

Со одлука на Наставно - научниот совет на Природно - математичкиот факултет во Скопје со број 02-960/7 од 29 септември 2015 година, ракописот е одобрен за печатење и употреба во наставата како универзитетски учебник (Билтен на Универзитет „Св. Кирил и Методиј“ – Скопје, бр. 1104, стр. 293-296, од 15 јули 2015 година).

*Во спомен на*

**Коста Томе Богданов**

## СОДРЖИНА

Листа на кратенки.....	9
1. <b>ВОВЕД</b> .....	14
2. <b>СУРОВА НАФТА</b> .....	17
<b>2.1. Вовед</b> .....	17
<b>2.2. Процес на рафинирање</b> .....	23
<u>2.2.1. Претходна обработка (отстранување на вода и соли)</u> .....	23
<u>2.2.2. Фракциона (ректификациона) дестилација на суровата нафта</u> .....	24
<u>2.2.3. Фракциона дестилација под намален притисок (вакуум дестилација)</u> .....	27
<u>2.2.4. Крекинг на тешките нафтени фракции</u> .....	28
<u>2.2.5. Каталитички хидрокрекинг</u> .....	29
<b>Одредување на густина на нафтени деривати</b> .....	36
<b>Анализа 1. Одредување на густина со хидрометар</b> .....	37
<b>Анализа 2. Одредување на густина со пикнометар</b> .....	39
<b>Анализа 3. Одредување на густина со осцилаторна цевка</b> .....	40
<b>Анализа 4. Одредување на густина со гасен пикнометар (хелиумски пикнометар)</b> .....	41
<b>Одредување на вода во нафтени деривати</b> .....	43
<b>Анализа 5. Одредување на вода во нафтени деривати со дестилација</b> .....	43
<b>Анализа 6. Одредување на вода во нафтени деривати според методот на К. Фишер</b> ...	45
<b>Одредување на корозивност на нафтени деривати</b> .....	50
<b>Анализа 7. Одредување на корозивност на течни горива врз бакарна плочка</b> .....	50
<b>Анализа 8. Одредување на корозивност на гасовити горива врз бакарна плочка</b> .....	52
3. <b>ГОРИВА</b> .....	54
<b>3.1. Вовед</b> .....	54
<b>3.2. Согорување и горење</b> .....	54
<u>3.2.1. Принципи на согорувањето</u> .....	54
<b>3.3. Класификација на горивата</b> .....	56
<b>3.4. Калориска вредност</b> .....	57
<u>3.4.1. BTU (British Thermal Units)</u> .....	59
<b>3.5. Карактеристики на добри горива</b> .....	60
<b>Анализа 9. Одредување на калориска вредност со калориметриска бомба</b> .....	61
4. <b>ГАСОВИТИ ГОРИВА</b> .....	67
<b>4.1. Вовед</b> .....	67
<b>4.2. Класификација на гасовитите горива</b> .....	68



<b>4.3. Карактеристики на гасовитите горива.....</b>	<b>69</b>
<b>4.4. Природни гасовити горива.....</b>	<b>72</b>
4.4.1. Природен гас.....	72
4.4.2. Придружен нафтен гас.....	73
4.4.3. Метан од јаглени лежишта.....	74
4.4.4. HCNG или H <sub>2</sub> CNG.....	74
4.4.5. Кондензиран природен гас.....	74
4.4.6. Синтетички природен гас.....	75
4.4.7. Течен нафтен гас (LPG) или рафинериски гас.....	75
<b>4.5. Гасовити горива добиени од други материјали.....</b>	<b>77</b>
4.5.1. Јагленов гас (гасификација на јаглен).....	77
4.5.2. Воден гас.....	78
4.5.3. Сингас (или Воден гас или Продукциски гас).....	78
4.5.4. Дрвен гас.....	79
4.5.5. Биогаз.....	79
<b>Анализа 10. Одредување на составот на гасовитите горива.....</b>	<b>81</b>
<b>5. ТЕЧНИ ГОРИВА.....</b>	<b>86</b>
<b>5.1. Бензински горива.....</b>	<b>86</b>
5.1.1. Физички и хемиски својства на бензините.....	87
5.1.2. Мотори со внатрешно согорување.....	87
5.1.3. Работни операции на моторите кои се палат со помош на искра - SI мотори.....	88
5.1.4. Тропање кај моторите кои се палат со искра.....	90
5.1.5. Октански број.....	92
5.1.6. Оксигенати.....	94
Анализа на квалитетот на бензините.....	98
<b>Анализа 11. Одредување на парен притисок.....</b>	<b>98</b>
<b>Анализа 12. Одредување на температура на палење во затворен сад.....</b>	<b>102</b>
<b>Анализа 13. Одредување на октански број кај бензините.....</b>	<b>107</b>
<b>5.2. Дизел горива.....</b>	<b>109</b>
5.2.1. Вовед.....	109
5.2.2. Хемиски карактеристики на дизел горивото.....	109
5.2.3. Дизел горивото и перформансите на моторот.....	111
5.2.4. Адитиви за дизел горивата.....	113
5.2.5. Дизел горивата и загадувањето на животната средина.....	116
<b>Анализа 14. Одредување на дестилациона крива кај дизел горивата.....</b>	<b>119</b>
<b>Анализа 15. Испитување на филтрабилност кај дизел горивата.....</b>	<b>122</b>
<b>Анализа 16. Одредување на боја и маркери во лесно масло - спектрофотометриски.....</b>	<b>123</b>
<b>Анализа 17. Одредување на боја и маркери во лесно масло со HPLC.....</b>	<b>126</b>
<b>Анализа 18. Одредување на сулфур во дизел горивата со WDXRF метод.....</b>	<b>128</b>
<b>Анализа 19. Одредување на сулфур во дизел горивата со UVF метод.....</b>	<b>134</b>
<b>Анализа 20. Одредување на цетански број на дизел горивата.....</b>	<b>136</b>

<b>Анализа 21. Пресметка на цетанскиот индекс на средни дестилатни горива со равенство со четири променливи.....</b>	<b>138</b>
<b>5.3. Биодизел.....</b>	<b>141</b>
<u>5.3.1. Вовед.....</u>	141
<u>5.3.2. Ацилглицероли и масни киселини.....</u>	142
<u>5.3.3. Карактеристики на биодизелот.....</u>	149
<b>Анализа 22. Определување на метил естри на масни киселини (FAME) со IR.....</b>	<b>151</b>
<b>6. МАСЛА ЗА ПОДМАЧКУВАЊЕ (ЛУБРИКАНТИ).....</b>	<b>154</b>
<b>6.1. Вовед.....</b>	<b>154</b>
<b>6.2. Вискозност.....</b>	<b>155</b>
<u>6.2.1. Дефиниција и типови на вискозност.....</u>	155
<u>6.2.2. Фактори кои влијаат на вискозноста.....</u>	157
<b>Анализа 23. Одредување на вискозност со капиларен вискозиметар.....</b>	<b>158</b>
<b>Анализа 24. Одредување на вискозност со ротационен вискозиметар.....</b>	<b>161</b>
<b>Анализа 25. Одредување на вискозност со Stabinger-ов вискозиметар.....</b>	<b>163</b>
<b>Анализа 26. Одредување на вискозност со вискозиметар на принцип на топче што паѓа.....</b>	<b>165</b>
<b>Анализа 27. Пресметување на индекс на вискозност.....</b>	<b>167</b>
<b>6.3. Класификација на лубрикантите според намената.....</b>	<b>171</b>
<u>6.3.1. Автомобилски масла.....</u>	171
<u>6.3.2. Индустриски масла.....</u>	172
<u>6.3.3. Масла за обработка на метал.....</u>	172
<u>6.3.4. Авионски масла.....</u>	172
<u>6.3.5. Маст за подмачкување.....</u>	172
<b>6.4. Класификација на лубрикантите според карактеристиките.....</b>	<b>174</b>
<u>6.4.1. ISO 3448 класификација на индустриски масла според вискозноста.....</u>	173
<u>6.4.2. SAE класификација на моторните масла за подмачкување.....</u>	174
<u>6.4.3. SAE класификација на автомобилските масла за менувач.....</u>	175
<b>6.5. NLGI класификација на масти за подмачкување.....</b>	<b>180</b>
<b>6.6. Минерални базни масла и хемиски модифицирани лубриканти.....</b>	<b>181</b>
<b>6.7. Синтетички базни масла.....</b>	<b>184</b>
<u>6.7.1. Синтетизирани јаглевородороди.....</u>	184
<u>6.7.2. Естери.....</u>	187
<u>6.7.3. Силициумови естери и други силициумови соединенија.....</u>	189
<u>6.7.4. Други синтетички базни масла.....</u>	190
<b>6.8. Квалитет на базните масла и додавање адитиви.....</b>	<b>192</b>
<u>6.8.1. Антиоксиданти.....</u>	192

6.8.2. Инхибитори на корозија.....	195
6.8.3 Инхибитори на `рѓосување.....	195
6.8.4. Намалувачи на температурата на течење.....	196
6.8.5. Модификатори на вискозноста (подобрувачи на VI).....	196
6.8.6. Соединенија против пенење.....	197
6.8.7. Детергенти и дисперзанти.....	197
<b>Анализа 28. Одредување на големина на честички диспергирани во лубриканти.....</b>	<b>199</b>
<b>7. МАЗУТ.....</b>	<b>203</b>
<b>8. БИТУМЕН И АСФАЛТ.....</b>	<b>205</b>
8.1. Вовед.....	205
8.2. Добивање на рафиниран битумен.....	206
8.3. Типови (категории) на асфалт/битумен.....	208
Анализа на битумени.....	209
<b>Анализа 29. Пенетрациски тест за битумен/асфалт.....</b>	<b>209</b>
<b>Анализа 30. Одредување на температура на палење на битумен/асфалт.....</b>	<b>211</b>
<b>Анализа 31. Тест за растворливост на битумен/асфалт.....</b>	<b>212</b>
<b>Анализа 32. Тест за одредување на еластичност на битумен/асфалт.....</b>	<b>212</b>
<b>Анализа 33. Одредување на вискозност на битумен/асфалт.....</b>	<b>213</b>
<b>Анализа 34. Одредување на температура на омекнување на битумен/асфалт.....</b>	<b>214</b>
<b>9. ЦВРСТИ ГОРИВА.....</b>	<b>216</b>
9.1. Вовед.....	216
9.2. Јаглен.....	216
9.2.1. Вовед.....	216
9.2.2. Компоненти на јагленот.....	220
9.2.3. Деривати добиени од јаглените.....	228
9.2.4. Земање примерок на јаглен за анализа .....	229
9.2.5. Анализа на јаглените.....	241
<b>Анализа 35. Одредување на влага во јаглените.....</b>	<b>243</b>
<b>Анализа 36. Одредување на испарливи материи во јаглените.....</b>	<b>243</b>
<b>Анализа 37. Одредување на пепел во јаглените.....</b>	<b>243</b>
<b>Анализа 38. Одредување на фиксиран (сврзан) јаглород во јаглените.....</b>	<b>244</b>
<b>Анализа 39. Одредување на релативна густина на јаглените.....</b>	<b>244</b>
<b>Анализа 40. Тест на пловење - тонење на јаглените.....</b>	<b>245</b>
<b>Анализа 41. Тест за абразивност на јаглените.....</b>	<b>245</b>
<b>Анализа 42. Одредување на Hardgrove-ов индекс на мелење (дробење) на јаглените.....</b>	<b>245</b>

Анализа 43. Тест за слепување на пепелта од јаглените.....	246
Анализа 44. Одредување Roga индекс на јаглените.....	247
Анализа 45. Одредување на индекс на слободно бабрење на јаглените.....	247
Анализа 46. Gray-King тестот на јаглените.....	248
Анализа 47. Одредување на пластични особини на јаглените.....	249
Анализа 48. Одредување на дилатометриски индекс на јаглените.....	251
Анализа 49. Одредување на витринит рефлектанца на јаглените.....	253
9.2.6. Класификација на јаглените.....	255
9.2.7. Сулфур во јаглените.....	262
Методи за анализа на сулфур во јаглените.....	269
Анализа 50. Одредување на вкупен сулфур во јаглените.....	269
Анализа 51. Одредување на различни форми на сулфурот во јаглените.....	270
9.3. Кокс.....	272
9.3.1. Вовед.....	272
9.3.2. Добивање на кокс.....	272
9.3.3. Примена на коксот.....	274
9.3.4. Особини на коксот.....	275
Анализа 52. Одредување на Micum индекс на коксот.....	276
Анализа 53. IRSID тест за коксот.....	276
Анализа 54. Комбиниран Micum / Irsid тест за коксот.....	276
Анализа 55. Одредување на CSR индекс за коксот.....	277
9.4. Петрол кокс.....	278
9.4.1. Вовед.....	278
9.4.2. Типови, особини и употреба на петрол коксот.....	279
9.4.3. Процеси на добивање на петрол кокс.....	281
9.5. Активен јаглен и адсорпција.....	286
9.5.1. Вовед.....	286
9.5.2. Процес на адсорпција.....	286
9.5.3. Адсорбенти.....	293
9.5.4. Активен јаглен.....	295
9.5.5. Регенерација и реактивација на адсорбенти.....	298
9.5.6. Контрола на квалитетот на активен јаглен.....	299
9.6. Гранулометрија.....	305
Анализа 56. Гранулометриска анализа.....	306
10. ЛИТЕРАТУРА.....	310

## Листа на кратенки

ACEA - Association des Constructeurs Europeens de l'Automobile (Здружение на европските конструктори на автомобили)	CCR - Conradson Carbon Residue (Conradson-ов јагленов остаток)
ad - Air Dry (Сушено на воздух)	CCU - Catalytic Cracking Unit (Единица за каталитички крекинг)
AGMA - American Gear Manufacturers Association (Здружение на американските производители на менувачи)	CEN - Comité Européen de Normalisation (Европски комитет за стандарди)
AIVV - Asphalt Institute Vacuum Viscometer (Вакуум вискозиметар на Институтот за асфалт)	CFPP - Cold filter plugging point (Најниска температура на филтрабилност)
an - Anthracite (Антрацит)	CFR - Cooperative Fuel Research (Кооператива на истражувачите на бензин)
APG - Associated petroleum gas (Здружение за нафтени горива)	CMM - Coal Mine Methane (Метан од рудници за јаглен)
API - American Petroleum Institute (Американски институт за нафта)	CMMO - Chemically Modified Mineral Oils (Хемиски модифицирани минерални масла)
AP-TPR - Atmospheric Pressure-Temperature Programmed Reduction (Атмосферски притисок –температурно програмирана редукација)	CNG - Compressed Natural Gas (Компресиран природен гас)
ar - As received (Како што е добиено)	CPC - Calcined Petroleum Coke (Калциниран петрол кокс)
ASTM - American Society for Testing and Materials (Американско здружение за тестирање и материјали)	CSR - Coke Strength After Reaction (Јачина на кокс по реакција)
BS - Bright Stocks (Сјајно базно масло)	CSG - Coal Seam Gas (Подземен или јамски јагленов гас)
BTU- British Thermal Unit (Британска термална единица)	CV - Calorific Value (Калориска вредност)
BWG - blue water gas (Син воден гас)	CWG - Carburetted Water Gas (Карбураторски воден гас)
CMVV - Cannon-Manning Vacuum Viscometer (Cannon-Manning – ов вакуум вискозиметар)	d – Dry (Сув)
CBM - Coal Bed Methane (Метан од јагленови лежишта)	daf - Dry, Ash-Free Basis (Базирано на сув и без пепел)
	DEF - Diesel Exhaust Fluid (Дизел издувни течности)
	DIPE – DiIsoPropylEther (диизопропилетер)
	dmmf - Dry Mineral-Matter-Free (сув и ослободен од минерални материји)

ECE - Economic Commission for Europe (Европска економска комисија)	ICCP -International Committee for Coal and Organic Petrology (Меѓународен комитет за јаглен и Органска петрологија)
EDXRF - Wavelength Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry (Енергетско дисперзивна флуоресцентна спектрометрија со X- зраци)	IP - Institute of Petroleum (Институт за нафта)
EMA - Engine Manufacturers Association (Здружение на производители на мотори)	ISO - International Organization for Standardization (Меѓународна организација за стандардизација)
EN - Norme Européenne (Европски норми -стандарди)	ISRM – Standardization Institute of Republic of Macedonia (ИСПМ - Институтот за стандарди- зација на Република Македонија)
ETBE - Ethyl <i>tert</i> -Butyl Ether (Етил терциерен бутил етер)	JASO - Japanese Automotive Standards Organization (Јапонска организација за автомобилски стандарди)
FAME – Fatty Acid Methyl Ester (Метил естер на масна киселина)	KF - Karl Fischer (Titration) (Титрација според Карл Фишер)
FP - Flash Point (температура на палење)	LAB - Linear Alkyl Benzene (Линеарни алкил бензени)
GCV- Gross Calorific Value (Бруто калориска вредност)	LCGO - Light Coker Gas Oil (Лесно масло од коксери)
GTL - Gas To Liquid (Од гас во течност)	LCV - Low Calorific Value (Долна калориска вредност)
HCGO - Heavy Coker Gas Oil (Тешки масла од кокс)	LFG – Land Fill Gas (Гас од ниви)
HCV - High Calorific Value (Горна калориска вредност)	ligA - Lignite A (Лигнит А)
HCNG – H <sub>2</sub> Compressed Natural Gas (Компресиран природен гас + водород)	ligB - Lignite B (Лигнит В)
HGI - Hardgrove Grindability Index (Hardgrove-ов индекс на абење)	LNG - Liquefied Natural Gas (Втечен природен гас)
HSFO - High Sulphur Fuel Oil (Масло за горење со многу сулфур)	LPG - Liquefied (Liquid) Petroleum Gas (Втечен нафтен гас)
hvAb - High volatile A bituminous (А битумен со многу испарливи)	LSFO - Low Sulphur Fuel Oil (Масло за горење со малку сулфур)
hvBb - High volatile B bituminous (В битумен со многу испарливи)	lvb - Low volatile bituminous (Битумен со малку испарливи)
hvCb - High volatile C bituminous (С битумен со многу испарливи)	MCMТ – Methyl Cyclopentadienyl Manganese Tricarbonyl (Метил циклопентадиенил магнезиум трикарбонил)
IC - Ion Chromatography (Јонска хроматографија)	

MGP - manufactured gas plant (Фабрики за добивање на гас)	PIBS - PolyIsoButylene Succinimide (Поли изо бутилен сукцинимид)
MKVV - Modified Koppers Vacuum Viscometer (Модифициран Koppers-ов вакуум вискозиметар)	PIO – Poly Internal Olefins (Поли внатрешни олефини)
MMT - Methylcyclopentadienyl Manganese Tricarbonyl (Метил циклопентадиенил манган трикарбонил)	PMT - Photomultiplier tubes (Фотомултипликаторска цевка)
MON - Motor Octane Number (Моторен октански број)	PPD - Pour Point Depressant (Намалувачи на температурата на истурање)
MTBE - Methyl Tertiary-Butyl Ether (Метил терциерен бутил етер)	PSA - Pressure Swing Adsorption (Адсорпција со менување на притисокот)
mvb - Medium volatile bituminous (битумени со средно количество испарливи)	PV - PhotoVoltaic (solar system) (Фото волтаици во соларни системи)
NCV- Net Calorific Value (Нето калориска вредност)	RD - Relative Density (Релативна густина)
NGL- Natural Gas Liquids (Втечат природен гас)	RFG - ReFormulated Gasoline (Реформулирани бензини)
NLGI - National Lubricating Grease Institute. (Национален институт за лубрикантни масти)	RON - Research Octane Number (Истражувачки октански број)
NMMA - National Marine Manufacturers Association (Национална асоцијација за поморски пловила)	SAE - Society of Automotive Engineers (Здружение на автомобилски инженери)
OCP - Olefin CoPolymer (Олефински кополимери)	SCR - Selective Catalytic Reduction (Селективна каталитичка редукација)
OE - Oil equivalent (Еквивалент на масло или зејтин)	CSP - Concentrated Solar Power (Концентрирана соларна енергија)
OEM - Original Equipment Manufacturer (Производители на оригинална опрема)	SFS - Saybolt Furol Seconds (Saybolt-ова фурол секунда)
PAC - Polycyclic Aromatic Compounds (Полициклични ароматични соединенија)	SI - Spark-Ignition (Палење со искра)
PAG - PolyAlkylene Glycols (Поли алкилен гликоли)	SN - Solvent Neutral (Неутрален растворувач)
PAH - PolyAromatic Hydrocarbons (Поли ароматични јаглеводороди)	SNG - Substitute Natural Gas (Заменски природен гас)
PIB – Poly Iso Butylene (Поли изо бутилен)	SNG - Synthetic Natural Gas (Синтетички природен гас)
	subA - Subbituminous A (Суббитуминозен А)
	subB - Subbituminous B (Суббитуминозен В)
	subC - Subbituminous C (Суббитуминозен С)

SUS - Saybolt universal second  
(Saybolt-ова универзална секунда)

ТАЕЕ- *tert*-Amyl Ethyl Ether  
(Терцијарен амил етил етер)

ТАG – triacylglyceride  
(Три ацил глицериди)

ТАМЕ - *tert*-Amyl Methyl Ether  
(Терцијарен амил метил етер)

ТНЕМЕ - *tert*-Hexyl Methyl Ether  
(Терцијарен Хексил метил етер)

UN/ECE - Economic Commission for Europe  
of the United Nations  
(Економска комисија на  
Обединетите Нации за Европа)

UVF - Ultraviolete Fluorescence  
(Ултра виолетова флуоресценција)

VG - Viscosity Grades  
(Класа на вискозност)

VI - Viscosity Index  
(Индекс на вискозност)

VII - Viscosity Index Improvers  
(Подобрувачи на индексот на  
вискозност)

VM - Volatile Matter  
(Испарливи материи)

VOC - Volatile Organic Compound  
(Испарливи органски соединенија)

WDXRF - Wavelength Dispersive X-ray  
Fluorescence Spectrometry  
(Браново дисперзивна флуоресцентна  
спектрометрија со X зраци)

WI - Wobbe Index  
(Wobbe -ов индекс)

WS - White Spirit  
(Бела газија)

XRF - X-Ray Fluorescence  
(Флуоресценцијата со X-зраци)

ZDDP - Zinc Dialkyl Dithio Phosphate  
(Цинк диалкил дитио фосфат)



## *Предговор*

Предметот *Анализа на нафтени деривати и горива* на Институтот за хемија при Природно-математичкиот факултет во Скопје за прв пат е воведен во учебната 2012/2013 година, како избран едно семестрален предмет со фонд на часови 2+2. Предметот беше воведен откако од страна на Владата на Република Македонија, во рамките на владиниот проект (во 2011 година) „Опремување на лаборатории за научно-истражувачка и апликативна дејност“ беше набавена опрема за потребите на „Истражувачката лабораторија за анализа на нафтени деривати и горива“ на Институтот за хемија.

Предметот „Анализа на нафтени деривати и горива“ (ХЕМ-563) е избран едносеместрален предмет за сите насоки за студентите по хемија, застапен со фонд 2 часа предавања и 2 часа вежби седмично (4 кредити). Изборот на темите е направен според насловот, односно обработени се позначајните нафтени деривата и горива. Во текот на обработката на поодделните теми од материјалот, исто така се обработени и практичните методи кои се специфични за анализата на тој нафтен дериват и гориво. Накратко се опишани тие експериментални методи кои не се опфатени (или делумно се опфатени) во материјалот за предавања и вежби на другите предмети кои се застапени во наставните програми на Институтот за хемија.

За вежбите по предметот *Анализа на нафтени деривати и горива* „Практикум“ не се предвидува, туку вежбите се изведуваат со претходно запознавање на материјалот од предавањата за дадената тема, а експерименталната работа во лабораторијата се изведува според упатството за работа (кои се детални) за секоја конкретна апаратура.

Проф. д-р Јане Богданов

Проф. д-р Богдан Богданов

## 1. ВОВЕД

Во граѓанска смисла на зборот и во не научната литература изразите гориво и енергија се употребуваат како синоними, но во областа на технологијата за енергија тие имаат јасно разграничено значење. Изворот на енергија најчесто е во затворен систем што овозможува негова конверзија од една во друга форма. Но, енергијата може да се содржи и во отворени системи со пренос на енергија. Илустративно, сончевата енергија (која е најважен извор на енергија за Земјата) потекнува од нуклеарната фузија во сонцето, а се пренесува како енергија на зрачење.

Материјата на Земјата постои во форми кои можат да се преведат во корисна енергија и се извори од кои човештвото може да произведе енергија, светлина и движење (применето за многу намени). Според природата на произведената енергија таа може да биде од *примарни извори* (ветер, вода, сонце, дрво, јаглен, нафта, нуклеарна) и *секундарни извори* (електрична енергија, гас). Можна е следната класификацијата на енергијата според резервите на енергијата, според изворите на енергијата и регенерирачките капацитети:

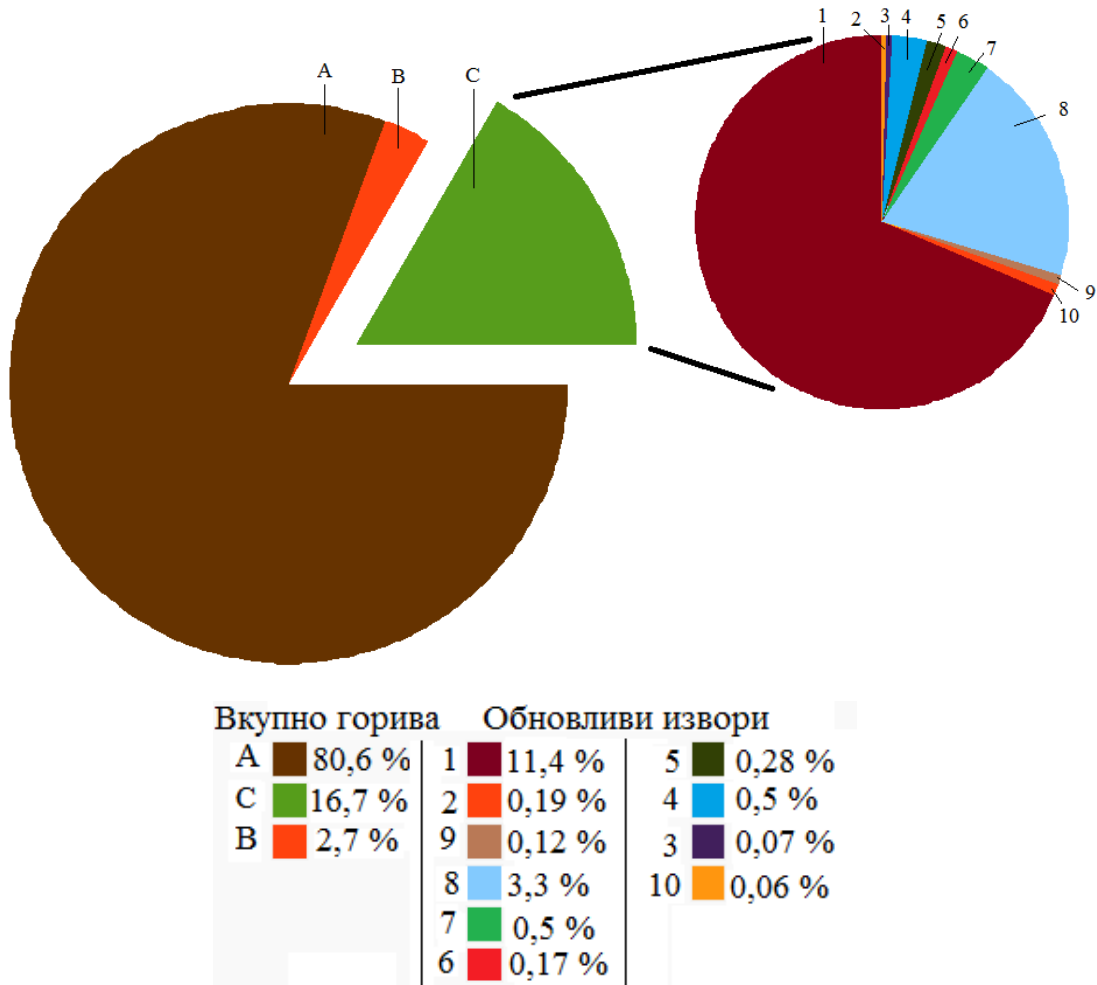
Обновливи: кога изворот на енергија за кратко време се обновува и практички постојат бескрајни резерви. На пример, соларната енергија кој извор на енергија доаѓа од сонцето, ветерот. Обновливи енергии се: соларна енергија, природен ветер (атмосферски проток), природна геотермална, океанско движење, хидроцентрали, растенија (хартија, дрво), од животинско потекло (восоци, масти).

Не обновливи: тие потекнуваат од енергетски ограничени по количество извори на Земјата и затоа се потрошливи. Такви се фосилни извори (сурова нафта, природен гас, јаглен) и минерално хемиски – ураниум.

Нафтните деривати и горивата денес претставуваат, всушност, околу 90 % од вкупното светско производство на енергија (Сл. 1.1. и Сл. 1.2.). На Сл. 1.3. е прикажано минатото и иднината на вкупната светската потрошувачка и потеклото на енергијата, а на Сл. 1.4. се прикажани повеќе фосилни горива и нивната релативна цена во зависност од бројот на јаглеродни атоми.



Сл.1.1. Видови на енергија произведени во светски рамки

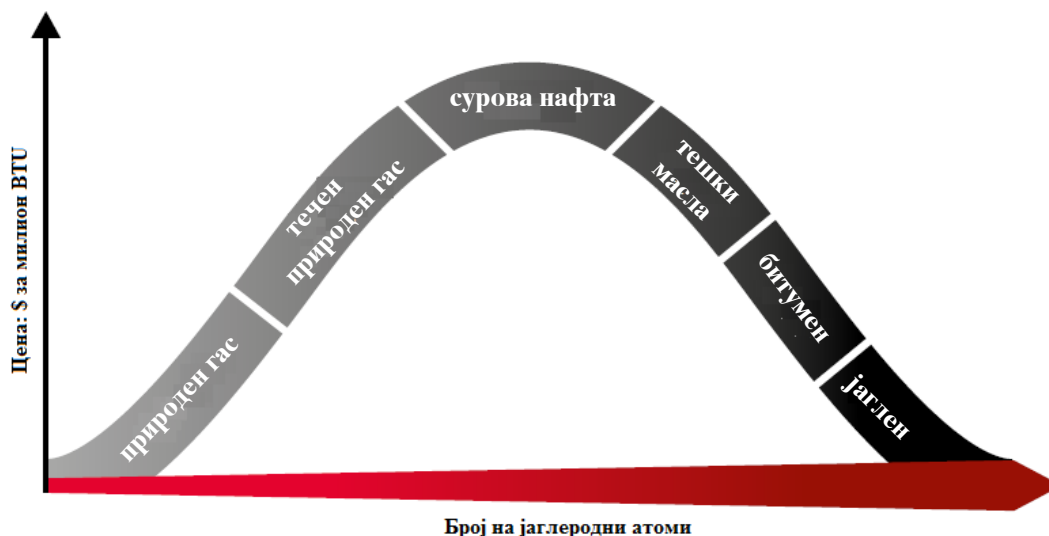


Сл. 1.2. Вкупна светска потрошувачка на не обновлива и обновлива енергија. А - фосилни горива (80,6 %), С - обновливи извори на горива 16,7 %, В - нуклеарна енергија (2,7 %).  
 1-биомаса за греење, 2-соларна енергија за топла вода, 3-геотермална енергија за струја, 4-етанол, 5-биомаса за струја, 6-биодизел, 7-ветерници, 8-хидроцентрали, 9-геотермална енергија за греење, 10-соларна енергија за струја.

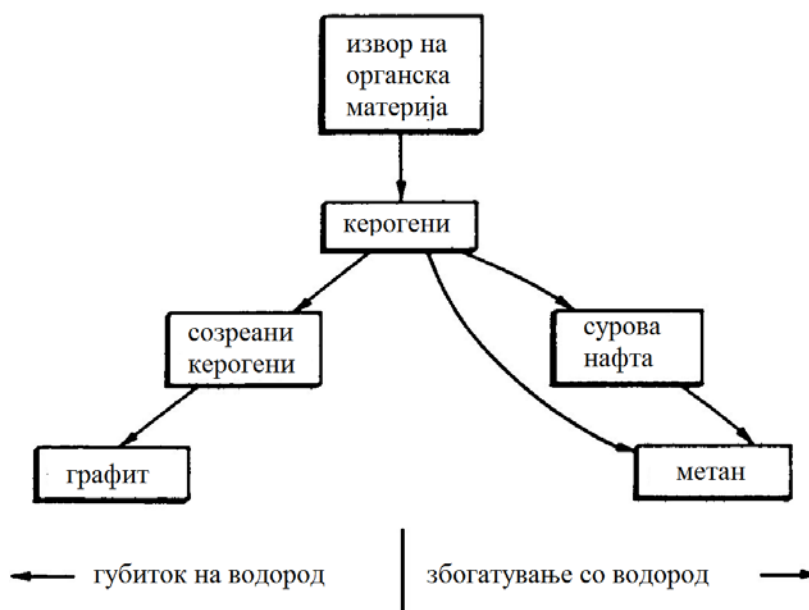


Сл. 1.3. Минатото и иднината на вкупната светската потрошувачка и потеклото на енергијата.

АНАЛИЗА НА НАФТЕНИ ДЕРИВАТИ И ГОРИВА, Ј. & Б. Богданов



Сл. 1.4. Поважни фосилни горива и нивната релативна цена во зависност од бројот на јаглеродни атоми.



Сл. 1.5. Генеза на трансформацијата на органските материи во зависност од геолошките процеси на промена.

Кероген претставува смеса од органски хемиски соединенија кои се дел од органската материја во седиментните карпи. Кога ќе се разгледа погорната шема, а особено кога ќе се „помине“ материјалот од книгава, недвосмислено ќе не потсетува на дефиницијата за тоа што е Органска хемија, односно дека „Органската хемија е хемија на јаглеродните соединенија“. Низ материјалот во книгава практички проверуваат сите класи на органски соединенија, нивни реакции и операции во различен контекст.

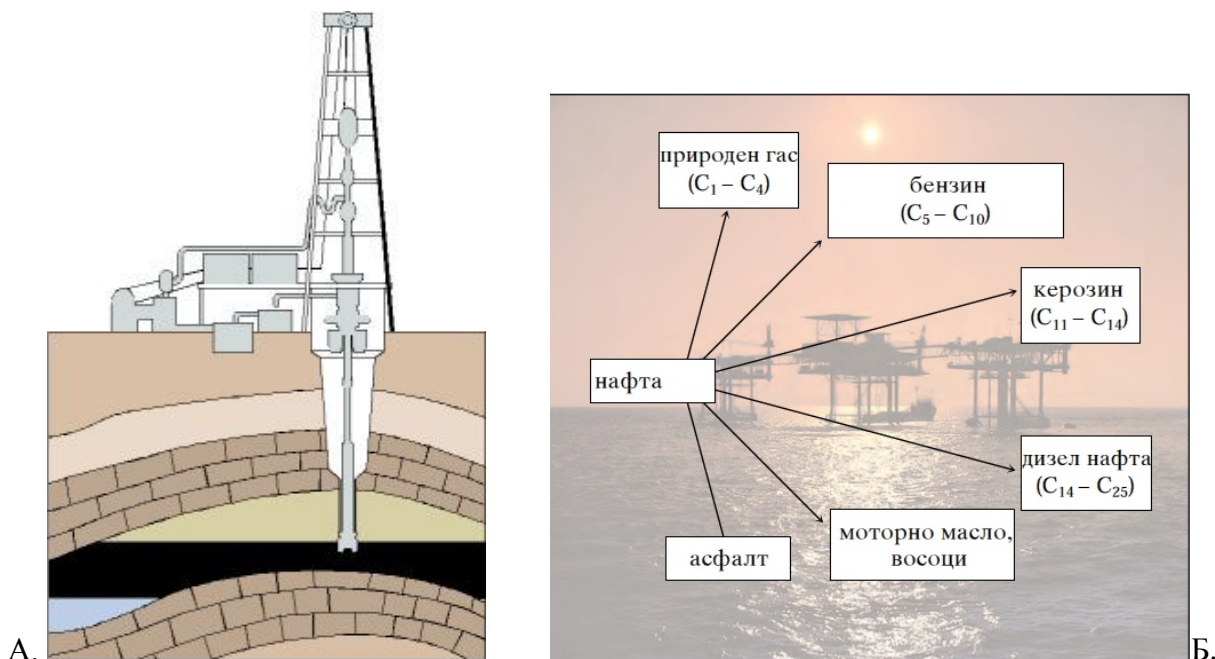
## 2. СУРОВА НАФТА

### 2.1. Вовед

Во македонскиот јазик стручната и граѓанската терминологија во областа на нафтата и нафтените деривати не е конзистентна, а ако кон сето ова се додаде и терминологијата на англиски јазик проблемот со именување на нафтените деривати дополнително се компликува. Во материјалот по предметот *Анализа на нафтени деривати и горива* називите, покрај на македонски јазик, ќе биде наведени и на англиски јазик.

Суровата нафта (нафтата од минерално потекло или суровината кој не е рафинирана) уште се нарекува петролеум (на англиски јазик - Crude Oil). Таа природно се наоѓа во Земјината кора, како геолошка формација, и претставува комплексна по состав жолта до црна течност, од која со рафинирање (раздвојување) се добиваат различни типови соединенија и горива. Во хемиска смисла, суровата нафта се состои претежно од јаглеродороди со различна молекулска маса и од други органски соединенија. Суровата нафта уште се нарекува и *фосилна*, бидејќи е формирана пред милиони години од големи количества на мртви организми, воглавно зооплактони и алги, наталожени и изложени под високи температури и притисоци под седиментни карпи.

Суровата нафта се извлекува од подземните лежишта со дупчење, применувајќи карактеристични платформи (Сл. 2.1).



Сл. 2.1. Општ изглед на платформа за дупчење и извлекување на сурова нафта на копно (А) и на вода (Б). Типични нафтени деривати кои се добиваат од суровата нафта (Б).

Кон средината на минатиот век, покрај класичните платформи за дупчење и извлекување на суровата нафта, започна интензивна примена на така нареченото „хидраулично фрактурирање“ (Hydrofracking или hydraulic fracturing или скратено fracking). Оваа техника претставува стимулирање на нафтениот извор преку дробење на цврстиот материјал, кој се наоѓа длабоко во

лежиштето, применувајќи хидраулична течност (хемикалија) под висок притисок. Хидро фрактирањето како техника е многу контроверзна, особено со неговото негативно влијание на животната средина, а посебно кон загадување на подземните води и затоа во некои земји е забранета како техника.

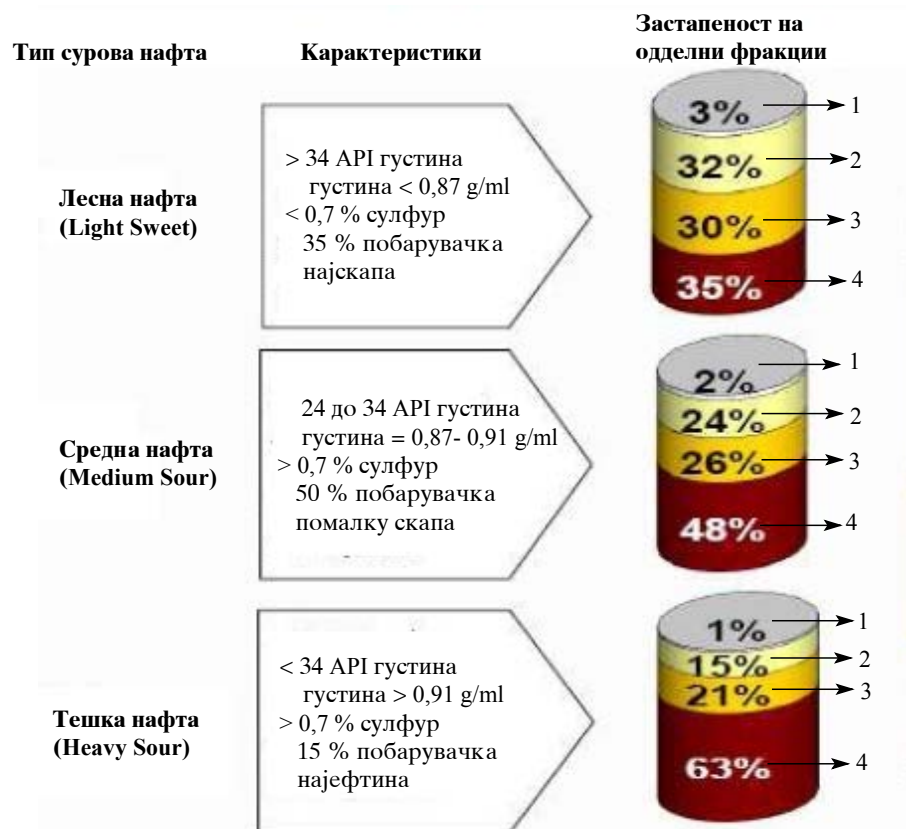
### **Барел и галон**

Во нафтената индустрија како единици за волумен најчесто се користат барел и галон. Галон (gallon, gal) изнесува околу 4,4 литра.

Барел сурова нафта (**oil barrel** скратено **bbbl**) е мерка за волумен која е единица што не е стандардизирана (унифицирана). Во САД еден барел изнесува 42 галони (околу 159 литра), додека британски (империјален – imp) барел изнесува 35 британски галони. (1 imperial gallon = 4,546 L)

Од историски причини, волуменот на барел се разликува двојно и се движи од 100 литри (22 imp gal; 26 US gal) до 200 литри (44 imp gal; 53 US gal). Многу често изразот **барел** и **буре** (drum) се употребуваат како синоними. (1 US gallon = 3,785 L, 1 US dry gallon = 4,405 L)

**Типови на сурова нафта.** На светската берза на сурова нафта воглавно се нудат три типови сурова нафта: а). Лесна нафта:  $\rho < 0,87 \text{ g/mL}$  (Light Sweet, најпознати се: WTI Blend, LLS, Brent ), б). Средна нафта:  $\rho = 0,87\text{--}0,91 \text{ g/mL}$ , (Medium Sour: Mars, Arab Light, Arab Medium, Ural), в). Тешка нафта:  $\rho > 0,91 \text{ g/mL}$  (Medium Sour: Maya, Cerro Negro, Cold Lake, Western Canadian Select). На Сл. 2.2. се дадени типовите сурова нафта, нивните карактеристики и застапеност на одделните фракции за секој тип.



**Сл. 2.2.** Типови сурова нафта. (Главни фракции: 1- рафинерски гас, 2- бензини, 3- дестилати, авионски горива, дизел и нафта за горење, 4 – тешки масла и остаток).

**API густина (API gravity)**

American Petroleum Institute (API) вовел своја единица за густина, која е позната како API – густина (*gravity*). Таа е мерка за тоа колку се тешки или лесни нафтените деривати (особено суровата нафта) во споредба со водата. Ако API густината на суровата нафта е поголема од 10, таа е лесна и плива врз водата, а ако е под 10 е тешка и тоне во водата. Значи, API густината е инверзна мерка за релативната густина. API густината е без димензионална величина, а се изразува како „степен на API густината“. API густината најчесто за нафтените деривати изнесува помеѓу 10 и 70 степени. Релацијата на релативната густина (RD) и API густината на нафтени деривати се пресметува според изразот:

$$API\ gravity = \frac{141,5}{RD} - 131,5$$

Густината на суровата нафта значително варира во зависност од изворот, а исто така и од начинот на кој се добива од нафтени шкрилци. Нафтените шкрилци претходно се обработуваат за да се добие така наречена синтетичка сурова нафта (Syn crude) која е со слични карактеристики на лесна сурова нафта. Суровата нафта која се доставува до рафинериите во Канада и САД најчесто претходно се меша (блендира) од две или повеќе нафти или битумени со различни особини за да се добие нафта со специфична густина и содржина на сулфур. Бидејќи чистиот битумен не може да тече низ нафтоводите тој се разредува со лесна сурова нафта. Овој продукт е познат како разреден битумен (diluted bitumen - dilbit) во однос 70-80 % битумен и 20-30 % разредувач. Од 75/25 dilbit се добива околу 11 % петрол кокс.

Од густината на суровата нафта која се обработува во рафинериите зависи кои и во колкаво количество интермедијарни нафтени деривати ќе се добијат. Овие интермедијарни продукти понатаму се процесираат и се добиваат вообичаените нафтени деривати. Од лесната сурова нафта се добиваат балансирано количество бензини и дизел деривати со мало количество остаток. Од потешките сурови нафти се добива поголемо количество тешки фракции и остаток. Од битуменот при рафинирање се добива 51% остаток. Остатокот при рафинирањето не е многу корисен и не е профитен. Целта на рафинериите е да се преведе остатокот колку што може повеќе во попрофитни нафтени деривати какви што се бензини, дизел и авионски горива. Ова може да се постигне преку интензивни секундарни и терцијарни рафинериски процеси. Остатокот при овие процеси е типичен пример за добивањето на петрол коксот.

Рафинериите за преработка на суровата нафта се клучни за хемиската преработувачка индустрија. Во светот постојат повеќе од 600 рафинерии со вкупен годишен капацитет од повеќе од  $3,5 \times 10^9$  тони. Целта на рафинериите е двојна: да произведат гориво за транспорт и енергија; и производство на суровини за хемиската индустрија. Рафинериите претставуваат комплексни фабрики, но високо интегрирани. Суровата нафта не е униформен материјал. Нејзиниот состав зависи од локацијата на лежиштето. Најголемиот дел од суровата нафта се состои од алкани, циклоалкани (нафтени), ароматични соединенија, полиароматични соединенија, соединенија кои содржат сулфур и др. Тешката сурова нафта содржи поголемо количество полициклични ароматични соединенија. Во некои типови сурова нафта содржината на сулфур е поголема, што наложува нејзина посебна обработка заради еколошки причини.

Обработката на суровата нафта започнува со отстранување на водата и растворливите неоргански соли во неа (десалинизација), а потоа се подвргнува на фракциона дестилација. Фракционите дестилати не можат директно да се употребуваат. Дестилатите се подвргнуваат на комплексни

процеси на обработка со цел да се добие продукт со пропишани особини за квалитетот на производот и стандарди за заштита на животната средина. Сл. 2.3. е прикажана општа шема на процеси и постапки при обработката на суровата нафта.

Петрохемиските рафинерски процеси и операции може да се поделат на пет основни области:

**1. Фракционирање** (дестилирање): претставува сепарирање (разделување) на суровата нафта со примена на атмосферска и вакуум дестилација во дестилациони колони, при што се добиваат групи на јаглеводородни соединенија со различен опсег на температури на вриење кои се нарекуваат „фракции“ или „отсечоци“ ("cuts").

**2. Процеси на конверзија:** со овој процес се менува големината и/или структурата на јаглеводородните молекули. Во овие процеси спаѓаат:

- декомпозиција (разделување) со термален или каталитички крекинг;
- унификација (комбинирање) преку алкилирање или полимеризација; и
- алтернација (прераспределување) со изомеризација и каталитички реформинг.

**3. Процеси на доработка:** со оваа постапка јаглеводородните фракции се подвргнуваат на дополнителни процесирања за да се добијат крајните продукти. Ваквиот третман вклучува отстранување или раздвојување на ароматични соединенија или нафтени, нечистотии и непожелни контаминанти. Ваквата доработка може да вклучува физичко или хемиско раздвојување, (на пример, третман со растворувачи, апсорпција или таложење) или комбинација на процеси вклучително десалинизација, сушење, хидродесулфурирање, екстракција со растворувачи, отстранување на восоци со растворувач и сл.

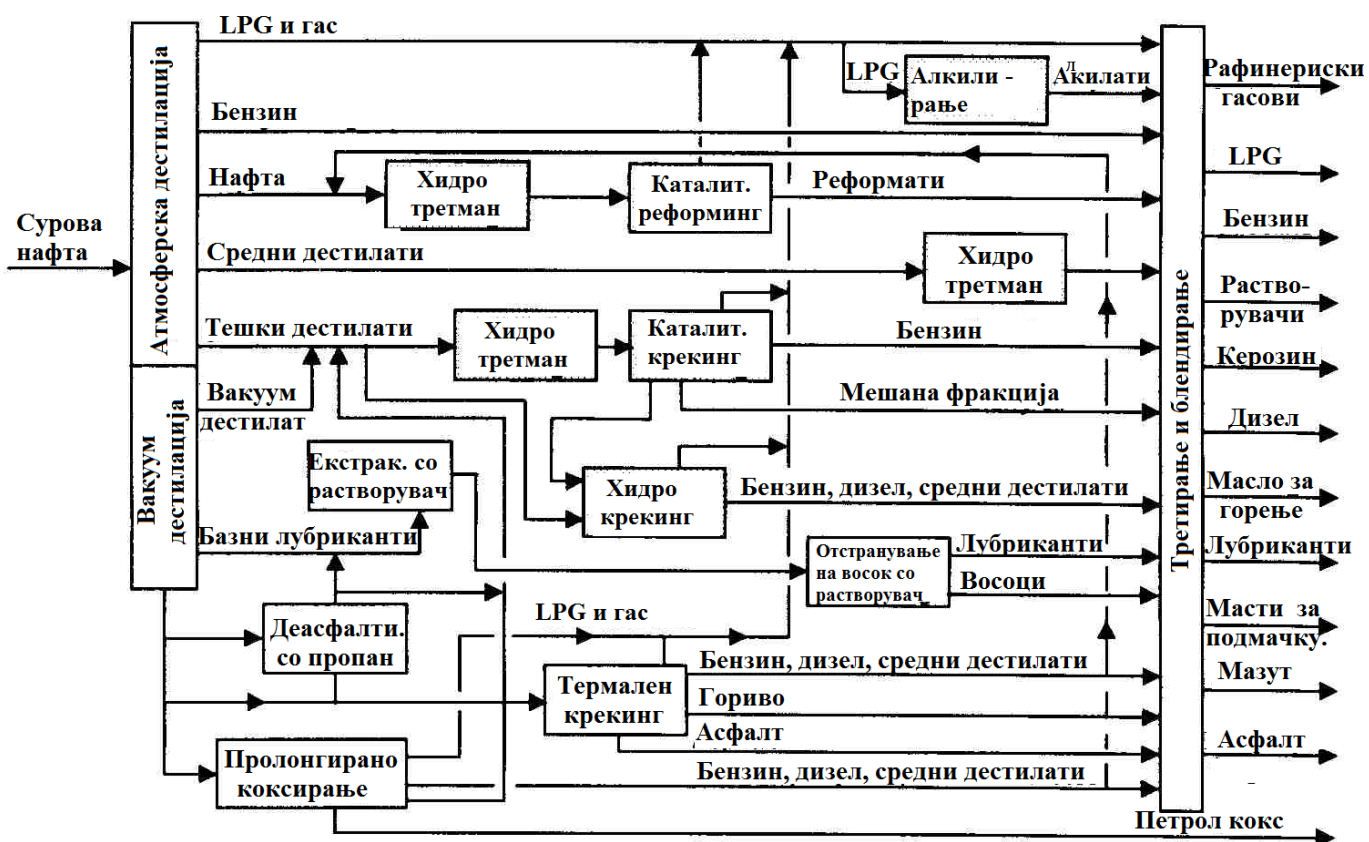
**4. Формулирање и блендирање:** овој процес претставува мешање и комбинирање на јаглеводородни фракции, адитиви и други компоненти за да се добие крајниот продукт со специфични карактеристики и особини.

**5. Други рафинерски операции:** најчести операции од овој тип се:

- плакнење со вода
- третирање на цврст и течен отпад
- ладење, складирање и ракување со производите
- производство на водород
- третман на гасовите
- извлекување на сулфур

Покрај овие процеси во рафинерски комплекси се применуваат и други помошни операции и процеси какви што се: производство на пара, системи за снабдување на азот и други гасови, контролни станици, лабораториска контрола и др.





Сл. 2.3. Општа шема на процеси и постапки при обработката на суровата нафта.

Од друга страна, при обработката на суровата нафта процесите и операциите можат да се поделат во две големи групи: физички процеси и хемиски процеси (Табела 2.1.).

Табела 2.1. Типови на процеси при обработка на суровата нафта

Физички процеси	Хемиски процеси	
	Термални	Каталитични
Дестилација (ректификација) Екстракција со растворувачи Деасфалтирање со пропан Отстранување на парафински восок со растворувач Блендирање	Умерен крекинг Пролонгирано коксирање Флексибилно коксирање	Хидротретирање Каталитичен реформинг Каталитичен крекинг Хидрокрекинг Каталитичко отстранување на парафински восок Алкилирање Полимеризација Изомеризација



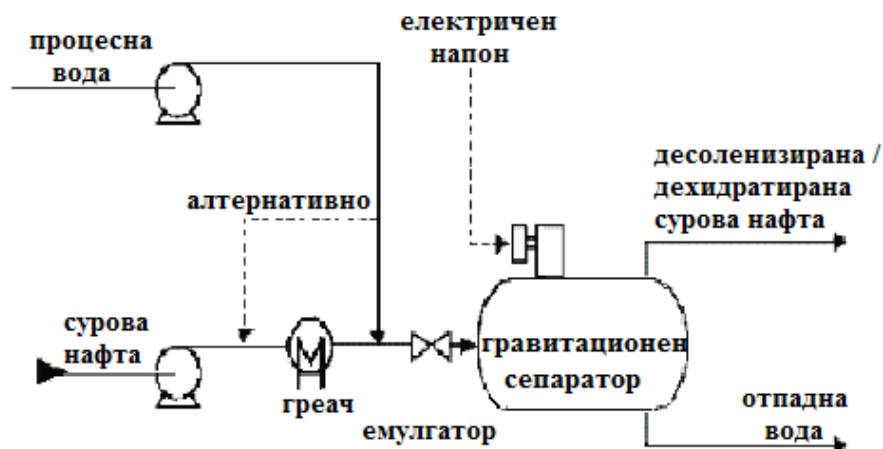
Сл. 2.4. Општ изглед на рафинери за сурова нафта.

## 2.2. Процеси на рафинирање

Процесите на рафинирање на суровата нафта ги опфаќаат следните техники: Претходна обработка (отстранување на вода и соли), фракциона дестилација под атмосферски притисок, фракциона дестилација под намален притисок (вакуум дестилација), крекинг (Cracking), реформирање, алкилирање, изомеризација, полимеризација и хидротретирање. Подолу, накратко ќе бидат опишани овие процеси

### 2.2.1. Претходна обработка (отстранување на вода и соли)

Суровата нафта кога е извлечена од лежиштето е помешана со различни супстанции: гасови, вода и нечистотии (минерали), суспендирани цврсти честички и др. Нултиот степен во рафинерските процеси е отстранување на овие нечистотии со операција плакнење со вода при самото место на извлекување на суровата нафта. Ваквата прва обработка на суровата нафта ја намалува корозијата и оштетувањето на опремата при понатамошното рафинирање, а исто така го спречува и „троењето“ на катализаторите кои се применуваат во дел од рафинерските процеси. Постојат два најтипични методи на десалинизација на суровата нафта – хемиска и електростатска сепарација. И во двата случаи се користи топла вода како екстракционен агенс. При хемиската десалинизација кон суровата нафта се додава вода и површинско активни супстанции (деемулзификатори), потоа се врши загревање, при што солите и другите нечистотии се раствораат или се сврзуваат со водата. Вака обработената сурова нафта се остава извесно време за да слегнат (да се раздвојат) водата и нафтата. При електричната десалинизација се применува електростатски полнеж под висок напон за може суспензираните во вода глобули да слегнат на дното од садот. На Сл. 2.5. е даден шематски приказ на процесот на десалинизација/дехидратација на суровата нафта, а на Сл. 2.6. е прикажан изгледот на постројките за истиот процес. По потреба, при обработката на суровата нафта се додаваат и сурфактанти (површинско активни агенси). Во текот на двете операции суровата нафта се загрева на 65-180°C за да се намали вискозноста и површинскиот напон за полесно мешање и раздвојување на смесата. При оваа првична обработка на суровата нафта се додаваат и хемикалии за да се дотера рН, најчесто амонијак за да се намали и корозивното дејство на суровата нафта.



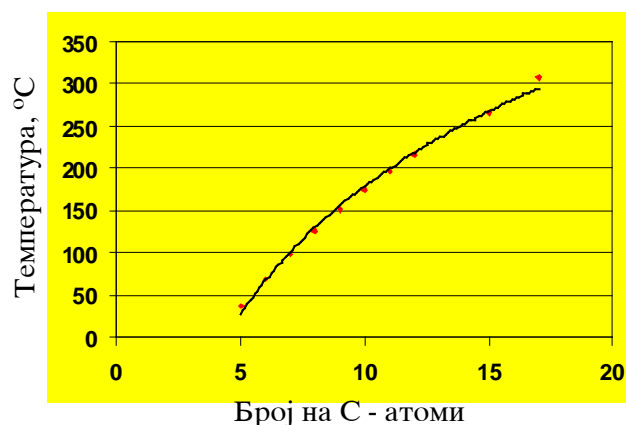
Сл. 2.5. Шематски приказ на процесот на десалинизација/дехидратација на суровата нафта.



Сл. 2.6. Изглед на постројките за десоленизација/дехидратација на суровата нафта.

### 2.2.2. Фракциона (ректификациона) дестилација на суровата нафта

Како што напомниме, суровата нафта претставува комплексна смеса, воглавно од јаглеводороди и други органски соединенија. Рафинирањето на суровата нафта всушност претставува развојување на поодделните групи јагленоводороди преку фракциона дестилација. Ваквиот начин на развојување е можно заради тоа што температурата на вриење на јаглеводородите зависи од бројот на јагленородни атоми присутни во секоја молекула (Сл. 2.7.).

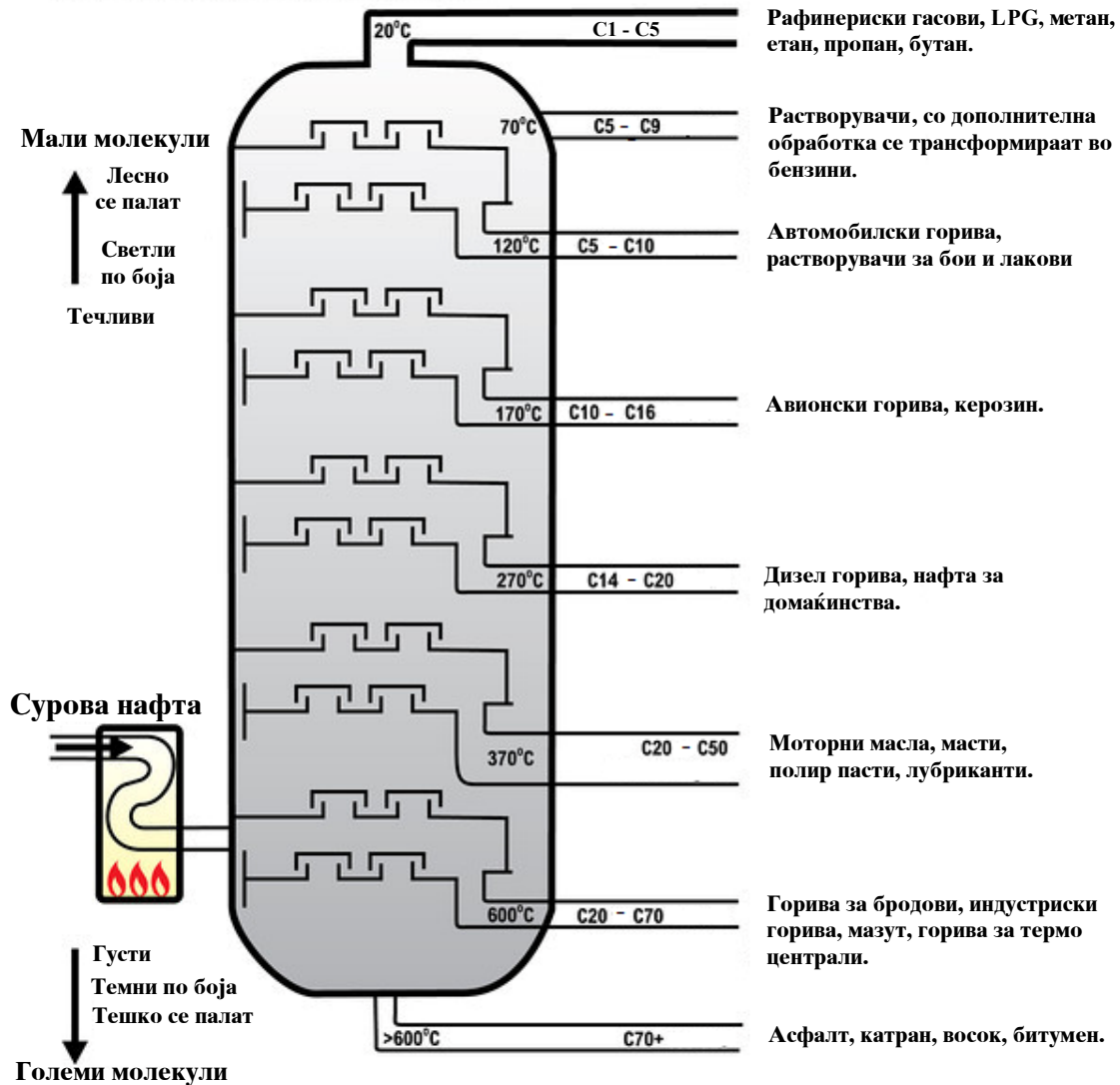


Сл. 2.7. Температура на вриење на јаглеводородите во зависност од бројот на јаглеродните атоми.

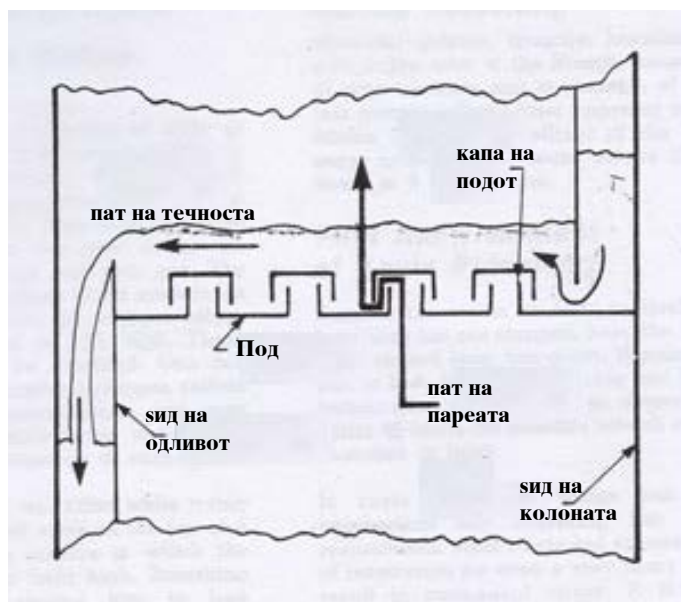


Индустриската фракциона дестилација се одвива во така наречени фракциони (ректификациони) колони. При лабораториската фракциона дестилација се очекува раздвојување на одделни молекули (соединенија) кои се во смесата, додека кај фракционирањето на суровата нафта се бара раздвојување на група (фракции) од јаглеродороди со релативно мал опсег на температура на вриење. Индустриските фракциони колони се големи вертикални цилиндрични колони, наречени и „дестилациони кули“ со дијаметар во опсег од 65 сантиметри до 6 метри и висина од 6 до 60 метри и повеќе. Тие работаат на континуиран принцип. На Сл. 2.8. шематски е прикажана типична фракциона колона со интервалите на одвоени деривати со различна температура на вриење. Полесните деривати имаат најниска температура на вриење и излегуваат на врвот од колоната, а најтешките деривати кои имаат највисока температура на вриење остануваат во долниот дел на колоната. Во внатрешноста на колоната течност добиена со кондензација на пареата се прелева надолу ладејќи ја и кондензирајќи ја пареата која оди нагоре, а со тоа ја зголемува ефикасноста на колоната. Внатре колоната е поделена на така наречени подови (trays или plates) врз чии отвори е поставена „капа“ со која се насочуваат пареите да минуваат низ кондензираната течност (Сл. 2.9.). Колку колоната има повеќе вакви подови, нејзината ефикасност на раздвојување на компонентите е поголема. Во нафтената индустрија исто така се користат покомплексни „пакувања“ во колоната, особено кога се работи под намален притисок, односно кога се врши вакуум дестилација.

Ефикасноста на една рафинериска колона се мери според бројот на подови. Еден под одговара на едно испарување и една кондензација. Оваа терминологија се применува и во хроматографијата за дефинирање на ефикасноста на хроматографската колона и се изразува во така наречени теоретски подови, односно во НЕТР (Height Equivalent to a Theoretical Plate) број.



**Сл. 2.8.** Фракциона дестилација на суrowa нафта под атмосферски притисок. Во фракционата колона температурата и густината на фракциите опаѓа од долу нагоре. Секоја од полесните фракции е суrowина за хемиската индустрија.

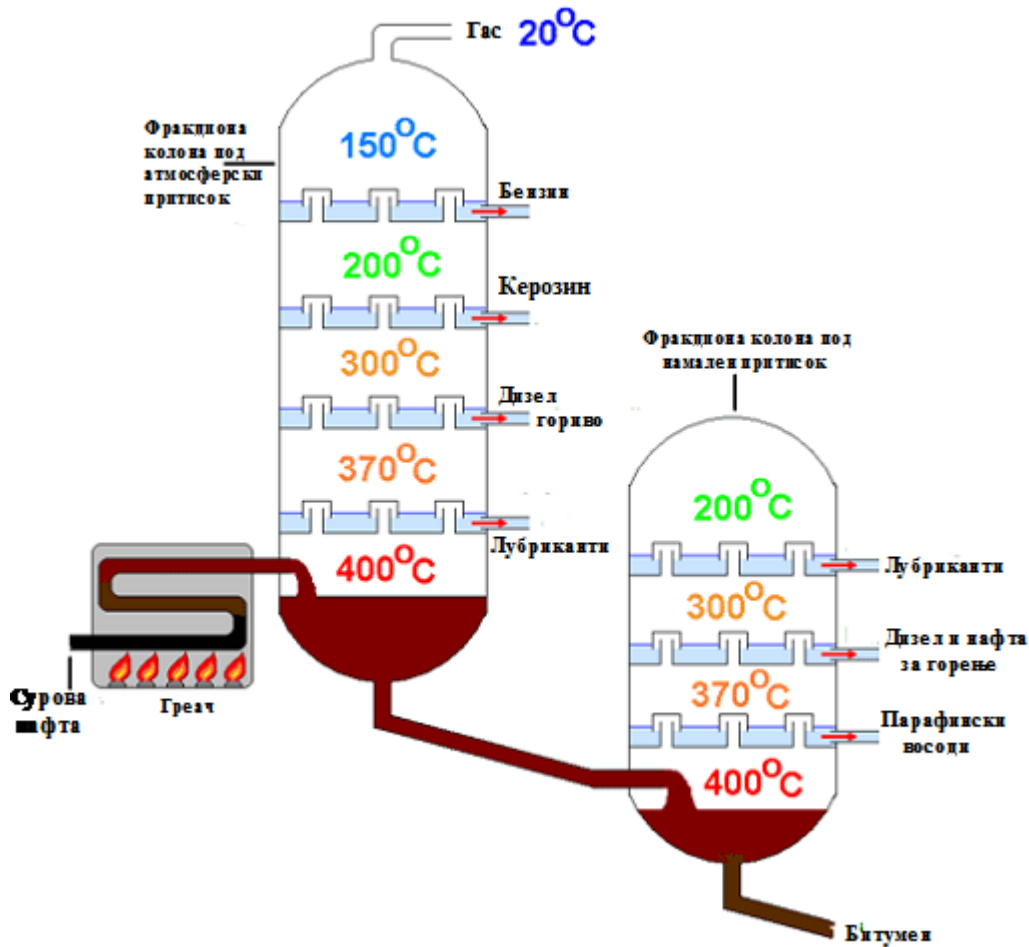


**Сл. 2.9.** Дијаграм на рафинериски под со капа. Ако температурата е доволно висока пареите се движат нагоре во колоната преку капата, а ако температурата е доволно ниска пареите се кондензира под капата и се одлеваат надолу како течност.

### 2.2.3. Фракциона дестилација под намален притисок (вакуум дестилација)

Вакуум дестилацијата е дел од рафинериските процеси со чија помош се добиваат нафтени деривати од *остатокот* при рафинирањето под атмосферски притисок, а со тоа се зголемува економичноста на обработената сурова нафта. Околу 80 % од современите рафинерии користат вакуум дестилација, како втор чекор во рафинирањето на суровата нафта.

Во рафинериските процеси при дестилацијата под атмосферски притисок (1 атмосфера или 760 милиметри живин столб - mmHg) се издвојуваат полесните деривати врз база на нивната температура на вриење. При вакви услови, загревањето на суровата нафта за да се изведе фракционирањето е ограничено до температура во опсег од 370 до 390 °C, бидејќи на повисока температура ќе дојде до термална деградација на компонентите во суровата нафта и ќе ја попречи дестилацијата. Како што напомниме, при фракционирањето под атмосферски притисок на суровата нафта полесните продукти излегуваат од колоната, додека потешките масла (остатокот) остануваат на дното. За да се зголеми производството на деривати кои се повредни, остатокот се подвргнува на дестилација под намален притисок (вакуум дестилација) (Сл. 2.10.). Како што кажува и самото име, дестилационата колона е под вакуум или значително помал притисок отколку атмосферскиот притисок. На ниски притисоци температурата на вриење на остатокот се снижува доволно ниско што овозможува полесните продукти да испарат без да се разложат. Всушност, *намалениот притисок при вакуум дестилацијата го нарушува односот во азеотропските смеси внатре во остатокот и се овозможува ослободување на средните дестилати.* Со вакуум дестилацијата на остатокот се добиваат неколку типови дестилациони деривати. Тие се нешто потешки отколку средните дестилати какви што се авионското гориво, керозинот и дизелот, кои понатаму исто така можат да се рафинираат во полесни деривати. Вакуум дестилацијата се одвива на притисок од 10 до 40 mmHg и на температура пониска од 380 °C. При вакви услови во дестилационата колона расте волуменот на формираните пари во однос на волумен течен дестилат и затоа вакуум колоните имаат голем дијаметар од 15 метри и висина од околу 50 метри.



Сл. 2.10. Фракциона дестилација под намален притисок (вакуум дестилација)

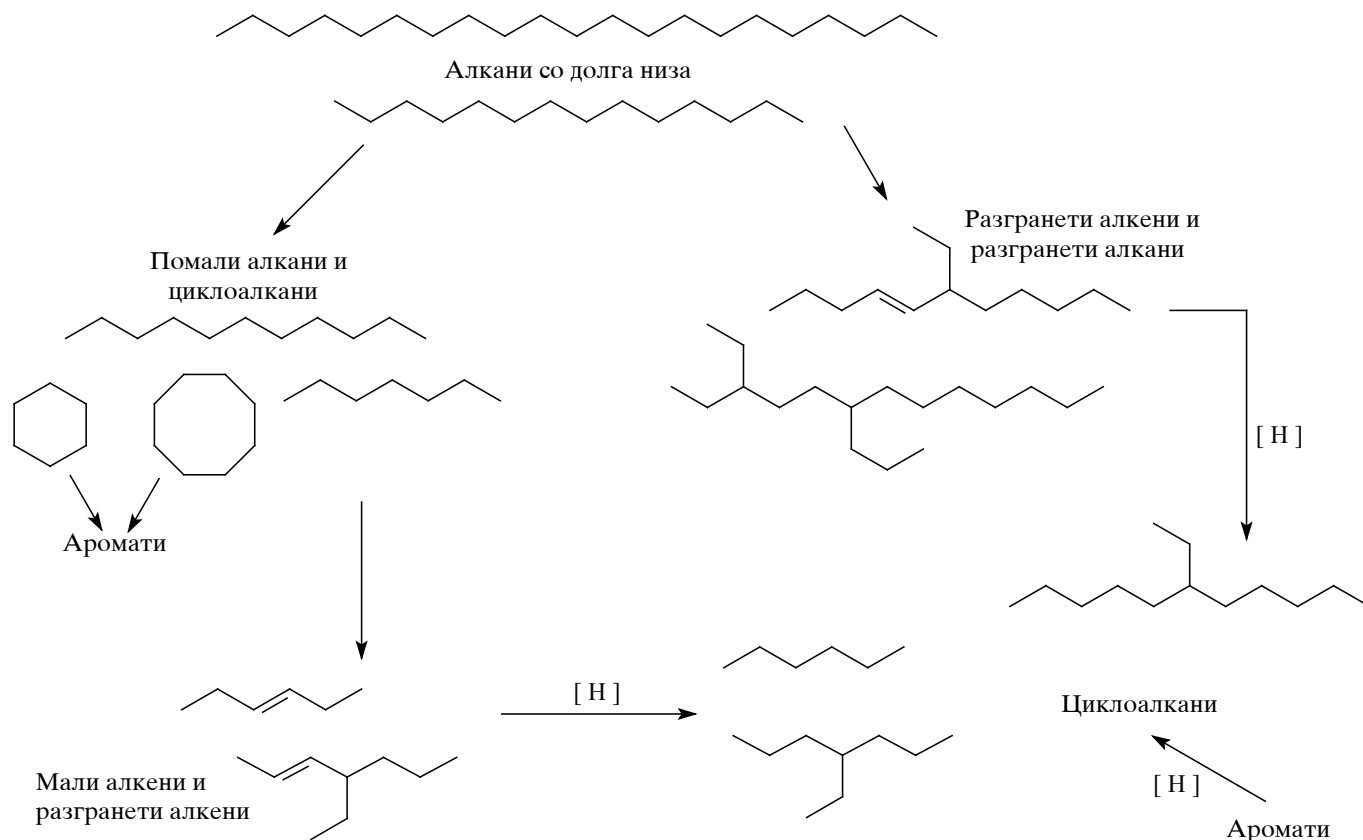
#### 2.2.4. Крекинг на тешките нафтени фракции

Крекингот (Cracking) претставува процес со кој поголемите јаглеродородни молекули (со висока молекулска маса и висока температура на вриење) се раскинуваат во полесни и покорисни продукти, какви што се бензините и дизелот. Постојат неколку типови крекинг процеси: **а.** термален крекинг, **б.** каталитички крекинг и **в.** хидрокрекинг. Најпрво бил применет термалниот крекинг на нафтните јаглеродороди, кој потоа бил целосно заменет со каталитичниот крекинг, бидејќи со него се добива поголемо количество бензин со висок октански број. Покрај тоа, со каталитичниот крекинг се добиваат гасовити и олефински деривати. Како суровина за крекинг процесите се користи делот од дестилатите со температура на вриење околу 340 °C и молекулска маса во опсег од 200 до 600, добиени при фракционирање на атмосферски и намален притисок. На Сл. 2.11. се прикажани примери на типови молекули кои се добиваат при каталитичниот крекинг на рафинерски јаглеродороди. Продуктите на крекинг процесот потоа се подвргнуваат на фракциона дестилација, исто како фракционирањето на суровата нафта.

При каталитичниот крекинг големите молекули контактираат со прашкастиот катализатор на високи температури и умерен притисок, при што молекулите прво испаруваат а потоа се



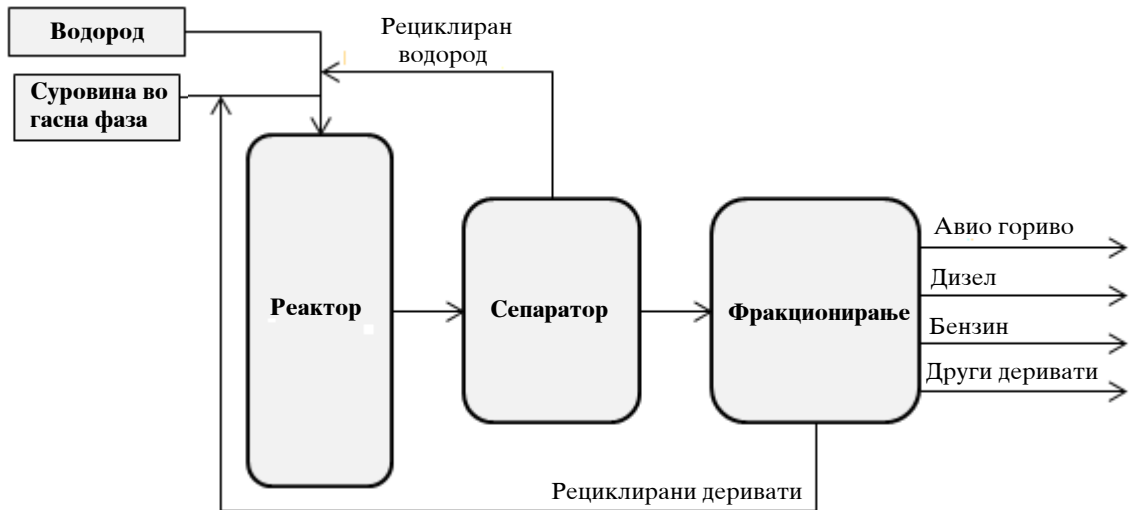
раскинуваат на помали делови, што значи реакцијата се одвива во гасна фаза. Како катализатори при крекингот процесите најчесто се користат модифицирани зеолити.



Сл. 2.11. Типови молекули кои се добиваат при каталитички крекинг и хидрокрекинг ([H]) на рафинериски јаглеводороди.

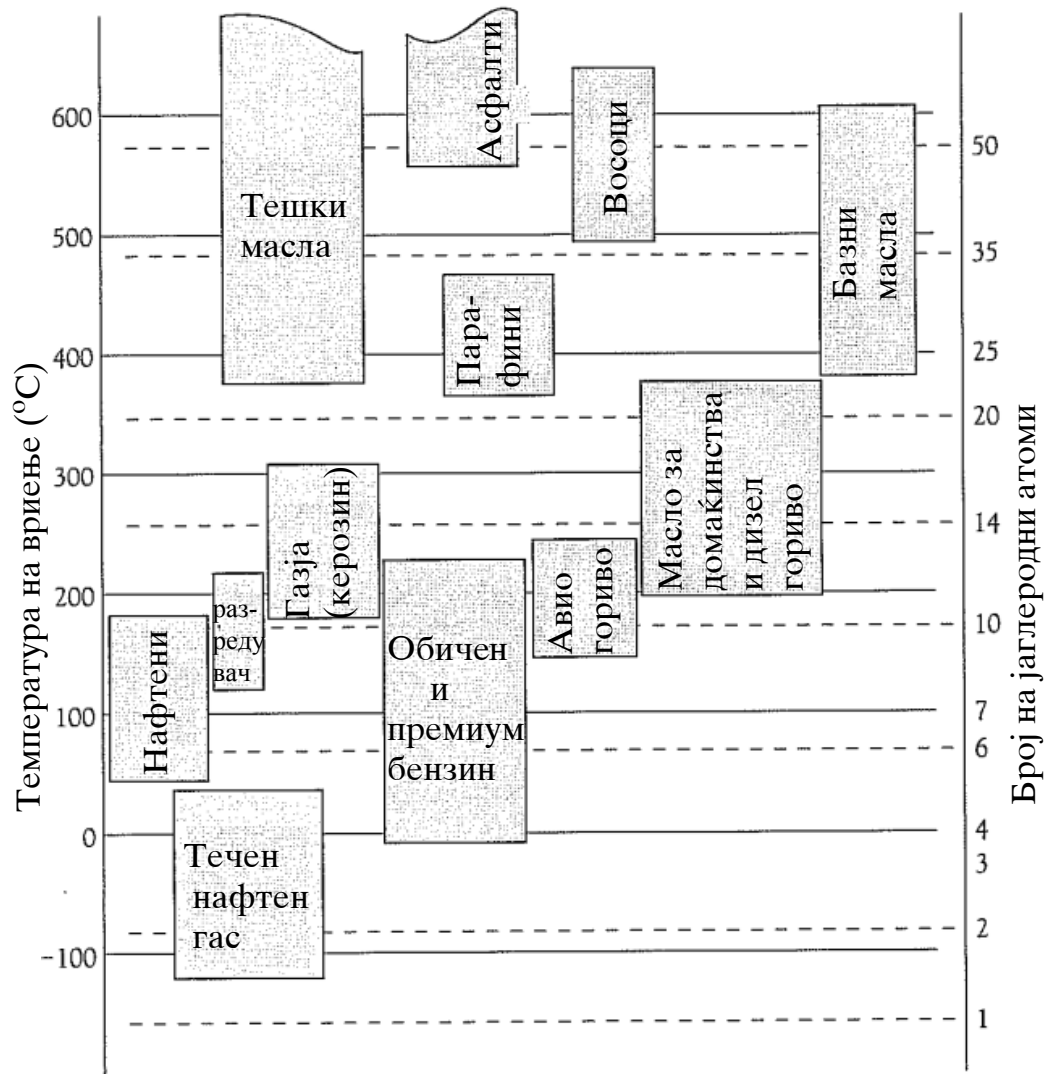
### 2.2.5. Каталитички хидрокрекинг

Во единицата на каталитичкиот хидрокрекинг или „хидрокрекерот“ се внесуваат јаглеводороди во гасна фаза кои имаат повисока температура на вриење отколку дестилационите бензини и дизел каде тие се раскинуваат во дестилати и бензини во присуство на водород и катализатор. Хидрокрекирањето го подобрува нискиот квалитет на дестилатите добиени со атмосферска, вакуум дестилација и каталитичкиот крекинг. При процесот на хидрокрекирање се одвиваат две главни хемиски реакции: крекирање (раскинување) на потешките молекули во помали заситени и незаситени јаглеводороди и заситување со водород на ново формираните незаситени молекули. На Сл. 2.12. е прикажан процесот на хидрокрекирање. Од современите рафинерии се бара производство на средни дестилати, какви што се бензини, авионско гориво и дизел и затоа тие преминуваат кон употреба на процесите на крекинг и хидрокрекинг за да се добијат таквите фракции. Исто така, при рафинирањето се бараат деривати со помалку сулфур.



Сл. 2.12. Приказ на процесот на хидрокреирање.

Како резултат на рафинирањето на суровата нафта, креирањето и хидрокреирањето на суровата нафта и дестилатите се добиваат различни нафтени деривати. Меѓутоа, исто така и преку синтетички пат денес се добиваат истите или слични соединенија. На Сл. 2.13. се прикажани ваквите нафтени деривати (без разлика на нивното потекло) распределени според нивната температура на вриење и бројот на јаглеродни атоми.



Сл. 2.13. Поважни нафтени деривати, нивниот опсег на температурите на вриење и соодветниот број на јаглеродни атоми.

## Стандардни постапки за анализа на нафтените деривати и горива

Контролата на квалитетот на нафтените деривати и горивата се врши по строго пропишани постапки (процедури, рецептури, начин на работа). Ваквите пишани постапки се нарекуваат **стандарди**. Стандардот е дефиниран како документ (директива) кој е воспоставен со договор и одобрен од државни и меѓународни тела. Постојат повеќе меѓународни институции за воспоставување на стандарди, но најрелевантни се: ISO - International Organization for Standardization и ASTM - American Society of Testing and Materials. Во Република Македонија постои ИСПМ - Институтот за стандардизација на Република Македонија.

### ISO стандарди

Седиштето на ISO е во Женева. ISO претставува најголема светска организација во оваа област и претставува мрежа од национални организации за стандардизација. Националните организации за стандардизација се членови на ISO и тие го претставуваат ISO во нивните земји. Денес ISO има 164 членки со 3368 технички комитети кои се задолжени за развој и примена на стандардите. ISO стандардите се најприменувани, а со различни измени (модификации) се применуваат во многу земји како национални стандарди.

### ASTM стандарди

ASTM неодамна го промени своето име во ASTM International. ASTM денес има 30 000 технички експерти и професионалци кои ги претставуваат 150 земји. Овие стандардите се употребуваат во универзитетските и истражувачките лаборатории, но исто така во овие лаборатории се развиваат и нови аналитички методи.

### ИСПМ стандарди

Институтот за стандардизација на Република Македонија (ИСПМ) е национално тело за стандардизација кое ги претставува националните интереси во меѓународните, европските и регионалните организации за стандардизација, ги промовира стандардизациските активности и преку здружување на јавните и приватните заинтересирани страни, ИСПМ подготвува и усвојува доброволни национални стандарди. ИСПМ е членка на ISO од 2003 година.

Основната цел на ИСПМ произлегува од неговата основна дејност – преземање, усвојување и донесување на европските и меѓународните стандарди како национални, со што дава значаен придонес во подобрувањето на квалитетот на производите, постапките и услугите. Својата цел ИСПМ ја остварува преку дефинирање на карактеристиките на производите, постапките и услугите, кои ја определуваат нивната способност да ги задоволат определените барања, квалитетот на животот и здравјето на луѓето, безбедноста на имотот и заштитата на животната средина и природата, економичноста и рационалноста во користењето на човечката работна сила, материјалите и енергијата во процесот на производство и размена на стоки, индустриската ефикасност по пат на намалување и усогласување на разновидноста на одделни производи, процеси и услуги, како и можноста за замена на еден производ, процес или услуга со друг. На овој начин се исполнуваат барањата и се отстрануваат пречките во меѓународната трговија со стоки и услуги.

Македонските стандарди за анализа на нафтените деривати и горива всушност се ISO пишани документи на **англиски јазик** со исклучок на првите насловни страници.

Подолу се дадени примери на првата страница на ИСПМ, ISO и ASTM стандардот за одредување на бруто топлинска (калориска) вредност на јаглени.

**Цврсти минерални горива – одредување на бруто топлинска вредност со калориметриски метод на бомба и пресметување на нето топлинска вредност**

Solid mineral fuels – Determination of gross calorific value by the bomb calorimetric method and calculation of net calorific value



ИНСТИТУТ ЗА СТАНДАРДИЗАЦИЈА  
НА РЕПУБЛИКА МАКЕДОНИЈА

ISO 1928:2009 има статус на МАКЕДОНСКИ СТАНДАРД

© 2013 ИСРМ, Сите права задржани

Забрането е репродуктирање на Македонските стандарди или нивни делови

Референтен број: МКС ISO 1928:2013 (Е)



Институт за стандардизација на Република Македонија  
Standardization Institute of the Republic of Macedonia

INTERNATIONAL  
STANDARD

ISO  
1928

Third edition  
2009-06-01

---

---

**Solid mineral fuels — Determination of  
gross calorific value by the bomb  
calorimetric method and calculation of  
net calorific value**

*Combustibles minéraux solides — Détermination du pouvoir calorifique  
supérieur par la méthode de la bombe calorimétrique et calcul du  
pouvoir calorifique inférieur*



Reference number  
ISO 1928:2009(E)

© ISO 2009



Designation: D5865 – 12

## Standard Test Method for Gross Calorific Value of Coal and Coke<sup>1</sup>

This standard is issued under the fixed designation D5865; the number immediately following the designation indicates the year of original adoption or, in the case of revision, the year of last revision. A number in parentheses indicates the year of last reapproval. A superscript epsilon ( $\epsilon$ ) indicates an editorial change since the last revision or reapproval.

### 1. Scope\*

1.1 This test method pertains to the determination of the gross calorific value of coal and coke by either an isoperibol or adiabatic bomb calorimeter.

1.2 The values stated in SI units are to be regarded as standard. No other units of measurement are included in this standard.

1.3 *This standard does not purport to address all of the safety concerns, if any, associated with its use. It is the responsibility of the user of this standard to establish appropriate safety and health practices and determine the applicability of regulatory limitations prior to use.* Specific hazard statements are given in Section 8.

### 2. Referenced Documents

#### 2.1 ASTM Standards:<sup>2</sup>

- D121 Terminology of Coal and Coke
- D346 Practice for Collection and Preparation of Coke Samples for Laboratory Analysis
- D388 Classification of Coals by Rank
- D1193 Specification for Reagent Water
- D2013 Practice for Preparing Coal Samples for Analysis
- D3173 Test Method for Moisture in the Analysis Sample of Coal and Coke
- D3177 Test Methods for Total Sulfur in the Analysis Sample of Coal and Coke
- D3180 Practice for Calculating Coal and Coke Analyses from As-Determined to Different Bases
- D4239 Test Method for Sulfur in the Analysis Sample of Coal and Coke Using High-Temperature Tube Furnace Combustion
- D7582 Test Methods for Proximate Analysis of Coal and Coke by Macro Thermogravimetric Analysis

<sup>1</sup>This test method is under the jurisdiction of ASTM Committee D05 on Coal and Coke and is the direct responsibility of Subcommittee D05.21 on Methods of Analysis.

Current edition approved Sept. 1, 2012. Published November 2012. Originally approved in 1995. Last previous edition approved in 2011 as D5865 – 11a. DOI: 10.1520/D5865-12.

<sup>2</sup>For referenced ASTM standards, visit the ASTM website, www.astm.org, or contact ASTM Customer Service at service@astm.org. For *Annual Book of ASTM Standards* volume information, refer to the standard's Document Summary page on the ASTM website.

- E144 Practice for Safe Use of Oxygen Combustion Bombs
- E178 Practice for Dealing With Outlying Observations
- E882 Guide for Accountability and Quality Control in the Chemical Analysis Laboratory
- E2251 Specification for Liquid-in-Glass ASTM Thermometers with Low-Hazard Precision Liquids

### 3. Terminology

3.1 For additional definitions of terms used in this test method, refer to Terminology D121.

#### 3.2 Definitions:

3.2.1 *adiabatic calorimeter*—a calorimeter that operates in the adiabatic mode and may or may not use a microprocessor. The initial temperature before initiating the combustion and the final temperatures are recorded by the operator or the microprocessor.

3.2.2 *automated calorimeter*—a calorimeter which has a microprocessor that takes the thermometric readings and calculates the Calibration Value and the Heat of Combustion Values.

3.2.3 *British thermal unit [Btu]*—is the amount of heat required to raise the temperature of one pound - mass [lbm] of liquid water at one atmosphere pressure one degree Fahrenheit at a stated temperature. The results of combustion calorimetric tests of fuels for steam power plants may be expressed in terms of the 1956 International Steam Table calorie (I.T. cal) which is defined by the relation, 1 I.T. cal = 4.1868 J. The Btu used in modern steam tables is defined by the means of the relation, 1 I.T. cal / g = 1.8 I.T. Btu / lb. Thus, 1 I.T. Btu / lb = 2.326 J / g.

3.2.4 *calorific value*—the heat produced by combustion of a unit quantity of a substance under specified conditions.

3.2.5 *calorimeter*—a device for measuring calorific value consisting of a bomb, its contents, a vessel for holding the bomb, temperature measuring devices, ignition leads, water, stirrer, and a jacket maintained at specified temperature conditions.

3.2.6 *gross calorific value (gross heat of combustion at constant volume),  $Q_v$  (gross)*—the heat produced by complete combustion of a substance at constant volume with all water formed condensed to a liquid.

\*A Summary of Changes section appears at the end of this standard

Copyright © ASTM International, 100 Barr Harbor Drive, PO Box C700, West Conshohocken, PA 19428-2959. United States

Copyright by ASTM Int'l (all rights reserved);

1

## Одредување на густина на нафтените деривати

Густината е дефинирана како особина на телата зададена со односот на нивната маса и нивниот волумен ( $kg/m^3$  или  $kg/L$  или  $g/mL$ ). Густината на течностите е клучна во контролата на повеќето индустриски процеси, бидејќи не само што овозможува подобра контрола на процесите, туку исто така овозможува и одредување на квалитетот и квантитетот на продуктите. Во нафтената индустрија преку одредување на густината се одредува API густината, контрола на квалитетот на горивата и адитивите. Најчесто се користат три начини на одредување на густината на течните нафтените деривати и течните горива: со хидрометар, со пикнометар и со метод на осцилаторна цевка. Изборот на методот зависи од опсегот на густина и количеството примерок.

Густината на течностите значително зависи од температурата. Често пати потребна е корекција кога густината измерена на една температура, а таа треба да се прикажана на друга зададена температура. Ваквата температурна корекција се пресметува со следната равенка:

$$\rho_1 = \frac{\rho_0}{1 + \beta \cdot (t_0 - t_1)} \quad (\text{Eq. 2.1.})$$

Каде:

$\rho_1$  = густина на течноста на температурата на која сакаме да биде прикажана ( $kg/m^3$ )

$\rho_0$  = експериментално измерена густина на течноста ( $kg/m^3$ )

$\beta$  = волуметриски температурен коефициент на експанзија ( $m^3/m^3 \text{ } ^\circ C$ )

$t_0$  = температура при експерименталното мерење на густината ( $^\circ C$ )

$t_1$  = температурата на која сакаме да биде прикажана густината на течност ( $^\circ C$ )

**Табела А.1.** Волуметриски температурен коефициент на ширење (експанзија)  $\beta$ , на 20 °C.

Течност	Волуметриски температурен коефициент на експанзија, $\beta$ (20 °C)
Вода	0,000207
Етанол	0,0011; 0,000750
Бензин	0,000950
Глицерин	0,000485
Моторно масло	0,000700

Да ја употребиме равенката (2.1.) на случај, на пример, кога е измерена густината на моторно масло на 20 °C, а неговата густина треба да се прикаже како да е мерена на 30 °C.

-од температурата на која експериментално е измерена густина се одзема температурата на која сакаме да биде прикажана густината на течноста. За моторното масло: 30-20=10 (разликата е 10 °C)  
 -оваа температурна разлика се множи со волуметриски температурен коефициент на експанзија ( $\beta$ ) на супстанцата чија густина се мери, и кон овој број се додава 1.

за моторно масло: 10 °C = 0,0007 x 10 = 0,007, се додава 1; се добива 1,007

-се дели експериментално измерената густина на течноста со 1,007 и се добива густината за температура на која сакаме да биде прикажана густината на течноста. За моторното масло:

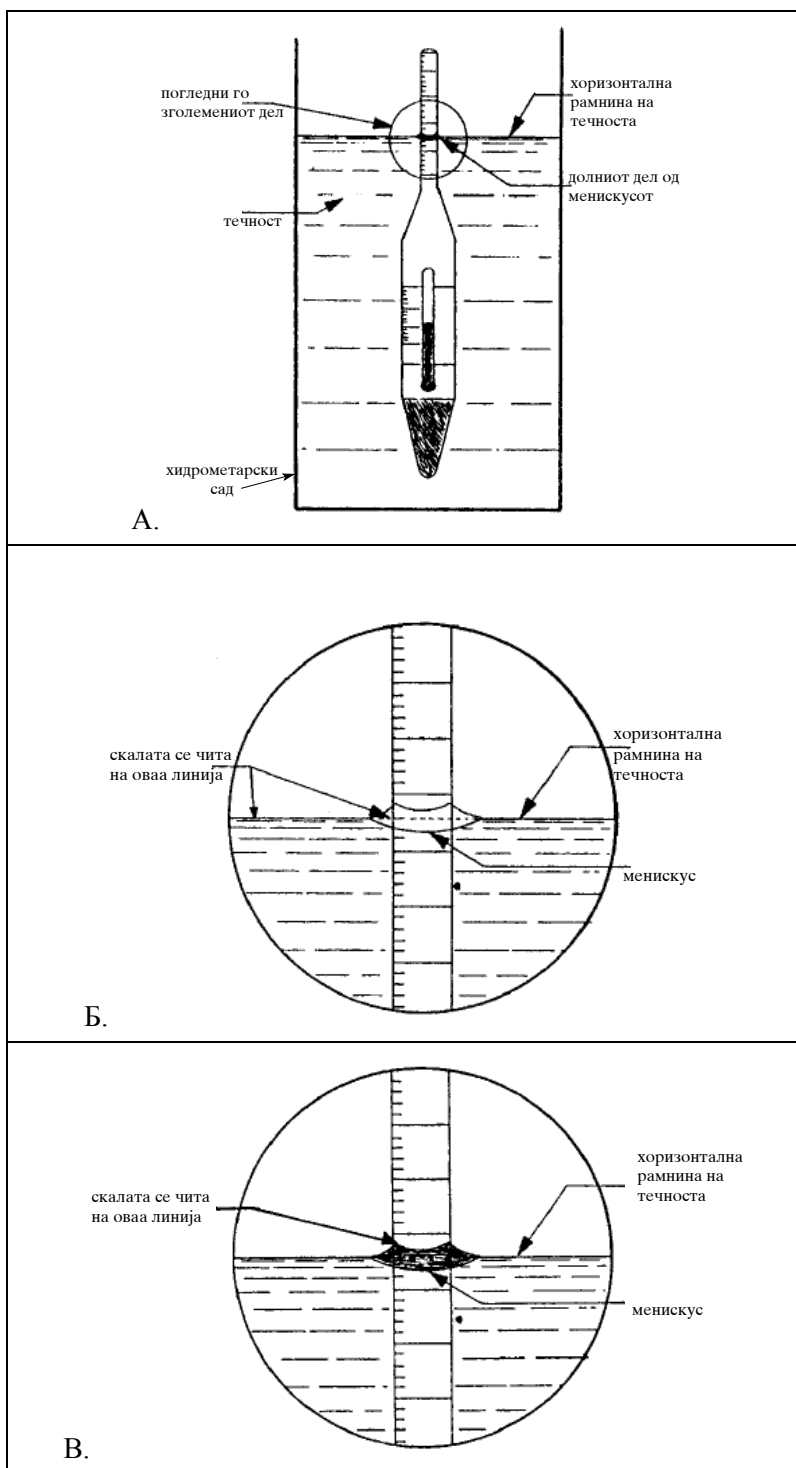
измерената густина е 850  $kg/m^3$ , се дели со 1,007 и се добива 844  $kg/m^3$  густина на 20 °C.



## Анализа 1. Одредување на густина со хидрометар (ASTM D 1298, ISO 650)

Најстариот познат методот за одредување на густина на течности е методот со хидрометар, кој е познат од времето на Архимед. Овој метод е едноставен, ефективен и широко употребуван за одредување на густината со различен степен на точност. Калибрирањето на хидрометрите се базира врз хидростатичната тежина (маса) на потопениот хидрометар во референтна течност. Како референтна течност за одредување на течни нафтените деривати со густината помеѓу 750 и 1 000  $kg/m^3$  се користи *n*-нонан на 20 °C. Со овој стандард се постигнува точност од 0,1  $kg/m^3$ . Одредувањето на густината на нафтените деривати со хидрометар се врши според стандардот ASTM D 1298 [Standard Test Method for Density, Relative Density (Specific Gravity), or API Gravity of Crude Petroleum and Liquid Petroleum Products by Hydrometer Method].

Стаклениот хидрометар се поставува во хидрометарски сад наполнет со течноста чија густина треба да се измери, течноста треба да ја постигне температурата на која се мери густината. Хидрометарот е градуиран за мерење на густина, релативна густина или API густината. Начинот на читање на скалата преку менискусот на течностите (просирни и не просирни) се дадени на Сл. А1.1.)



Сл. А1.1. А. Хидрометар во хидрометарски сад; Б. читање на скалата за просирни течности; В. читање на скалата за не просирни течности.

## Анализа 2. Одредување на густина со пикнометар

На Сл. А2.1. е прикажан изглед на типичен стаклен пикнометар. Најчесто пикнометрите имаат волумен од 10, 25 или 50 mL. При мерењето прво се вага чист и сув пикнометар, потоа се вага со течност чија густина треба да биде одредена и на крај се вага пикнометар наполнет со дестилирана вода. Мерењето на густината се одвива на константна зададена температура. Како што се гледа од сликата, низ капачето на пикнометарот има капилара, која овозможува кога ќе се наполни пикнометарот во него да не се формираат меурчиња. Пресметувањето на густината се врши според равенката (2):

$$\rho = \frac{m_1 - m_2}{m_3 - m_2} \cdot \rho_{\text{вода}} \quad (\text{Eq. 2.2.})$$

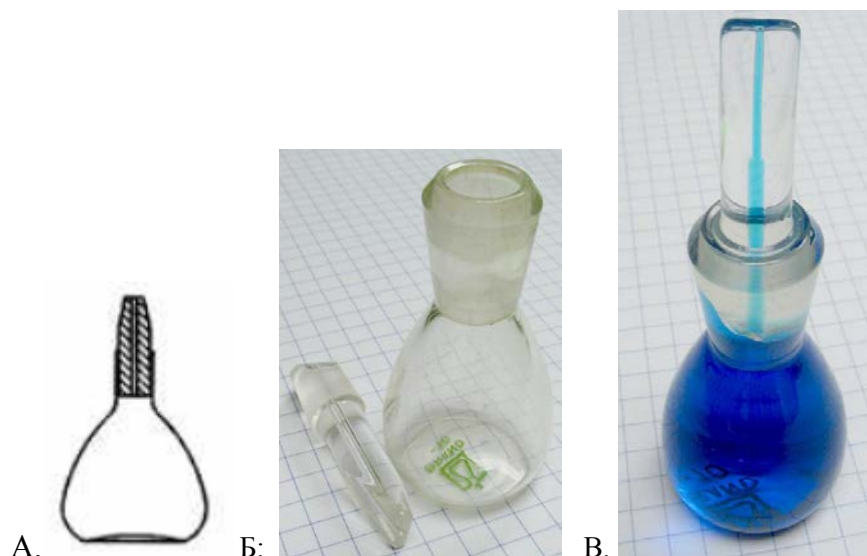
$\rho$  – густина на течноста

$m_1$  – маса на пикнометарот полн со течноста

$m_2$  – маса на празен пикнометар

$m_3$  – маса на пикнометарот полн со вода

$\rho_{\text{вода}}$  - густина на водата на температурата на мерењето



Сл. А2.1. Пикнометар: А. Шематски приказ; Б. Празен пикнометар; В. Полн пикнометар (капиларата во затворувачот е полна со течност).

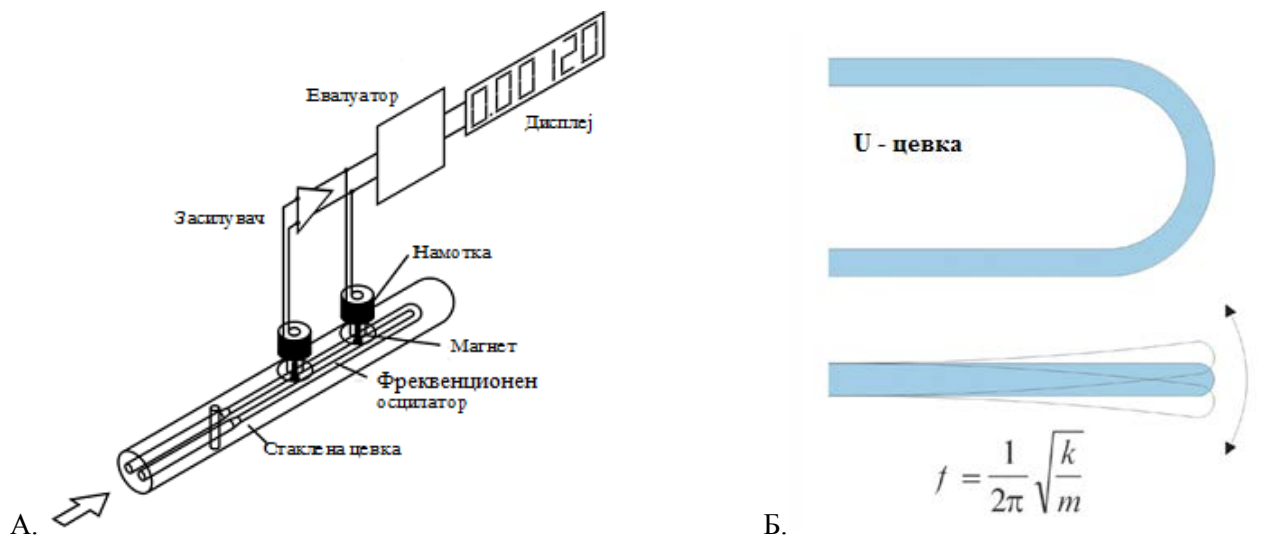
### Анализа 3. Одредување на густина со осцилаторна цевка (ASTM D7042, ISO 15212)

Во 1967 година компанијата Anton Paar GmbH го презентирала првиот дигитален дензитометар за гасови и течности. Тој беше првиот инструмент за одредување на густината кај кој е применет принципот на осцилаторна U - цевка, предложен од Hans Stabinger и Hans Leopold. Принципот на работа на дензитометарот со осцилаторна цевка е базиран на законот на хармониски осцилатор, во кој U - цевката е наполнета со течноста, чија што густина треба да се одреди, и таа се подвргнува на електромагнетни сили. Мерењето на фреквенцијата и времетраењето на вибрациите на цевката наполнета со течноста овозможува одредување на густината на течноста. (Сл. А3-А.). Мерната ќелија се состои од осцилатор формиран од боросиликатна стаклена цевка, свиткана во форма на буквата U во која се внесуваат околу 0,7 mL течен примерок. Двете гранки на U - цевката осцилираат како елементи на пружина. Оваа цевка има двојни сидови и простор за платински термометар за мерење на температурата во текот на мерењето на густината. Фреквенцијата на цевката,  $f$ , зависи од масата на примерокот, а насоката на осцилирање е нормална на рамнината на двете гранки (Сл. А3-Б.). Во дигиталниот дензитометар механичките осцилации на U - цевката електромагнетски се трансформираат во наизменична струја со иста фреквенција. Периодот  $\tau$  може да се измери со висока точност, а тој е пропорционален со густината  $\rho$  на примерокот во осцилаторот:

$$\rho = A \cdot \tau^2 - B \quad (\text{Eq. 2.3.})$$

A и B се соодветни константи за секој осцилатор. Нивните вредности се одредуваат со калибрација со две супстанции со позната густина. Модерните инструменти при калибрацијата ги пресметуваат овие константи најчесто со примерок воздух и вода.

Предноста на методот на осцилаторна цевка е во тоа што е потребно кратко време за мерењето и што е доволен мал волумен од примерокот.



Сл. А3.1. Принцип на работа на апарат за одредување на густина на принцип на осцилаторна цевка.



**Сл. А3.2.** Изглед на современ апарат за одредување на густина на принцип на осцилаторна цевка.

**Анализа 4. Одредување на густина со гасен пикнометар (хелиумски пикнометар).**

(ASTM D 2638, ISO 12154)

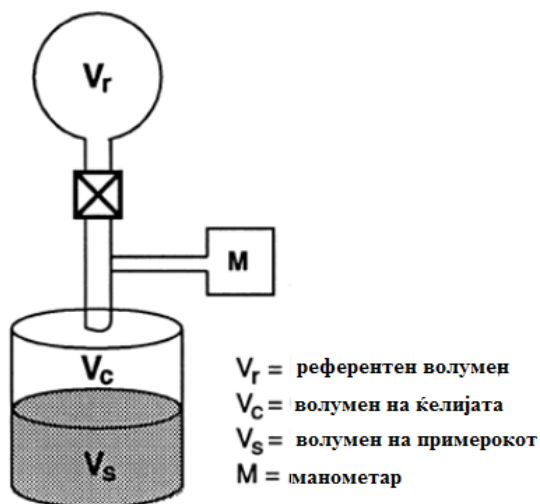
Гасниот пикнометар е лабораториски инструмент кој се употребува за мерење на густината (или попрецизно волуменот) на цврсти порозни или непорозни прашоци, гранули и сл., базиран на Архимедовиот принцип на истиснување на течности и Бојлјовиот закон за гасови. Гасниот пикнометар е исто така познат и како хелиумски пикнометар. Истиснатиот гас е хелиум (тој претставува моно атомски и инертен гас) кој пенетрира и во најситните пори, со што се овозможува максимална прецизност. Во нафтената индустрија со гасен пикнометар се одредува реалната густината на калциниран петролеумски кокс според стандардот ASTM D 2638 (Test Method for Real Density of Calcined Petroleum Coke by Helium Pycnometer). Петролеумскиот кокс е цврст карбонизиран остаток добиен со термално разложување на тешки нафтени фракции.

На Сл. А4-1. е даден шематски приказ на гасен пикнометар. Мерењето се изведува на таков начин што на примерокот со позната маса  $w$  му се одредува волумен  $V_s$ ; прво, примерокот се поставува во ќелија со познат волумен  $V_c$ . Системот е под референтен притисок  $P_r$ , одреден со манометарот  $M$ . Славината е затворена за го раздвои референтниот волумен  $V_r$  од мерната ќелија. Мерната ќелија со мерниот гас е под почетен притисок  $P_i$ . Потоа вентилот се отвора за да ги поврзе референтниот волумен  $V_r$  со мерната ќелија, при што притисокот се намалува и тој е конечниот притисок  $P_f$ . Ако мерниот гас се однесува како идеален гас при условите на мерењето, волуменот на примерокот  $V_s$  може да се пресмета според равенката:

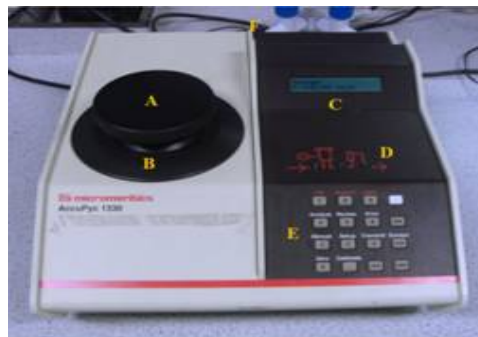
$$V_s = V_c + \frac{V_r}{1 - \left[ \frac{P_i - P_r}{P_f - P_r} \right]}, \quad (\text{Eq. 2.4.})$$

а густината на примерокот се пресметува според изразот:

$$\rho = \frac{w}{V_s} \quad (\text{Eq. 2.5.})$$



А.



Б.

Сл. А4.1. А. Шематски приказ на гасен пикнометар; Б. Изглед на современ апарат за одредување на густина со гасен пикнометар: А. капак на мерната ќелија; В. Мерна ќелија; С. Дисплеј; D. Вентил; Е. Контролни копчиња; F. Довод на гас.

## **Одредување на вода во нафтените деривати**

Одредувањето на содржината на вода во суровата нафта, рафинериските петрохемиски производи, горивата, био горивата, лубрикантите и другите производи е важно при спроведувањето на контролата на квалитетот на овие производи. Дозволеното количество на вода во овие производи е зададено во спецификацијата на секој од нив, а исто така со познавањето на содржината на вода во нив се овозможува оптимизирање на процесите при кои тие се добиваат. Исто така, познавањето на количеството на вода во јаглевородните овозможува преземање на чекори за намалување на ризикот од корозија и оштетување на инфраструктурата заради прекумерното количество на вода во нив.

При рафинирањето, суровата нафта не смее да содржи повеќе од 1 % вода. При согорувањето на јаглевородните содржината на вода треба да биде ниско, бидејќи во текот на согорувањето се оштетува внатрешноста на печката, можно е гасење на пламенот, намалување на должината на пламенот и температурата.

Одредувањето на содржината на вода се врши во текот на производството, складирањето, транспортот и пред употреба на производите.

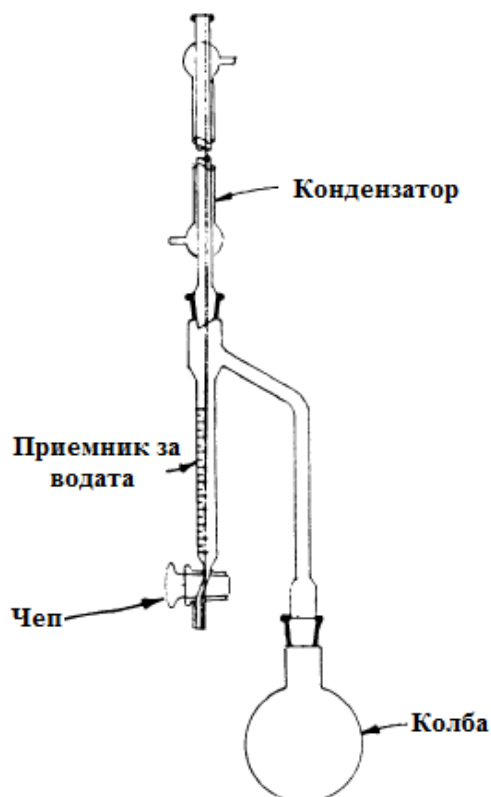
Во лаборатории за контрола на нафтените деривати и горивата одредувањето на содржината на вода се врши најчесто на три начина:

- Одредување на вода со центрифугирање
- Одредување на вода со дестилација и
- Одредување на вода според методот на Карл Фишер.

Методот за одредување на вода во нафтените деривати со центрифугирање (ASTM D 4007) се покажа како не задоволителен, бидејќи добиените вредности се секогаш пониски отколку вистинската содржина на вода во примерокот. Затоа, кога се бара поголема прецизност се употребуваат останатите две методи.

## **Анализа 5. Одредување на вода во нафтените деривати со дестилација (ASTM D 4006, ISO 3405)**

Принципот на одредување на вода со овој метод се состои во следното: примерокот заедно со растворувач кој не се раствора во вода се загрева во апаратура за рефлуksiрање, при што водата и растворувачот заедно испаруваат. Кондензираниот растворувач и водата континуирано се раздвојуваат и се собираат во градуираниот дел од апаратурата (Сл. А5.1.), а растворувачот се враќа во колбата. Загревањето на колбата треба да биде рамномерно. Како растворувач се користи ксилен (диметилбензен). Ксиленот што се користи за оваа намена обично е смеса од орто-, мета- и пара - изомери. Во оваа постапка како „слепа проба“ се користи растворувачот. Количеството на примерок за анализа зависи од очекуваното количество на вода во него. Така, ако се очекува 20% вода, тогаш количеството примерокот изнесува 10 грама, а ако се очекува 0,5 % водата, тогаш се зема 200 грама примерок во соодветна колба. Анализата се смета за завршена ако насобраното количество вода во приемникот не се менува во тек од пет минути. Добиените резултати може да бидат прикажани (пресметани) или како волуменски проценти или како тежински (масени) проценти:



Сл. А5.1. Апаратура за одредување на вода во нафтените деривати со дестилација

$$\text{Волуменски \%} = \frac{(A-B)}{C} \cdot 100 \quad \text{или} \quad \text{Волуменски \%} = \frac{(A-B)}{(M/D)} \cdot 100$$

$$\text{Тежински \%} = \frac{(A-B)}{M} \cdot 100$$

каде:

$A = mL$  вода во приемникот,

$B = mL$  вода од слепата проба,

$C = mL$  примерок,

$M = g$  количество примерок изразено во грами и

$D =$  густина на примерокот,  $g/mL$ .



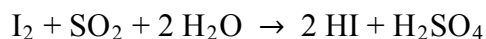
## Анализа 6. Одредување на вода во нафтените деривати според методот на Карл Фишер (ASTM D 4928, ISO 12937)

Откако во триесеттите години од минатиот век била воведена Karl Fischer - овата (KF) титрација, таа и денес има широка употреба. Со овој метод содржината на вода (влага) се одредува во најразлични материјали и во широк опсег на концентрации. За разлика од другите методи за одредување на вода, KF титрацијата се базира на хемиска реакција со водата, така што одредувањето е специфично само за водата. Овој метод има примена во многу области, како на пример, одредување на вода во прехранбени продукти, хемикалии, фармацевтски препарати, козметика, нафтени деривати и др. Методот на одредувањето на вода според Карл Фишер е брз, и сигурен независно од агрегатната состојба на примерокот, типот на примерок или присуство на испарливи материи.

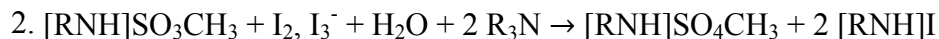
Водата е супстанца од животно значење и со неа се среќаваме секојдневно. Меѓутоа, понекогаш таа е непожелна и понекогаш нејзиното присуство може да предизвика значителни технички проблеми со висока цена. Водата може да влијае на хемиските и физичките особини на супстанците и да влијае на нивниот квалитет, цената и животниот век на продуктите.

Со примена на KF титрацијата содржината на вода може лесно и сигурно да се одреди во гасовити, течни и цврсти примероци. Постојат два типа на одредување на вода со помош на KF титрација: волуметриски и кулонометриски метод. Изборот на методот зависи од количеството на вода кое треба да се одреди. За пониски концентрации на вода (<1%) се користи кулонометрискиот метод. Од своја страна, постојат два типа кулонометрискиот методи: со дијафрагма и без дијафрагма. За KF титрацијата се употребуваат специфични реагенси.

Во основата на методот за одредување на вода со примена на KF титрацијата лежи реакцијата на оксидација на сулфур двооксид со јод во присуство на вода според реакцијата:



Хемиската реакција која ја применил Karl Fischer за одредување на вода била волуметриска; тој употребил раствор од јод и сулфур двооксид во не воден растворувач. Ослободената киселина при реакцијата, во тоа време, била неутрализирана од базата пиридин. Покасно, во реакцијата бил вклучен и метанол, а токсичниот пиридин бил заменет со друга не токсична база. Базата, практички, не учествува во реакцијата, туку игра улога на пуфер, при што средината треба да има рН помеѓу 5 и 7. Под вакви услови, всушност, се врши оксидација воглавно на алкил сулфитот. Главната реакција се одвива според двостепен механизам:



$R_3N$ - база

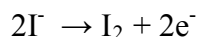
За одредување на вода во нафтените деривати најчесто се применува кулонометрискиот метод. Подолу ќе биде опишано одредувањето на вода со апаратот MITSUBISHI MODEL CA-21, кој се базира на кулонометриска Karl Fischer-ова титрација. Келијата со генераторски раствор и келијата со катоден раствор се одвоени со специфична керамичка плочка (дијафрагма). За оваа електрохемиска титрација електролитот во титрационата келија треба да содржи јони на јод,

сулфур двооксид и алкохол, а одредувањето на водата се должи на издвоениот јод кој е неопходен за титрацијата.

Еден мол вода реагира со еден мол јод во електролит што содржи јони од јод, сулфур двооксид, база и алкохол:



Генерирањето на јод е прикажано подолу:



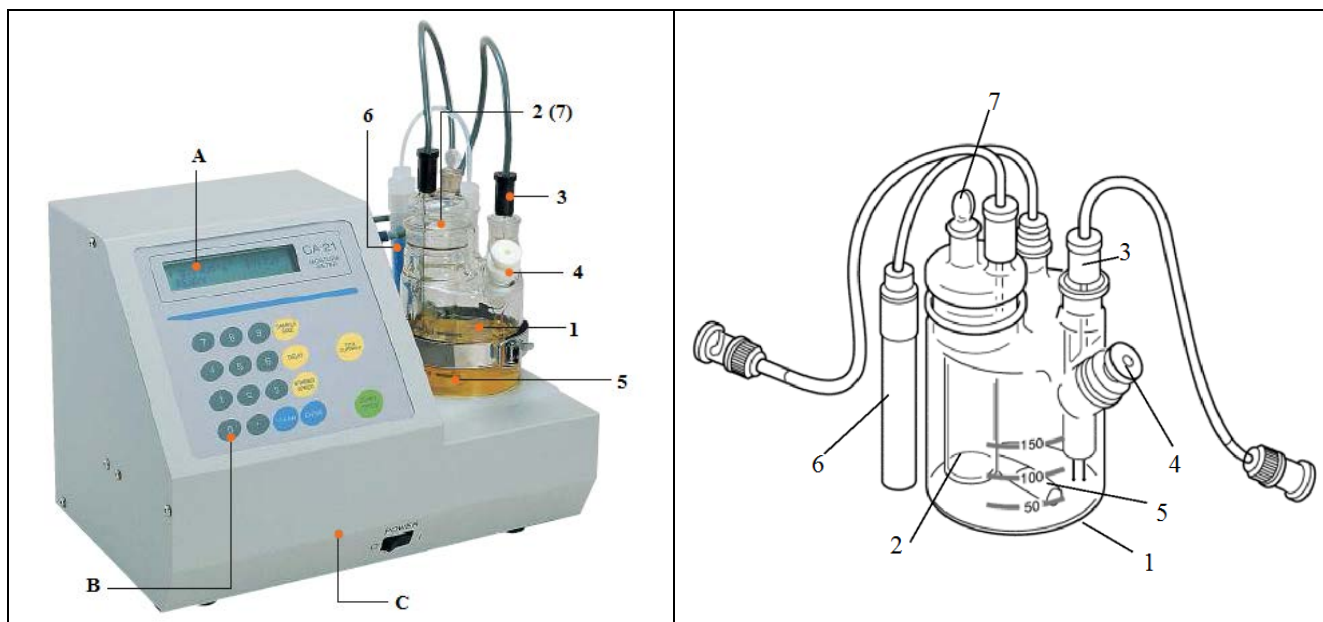
Еден мол вода реагира со еден мол јод. За оваа реакција потребни се  $2 \times 96487$  кулони електричество. Моларната маса на водата изнесува 18,0153 g. Количеството електричество потребно за електролиза на 1 mg H<sub>2</sub>O изнесува:

$$\frac{2 \cdot 96478}{18,0153 \cdot 10^3} = 10,71 \text{ кулони}$$

Количеството електричество потребно за оваа реакција прецизно се мери со инструментот MITSUBISHI MODEL CA-21(Сл. А6.1.) и се трансформира во концентрација на вода во примерокот.

### Опис и инсталирање на апаратурата

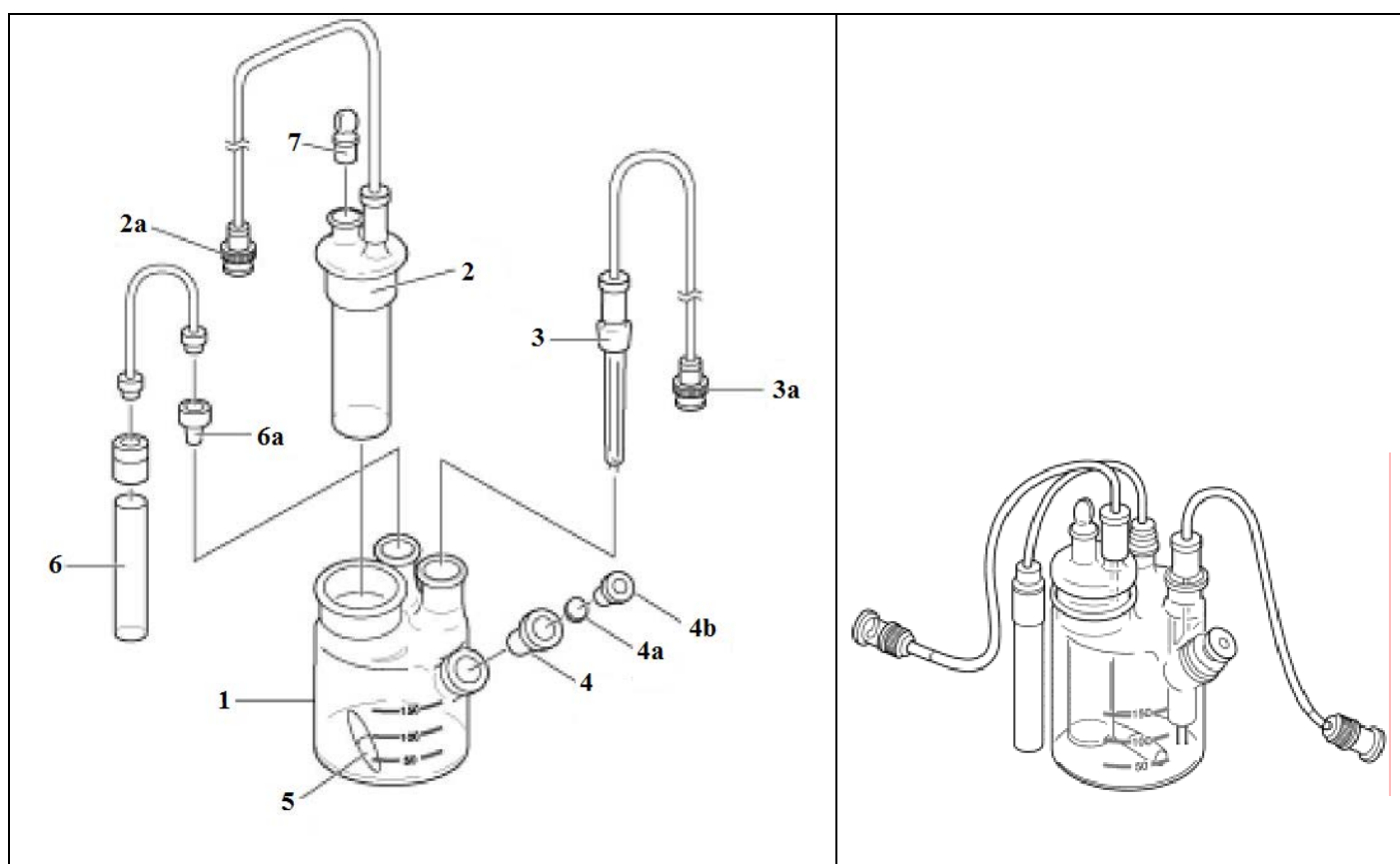
Општиот изглед на апаратурата и нејзините делови се прикажани на Сл. А6.1.



**Сл. А6.1.** Изглед и опис на апаратурата за KF титрација (MITSUBISHI MOISTURE METER MODEL CA-21). А - Дисплеј.; В – Тастатура.; С – кукиште.; 1. Титрациона ќелијата со генераторски раствор во која се одвива реакцијата.; 2. Ќелија за катоден раствор за електролиза и дијафрагма.; 3. Детекторска електрода.; 4. Влез за инјектирање на примерок.; 5. Мешалка.; 6. Цевка со средство за сушење.; 7. Тапа за ќелијата со катоден раствор која спречува влегување на влага во ќелијата со катоден раствор.

**Составување на титрационата ќелија** (Сл. А6.2.)

- Се вадат сите делови од титрационата ќелија и контактните делови (4), (3), (2), (7) и (6a) се подмачкуваат со тенок слој маст. Се става силикагел во тубата за сушење (6).
- Се поставува титрационата ќелија во држачот така што отворот за инјектирање на пробата (4в) биде на предната страна.
- Се поставува тубата со сушач (6) преку спојка во држачот на задната страна од титрационата ќелија.
- Се поврзува конекторот од ќелијата за катоден раствор (2a) со [TITR] страната. (сино)
- Се поврзува конекторот од детекторската електрода (3a) со [DET] страната. (зелено)
- Титрационата ќелија се притегнува со металниот прстен.



**Сл. А6.2.** Составување на титрационата ќелија

**Припрема на титрационата ќелија** (Сл. А6.3.)

Електролитен раствор се сипа во склопена титрациона ќелија.

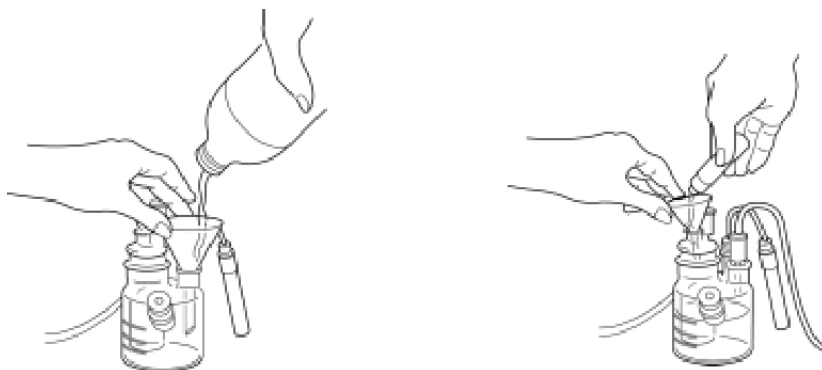
1. Сипање на генераторски раствор (А раствор = Aquamicon<sup>®</sup> AX)

Се вади детекторската електрода (3) од ќелијата за генераторски раствор.

Се сипа генераторскиот раствор со приложената инка (поголемата, со дијаметар 55 mm  $\phi$ ) до нивото (околу 100 mL) означено на титрационата ќелија. Се вади инката и се враќа назад детекторската електрода.

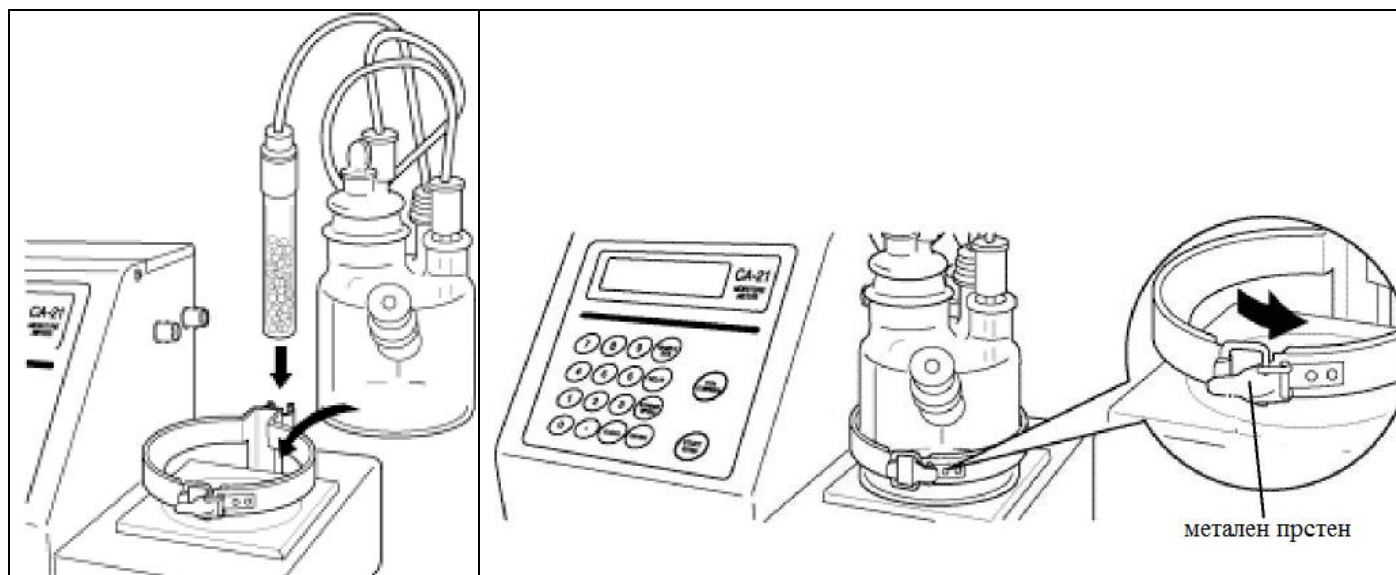
2. Сипање на катодниот раствор (C раствор = Aquamicon<sup>®</sup> CXU)

Се вади тапата (7) од ќелијата за катоден раствор и се сипа 5 mL катоден раствор со помош на приложената инка (помалата, со дијаметар 35 mm  $\phi$ ). Се вади инката и се враќа назад тапата на ќелијата со катоден раствор.



Сл.А6.3. Сипање на генераторски раствор (A раствор) и сипање на катоден раствор (C раствор)

3. Се поставува титрационата ќелија во држачот така што отворот за инјектирање примерок биде напред. Тубата за сушење се поставува во неговото лежиште и титрационата ќелија се прицврстува со металниот прстен (Сл. А6.4.).

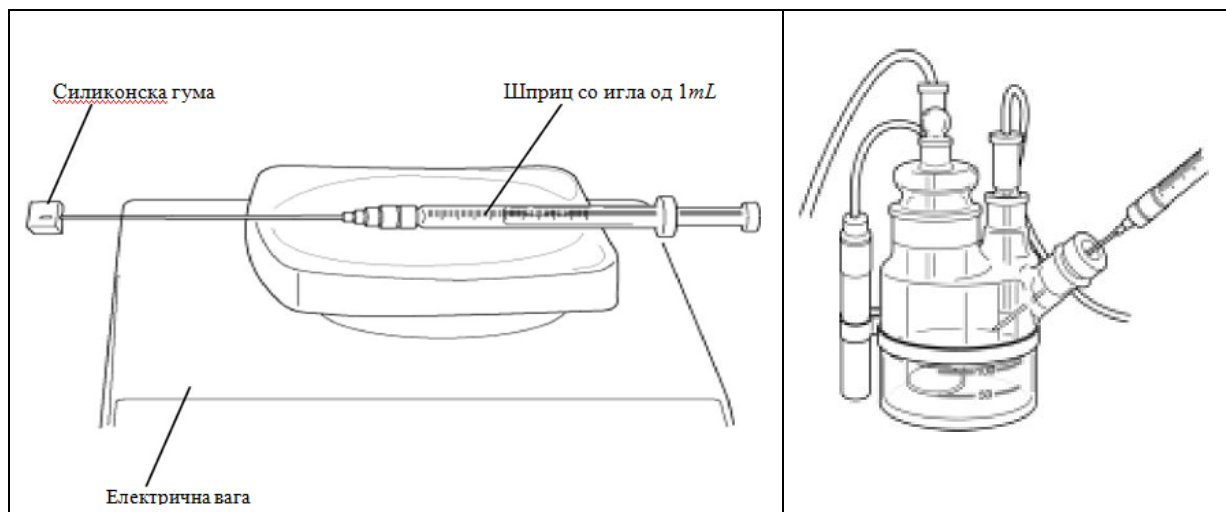


Сл. А6.4. Поставување на титрациската ќелија.

**Мерење**

1. Се проверува дали титрационата ќелија е дехидратирана на помалку од 0,3  $\mu\text{g}/\text{sec}$ . Мерењето под услови на 0,1  $\mu\text{g}/\text{sec}$  е сигурно.

2. Се употребува соодветен шприц и добра аналитичка техника; со шприцот се зема соодветно количество примерок, на врвот од иглата се поставува силиконска гума и шприцот се вага на прецизна аналитичка вага. Се забележува вредноста. Се вади силиконската гума од иглата, се инјектира примерокот во титрационата ќелија. Примерокот се инјектира преку гумената тапа на отворот за инјектирање (4) на титрационата ќелија. Врвот на иглата треба да достигне блиску до нивото на течноста и да не го допира ѕидот на титрационата ќелија и електродата. Се вади шприцот, се враќа силиконската гума на врвот од иглата и повторно се вага за да се добие конечното количество примерок внесено во ќелијата (Сл. А6.5.). Преку тастатурата на инструментот се внесува количеството примерок.



**Сл. А6.5.** Вагање и инјектирање на примерокот.

3. Титрационото мерење започнува автоматски откако примерокот ќе се инјектира. Кога титрацијата ќе заврши, се слуша трипати звучен сигнал. На дисплејот се појавува резултатот (количеството вода во примерокот) изразен во ppm. Ако концентрацијата на влага е над 1000 ppm, единиците автоматски се прикажуваат во % .

## Одредување на корозивност на нафтените деривати

Со овој тест метод е опфатено одредувањето на корозивноста врз бакарна плочка на различни гасовити горива, течни горива, бензини, лубриканти и други јаглеводороди. Поголемиот дел од сулфурните соединенија во нафтените деривати се отстрануваат во текот на рафинирањето. Меѓутоа, сулфурните соединенија кои останале во дериватите дејствуваат корозивно врз различни метали. Ефектот на корозијата зависи од типот на присутните сулфурни соединенија. Со тестот на корозивноста врз бакарна плочка се мери релативниот степен на корозивност на нафтените деривати. Ќе бидат разгледани две методи на вакви анализи: анализа на корозивност на течни и гасовити нафтени деривати. Течните нафтени деривати кои се испитуваат за корозивност врз бакарна плочка (D 130, ISO 2160) не смеат да имаат повисок парен притисок од 124 *kPa* (18 *psi*) на 37,8 °C, бидејќи тие во текот на постапката се загреваат во водена бања. За деривати со повисок парен притисок од наведениов, се применува постапката D 1838, ISO 6251.

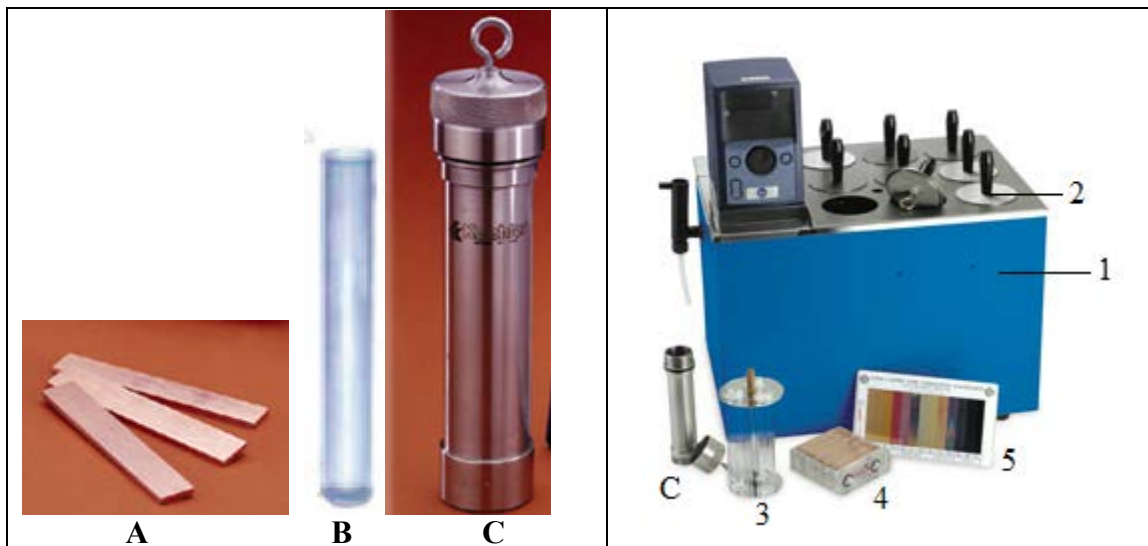
### Анализа 7. Одредување на корозивност на течни горива врз бакарна плочка (D 130, ISO 2160)

Накратко, методот се состои во следното: полирана бакарна плочка се потопува во одредено количество примерок кој се анализира, се загрева на одредена температура во тек на определено време. На крајот од временскиот период плочката се вади, се мие и бакарната плочка визуелно се споредува со стандарден еталон (Сл. А7. 2.). Резултатот од споредбата може да биде:

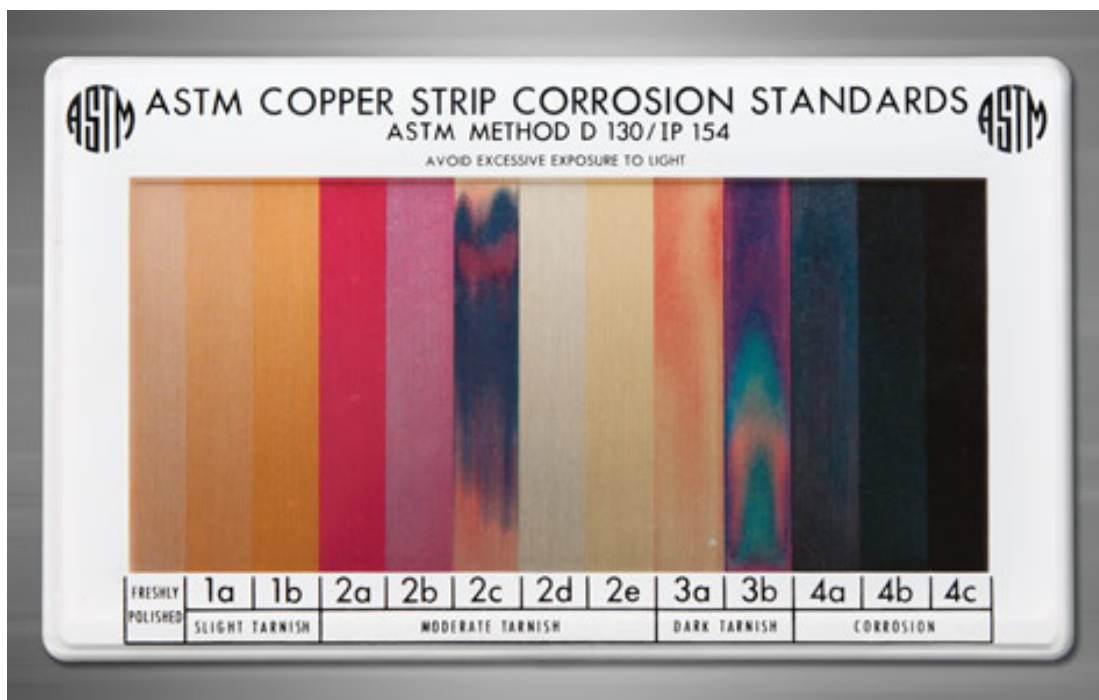
- Нема промени: резултатот е негативен (нафтениот дериват не пројавува корозивно дејство)
- Незначителна промена на бојата на плочката: резултатот е негативен
- Кафени сенки: има извесно корозивно дејство
- Железно сива боја: има извесно корозивно дејство
- Црна обоеност на плочката: резултатот е позитивен, присутност на корозивен сулфур

Како што може да се забележи, методот за одредувањето на корозивноста врз бакарна плочка е полу квантитативен, односно негативен или позитивен тест со извесна градација на интензитетот на корозивноста. Резултатот за корозивноста се изразува со букви и бројки споредено со обоеноста на еталонот (1a, 1b, 2a, 2b, 2c, 2d, 3a, 3b, 4a, 4b, 4c, 4d, Сл. А7.2.)

Бакарната плочка (бакар со чистота 99,9 %) има приближни димензии: ширина 12,5 mm, дебелина 1,5 до 3,0-mm и должина 75 mm. Пред да се внесат во течниот примерок, плочките се поставуваат на држачот 4 (Сл. А7.1) и се полираат со силиконско - карбидна шмиргла. Прво се шмиргла со погруба шмиргла со големина на зрна од 105  $\mu\text{m}$ , а потоа со поситна шмиргла (65  $\mu\text{m}$ ). Полираната бакарна плочка се поставуваат во стаклената епрувета (В на Сл. А7.1) и во неа се сипа околу 40 mL примерок. Стаклената епрувета со примерокот и бакарната плочка потопена во примерокот се става во челичната „бомба“, се затвора „бомбата“, се закачува со куката од капачето на водената бања (2 на Сл. А7.1.) и се потопува во водената бања. За различни нафтени деривати различна е температурата и времето на чување на примерокот во водената бања. На пример, за дизел гориво примерокот во бањата останува 3 часа на температура од 50 °C. Откако ќе помине овој период, плочката се вади, се плакне и бојата на бакарната плочка се споредува со боите од еталонот (Сл. А7.2.)



Сл. А7.1. А - полирани бакарни плочки, В - стаклена епрувета, С - челична „бомба“, 1 - водена бања, 2 - капаче за водената бања со кука, 3 - статив за епрувети, 4 - држач за полирање на бакарните плочки, 5 - еталон за споредба на корозивноста.

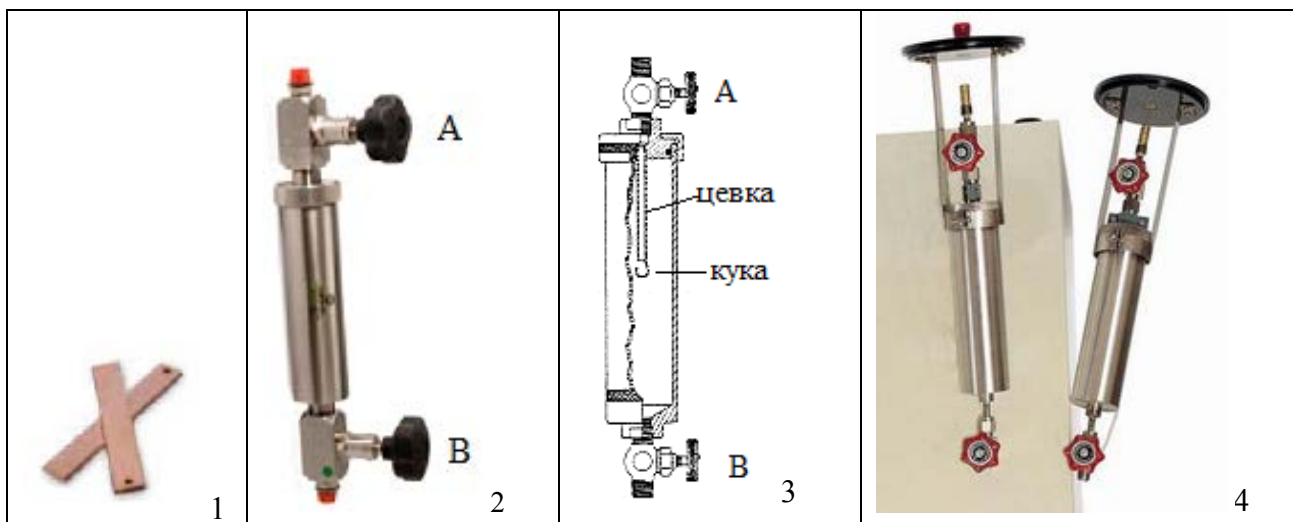


Сл. А7.2. Еталон за споредба на корозивноста на нафтени деривати.



## Анализа 8. Одредување на корозивност на гасовити горива врз бакарна плочка (D 1838, ISO 6251)

Слично на претходниот тест, со овој тест се одредува присуството на компоненти во гасовитите горива, кои можат да предизвикаат корозија врз бакарна плочка. Полирана бакарна плочка се изложува на приближно 100 mL примерок (поставен во челичен цилиндер под притисок) на температура од 37,8 °C во времетраење од 1 час. На крајот од овој период, бакарната плочка се вади се споредува со еталонот (Сл. А7.2.). Челичниот цилиндер е изработен од не р`госувачки челик; горениот отвор има навртка, а на горниот и долниот крај се поставени вентили А и В (Сл. А8.1.). Во горниот дел од цилиндерот е поставена цевка, која во долниот дел завршува со кука на која се прицврстува бакарната плочка. Челичниот цилиндер кога ќе се затвори не треба да пропушта гасови и треба да издржува висок притисок (3450 kPa, односно 500 psi).



Сл. А8.1. 1 – бакарни плочки со отвор за закачување, 2 – челичен цилиндер за гасови под притисок, 3 – пресек на челичниот цилиндер, 4 – челичен цилиндер поставен на држач.

### Постапка:

Преку вентилот В (Сл. А8.1 - 2.) во чист челичен цилиндар се внесува приближно 1 mL дестилирана вода и со вртење се навлажнуваат сидовите на цилиндарот, а остатокот од водата се испушта. Полирана бакарна плочка се закачува на куката во цилиндарот (Сл. А8.1 - 3.), цилиндарот се склопува и се затвора вентилот А и вентилот В (Сл. А8. 1.). Цилиндарот се држи вертикално и се настојува да не се навлажни бакарната плочка. Со помош на кратка алуминиумска цевка садот со испитуваниот гас се поврзува со вентилот А (Сл. А8.1.). Вентилот од садот со примерок се отвора, потоа со отворање на вентилот А од челичниот цилиндер, се пропушта извесно количество гас во цилиндарот. Се затвора вентилот А, без да се затвори вентилот од садот со примерок. Се превртува челичниот цилиндер наопаку, се отвора вентилот В за да се истисне воздухот од цилиндарот. Цилиндарот се враќа во вертикална положба за да се исцеди преку вентилот В преостанатата течност во него. Се затвора вентилот В, се отвора вентилот А и се полни челичниот цилиндер со примерок. Кога цилиндарот е наполнет се затвора вентилот А и вентилот на садот со примерок, алуминиумската цевка се исклучува од челичниот цилиндер. Веднаш потоа цилиндарот се поставува на држач (Сл. А8.1 - 4) и се потопува во водена бања на температура од 37,8°C во



времетраење од 1 час. По истекот на ова време, цилиндарот се вади од водената бања, се држи во вертикална положба, се отвора долниот вентил В и во соодветен сад за отпад се испушта течност и поголемиот дел од гасот. Откако во цилиндарот ќе остане малку гас под притисок, се расклопува цилиндарот и бакарната плочка веднаш се споредува со еталонот (Сл. А7.2.). Бакарната плочка и еталонот се држат заедно и се набљудуваат под агол од 45° за да се избегне рефлектирање на светлоста.

Откако тестирањето ќе заврши внатрешноста на цилиндарот се плакне со соодветен растворувач и се брише за да биде спремен за следниот тест.

## 3. ГОРИВА

### 3.1. Вовед

Горива се нарекуваат запаливите супстанции кои горат во атмосфера на воздух и даваат големо количество топлина, која може да се употребува економски во домаќинствата и за индустриски цели. Горива се на пример: дрва, јаглен и сл.

### 3.2. Согорување и горење

Горењето означува егзотермна оксидација на горивата со помош на воздух или кислород, а оксидацијата се одвива со доволно голема брзина за да произведат високи температури, најчесто со појава на пламен.

Бидејќи повеќето горива содржат јаглерод или јаглерод и водород согорувањето вклучува оксидација на јаглеродот во јаглероден диоксид, а водородот до вода. Сулфурот, ако е присутен, се оксидира до сулфур двооксид, додека минералите формираат пепел. Комплексните горива, како јагленот, при термалното разложување во текот на согорувањето формираат поедноставни продукти кои потоа се оксидираат до јаглерод двооксид, вода и друго. На пример, јагленот при согорувањето дава јаглероден двооксид:

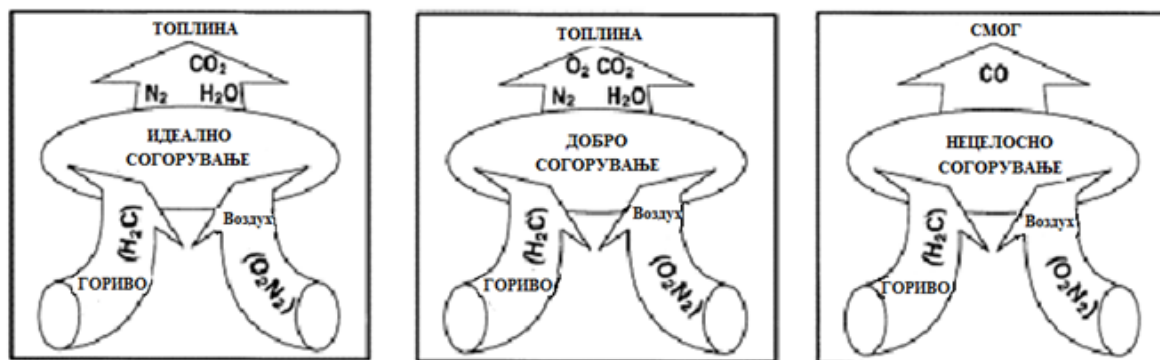
Јаглен → Кокс + Јагленов гас



#### 3.2.1. Принципи на согорувањето

Согорувањето (горењето) претставува брза оксидација на горивото проследено со ослободување на топлина и светлина. Целосно согорување е можно само во присуство на соодветно количество кислород. Кислородот ( $\text{O}_2$ ) е еден од најзастапените елементи на Земјината топка и сочинува 20,9% од воздухот. Брзата оксидација резултира со ослободување на големо количество топлина. Пред да започнат да горат, цврстите и течните горива прво мора да поминат во гасна фаза пред да бидат запалени, за што е потребна топлина. Гасовите од горивото ќе горат нормално ако е присутно доволно количество воздух. Воздухот се состои од 20,9% кислород, 79% азот и други гасови. Азотот ја намалува ефикасноста на согорувањето и на високи температури формира  $\text{NO}_x$  кои се токсични загадувачи. Покрај тоа, азотот ја редуцира ефикасност на согорувањето апсорбирајќи топлина добиена со согорување на горивото и ги разредува излезните гасови. Со ова се намалува топлината која е потребна за пренос на топлината кон површината за загревање на садот. Исто така, азотот го зголемува волуменот на согорените споредни продукти, кое го отежнува воведувањето на нова смеса гориво - воздух.

Јаглеродот при согорувањето формира  $\text{CO}_2$  и  $\text{CO}$  како резултат на нецелосно согорување. Јаглеродот согорен до  $\text{CO}_2$  дава поголема топлина по единица гориво, отколку кога се формира  $\text{CO}$  или смог. Ефектите на согорувањето се прикажани на Сл. 3.1.



Сл. 3.1. Ефикасност на согорувањето.

### 3.3. Класификација на горивата

Горивата можат да се класираат по повеќе основи, како на пример, според потеклото и физичката состојба. Според потеклото горивата можат да бидат примарни или природни и секундарни или вештачки.

Примарни горива – Горивата кои се појавуваат природно, како јаглен, сурова нафта и природен гас. Јагленот и суровата нафта, формирани од органски материи пред многу милиони години, исто така се нарекуваат и фосилни горива.

Секундарни горива – Горивата кои се изведени од природни извори со посебни технолошки процеси при што се добиваат, на пример, кокс, бензини, јагленов гас и др. На Сл. 3.2. шематски е прикажана една од класификациите на горивата.



Сл. 3.2. Класификација на горивата

### 3.4. Калориска вредност

Калориската вредност на горивото е дефинирана како количество топлина (изразена во калории или кило калории) која се ослободува при целосно согорување на единица маса (1 *mg* или 1 *kg*) на гориво во воздух или кислород, со последователно ладење на продуктите од согорувањето до почетната температура на горивото. Калориската вредност на горивото зависи од *природата на горивото* и од *релативната застапеност на присутните елементи*, која се зголемува со присуството на водород. Ако е присутна влага, калориската вредност на горивото значително се намалува. Калориската вредност може теоретски да се пресмета од хемискиот состав на горивото. Ако во горивото се присутни и водород и кислород, може да се смета дека вкупниот кислород се сврзува со 1/8 од масата на водород за формирање вода.



При пресметувањето на калориската вредност, овој дел (формирањето на вода) се одзема од вкупната калориска вредност на горивото. Ако Н е процент на водород во горивото, количеството на вода формирано при согорувањето на единица маса на горивото ќе биде:  $9\text{H}/100 \text{ g}$ ; латентната топлина на пареата изнесува  $587 \text{ cal/g}$ . Тогаш количеството топлина добиено со кондензација на пареата ќе биде  $9\text{H}/100 \cdot 587 \text{ cal}$ , т.е.

$$\begin{aligned} \text{NCV} &= [\text{GCV} - 9\text{H}/100 \cdot 587] \\ &= [\text{GCV} - 0.09 \cdot 587] \text{ cal/g} \end{aligned} \quad (\text{Eq. 3.3.})$$

каде, NCV – нето калориска вредност, а GCV – бруто калориска вредност.

За горива кои содржат јаглерод, водород, кислород и сулфур, калориската вредност на горивото се пресметува според Dulong-ова формула:

$$\text{CV} = 1/100[8080 \cdot \text{C} + 34500 \cdot \{\text{H} - \text{O}/8\} + 2240 \cdot \text{S}] \text{ kcal/kg} \quad (\text{Eq. 3.4.})$$

Каде: CV е калориска вредност, а C, H, O, S означуваат % јаглерод, водород, кислород и сулфур.

Калориската вредност кај горивата кои содржат водород може да се изрази како *бруто (горна) и нето (долна) калориска вредност*.

*Бруто калориска вредност* (GCV- gross calorific value)

Ако формирана вода при согорувањето се кондензира како течност, тогаш вкупната топлина при согорувањето се нарекува бруто калориска вредност. Нето калориска вредност се добива ако при согорувањето покрај ослободената топлина, водата се ослободува во форма на водена пареа. Според тоа, нето калориската вредност (или долна топлинска вредност) е количество топлина ослободена при целосно согорување на единица маса на горивото, со последователно ладење на продуктите од согорувањето до почетната температура на горивото.

*Нето калориска вредност (NCV- net calorific value)*

Ако при нормални работни услови водената пара добиена во текот на согорувањето не се кондензира, туку излегува заедно со жешките гасови, тогаш таквата топлина се нарекува нето (или “чиста“) калориска вредност. Бидејќи при вакви услови на располагање е помало количество топлина, таа се нарекува и долна или нето калориска вредност. Нето калориска вредност е топлина која се добива при целосно согорување на единица маса гориво и притоа продуктите на согорување се дозволува да го напуштат системот. Нето калориска вредност (или долна топлинска вредност) е дефинирана како бруто калориска вредност минус латентната топлина за кондензација на водата (на почетната температура на горивото), формирана при согорување на присутниот водородот во горивото.

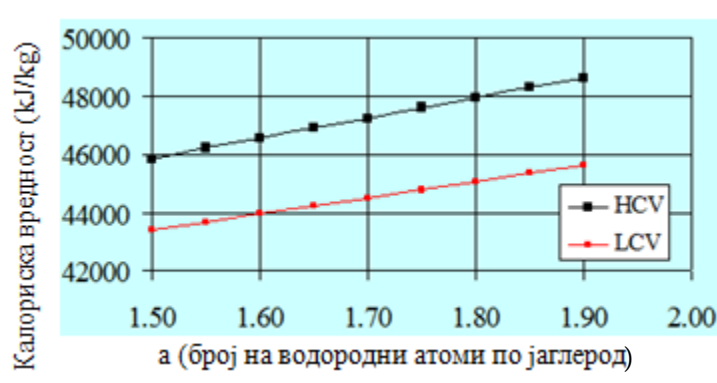
Топлинска (калориска) вредност (Calorific Value - CV) може да се прикаже на четири начини. Двата од нив се однесуваат на мерења при константен волумен ( $CV_v$ ), а два на мерења при константен притисок ( $CV_p$ ). Во пракса  $CV_v$  не се употребува. Калориската вредност при константен притисок може да биде ниска (**нето**) калориска вредност ( $LCV_p$  или *inférieur*), ако формираната вода е во форма на пара и висока (**бруто**) калориска вредност ( $HCV_p$  или *supérieur*) ако формираната вода е во форма на течност. Калориската  $LCV_p$  и  $HCV_p$  вредност, особено кај јаглеродните горива) зависи од односот на бројот на водородни и бројот на јаглеродни атоми ( $a$ ):

$$a = \frac{n_H}{n_C} = 1,5 \dots 1,9 \quad (\text{Eq. 3.5.})$$

Ваквиот однос за течни горива (бензин, дизел и сл.) е даден во Табела 3.1. и Сл. 3.3.

**Табела 3.1.** Односот на број на водородни и број на јаглеродни атоми.

a	(H)	(C)	HCV	LCV
1,50	0,111	0,889	45833	43378
1,55	0,114	0,886	46192	43663
1,60	0,118	0,882	46547	43947
1,65	0,121	0,879	46900	44229
1,70	0,124	0,876	47250	44508
1,75	0,127	0,873	47598	44785
1,80	0,130	0,870	47943	45061
1,85	0,134	0,866	48286	45334
1,90	0,137	0,863	48627	45606



**Сл. 3.3.** Зависност на калориските  $LCV_p$  (**нето**) и  $HCV_p$  (**бруто**) вредности наспрема односот водородни и јаглеродни атоми.

### 3.4.1. BTU (British Thermal Units)

Многу често наместо SI единицата за енергија Joule, се користи BTU. BTU е традиционална единица за енергија еднаква на околу 1055 Joule (Џули). Таа претставува количество енергија потребна да се загрее (или олади) една фунта (pound = 0,454 kg) течна вода за 1 °F - Fahrenheit (од 68 °F до 69 °F односно за 0,56 °C, од 20 °C до 20,556 °C) при константен притисок од една атмосфера.

BTU најчесто се користи како мерка за моќност (како *BTU/h*) за електрична енергија, парни генератори, греење, климатизација, во земјоделството (*BTU/kg*) и др.

Единицата MBtu или mBtu е дефинирана како 1000 BTU, најверојатно од римската ознака за илјада "M" или "m" (1000). Ваквата ознака лесно прави конфузија со SI единицата мега (M) која значи множење со еден милион ( $\times 10^6$ ), или со SI ознаката (префиксот) за мили m, кој е ознака за делење со илјада ( $\times 10^{-3}$ ). За да се избегне конфузијата многу компании и инженери ја употребуваат нотацијата MMBtu или mmBtu за да се прикаже 1 милион (иако според римскиот броен систем MM означува 2,000). Од ова се гледа колку се практични SI единиците. Исто така се користи и ознаката BtuE6 за да се избегне забуната помеѓу  $10^3$  BTU и  $10^6$  BTU. Алтернативно, изразот term се употребува за да се означи 100 000 (или  $10^5$ ) BTU, и quad за  $10^{15}$  BTU.

### 3.5. Карактеристики на добри горива

Генерално, постојат различни типови горива по состав и агрегатна состојба: природни, синтетички, течни, цврсти, гасовити и др. Добрите горива треба да исполнуваат дадени услови наведени подолу.

i. Висока калориска вредност:

Горивото е добро ако има висока калориска вредност т.е. при согорувањето да дава големо количество топлина.

ii. Умерена температура на запалување

*Температура на запалување* е најниската температура на која горивото треба да биде претходно загреано за да започне правилно да гори. Ако температурата на запалување е ниска, горивото лесно ќе се запали. Ниската температура на запалување е опасна при складирање и транспортирање на горивото. Висока температура на запалување на гориво го отежнува потпалувањето. Значи, доброто гориво треба да има умерена температура на запалување.

iii. Ниска содржина на влага

Доброто гориво треба да има ниска содржина на влага, бидејќи содржината на влага ја намалува калориската вредност.

iv. Ниска содржина на несогорливи материи

Доброто гориво треба да има ниска содржина на несогорливи материи, кои остануваат во форма на пепел, што ја намалува калориската вредност на горивото.

v. Умерена брзина на согорување

Температурата на горењето на горивото зависи од брзината на согорувањето. Ако брзината на согорувањето е ниска, тогаш посакуваната температура нема да се добие (постигне) во догледно време. Од друга страна, превисока брзина на согорување предизвикува постигнување на саканата температура пребрзо.

vi. Минимум чад и неотровни гасови

При горењето горивото не треба да испушта непожелни и отровни гасови. Со други зборови, продуктите на согорувањето не треба да ја загадуваат атмосферата. Гасовите какви што се: CO, SO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S и др. се некои од штетните гасови.

vii. Цена

Доброто гориво треба да биде евтино и да е лесно достапно.

viii. Погодно за транспорт

Доброто гориво треба да биде едноставно за ракување и транспорт по ниска цена.

ix. Контролирано согорување

Горивото треба да е можно лесно да се запалува, а кога гори (ако е потребно) лесно да се сопре горењето.

x. Да не може спонтано да се запали:

Горивото не треба да може спонтано да се запали, во спротивно ќе претставува опасност од пожар.



xi. Ниска цена складирање

Доброто гориво треба лесно да се складира по ниска цена.

**Табела 3.2.** Споредба на составот на горивата

	<i>Нафатени горива</i>	<i>Јаглен</i>	<i>Природен гас</i>
Јаглерод	84	41,11	74
Водород	12	2,76	25
Сулфур	3	0,41	-
Кислород	1	9,89	трагови
Азот	трагови	1,22	0,75
Пепел	трагови	38,63	-
Вода	трагови	5,98	-

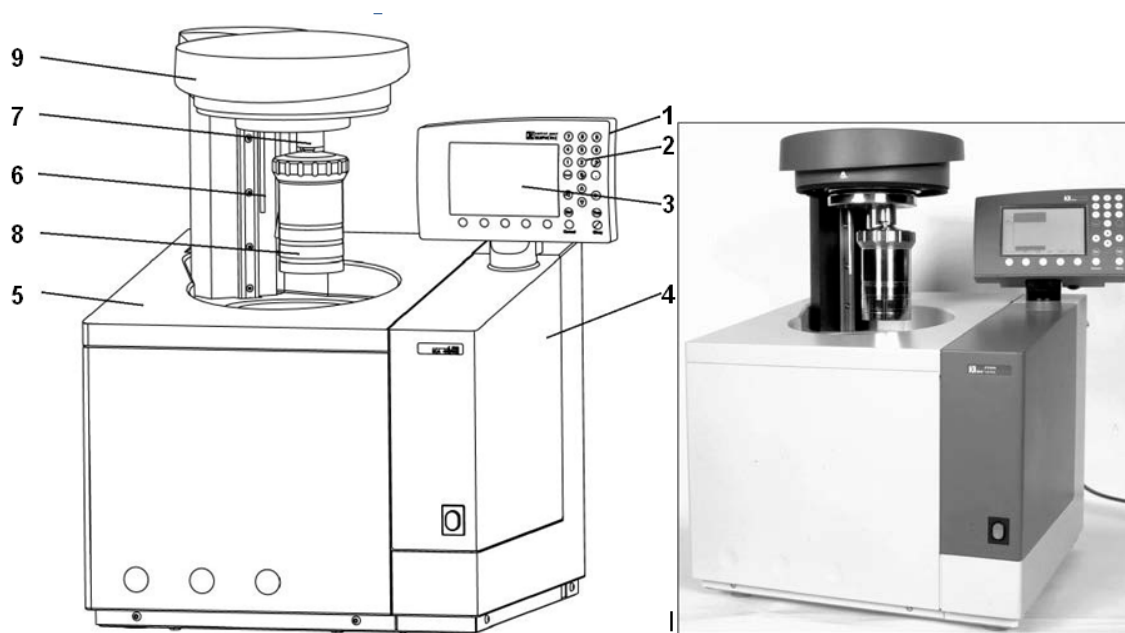
**Табела 3.3.** Енергетски систем за споредба на горива (енергетски еквивалент на масло т.е. зејтин)

Гориво (NCV, без $H_{vap}$ )	<i>MJ/kg</i>	<i>OE/kg</i>
енергетски и еквивалент на масло т.е. зејтин (Oil equivalent OE, TOE) EU Stat	41,8	1,000
Јаглен	26,8 – 28,3	0,641 – 0,677
Сурова нафта	41,6 – 42,8	0,994 – 1,022
Бензин	44,0	1,053
- биоетанол (од целулоза)	27,0	0,638
Дизел гориво	42,3	1,012
- биодизел	37,0	0,885
LPG	46,0	1,099
Природен гас (метан)	50,0	1,20
Биомаса (GCV, вклучително $H_{vap}$ )	1,00	0,024

## Анализа 9. Одредување на калориска вредност (ASTM D240, ISO 1928)

За одредување на калориска вредност најчесто се користи принципот на калориметар (Сл. А9.1.) со калориметриска бомба (Сл. А9.2), при кој примерокот се спалува во затворен сад во атмосфера на кислород и се мери топлината која при тоа се ослободува. Добиениот резултат се нарекува топлинска вредност или калориска вредност или ВТУ - вредност. Ваквата вредност е многу важна карактеристика за супстанцата која е испитувана. Во калориметриската бомба се согорува околу 1 g цврст или течен примерок поставен во садче, во атмосфера на чист кислород под притисок од 30 бари. Вкупната (**брuto**) специфична калориска вредност се пресметува од тежина на примерокот, топлинскиот капацитет (С вредност) на калориметрискиот систем и од зголемување на температурата на водата во внатрешниот сад на мерната ќелија, односно од разликата на температурата пред и по согорувањето. Топлинскиот капацитет(С вредност) на калориметрискиот систем се определува со референтна супстанца со позната калорична вредност (на пример, бензоева киселина).

Топлината која се ослободува (разликата на температурата) пред и по согорувањето може да биде одредена применувајќи изопериболна, адијабатска или динамичка процедура.

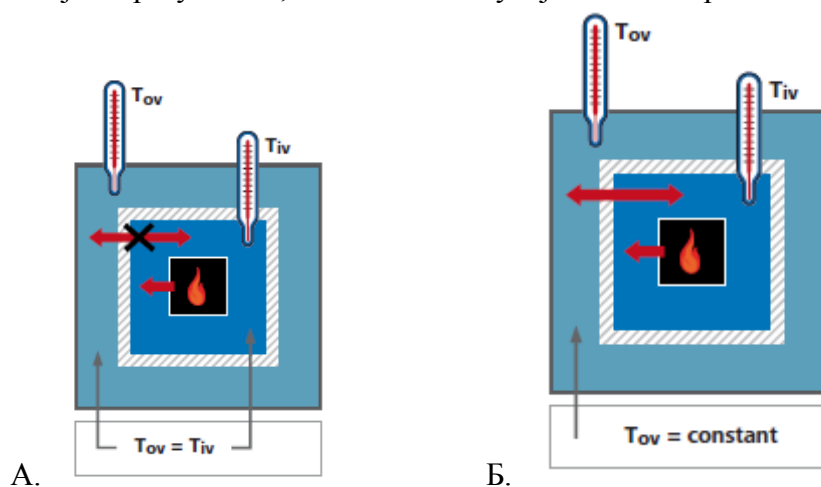


Сл. А9.1. Изглед на калориметар. 1. Контролна табла, 2. Тастатура, 3. Дисплеј, 4. Електронска единица, 5. Мерна ќелија, 6. Температурен сензор, 7. Полнач на кислород, 8. Сад за разложување (калориметриска бомба), 9. Капак за мерната ќелија.



Сл. А9. 2. Опис на калориметриска бомба (1. Стегач, 2. вентил за кислород, 3. Капак, 4. Садче, 5. контакт за електрично палење, 6. жица за палење, 7. држач за садчето).

При адијабатскиот калориметар во текот на мерењето температурата на надворешниот сад,  $T_{ov}$ , е еднаква на температурата на внатрешниот сад,  $T_{iv}$ , (Сл. А9.3. А.), што е блиску до „идеална изолација“. Со ова, влијанието од амбиенталната температура е сведено на минимум и заради тоа не е потребна корекција на резултатот, каков што е случајот со изопериболниот калориметар.



Сл. А9.3. А. Принцип на адијабатски калориметар и Б. изопериболен калориметар ( $T_{ov}$  - температурата на надворешниот сад,  $T_{iv}$  – температура на внатрешниот сад).

Во изопериболниот калориметар во текот на мерењето температурата на надворешниот сад,  $T_{ov}$ , се одржува константна (Сл. А9.3.Б.). Во овој случај нема „идеална изолација“, туку постои мала измена на температурата. И тука влијанието на амбиенталната температура треба да се сведе на минимум. По завршувањето на експериментот се врши корекција,  $\delta T$ , (позната како Regnault-

Pfaundler-ова корекција) користејќи пресметување изведено од графиконот на промена на температурата со времето на согорување (Сл. А9.4.).

Постои и динамички калориметар, дизајниран како скратена верзија на адијабатскиот и изопериболниот метод на мерење. Релативната стандардната девијација на резултатите добиени при мерењата со динамичен калориметар е сеуште во дозволените граници.

Постојат различни методи за пресметување на корекцијата на адијабатската температура која произлегува при изопериболниот начин на одредување на калориската вредност.

Калориметриската техника која се употребува за одредување на CV се состои во согорување на одвагано количество супстанца во комора за согорување (бомба) целосно потопена во вода (калориметриска бања). Топлината која се ослободува во текот на согорувањето се пренесува во калориметриската бања чие количество се прикажува како функција од времето. Калориската вредност (CV) е директно пропорционална на порастот на температурата на водата  $\Delta T_{ad}$ , во случај на идеален адијабатски експеримент (Eq. 3.6.)

$$CV = \frac{C_{cal} \cdot \Delta T_{ad,comb} + K}{m} \quad (\text{Eq. 3.6.})$$

Ова равенка имплицира дека добиената вода која се формира во текот на согорувањето останува во течна состојба.  $C_{cal}$  е топлински капацитет на калориметарот,  $m$  е маса на примерокот во kg, а  $K$  ги вклучува различните извори на енергија (топлина) кои произлегуваат во текот на процесот: од фитилот кој ја запалува супстанцата, енергијата која се појавува при трансформирањето на водената пара и енергијата за движење на гасовите. За идеално адијабатско согорување  $K$  се смета дека е нула. Вредноста на  $C_{cal}$  се одредува во текот на калибрацијата и во неа е вклучено и ослободената енергија која доаѓа од електричниот потпалувач и фитилот  $E_{elec}$  (Eq. 3.7.), каде  $\Delta T_{ad,elec}$  е покачување на температурата на водата од процесот на потпалување.

$$C_{cal} = \frac{E_{elec}}{\Delta T_{ad,elec}} \quad (\text{Eq. 3.7.})$$

Според тоа, калориската вредност се дефинира како:

$$CV = \frac{E_{elec}}{m} \frac{\Delta T_{ad,comb}}{\Delta T_{ad,elec}} + \frac{K}{m} \quad (\text{Eq. 3.8.})$$

Прецизноста на мерењето на температурата ( $\Delta T_{ad,elec}$  и  $\Delta T_{ad,comb}$  е од пресудно значење, бидејќи повеќето грешки при мерењето потекнуваат од мерењето на температурата на калориметриската бања. Во минатото биле развиени неколку модели за точно (аналитички) одредување на  $\Delta T_{ad}$ . Најпознат е термалниот модел. На Сл. А9.4. е прикажан општиот изглед на кривата температура – време, која е добиена од мерењето на промената на температура во текот на процесот на согорување на примерокот чија што калориска вредност сакаме да ја одредиме. На сликата се разграничени три периоди: претходен период или стабилизационен период [почетен период  $T_i(t)$ ], период на ослободување на топлина [главен период  $T_2(t)$ ] и конечен период  $T_f(t)$  пр и кој се

стабилизира крајната температура. Температурата  $T_b$  и  $T_e$  се температура на почетокот (за време  $t_b$ ) и на крајот на времето од главниот период  $t_e$ , соодветно. Времето  $t_z$  е крајното време на кое се мери температурата. Времето  $t_b$  лесно се одредува, и тоа е време кога започнува главниот период, односно кога започнува согорувањето.

Времето  $t_e$  е пресметано време кое одговара на крајот од преносот на топлина од бомбата до калориметриската бања. Нема стандарден метод прилагоден за калориметрите за прецизно одредување на времето  $t_e$ , но најчесто се врши графички или со линеарна регресија.

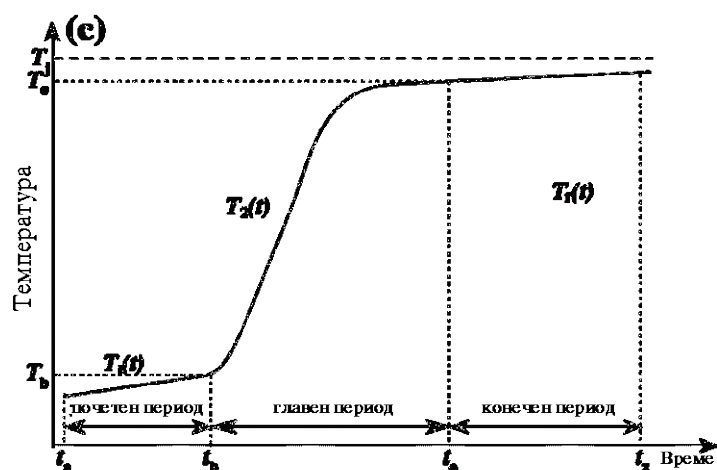
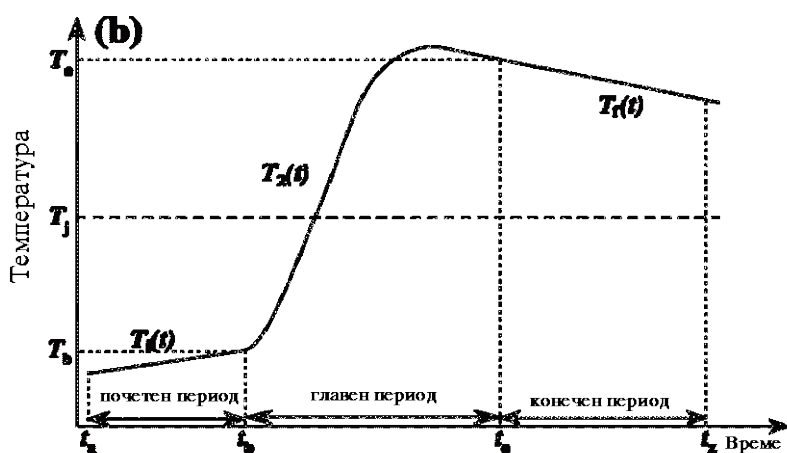
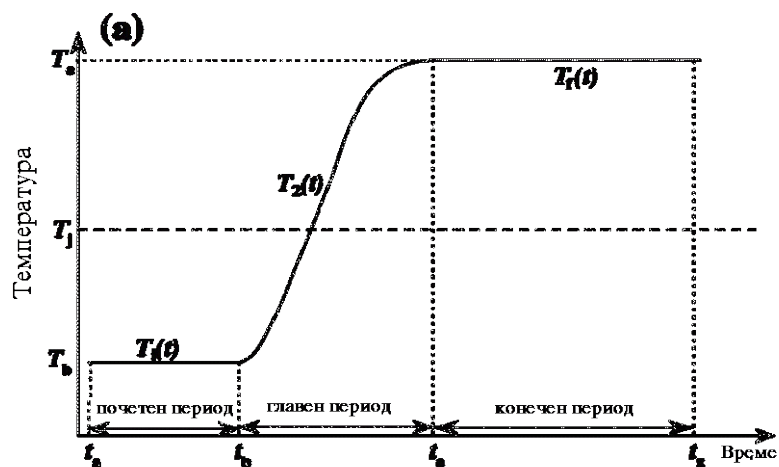
Во идеален случај при резултатите добиени од адијабатскиот калориметар (Сл. А9.4.а.) температурата на обвивката е прилагодена да ја следи точно температурата на калориметриската бања, за да се избегне размена на температурата помеѓу калориметриската бања и неговата околина (нема загуба на топлина). Заради тоа, двата стабилизациони периода  $T_i(t)$  и  $T_f(t)$  имаат хоризонтална базна линија и температурата на водата е прецизно одредена како  $\Delta T_{ad} = T_e - T_b$ .

Меѓутоа, во случај на динамичко мерење на температурата, невозможно е да се постигнат адијабатски услови, бидејќи постои пренос на топлина помеѓу внатрешниот сад и околината. Поедноставно е да се одржува константна температурата на обвивката (изопериболен аспект) и да се примени корекција која ќе земе предвид преносот на топлината со околината.

Вредноста за термалната корекција  $\delta T$  треба да се одземе од разликата  $T_e - T_b$  за да се добие адијабатското температурно покачување  $\Delta T_{ad}$ , што би се очекувало да се добие при идеални услови:

$$\Delta T_{ad} = T_e - T_b - \delta T \quad (\text{Eq. 3.9.})$$

На Сл. А9.4.б. и с се прикажани две различни изопериболни криви температура - време. На едната температурата на обвивката  $T_j$  е пониска од таа на  $T_e$  (Сл. А9.4.б.) и другата каде  $T_j > T_e$  (Сл. А9.4.с.). Температурата на обвивката се поставува на 298 К, за да биде во согласност со стандардот ISO 6976, кој се однесува на стандардна температура на согорување за одредување на калориската вредност. Прецизноста на одредувањето на  $\Delta T_{ad}$  зависи од точното пресметување на  $\delta T$  и од пресметувањето на  $T_b$  и  $T_e$  од експерименталните податоци.



Сл. А9.4. Крива температура - време за адијабатски калориметар **а**; за изопериболен калориметар (при  $T_j < T_c$ ) **б**; и за изопериболен калориметар (при  $T_j > T_c$ ) **с**. Почетниот период трае од 2-6 min., главниот период од 8-12 min. и конечниот период трае околу 6 min.

## 4. ГАСОВИТИ ГОРИВА


### 4.1. Вовед

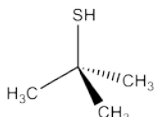
Повеќето гасовити горива се составени од јагледородороди (метан, пропан, бутан), но исто така водородот и јаглен монооксидот претставуваат гасовити горива и секако смеса од сите нив претставува гасовито гориво. Ваквите гасови претставуваат извор на потенцијална топлинска енергија или енергија за осветлување кои лесно се спроведуваат и дистрибуираат преку гасоводи од изворот директно до потрошувачите.

Гасовитите горива се различни од течните и цврстите горива по тоа што тие можат да се втечат заради транспорт или складирање. Ваквата особина на гасовитите горива има предност, при што се избегнуваат тешкотиите при транспорт кои се јавуваат кај цврстите и течните горива и излевање на течните горива, но исто така гасовите горива имаат и ограничувања. Можно е гасовитите горива незабележително да истечат, да се концентрираат во одделен дел, што претставува опасност од експлозија. Гасовитите горива се експлозивни!

За да се избегне ваквата опасност од експлозија во некои од гасовитите горива се додаваат соединенија со непријатен мирис за да може навреме да се детектира истекувањето. Ваквото одбележување на гасовитите горива започнало во 1937 година, откако во Тексас (САД) се случила експлозија на гас во школо, при што загинале 294 деца и наставници.

Одбележувачите се инјектираат во протокот на гас. Постојат неколку соединенија кои ја вршат улогата на одбележувачи кои се разликуваат од држава до држава, во зависност од дистрибутивната регулатива. Тие имаат непријатен мирис (смрдат) слично на расипани јајца. Како одбележувачи најчесто се користат:

1. *tert*-Бутилтиол,  $(\text{CH}_3)_3\text{CSH}$
2. Тетрахидротиофен (ТНТ) 
3. Етантиол (познат како етилмеркаптан)  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SH}$ , кој се користи за LPG.



## 4.2. Класификација на гасовитите горива

Постојат различни класификации на гасовитите горива. Најчесто тие можат да се поделат не според хемискиот состав, туку според потеклото и според тоа на каков начин се добиваат:

### (A) Гасови кои природно се наоѓаат

- Природен гас, кој претставува скоро целосно метан
- Метан од јагленокопите

### (B) Гасовити горива добиени од цврсти горива

- Гасови од јаглен
- Гасови од отпад и биомаса
- Гасови од индустриски процеси (јагленов гас, воден гас, сингас, дрвен гас, компресиран или некомпресиран водород)

### (C) Гасови добиени од сурова нафта

- Течен нафтен гас (LPG)
- Рафинериски гас
- Гасови од гасификација на потешки фракции од сировата нафта

### (D) Гасови добиени со ферментација

- биогаз



### 4.3. Карактеристики на гасовитите горива

Wobbe-ов индекс (WI) или Wobbe-ов број е показател за споредба помеѓу гасовитите горива и се наведува во нивните спецификации.

Ако со  $V_C$  се означи високата (**брutto**) топлинска вредност т.е. горна калориска вредност на гасовитото гориво, а со  $G_S$  се означи специфичната густина, тогаш Wobbe-овиот индекс,  $I_W$ , се дефинира како:

$$I_W = \frac{V_C}{\sqrt{G_S}} \quad (\text{Eq. 4.1.})$$

Wobbe-овиот индекс се употребува за да се спореди топлинската енергијата која се добива при согорувањето на различни состави на гасовити горива. Ако две гасовити горива имаат идентичен Wobbe-ов индекс, тогаш за даден притисок и прилагоденост на вентилите, добиената топлинска енергија ќе биде идентична. Отстапувањето до 5% е дозволено. Wobbe-овиот индекс вообичаено се изразува или како  $BTU/scf$  (British Thermal Units per standard cubic foot) или во мегаџули на метар кубен ( $MJ/Nm^3$ ) ( $1,000 BTU/scf = 37,3 MJ/Sm^3$ ) (Табела 4.2.).

За природен гас (моларна маса 17 g/mol), типична вредност за загревање е околу  $1,050 BTU/scf$ , и специфична тежина околу 0,59, и има Wobbe-ов индекс од  $1,367 BTU/scf$  ( $51 MJ/m^3$ ).

Постојат неколку опсези на Wobbe-ов индекс за гасовити горива наречени „фамилии“ кои што се меѓународно прифатени. Во првата Фамилија припаѓаат неприродните гасовити горива, во втората се природните гасовити горива (со низок и висок опсег), а во третата фамилија спаѓа втечнетиот нафтен гас (LPG). Бренерите за согорување се дизајнирани посебно за секоја фамилија (Табела 4.3.).

**Табела 4.1.** Типични физички и хемиски особини на различни гасовити горива

	Релативна густина ( $kg/m^3$ )	Горна топлинска вредност ( $kCal/Nm^3$ )	Однос воздух/гориво ( $m^3/m^3$ )	Температура на пламен ( $^{\circ}C$ )	Брзина на пламен ( $m/s$ )
Природен гас	0,6	9350	10	1954	0,290
Пропан	1,52	22200	25	1967	0,460
Бутан	1,96	28500	32	1973	0,870

Табела 4.2. Wobbe-ов индекс за некои гасовити горива

Гасовито гориво	Горен индекс (kcal/Nm <sup>3</sup> )*	Долен индекс (kcal/Nm <sup>3</sup> )	Горен индекс (MJ/Nm <sup>3</sup> )**	Долен индекс (MJ/Nm <sup>3</sup> )
Водород	11,528	9,715	48,23	40,65
Метан	12,735	11,452	53,28	47,91
Етан	16,298	14,931	68,19	62,47
Етилен	15,253	14,344	63,82	60,01
Природен гас	12,837	11,597	53,71	48,52
Пропан	19,376	17,817	81,07	74,54
Пропилен	18,413	17,180	77,04	71,88
n-Бутан	22,066	20,336	92,32	85,08
изо-Бутан	21,980	20,247	91,96	84,71
Бутилен-1	21,142	19,728	88,46	82,54
LPG	20,755	19,106	86,84	79,94
Ацетилен	14,655	14,141	61,32	59,16
CO	3,060	3,060	12,80	12,80

\* Nm<sup>3</sup> = метар кубен при нормални или стандардни услови (температура и притисок)

\*\* 1 Joule = 2,3901×10<sup>-4</sup> kcal

Табела 4.3. Фамилии на гасови

Фамилија	Тип на гас	Опсег на Wobbe-ов индекс (MJ/Nm <sup>3</sup> )
1	Градски гас / Сингас	22,5 – 30
2 L	Природен гас	39 – 45
2 H		45,5 – 55
3	LPG	73,5 – 87,5
4	DME (диметил етер)	51,3 - 54

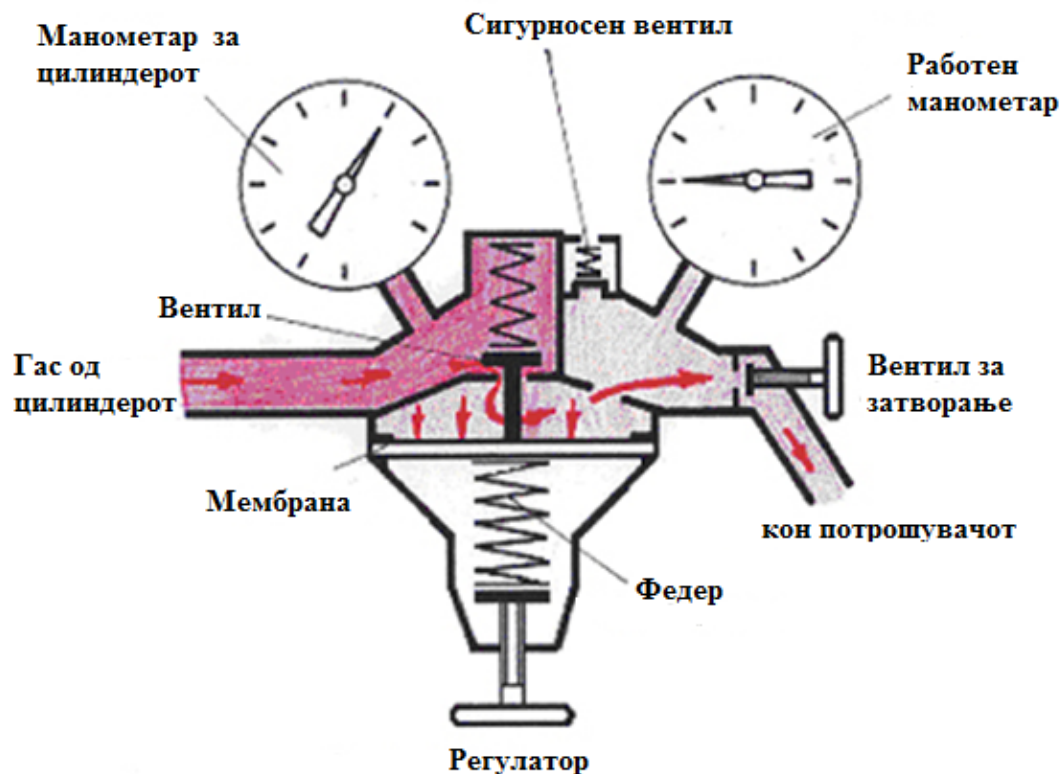
Табела 4.4. Мерни единици за притисок кој се употребуваат при гасовитите горива

Единици за притисок						
	Pascal	Bar	Technical atmosphere	Standard atmosphere	Torr	Pounds per square inch
	(Pa)	(bar)	(at)	(atm)	(Torr)	(psi)
<b>1 Pa</b>	≡ 1 N/m <sup>2</sup>	10 <sup>-5</sup>	1,0197×10 <sup>-5</sup>	9,8692×10 <sup>-6</sup>	7,5006×10 <sup>-3</sup>	1,450377×10 <sup>-4</sup>
<b>1 bar</b>	10 <sup>5</sup>	≡ 10 <sup>6</sup> dyn/cm <sup>2</sup>	<b>1,0197</b>	<b>0,98692</b>	750,06	<b>14,50377</b>
<b>1 at</b>	0,980665×10 <sup>5</sup>	0,980665	≡ 1 kp/cm <sup>2</sup>	0,9678411	735,5592	<b>14,22334</b>
<b>1 atm</b>	1,01325×10 <sup>5</sup>	1,01325	1,0332	≡ p <sub>0</sub>	≡ 760	<b>14,69595</b>
<b>1 Torr</b>	133,3224	1,333224×10 <sup>-3</sup>	1,359551×10 <sup>-3</sup>	1,315789×10 <sup>-3</sup>	≈ 1 mm <sub>Hg</sub>	1,933678×10 <sup>-2</sup>
<b>1 psi</b>	6,8948×10 <sup>3</sup>	6,8948×10 <sup>-2</sup>	7,03069×10 <sup>-2</sup> <b>0,0703069</b>	6,8046×10 <sup>-2</sup> <b>0,068046</b>	51,71493	≡ 1 lb <sub>F</sub> /in <sup>2</sup>

Пример: 1,000 PSI ≈ 69 bar.



А.



Б.

Сл. 4.1. А. Регулатор за притисок, Б. Шематски приказ на регулатори за притисок.  
(Кога рачката од регулаторот се врти во насоката на движење на стрелките на часовникот, тогаш притисокот во работниот манометар се зголемува, а кога се врти во обратна насока притисокот се намалува).

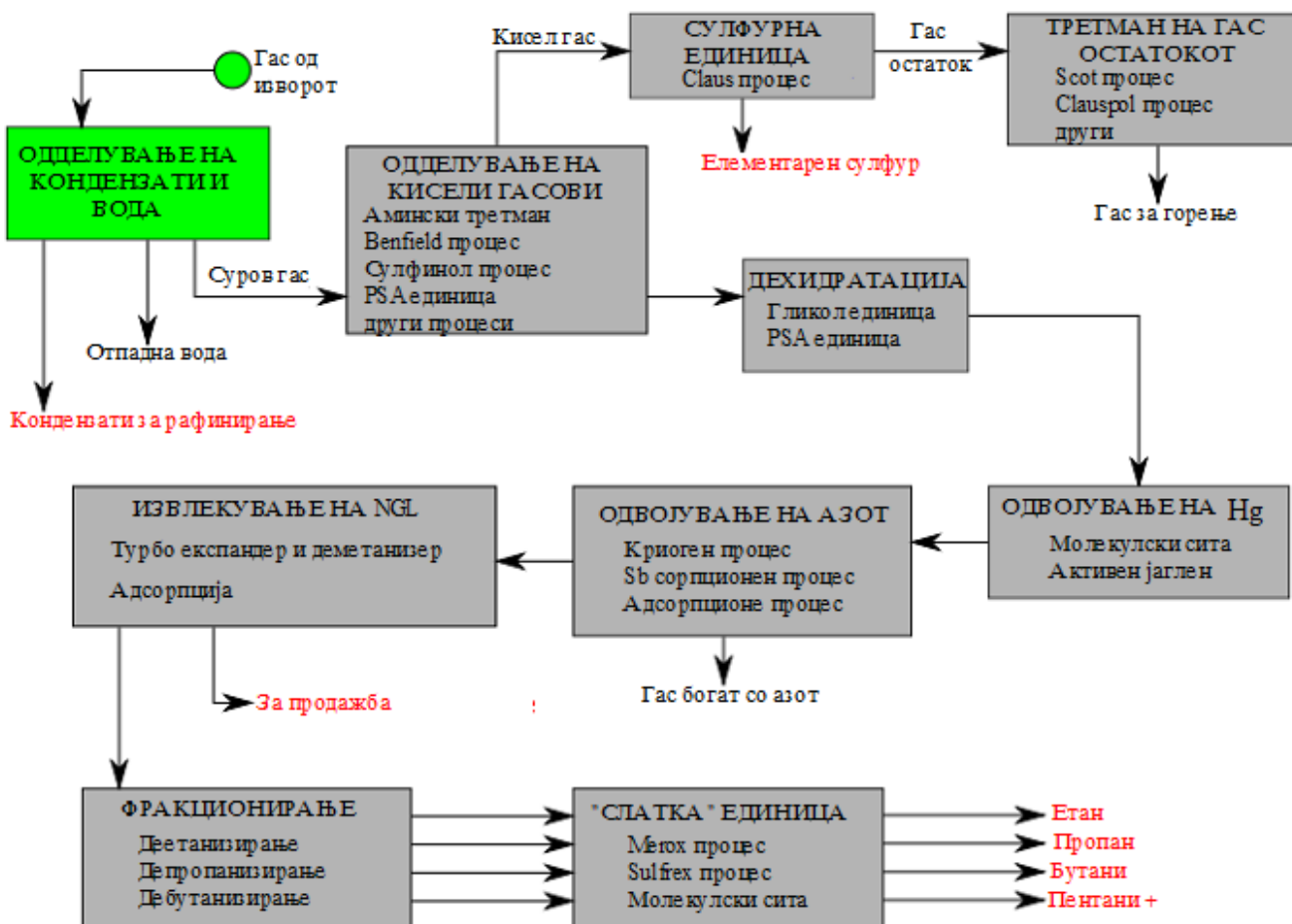
#### 4.4. Природни гасовити горива

Во 20-от век природниот гас кој се извлекува од подземните наоѓалишта и кој е составен воглавно од метан, беше доминантен извор на гасовито гориво во однос на произведените со различни постапки гасовите горива. Природниот гас може да се комбинира со водород со што се добива смеса позната како HCNG (или H<sub>2</sub>CNG). Течен нафтен гас (LPG) или наречен рафинериски гас е другото природно гасовито гориво.

##### 4.4.1. Природен гас

Природниот гас може да потекнува од три видови лежишта (извори).

1. Лежиште на гас кое се наоѓа над слојот сива нафта или растворен во неа. Таквиот природен гас се нарекува асоцијативен гас.
2. Суво лежиште на гас. Ваквите лежишта даваат само суров природен гас, кој не е придружен од било какви течни јаглеводороди. Ваквиот гас се нарекува **не** асоцијативен гас.
3. Кондензирано лежиште на гас. Ваквите лежишта даваат покрај суров природен гас и природен втечат гас. Тој се нарекува исто така **не** асоцијативен гас или влажен гас.



Сл. 4.2. Прочистување на природниот гас (NGL- Natural Gas Liquids, PSA - Pressure Swing Adsorption).

Гасовите можат, исто така, да бидат поделени и на X и Y класа. Y класата се користи во индустријата и е заеднички израз за гасови кои лесно (“easily”) се кондензираат. X и Y класа на гасовити јаглеводороди под притисок може да се втечат и ефикасно да се складираат во течна состојба. Y класата под притисок многу полесно се втечнува отколку X класата. Y класата се нарекува и сурова класа; во неа спаѓаат C<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>, *n*-C<sub>4</sub>, *i*-C<sub>4</sub> и C<sub>5+</sub>.

Предностите на природниот гас се: Согорува целосно (чисто), емисијата на CO<sub>2</sub> е двапати помала отколку јагленот, повеќе е ефикасен, загуба на енергија 10%, а светските резерви на природен гас се за околу 100 години. Природниот гас (метанот CH<sub>4</sub>) може да се компресира (Compressed natural gas - CNG) и да се складира под висок притисок. Со компресијата волуменот на гасот се намалува до 1% од почетниот волумен на гасот. Цилиндриите со гас се под притисок од 20–25 MPa (2,900–3,600 psi ≈ 200-250 atm), и имаат цилиндрична или сферна форма. Метанот се нарекува и течен природен гас (Liquefied natural gas - LNG) се преведува во течна форма за полесно складирање и транспортирање. LNG е 1/600-ти дел од волуменот на природниот гас. Природниот гас се кондензира во течност при атмосферски притисок и на температура од околу -162 °C. Максималниот притисок за транспорт е околу 25 kPa (4 psi). LNG има поголемо намалување на волуменот, отколку компресираниот природен гас (CNG).

**Табела 4.5.** Технички карактеристики на природниот гас:

Состав (% vol)	CH <sub>4</sub>	92
	други јаглеводороди	5
	инертни гасови	3
Густина (kg/m <sup>3</sup> )		0,7
Бруто калориска вредност (MJ/m <sup>3</sup> )		41

#### 4.4.2. Придружен нафтен гас (Associated Petroleum Gas - APG)

APG или асоциран гас, е еден вид природен гас кои е присутен во нафтените наоѓалишта, кој е или растворен во сировата нафта или се наоѓа (како капа) над лежиштето на сировата нафта. Историски, во петрохемиските наоѓалишта овој тип на гас се ослободувал како непотребен и тој едноставно се палел како пламен на врвот од платформата и затоа се нарекувал и пламен гас (flare gas). Во поново време тој се користи за повеќе намени: се меша со природниот гас, се користи за добивање на електрична енергија или како сировина во петрохемиската индустрија. Најголем производител на APG е Русија.

**Табела 4.6.** Приближен состав на APG

Компонента	Хемиска формула	Волуменска фракција (%)	Тежинска фракција (%)
Метан	CH <sub>4</sub>	81	60
Етан	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	5,5	7,7
Пропан	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	6,6	13,5
Бутан	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	4,0	10,8
Пентан	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	1,4	4,8
Азот	N <sub>2</sub>	1,0	1,3
Јаглендвооксид	CO <sub>2</sub>	0,17	0,33

#### 4.4.3. Метан од јагленови лежишта

Метан од јагленови лежишта (Coalbed methane - CBM или coal-bed methane), или гас од јагленови лежишта (coalbed gas), или гас од јагленокопи (coal seam gas - CSG), или метан од јагленокопи (coal-mine methane - CMM) е форма на природен гас која се извлекува од јагленови лежишта. Во последните децении стана важен извор на енергија во САД, Канада и Австралија.

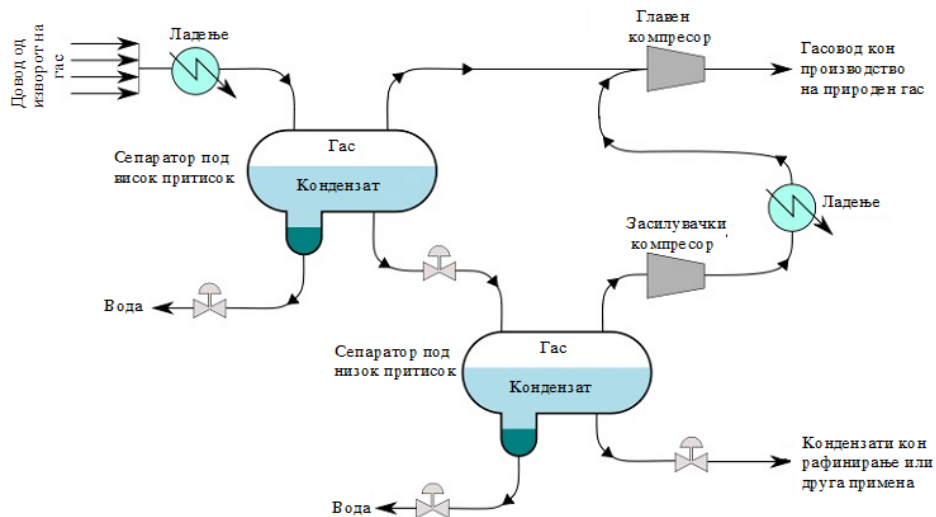
Овој тип на гориво се однесува на метан кој што е апсорбиран во цврстата матрица на јагленот, и кој е во речиси течна состојба. Тој се нарекува уште „сладок гас“, не мириса бидејќи во него нема водороден сулфид. Присуството на овој гас во јагленокопите е добро познато по честите експлозии во рудниците на јаглен. За разлика од природниот гас, тој содржи многу малку потешки јаглеводороди (пропан, бутан).

*Екстракција на метан од јагленово лежиште.* За да се екстрахира гасот, се дупчи во лежиштето 100 до 1500 метри, при што, заради намалениот притисок внатре во лежиштето, гасот од јагленот се ослободува и излегува на површината заедно со водата. Треба да се има предвид составот на гасот, бидејќи природниот гас наменет за греење треба да има топлинска вредност од околу 1,000 BTU/pcf, што е еднаква на чист метан. Ако гасот содржи повеќе од неколку проценти негорлив гас (азот или јаглен двооксид) тие треба или да се отстранат или на смесата да се додаде т.е. да се „блендира“ со друг гас кој има повисока BTU вредност и со тоа смесата да го задоволи квалитетот за во гасовод. Ако метанот од јагленовите лежишта е помалку од 92%, тој не смее да се продава.

4.4.4. HCNG или  $H_2CNG$  е смеса од компресиран природен гас и 4–9 енергетски % водород.

#### 4.4.5. Кондензиран природен гас (Natural-gas condensate)

Тој претставува смеса од течни јаглеводороди со ниска густина кои се присутни како гасовити компоненти во суровиот природен гас. Тој се кондензира ако температурата се намали под точката на росење (кондензација) на јаглеводородите. Кондензираниот природен гас е познат и како кондензат или гас кондензат или природен бензин бидејќи содржи јаглеводороди со температура на вриење како во бензинот. Постојат повеќе видови кондензати со посебен состав. Сепак, генерално гас кондензатите имаат специфична тежина 0,5 до 0,8 и со јаглеводороден состав како пропан, бутан, пентан, хексан и нечистотии.



Сл. 4.3. Добивање на гас кондензати.

#### 4.4.6. Синтетички природен гас

Синтетички природен гас или супституиран природен гас (Substitute natural gas - (SNG), или synthetic natural gas) е гасовито гориво кое може да се добие од фосилни горива како лигнит, нафтени шкрилци или од биогорива (bio-SNG). SNG може да се добие со помош на електрична енергија преку електролиза на вода во специјални ќелии во кои водородот кој се формира реагира со CO<sub>2</sub> (Sabatier-ова реакција).



#### 4.4.7. Течен нафтен гас (LPG) или рафинериски гас

Течен нафтен гас (Liquefied petroleum gas или liquid petroleum gas - LPG или LP gas), познат како пропан/бутан гас, е запалива смеса од јаглеводороди која се користи како гориво за индустријата, домаќинствата и возила. Се користи и во разладната техника како замена за халогенирани јаглеводороди (фреони). Кога се употребува како гориво за возила, се нарекува автогас.

Во употреба се различни LPG смеси, вклучително смеса со воглавно пропан (C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>), воглавно бутан (C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>) и најчесто смеса од двата. Во зима смесата содржи повеќе пропан, а во лето бутан. Во САД во продажба се два типа LPG: пропан и тип HD-5. Во овие горива се присутни и мали концентрации на пропилен и бутилен. Во горивото LPG тип HD-5 пропиленот може да биде застапен до 5% и е во спецификацијата за автогас. Во LPG како обележувач се додава етантиол. LPG се добива при рафинирање на суровата нафта или од „воден“ природен гас („кондензат“) и исклучиво од фосилни горива.

LPG има типична специфична калориска вредност од 46,1 MJ/kg, во споредба со 42,5 MJ/kg на нафтата и бензинот 43,5 MJ/kg, но има енергетска густина по волумен 26 MJ/L што е пониска од таа на нафтата и бензинот, бидејќи има помала релативна густина (околу 0,5–0,58, во споредба со бензинот 0,71–0,77).

Бидејќи на собна температура и притисок LPG брзо испарува, се чува во цилиндри под притисок. Цилиндриите се полнат до околу 80–85% од вкупниот волумен заради испарување на течната фаза. Односот помеѓу волуменот на гасната и течната фаза изнесува околу 250:1.

LPG се состои претежно од пропан и бутан, додека природниот гас е составен од полесниот метан. LPG испарува на атмосферски притисок и има повисока калориска вредност (94 MJ/m<sup>3</sup> еквивалентно на 26,1 kWh/m<sup>3</sup>) отколку природниот гас - метан (38 MJ/m<sup>3</sup> еквивалентно на 10,6 kWh/m<sup>3</sup>), што значи дека LPG не може едноставно да се замени со природен гас. За да може да се користи ист брелер и да се добијат истите карактеристики на согорувањето, LPG треба да се меша со воздух за да се добие синтетички природен гас (SNG). Односот во смесата LPG/воздух е приближно 60/40. Одредувањето на односот во смесата се пресметува со помош на Wobbe-ов индекс. Гасови кои имаат приближно иста Wobbe-ов индекс можат да бидат заменети еден со друг.

Во Табела 4.6.а. се прикажани типични карактеристики на LPG.

Табела 4.6.а. Типични карактеристики на LPG

<b>Општи карактеристики</b> Парен притисок, 65 °C (max.) Kg/cm <sup>2</sup> Испарливост, температура на испарување во °C за 95% волум. Корозија на бакарна лента на 38 °C Сувост Мирис	16,87 2 Не повеќе од 1 Без слободна вода Ниво 2
<b>Хемиски состав</b> Етан, % Пропан, % <i>i</i> -бутан, % <i>n</i> -бутан, % <i>i</i> -пентан и олефини, % Испарлив сулфур, %	1 max. 30 max. 19 max. 41 min. 1 max. 0,003 max.
<b>Карактеристики во течна состојба</b> Густина на 15 °C, Kg/L Волумен на течност на 1 кило на 15 °C, L Парен притисок на 15 °C, Bar Бруто калориска вредност, Kcal/kg Нето калориска вредност, Kcal/kg Температура на вриење при атмосферски притисок, °C,	0,557 1,85 5,3 11 840 10 920 0
<b>Карактеристики во гасна состојба</b> Густина на 15 °C, Kg/m <sup>3</sup> Волумен на гас на 1 кило на 15 °C, m <sup>3</sup> Латентна топлина на испарување на 15 °C, Kcal/kg Бруто калориска вредност, Kcal/m <sup>3</sup> Нето калориска вредност, Kcal/m <sup>3</sup> Воздух потребен за согорување, m <sup>3</sup> /m <sup>3</sup>	2,21 0,48 86 26 200 24 100 29



## 4.5. Гасовити горива добиени од други материјали

### 4.5.1. Јагленов гас (гасификација на јаглен)

Јагленовиот гас е запаливо гасно гориво направено од јаглен спроведено со гасовод до дистрибутивниот систем. Повеќе е познат под името Градски гас (Town gas) според тоа дека е наменет за загревање во градските средини. Во Британија специфичното значење на јагленов гас е дека тој е направен со деструктивна дестилација на јаглен. Овој израз не е применлив за другите гасови добиени од јаглен, како воден гас, производствен гас и сингас. Јагленовиот гас содржи различни калориски гасови вклучително водород, јаглероден моноксид, метан и испарливи јаглеводороди заедно со мали количества не калориски гасови како јаглероден двооксид и азот.

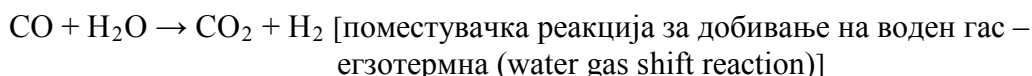
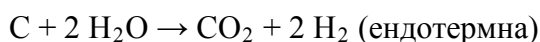
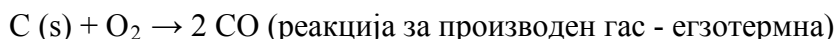
Пред масовната примена на природниот гас, целото количество гас за загревање и осветлување бил јагленовиот гас. На почетокот јагленовиот гас се добивал како спореден продукт на коксирањето во 19-от и 20-от век.

Постојат различни процеси (физички и хемиски) на добивање на јагленовиот гас, при што се добива гас на кои им е дадено различно има: произведен гас, сингас, Dowson-ов гас и др. Гасот се добива при делумно согорување на различни суровини кои се мешаат со воздух, кислород или водена пара која се редуцира до водород и јаглероден двооксид и други деструктивни дестилати.

Јагленовиот гас може да се добие преку два процеси: карбонификација и гасификација. Карбонизација значи претворање на органските супстанции во јаглерод, кој потоа дава гас и активен јаглен (ќумур). Гасификација е процес во кој материјалот со хемиски реакции дава гасовити продукти. Првиот процес се употребува за карбонизирање на материјалот и делумна пиролиза на јагленот. Ослободените гасови при овие високи температури на карбонизацијата на јагленот (коксирање) се собираат, се прочистуваат и се употребуваат како гориво.

Фабриците кои се употребуваат за добивање на јагленов гас, карбуриран воден гас (CWG) и гасови од бензин се нарекуваат фабрики за производство на гас (manufacturing gas plant - MGP). Овие фабрики најчесто како суровина користат битуминозни нафтени шкрилци. Јагленовиот гас има типична калориска вредност помеѓу 10 и 20  $MJ/m^3$  [250-550  $Btu/ft^3$ , (std)].

Процесот на добивање на јагленов гас се состои во пропуштање на воздух низ усвитен кокс или јаглен. Оваа реакција во присуство на недоволно количество кислород дава јаглероден моноксид (CO); оваа реакција е егзотермна и сама се одржува. Се покажало дека ако заедно со воздухот се пропушта и водена пара, се добива покалоричен гас заради формируваниот дополнителен CO и водород добиен при реакција со водата. Ваквиот гас има ниска калориска вредност од 3,7 до 5,6  $MJ/m^3$  (99 до 150  $BTU/cu ft$ ); бидејќи калориските компоненти CO/H<sub>2</sub> се разредени со инертниот азот и јаглерод диоксидот добие при согорувањето.



Проблемот со азотот бил решен преку процес наречен син воден гас (blue water gas -BWG), воведен во 1850 година. Тој се состои во наизменично пропуштање прво на воздух, а потоа на водена пара. Вака добиениот гас содржи скоро исклучиво CO и H<sub>2</sub>, и гори со син пламен, сличен на природниот гас. BWG има калориска вредност од 11 MJ/m<sup>3</sup> (300 BTU/cu ft). Составот на јагленовиот гас варира во зависност од типот на јаглен и од температурата на карбонизација. Типичен состав (откако ќе се прочисти) е следниот: водород 50%, метан 35%, јаглен моноксид 10%, 5% етилен. Германија по многу нешта има најразвиена хемија на јагленот. Познати се работите на Hofmann, Fischer-Tropsch и др.

#### 4.5.2. Воден гас

Воден гас е синтетички гас кој содржи јаглен моноксид и водород. Заради неговата лесна запаливост и отровност ракувањето со него треба да биде многу внимателно. Се добива при пропуштање на водена пара низ усвитен јаглен, кокс на пример.



Реакцијата е ендотермна, затоа за да може да се одржува мора повторно да се загрева. За да се постигне ова потребно е покрај водената пара наизменично да се пропушта и воздух, што предизвикува формирање на јагленороден двооксид.



Теоретски, за да се добијат 6 L воден гас, потребни се 5 L воздух. Или алтернативно, за да се спречи онечистувањето со азот, може да се употреби чист кислород да го согори јаглеродот до јаглероден моноксид.



Во ваков случај, 1 L кислород ќе создаде 5,3 L чист воден гас.

#### 4.5.3. Сингас (стара терминологија), нова Воден гас, Продукциски гас

Сингас или синтетички гас е гасовито горивна смеса составена воглавно од водород и јаглероден моноксид и многу често содржи и јаглероден двооксид. Името му доаѓа бидејќи се користи како меѓупродукт при добивањето на синтетички природен гас (SNG) и при добивањето на амонијак или метанол. Исто така сингас се употребува како интермедијар за добивање на синтетички бензин, кој се користи како гориво или лубрикант преку Fischer – Tropsch процесот. Сингас се користи и како автогас, но има двапати помала енергетска густина од природниот гас. Се добива на различни начини, вклучително реформирање на природен гас или течни јаглеводороди за да се добие водород, гасификација на јаглен, од биомаса и понекогаш со гасификација на отпад.

Добивање на син гас со реформирање на природен гас со пара е ендотермна реакција, за чија конверзија е потребно 206 kJ/mol метан.



Постојат алтернативни методи за добивање син гас: парцијална каталитична оксидација на биомаса, преку разложување на CO<sub>2</sub> до CO и потоа да се помеша со водород. Сингасот, во кој нема метан, има ниска топлинска вредност 120 BTU/scf.

## 4.5.4. Дрвен гас

Дрвен гас е синтетичко гасно гориво кое се употребува во печки и возила како замена за бензин и нафта. При негово добивање биомаса или други суровини кои содржат јаглерод се гасифицираат во присуство недоволно количество кислород во соодветни генератори на дрвен гас, при што се добива водород и јаглероден моноксид. Во некои гасификатори овој процес е проследен со пиролиза. Дрвениот гас може директно да се користи за бензински возила со мали промени на карбураторот, додека за дизел моторите потребна е модификација, но дизел горивото сеуште е потребно за почетното палење на моторот.

За добивање на дрвен гас потребна е гасификација на дрвото, а како суровина се користат дрвени струготини, трици, дрвен јаглен, јаглен, гума и друг материјал како суровина, при што се добива пепел плус саѓи, течни јаглеводороди и дрвен гас. Гасот потоа се филтрира од цврстите нечистотии и се складира за употреба. Квалитетот на добиениот гас зависи од типот на гасификацијата. Тој има топлинска вредност од 5,7 MJ/kg, наспрема 55,9 MJ/kg на природен гас и 44,1 MJ/kg за бензин. Топлинската вредност на дрвото е околу 15-18 MJ/kg.

Табела 4.7. Состав на дрвен гас

	%
Азот, N <sub>2</sub>	50,9
Јаглен моноксид, CO	27,0
Водород, H <sub>2</sub>	4,5
Метан, CH <sub>4</sub>	3,0
Кислород, O <sub>2</sub>	0,6

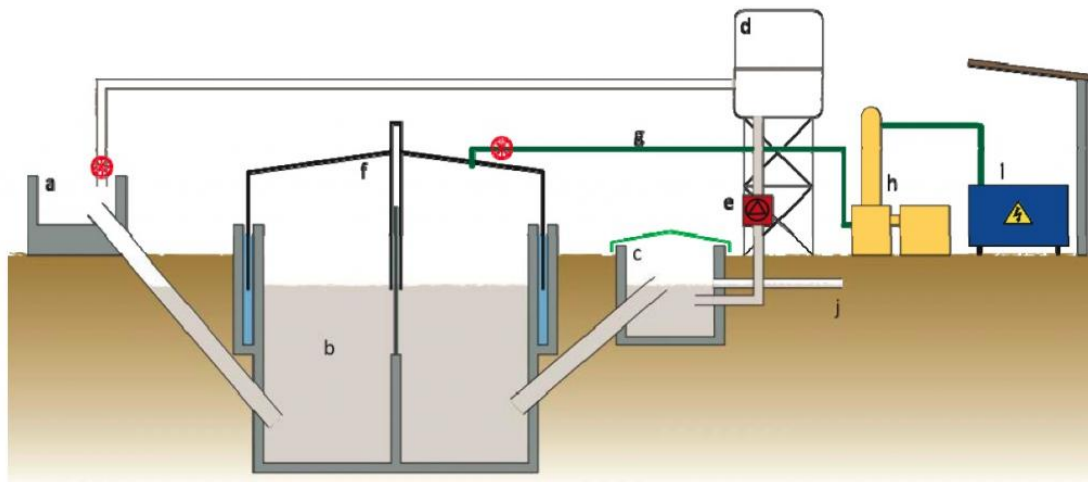
## 4.5.5.

## Биогас

Биогас означува смеса од гасови добиени со разложување на органски материи во отсуство на кислород. Биогас може да се добие и од отпаден материјал. Биогасот се добива со анаеробно разложување (метаногенеза) со анаеробни бактерии или со ферментација на биоразградливи растителни материи. Претежно се состои од метан (CH<sub>4</sub>) и јаглероден двооксид (CO<sub>2</sub>) и мали количества водороден сулфид (H<sub>2</sub>S), влага и силоксани. Тој при согорување ослободува енергија која може да се употреби, а може и да се компресира како природниот гас. Биогасот практички се добива како „фармерски“ гас (landfill gas - LFG) или дигестивен гас (Сл. 4.4). Во зависност од температурата, постојат два клучни процеси на вриење (ферментација): мезофилен (со бактерии кои растат на умерена температура) и термофилен (со бактерии активни на повисоки температури). LFG се добива од влажен органски отпад под анаеробни услови. Отпадот се покрива и механички се компресира од тежината на материјалот кој се додава. Материјалот се затвора за да нема присуство на кислород, а со тоа се овозможува анаеробните бактерии да дејствуваат.

Табела 4.8. Типичен состав на биогаз

Соединение	Формула	%
Метан	CH <sub>4</sub>	50–75
Јаглероден двооксид	CO <sub>2</sub>	25–50
Азот	N <sub>2</sub>	0–10
Водород	H <sub>2</sub>	0–1
Водороден дисулфид	H <sub>2</sub> S	0–3
Кислород	O <sub>2</sub>	0–0



Сл. 4.4. Шематски приказ на систем за добивање на биогаз: а) влез на суровина б) резервоар за дигестија с) резервоар за отпад д) складиште за отпад е) пумпа за отпад ф) буре за гас. г) славина за биогасот h) прочистувач на гасот i) генератор на биогаз j) цевка за отстранување на вишокот отпад.

Составот на биогасот варира во зависност од материјалот и дигестивниот процес. Со поновите технологии може да се добие биогаз со содржина на метан од 55%–75%, а со прочистување дури од 80%-90% метан.

Во некои случаи биогасот содржи материји кои формираат силиксани, што потекнуваат од комунален отпад кој содржи сапуни и детергенти. Во текот на согорувањето на биогасот, ослободениот силициум реагира со кислородот или со други елементи и се добива талог од силициум двооксид ( $\text{SiO}_2$ ) и силикати ( $\text{Si}_x\text{O}_y$ ). Суровиот биогаз добиен со ферментација содржи околу 60% метан и 29%  $\text{CO}_2$  со трагови од  $\text{H}_2\text{S}$ ; Со овој состав тој не ги исполнува условите за квалитет, заедно со корозивниот  $\text{H}_2\text{S}$ . Метанот во биогасот може да се концентрира и да ги добие квалитетите на природниот гас. Вака обработениот биогаз се вика **биометан** или обновлив природен гас. Постојат 4 методи за подобрување на концентрацијата на метан во биогасот: миење со вода, адсорпција под притисок, селексол адсорпција и третирање со амини (алкил амини за адсорпција на  $\text{H}_2\text{S}$ ). Најчесто се применува миењето со вода при што се добива 98% чист метан.

Онечистувањата на биогаз може да бидат од: силиксани/силициум, вода,  $\text{H}_2\text{S}$ , водород, кислород и др.

## Анализа 10. Одредување на составот на гасовитите горива (ASTM D 7833; ISO 6976)

Анализата и контролата на квалитет на природниот гас се врши со помош на гас хроматограф прикажан на Сл. А10.1. Одредувањето може да се изврши според стандардот ISO 6976-95 и притоа резултатот ги содржи следните параметри: *фактор на компресија* (само за реални гасови), средна молекулска маса, релативна густина, густина, горна (брuto) калориска вредност, долна (нето) калориска вредност и Wobbe-ов индекс. Додека анализата според стандардот ASTM D 3588-98, се добиваат следните параметри: моларна маса, однос на моларните маси, фактор на компресија, релативна густина, идеална топлинска вредност (вклучително пресметана во *BTU* - British Thermal Units), реална топлинска вредност (вклучително пресметана во *BTU*). На Сл. А10.2. и Сл. А10.3. се прикажани хроматограми на примероци од типичен природен гас.

### Густина на реален гас наспрема густина на идеален гас

Ефектот на факторот на компресија укажува дека густината на реалниот гас е повисока од идеалниот гас, вообичаено за 1 до 5%. Густината на идеалниот гас го занемарува факторот на компресија.

$$\rho = \frac{M}{R} \cdot \frac{p}{z \cdot T} = \frac{p}{R_s \cdot z \cdot T} \quad (\text{Eq. 4.8.})$$

$\rho$  - густина на реален гас [ $\text{kg/m}^3$ ]

$p$  - апсолутен притисок на гасот [ $\text{Pa} = \text{N/m}^2$ ]

$T$  - апсолутна температура [K]

$z$  - компресионен фактор: типични вредности 0,95 до 0,99, во идеален гас  $z = 1,0$

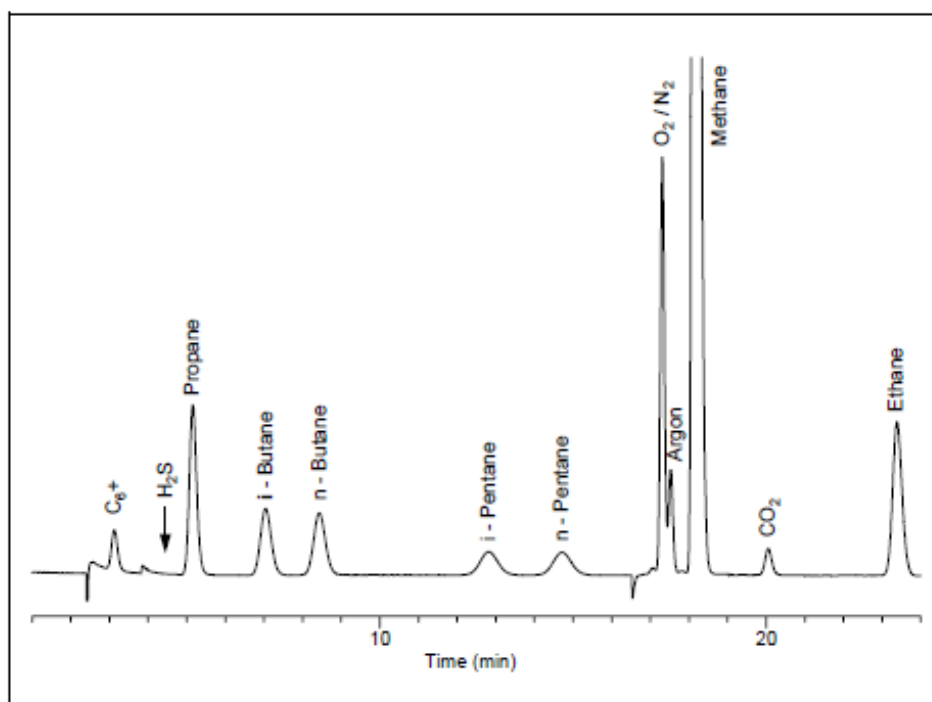
$M$  - моларна маса [ $\text{kg/mol}$ ]

$R$  - универзална гасна константа:  $8,31451 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K}) = 8,31451 (\text{N} \cdot \text{m})/(\text{mol} \cdot \text{K})$

$R_s$  - специфична гасна константа [ $\text{J}/(\text{kg} \cdot \text{K})$ ]



Сл. А10.1. Инструмент за анализа на природен гас модел Natural gas analyzer, Arnel 7218 model 2303.

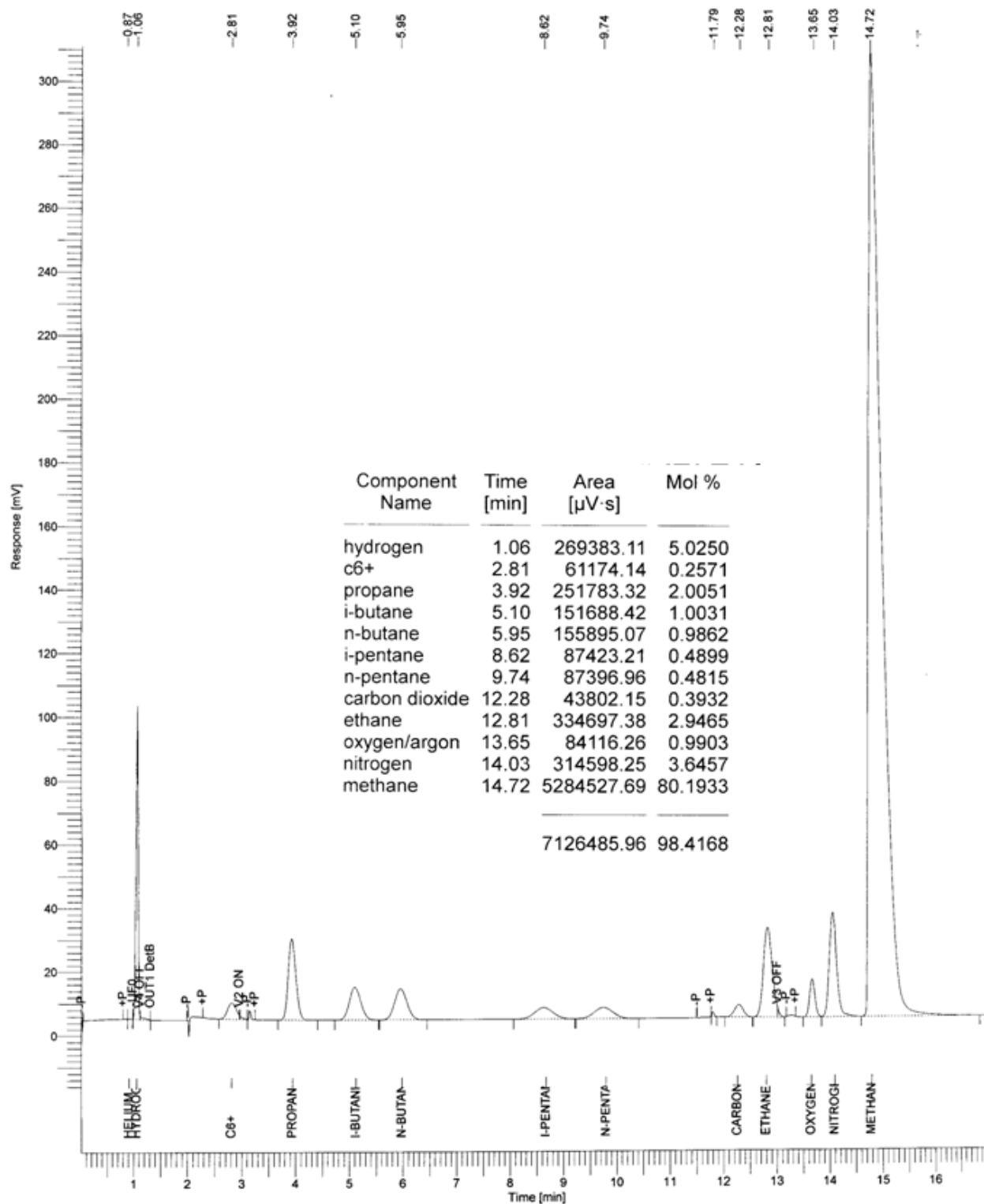


Сл. А10.2. Типичен хроматограм од анализа на природен гас.

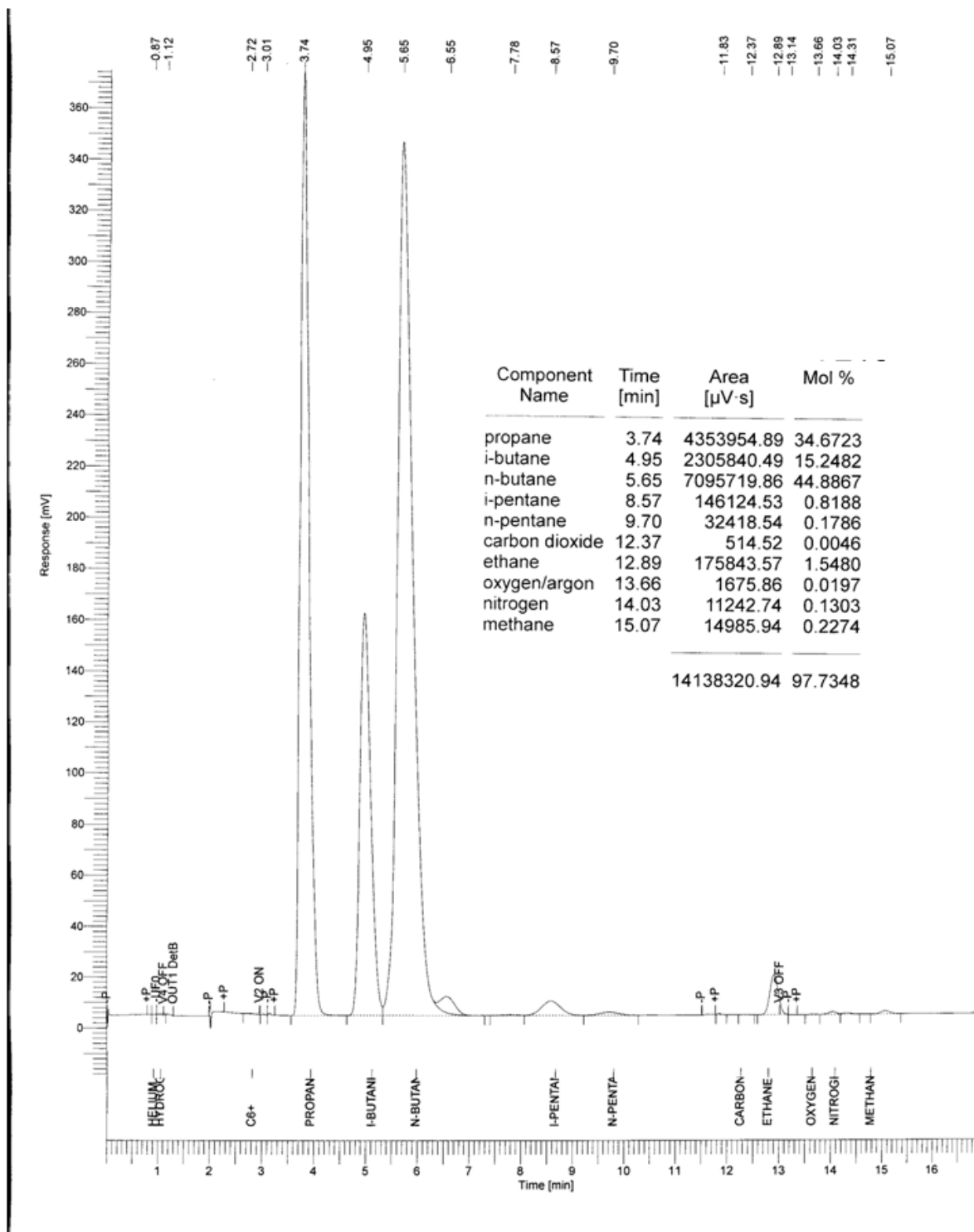
Рафинериските гасови доаѓаат од различни единици на рафинериите. Количеството и видот на овие гасови зависи од типот на суровата нафта и комплексноста на технологијата на самата рафинерија. Најголем дел од гасовитите горива доаѓа од единицата за каталитички крекинг (Catalytic Cracking Unit - CCU) каде што јаглеродородите со долга низа се раскинуваат во молекули со помала низа или полесни јаглеродородни компоненти (Табела А10.1.). Во текот на производството се добива и значително количество на олефини. Овие олефини имаат економско значење. Покрај рафинериските гасови во текот на производството се добива и водород, кој може да се двои со адсорпција или криогени методи и да се складира.

Табела А10.1. Типичен состав на гасовите добиени од CCU

Соединение	Mol %
Водород	10-50
Јаглен монооксид	0,1-1
Азот	2-10
Метан	30-55
Етилен	5-18
Етан	15-20
Пропилен	1-6
Пропан	1-6
Бутадиен	0-0,15
Бутилен	0,1-0,5
<i>iso</i> и <i>n</i> -Бутан	0,5-1
C5+	0,2-2



Сл. А10.3. Хроматограм од анализата на примерок гасовито гориво од природен гас.



Сл. А10.4. Хроматограм од анализата на примерок гасовито гориво пропан/бутан гас.



Sample Name:  
 Operator: Jane  
 Instrument Name: Clarus 580

Compressibility: 0.9738  
 Heat (Saturated): 26731.79  
 Heat (Dry): 27205.16  
 Specific Gravity (Relative): 1.8678

A/B	Component Name	Mol %	Mol Fraction Bridged	Mol Fraction Normalized	Specific Gravity fraction	Calorific Fraction	Compressibility Fraction
A	Helium	0.00	0.00000	0.00000	0.00000	0.00	
A	Hydrogen	0.00	0.00000	0.00000	0.00000	0.00	
A	c6+	0.00	0.00000	0.00000	0.00000	0.00	0.00000
A	Propane	34.67	0.34672	0.35476	0.54009	7966.02	0.04761
A	i-Butane	15.25	0.15248	0.15602	0.31308	4526.80	0.02847
A	n-Butane	44.89	0.44887	0.45927	0.92162	13364.54	0.08175
A	i-Pentane	0.82	0.00819	0.00838	0.02087	298.95	0.00199
A	n-Pentane	0.18	0.00179	0.00183	0.00455	65.36	0.00043
A	carbon dioxide	0.00	0.00005	0.00005	0.00007	0.00	0.00000
A	Ethane	1.55	0.01548	0.01584	0.01644	249.92	0.00145
A	oxygen/argon	0.02	0.00020	0.00020	0.00028	0.00	0.00001
A	nitrogen	0.13	0.00130	0.00133	0.00133	0.00	0.00003
A	Methane	0.23	0.00227	0.00233	0.00129	20.96	0.00010
			0.97735	1.00000	1.81962	26492.54	0.16185

Сл. А10.5. Запис од анализата на примерокот гасовито гориво пропан/бутан гас.

## 5. ТЕЧНИ ГОРИВА

### 5.1. Бензини

Бензините, заедно со останатите моторни горива, претставуваат најшироко употребуваните енергенси во светски рамки. Овој енергенс, во однос на неговата цена претставува примарен фактор во светската економија. Бензините се составени од комплексни смеси на јаглеводородни компоненти. Овие компоненти се разликуваат помеѓу себе во однос на конституентите кои ги содржат. Консеквентно на тоа, истите би поседувале и различни физичко – хемиски особености, како што се парен притисок, калориска вредност, густина, вискозност итн. Врз основа на определување на некои основни физичко – хемиски параметри, како и параметри кои се определуваат од еколошки аспект, се определува и квалитетот на одреден бензин.

Бензинот претставува смеса од јаглеводородни соединенија со определен температурен опсег на вриење од 38 до 180 - 200 °C. Јаглеводородните смеси, од кои што се составени бензините, се добиваат од сировата нафта преку процесот на рафинирање. Сировата нафта, пак претставува комплексна смеса од јаглеводородни соединенија, кои во својот состав содржат од 1 до 50 и повеќе јаглеродни атоми. На собна температура, јаглеводородите кои содржат од 1 до 4 јаглеродни атоми се гасови, оние кои се состојат од 5 до 19 јаглеродни атоми вообичаено се во течна агрегатна состојба, додека јаглеводородите со 40 и повеќе јаглеродни атоми претставуваат цврсти супстанции.

Рафинирањето на нафтата како хемиски процес, всушност претставува дестилација под атмосферски притисок. Понатаму, јаглеводородните молекули се разделуваат, комбинираат под дејство на различни катализатори и под притисок. На овој начин се добиваат смеси од горива, кои ги поседуваат посакуваните карактеристики потребни за добивање на комерцијални нафтени продукти.

Целосниот процес на добивање на финалниот производ – бензин, вклучува неколку нафтено - рафинирачки процеси, кои ги опфаќаат методите: директна дестилација под атмосферски притисок на сировата нафта, каталитички и термален крекинг, хидрокрекинг, каталитичко реформирање, алкилирање и полимеризација. Во секој случај, добиените јаглеводородни смеси, кои понатаму се употребуваат за добивање на бензинот, мораат да поседуваат температурен интервал на вриење во опсег од -20 до 230 °C, и број на јаглеродни атоми помеѓу 4 и 12. Повеќето од типовите на бензини се добиени со мешање во соодветни односи од лесно гориво и понатамошно применување на погоре споменатите методи.

Исто така, за да бидат задоволени одредени перформанси (за да се зголеми октанскиот број, за полесно стартување, за намалена тенденција кон испарување итн.), кон смесата од бензин се додаваат и други компоненти. Како додаток, најчесто се додаваат оксигенати (органиски соединенија кои содржат кислород).

Примарно, бензините се поделени на регуларни и премиум бензини, а во многу држави постојат дури три типа на бензини во зависност од различниот октански број.

Автомобилскиот бензин содржи околу 200 различни јаглеводородни компоненти. Релативната концентрација на компонентите варира во зависност од изворот на сировата нафта, потоа процесот на рафинирање како и својствата односно спецификациите на финалниот производ. Вообичаено јаглеводородната низа содржи од 4 до 12 јаглеродни атоми, со содржинска дистрибуција на јаглеводородите од алкани (4-8%), алкени (2-5%), изоалкани (25-40%), циклоалкани (3-7%), циклоалкени (1-4%) и аромати (20-50%). Како и да е, оваа распределба варира во зависност од квалитетот на бензинот.

### 5.1.1 Физички и хемиски својства на бензините

Бензините значително варираат во однос на нивниот состав, како резултат на што се јавува разлика не само во физичкиот изглед, туку и во молекуларната структура на конституентите. Исто така, во зависност од составот може да се детектира и потеклото на сировата нафта, од која што е произведен одреден бензин. Така на пример, одредени бензини содржат поголем процент на парафини (нормални и разгранети), додека кај други процент на циклопарафини во составот е поголем. Во Табела 5.1., е прикажана процентуалната застапеност на главните компоненти во смесите од бензини.

**Табела 5.1.** Главни компоненти во составот на бензините и нивно влијание

Компонента	Процентуална застапеност / wt %	Влијание
Нормални парафини	17,3	Октански засилувачи
Разгранети парафини	32	Деактиватори на метали
Циклопарафини	5,0	Контролери на палење, инхибитори на мрзнење
Олефини	1,8	Октански засилувачи
Аромати (бензен, толуен, ксилен, етил бензен)	30,5	Инхибитори на корозија (сулфанилна киселина)

Информациите кои се однесуваат на физичките и хемиските својства на бензините се дадени во Табела 5.2. За некои случаи, каде не се познати податоците за бензинот, е прикажан опсег на вредности.

### 5.1.2. Мотори со внатрешно согорување

Моторите со внатрешно согорување од своја страна се поделени на мотори кои работат на бензин и се палат со искра (Otto и Wankel мотори) и мотори кои работат на дизел гориво. И во двата вида на мотори, централно место зазема согорувањето, кое што се одвива во внатрешноста на моторот. Разликата помеѓу овие два вида на мотори со внатрешно согорување се базира на принципот на палење на горивото во моторот.

Целта на моторите со внатрешно согорување е продукција на механичка енергија од хемиската енергија, содржана во горивото. Карактеристично за моторите со внатрешно согорување е тоа што енергијата се ослободува со согорување т.е. оксидација на горивото во внатрешноста на моторот. Смесата од гориво - воздух пред горењето, како и продуктите кои се создаваат при согорувањето се всушност течностите кои што ја овозможуваат работата на моторот. Трансферот кој што ја овозможува оваа претворба се случува директно помеѓу течностите кои го овозможуваат работењето на моторот и механичките компоненти од моторот. Иницијацијата на палење со помош на електрична искра претставува примарна карактеристика кај Otto моторите, т.е. моторите кои работат на бензин, што всушност укажува на нивниот уникатен дизајн и карактеристики на работа.

Табела 5.2. Физичко - хемиски својства на бензините

Параметар	Вредност
Молекулска тежина, <i>g/mol</i>	108
Боја	Светло кафеава до жолта
Агрегатна состојба	Течност
Температура на топење	Нема информација
Температура на вриење	Почеток, 39 °C 10 % дестилат, 60 °C 50 % дестилат, 110 °C 90 % дестилат, 170 °C Крајна точка на вриење, 204 °C
Густина	0,7 – 0,8 g/cm <sup>3</sup>
Мирис	Мирис на бензин
Концентрација на миризливи соединенија	0,025 ppm
Растворливост: Вода на 20 °C Органски растворувачи	Нерастворлив Апс. алкохол, етер, хлороформ, бензен
Распределителни коефициенти: Log K Log K	2,13 – 4,87 1,81 – 4,56
Парен притисок: На 60 °C На 56 °C На 51 °C На 47 °C На 41 °C	465 mmHg 518 mmHg 593 mmHg 698 mmHg 773 mmHg
Температура на samozапалување	280 – 486 °C
Точка на палење	-46 °C
Граници на запаливост	1,4 – 7,4 %
Граници на експлозивност	1,3 – 6,0 %

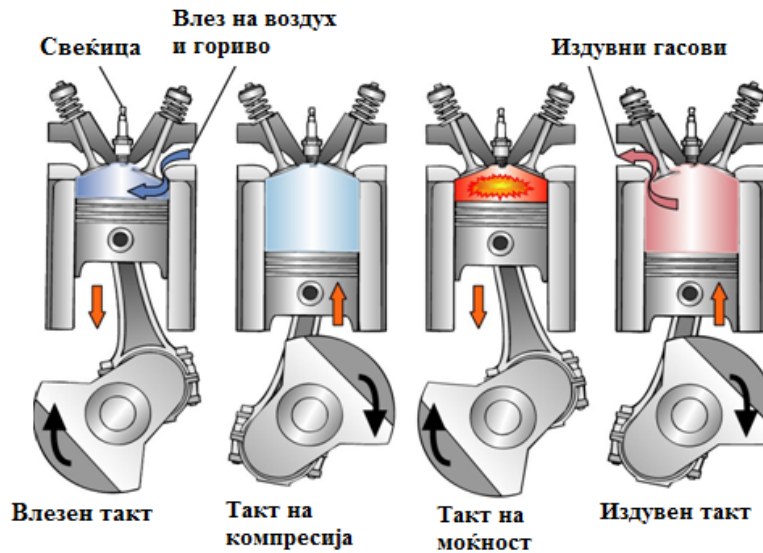
### 5.1.3. Работни операции на моторите кои се палат со помош на искра - SI мотори

Работата на моторот се состои од движење на клипот кој што движејќи се низ цилиндарот ја трансмитира моќта преку конекторен механизам до т.н. движечка сила. Со стадиумот на ротацијата на процесот се продуцира циклично движење на цилиндарот. Клипот подзастанува на врвот, односно на неговата почетна точка и дното т.е. крајната точка од циклусот, односно во услови кога волуменот на цилиндарот е минимум и максимум, соодветно. Индексот или разликата помеѓу минималниот и максималниот волумен на цилиндарот се нарекува индекс на компресија, *r*, кој кај моторите кои се палат со искра се движи помеѓу 8 и 12. Најголем број од моторите работат во т.н. четири - тактен циклус. Тоа означува дека на секој цилиндар, му се потребни четири такта или чекори на клипот за да се заврши еден циклус на продукција на моќност.

Кај Otto моторите (наречени по нивниот инвентор Nicolaus Otto, 1876 година), постои поспецифична номенклатура за опишување на четири – тактниот циклус на работа. Otto

моторите, или моторите кои работат на бензин, уште се нарекуваат и SI мотори (Spark – Ignition engines - палење со искра), соодветно на нивниот принцип на работа (Сл. 5.1.)

Во моторите кои се палат со искра, бензинот се меша со воздух во влезниот систем од клипот пред да дојде до цилиндарот на моторот, притоа користејќи карбуратор или систем за инјектирање на горивото. Во автомобилите, температурата на воздухот, кој влегува во системот се контролира со мешање на надворешниот воздух со загреаниот воздух. Индексот или разликата помеѓу масата на воздухот и масата на бензинот мора да биде апроксимативно околу 15 за да се обезбеди оптималното согорување.



Сл. 5.1. Работен циклус кај четири тактните Otto мотори.

Во текот на нормалното согорување смесата од бензин – воздух се внесува во цилиндарот за согорување, каде се компримира до многу мал волумен. Понатаму, со помош на електрична искра се индуцира палењето на смесата, при што пламенот постепено се движи низ цилиндарот за согорување, се додека компримираната смеса од бензин - воздух не согори целосно. Притоа се ослободува големо количество на енергија, придружено со високи температури и притисоци, а ослободените гасови глатко го поместуваат клипот надолу. Кога согорувањето на смесата од гориво – воздух е целосно завршено издувните гасови се испуштаат со што клипот повторно се враќа во првобитната положба, а ослободената топлина се пренесува до системот за ладење. Понатаму, истиот циклус се повторува.

Еден од главните моменти при процесот на согорување во цилиндарот на Otto моторите, е тоа дека пареата од компримираната смеса бензин – воздух, присутна во садот за согорување, мора да почне да гори, само доколку е индуцирана од електричната искра. Понатамошното горење треба биде константно, со константен одржлив пламен низ целиот цилиндер, каде што се одвива согорувањето.

Меѓутоа, бензините кои поседуваат низок октански број, имаат тенденција за т.н. пред - палење. Бидејќи при компресија на смесата од бензин – воздух, настанува нагло зголемување на притисокот и температурата, па така истата се загрева. При овие услови, смесата од бензин – воздух претрпува хемиска реакција, при што може да дојде до samozапалување на пареата, а потоа и детонирање и на преостанатата смеса. Поради тоа, наместо клипот во цилиндарот да се поместува глатко, истиот поради наглото потиснување не може соодветно да одговори на преголемата механичка сила. Оваа енергија која брзо се ослободува, предизвикува флукуации на притисокот во цилиндарот, што резултира со звучно – метален звук т.н. тропање. Додатно, како резултат на произведениот звук, тропањето може да ја редуцира и работната сила на

моторот. Продуцираната моќност се пренесува преку притисокот и зголемената топлина, која се спроведува преку сидовите на цилиндарот до водата за ладење. Под дејство на екстремни услови на пролонгирано тропање, може да се случи и прегревање, а со тоа дури и оштетување на моторот. Обично, оштетувањето е предизвикано од деструктивно топење на завртките кои го држат клипот.

Тропањето е предизвикано од низа неповолни хемиски реакции кои се одвиваат во комората за согорување. Овие реакции потекнуваат од специфични хемиски честици; видот на овие честици зависи од типот на бензинот, од надворешните услови под кои се врши компресијата и од моќноста на моторот.

#### 5.1.4. Тропање кај моторите кои се палат со искра

Неколку фактори влијаат на согорувањето кај моторите како што се: конституентите во горивото, дизајнот на моторот и работните операции и деловите од цилиндарот за согорување, кои што значително можат да го изменат согорувањето од нормалниот процес. При согорувањето, може да се јават два типа на абнормалности како што се т.н. тропање и површинско палење.

Тропањето е најважниот абнормален феномен кој може да се јави во текот на согорувањето. Како што пламенот се движи низ цилиндарот за согорување, целосно не согорена смеса од гориво – воздух пред пламенот на крајните гасови се компримира, со што се зголемува притисокот, температурата и густината на истата. Некои од заостанатите гасови од смесата гориво – воздух може да подлежат на хемиски реакции различни од оние при нормално согорување. Продуктите од овие реакции можат потоа да се самозапалат односно спонтано и брзо да ослободат голем дел или целосно од нивната хемиска енергија. Кога тоа ќе се случи, крајниот гас гори многу брзо, при што ослободува енергија 5 до 25 пати повеќе отколку при нормалното согорување. Сето ова предизвикува високо – фреквентни осцилации на притисокот внатре во цилиндарот, што всушност резултира со метален звук т.н. тропање. Присуството или отсуство на тропање е исход од фронтот на пламенот и пред согорувачките реакции на несогорените крајни гасови. До тропање нема да дојде, доколку фронтот на пламенот ги конзумира крајните гасови пред овие реакции да можат да ја самозапалат смесата од гориво – воздух. Тропањето ќе се јави ако пред согорувачките реакции продуцираат самозапалување пред фронтот на пламенот.

Друг исто така важен абнормален согорувачки феномен е површинското палење. Тоа е предизвикано при палење на смесата од гориво – воздух од загреаните чепови (вентили), свеќицата или кој било топол дел од цилиндарот за согорување. Доколку истото се случи пред да биде индуцирано палењето со искра, како резултат повторно може да се јави тропање. Тропањето од овој вид е т.н. искречко тропање. Токму поради тоа, за да всушност се избегне т.н. тропање на моторот, мора да бидат запазени две основни карактеристики: дизајнот на моторот, како и хемиските својства на бензините.

#### *Механички фактори*

Бидејќи тропањето се јавува како резултат на хемиска реакција, истиот е чувствителен на температурата и времето на реакција. Врз температурата на смесата гориво-воздух влијаат надворешните фактори, како што е температурата на сидовите или количеството на ослободената топлина во процесот на согорување, што директно корелира со густината на смесата од бензин – воздух. Машинскиот фактор кој што ја зголемува густината, температурите

во садот за согорување или времето на реакција, всушност ја овозможува тенденцијата кон тропање.

Воглавно, сè што ја зголемува ефективоста или моќта на моторот, ја зголемува и тенденцијата кон тропање. Високите вредности на индексот на компресија, ја зголемуваат почетната температура на смесата од воздух – гориво, а со тоа и максималната температура при согорувањето. Изолираноста на коморите за согорување го редуцираат количеството на топлина што се оддава кон разладувачот, а со тоа се зголемува и температурата во комората за согорување. Намалувањето на времето на циклусот за кое искрата се пали, обезбедува повеќе време за крајниот гас да помине во претрочачки реакции. Еден од најлесните начини да се редуцира тропањето е да се забави времето на искрење, но со тоа моторот ќе изгуби дел од моќноста, меѓутоа тропањето целосно ќе биде елиминирано. На сличен начин, доколку дизајнот на комората за согорување овозможи пократко време на согорување, ефективно може да се редуцира и тенденцијата кон тропање. Еден од начините тоа да се направи е да се релоцира “свеќицата” на средината од комората за согорување. Друг начин е да се индуцираат турбуленции за време на горењето, со што ќе се зголеми и брзината на пламенот. Надворешните услови, исто така влијаат врз тенденцијата кон тропање. При екстремни услови, густината на воздухот е пониска и при согорувањето на смесата од гориво – воздух се ослободува помалку топлина. Исто така при повисока влажност кислородот се сврзува со водената пара и интерферира со некои од реакциите на тропање, што води кон зголемена тенденција кон тропање.

### *Хемиски фактори*

Бидејќи тропањето е предизвикано од хемиските реакции во моторот, консеквентно хемиската структура на поодделните компоненти во составот на бензините игра голема улога во определувањето на отпорот кон тропање. Реакциите кои го овозможуваат тропањето, генерално претставуваат верижни реакции на слободни радикали, кои што се различни од реакциите кои се одвиваат при согорувањето. Овие реакции се одвиваат на пониски температури и токму поради тоа се наречени уште и ладно – пламенски реакции. Пероксидните и хидро пероксидните радикали играат значајна улога во процесот на тропање. Голем е бројот на научни трудови во кои се дискутирани деталите на овие хемиски механизми. Одложено палење, исто така се користи како дескриптор во објаснувањето на хемиската тенденција кон тропање. Хемиските фактори кои влијаат на т.н. тропање во моторите со внатрешно согорување се дадени во Табела 5.3.

**Табела 5.3.** Хемиски фактори кои влијаат на тропањето

Промена во хемиската структура	Промена во тенденцијата кон тропање	
	Зголемување	Намалување
Долги парафински низи	Да	-
Изомеризирани нормални парафини	-	Да
Ароматизирани нормални парафини	-	Да
Алкилирани аромати	-	Да
Заситени цилични прстени	Да	-

Тропањето всушност го намалува индексот на компресија и со тоа влијае врз перформансите и ефикасноста на моторот. Тенденцијата кон тропање зависи од дизајнот на моторот и работните услови врз кои влијаат температурата, парата, притисокот и времето потрошено за високите вредности на овие две својства. Примарно, присуството или отсуство на тропање во моторот, зависи пред сè од антирочачкиот квалитет на горивото, кој што се дефинира уште како октански број.

Проблемите, кои може да се јават при тропањето се: корозија на цилиндарот за согорување па дури и негово оштетување, недоволна ефикасност, односно намалување на моќта на моторот, како и големо количество на недогорени јаглеводороди во издувните гасови кои доведуваат до загадување на воздухот. Решението кое се применува за избегнување на погоре споменатите проблеми е зголемувањето на октанскиот број кај бензините.

Долгото и систематско истражување за причините и превенцијата на тропањето, уште во минатиот век, резултира со користењето на олово алкил компоненти, како што е тетраетилловото, кои драматично ја намалуваат тенденцијата кон тропање на бензините. Меѓутоа, поради низата на недостатоци кои ги поседува овој адитив истиот целосно е исфрлен од употреба. Денес најшироко употребувани адитиви, кои се користат за избегнување на т.н. тропање на моторите, односно за зголемување на октанскиот број се оксигенатите. Најшироко употребувани оксигенати се МТВЕ, ТАМЕ, етанол и т.н. (види оддел 5.1.6 и Табела 5.5.).

### 5.1.5. Октански број

Една од основните најважни карактеристики за одредување на квалитетот на бензините е определувањето на нивниот октански број. Октанскиот број претставува мерливост за способноста на бензинот при согорување да го намали тропањето на моторот (antiknock performance).

Октанскиот број всушност определува дали горивото ќе предизвика тропање во моторот во рамки на одредени работни услови. Колку што е повисок октанскиот број, толку е повисок и отпорот кон тропање. Потребниот октански број на моторот се дефинира според минималниот октански број на горивото што дава отпор кон тропање, во текот на одредена брзина и определени услови. Факторите кои влијаат врз октански број се следните:

1. Конституентите (составот) во горивата
2. Геометријата и големината на комората за согорување
3. Палењето
4. Иницирањето на палење
5. Доводот на воздух (различната доза) и температурата на воздухот
6. Карбураторот или инјекторот на гориво (калибрацијата на индексот воздух - гориво)
7. Амбиенталните услови (притисокот, температурата и релативната влажност).

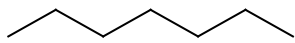
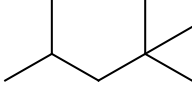
Исто така, отпорот кон тропање всушност го дефинира и квалитетот на бензинот, а во исто време ја лимитира моќноста и потрошувачката што ја користи моторот употребувајќи одреден бензин т.е. колку што е повисок квалитетот на бензинот, толку повисока е и моќноста и ефективност на моторот.

Подетално за лабораториските тест методи со кои се одредува октанскиот број кај бензините види **Анализа 13**.

Во тест методите кои се користат за определување на т.н. антитропачки својства кај бензините, октанскиот број на одреден бензин се споредува со оној на сурогатни смеси подготвени од двата чисти јаглеводороди, *n*-хептан и изооктан (2,2,4-триметилпентан).



Табела 5.4. Октански броеви на јаглеводороди кои се користат како стандарди

Јаглеводород	Октански број
 <i>n</i> -хептан	0
 изооктан (2,2,4-триметилпентан)	100

Изооктанот има октански број 100 и има висок отпор кон тропаче на моторот, додека кај *n*-хептан отпорот кон тропаче е доста низок (има октански број 0). Од широките студии посветени на октанските броеви на индивидуалните јаглеводороди се изведени некои генерални правила.

На пример, нормалните парафини поседуваат најмалку од посакуваните тропачки карактеристики, кои се сè положи со зголемувањето на молекулската тежина. Изопарафините имаат високи октански броеви, во споредба со соодветните нормални изомери и притоа октанскиот број се зголемува со зголемување на степенот на разгранетост на низите. Олефините пак, имаат високи октански броеви, за разлика од соодветните парафини. Нафталените се подобри од соодветните нормални парафини и имаат многу високи октански броеви, додека ароматите имаат пониски октански броеви.

Според тоа, смесите од *n*-хептан и изооктан служат како референтни системи за бензини и истите овозможуваат широк опсег на квалитет кој се користи како антитропачка скала. Точната смеса која што одговара идентично со тестот на отпорот на тропаче на горивото се определува од процентот на изооктан во смесата, што всушност претставува октанскиот број на бензинот. На пример, бензинот со тропачки карактеристики кој одговара на смесата составена од 90% изооктан и 10% *n*-хептан, има октански број 90.

Со прецизни и реални бројки од мерењата на октанските броеви може да се детерминираат и крекинг условите (температура, времето на крекинг, како и притисокот) кои предизвикуваат антитропачки карактеристики на крекираниот бензин. Од досегашната пракса е констатирано дека при високи температури на крекинг и ниски притисоци се продуцира бензин со висок октански број, но притоа се продуцира и поголема количина на гас, крекинг остаток и пепел, во споредба со бензин добиен со дестилација, но крекинг постапката е доста скапа. За да се произведе бензин со висок октански број, температурата на крекинг се дотерува на 510 °C, додека притисокот се движи од 1000 до 350 psi. Ова всушност претставува и лимитот на единицата за термален крекинг, бидејќи на температури повисоки од 510 °C брзо се формира јаглен и единицата станува некорисна по само кратко време. Затоа, во оваа фаза, процесот на добивање на бензин е проширен со развивањето на други процеси, како што се реформирањето, полимеризацијата и алкилацијата со цел да се произведе бензин со висок октански број.

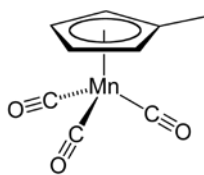
Покрај одредувањето на октанскиот број како клучен параметар, во лабораториската пракса, од аспект на контрола на квалитет, се испитуваат и други својства на бензините како што се: парен притисок, дестилациони криви, калориска вредност, густина, точка на палење, содржина на бензен, содржина на сулфур итн. Овие параметри се важни при конструкција на целосниот профил на испитуваниот бензин, неопходни за негова понатамошна класификација според пропишаните стандарди.

## 5.1.6. Оксигенати

Од 1920 година за подобрување на октанските карактеристики на бензините се користел адитивот тетраетил олово -  $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_4\text{Pb}$  (tetraethyl lead – TEL). Иако во тоа време етанолот бил познат како подобрувач на октанскиот број, кој не е токсичен, достапен и евтин, но за употреба бил избран TEL кој бил попрофитен за производителот. Со текот на годините се покажало дека TEL е невротоксичен и ги оштетува каталитичните конвертори, заради тоа од средината на седумдесеттите години од минатиот век започна да се заменува со оксигенати, а по 2000 година TEL е целосно исфрлен од употреба. Треба да се напомене дека механизмот на подобрувањето на октанскиот број од страна на TEL се базира на формирање на слободни радикали, додека оксигенатите тој ефект го постигнуваат со додавање на кислороден атом во бензините.

Оксигенатите се хемиски соединенија кои што содржат кислород како дел од нивната хемиска структура и се употребуваат како адитиви на бензините во така наречените реформулирани бензини (reformulated gasoline - RFG). Како адитиви во бензините тие го намалуваат количеството на јаглероден моноксидот и чаодот во издувните гасови. Како оксигенати начесто се користат алкохоли или етери (Табела 5.5.). *Алкохоли:* метанол, етанол, изопропил алкохол, *n*-бутанол, *tert*-бутанол. *Етери:* метил *tert*-бутил етер (MTBE), *tert*-амил метил етер (TAME), *tert*-хексил метил етер (TНЕМЕ), *tert*-бутил етер (ETBE), *tert*-амил етил етер (TAEE) диизопропил етер (DIPE).

Соединението метилциклопентадиенил манган трикарбонил (Methylcyclopentadienyl Manganese Tricarbonyl - MMT или MCMT)  $(\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)\text{Mn}(\text{CO})_3$  е оксигенат кој не припаѓа во категорија на алкохоли или етери. Во бензините се додава во концентрација (сметано на манган) од 8-18 mg Mn/L. На пазарот е познат под имињата HiTEC<sup>®</sup> 3000 и Ecotane. Како засилувач на октанскиот број кој не е оксигенат (не содржи кислород) е и фероценот (циклопентадиенил железо). На пазарот е познат како PLUTOcen<sup>(R)</sup>.



MMT,



Фероцен

Алкохолите (особено метанолот) со своите особини како растворувач предизвикуваат оштетување на системот за гориво во автомобилите кои не се дизајнирани за работа со алкохолно гориво, предизвикувајќи корозија и зголемено количество на вода во горивото. Метанолот е помалку растворлив во бензинот отколку етанолот

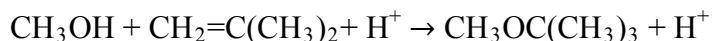
Јаглен моноксидот (CO) е резултат на не целосно согорување на горивото кое зависи од односот на воздух/гориво. Со додавање на оксигенати се постигнува ефект како да се зголемило количеството на воздух за согорување. Оксигенатите исто така го намалуваат количеството на емисија на испарливите органски соединенија (VOC) и РМ честички, но ја зголемуваат емисијата на алдехиди и азотни оксиди (NO<sub>x</sub>). Заради споредните ефекти на оксигенатите нивната процентна застапеност во бензините е ограничена.

Оксигенатни бензини се смеса од бензин и еден или повеќе согорливи течности кои содржат кислород. Оксигенатите бензини треба да содржат минимум 2,7 масени % кислород (еквивалент на 15,0 волуменски % MTBE или 7,4 волуменски % етанол.).

*Особини на МТВЕ*

МТВЕ е најефикасен оксигенат и има многу особини кој го прават добра компонента во бензините во техничка смисла и во контекст на животната средина. Тој има висок октански број и е замена за други засилувачи на октанскиот број. МТВЕ е употребуван како оксигенат од 1979 година за зголемување на октанскиот број на бензините (заради присуството на кислород во молекулата) и ја супституирал употребата на токсичниот тетраетил олово.


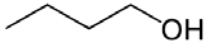
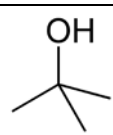
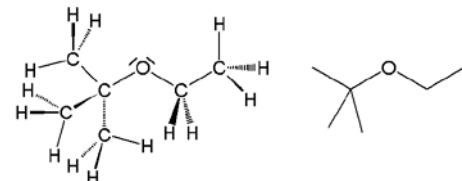
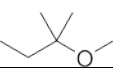
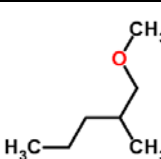
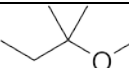
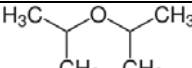
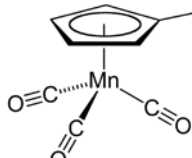
МТВЕ се синтетизира при реакција на изобутилен и метанол, во присуство на катјонската јоноизменувачка смола Amberlyst 15 како катализатор:



Историски МТВЕ бил синтетизиран околу 1960 година во Италија како растворувач, а во 1973 година била отворена првата фабрика.

Предностите на МТВЕ се состојат во тоа што тој е подобар од етанолот во смисла на намалување на емисијата на штетни гасови, поевтин е од етанолот, помалку испарлив, поекономичен за транспорт. Недостатоци на МТВЕ: поседува и токсиколошки карактеристики: спаѓа во Класа 3 на карциногени супстанции кај лабораториски животни, предизвикува тумори на бубрези и тестиси, леукемија, иритант на очите и дишните патишта, главоболка и дезориентираност. Исто така тој не е обновлив, можно карциноген и многу е мобилен во почвата, водите и воздухот.

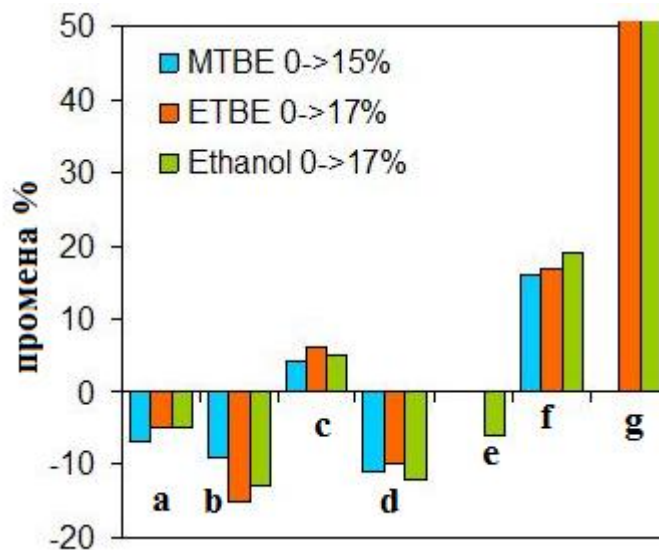
Табела 5.5.. Оксигенати и нивните карактеристики

	Хемиска формула	Содржина на кислород, % масени	Октани, (R+M)/2	Парен притисок, RVP
Метанол	CH <sub>3</sub> OH, CH <sub>4</sub> O, ММ 32,04	50	99	13,02 (31,7 kP)
Етанол	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH, C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O, ММ 40,07	34,73	115	18
Изопропил алкохол	 C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O, ММ 60,10	27	108	?
<i>n</i> -Бутанол	 OH, C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O, ММ 74,12	22	87	4,2
<i>tert</i> -Бутанол	 , C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O, ММ 74,12	22	101	4,1
Метил <i>tert</i> -бутил етер (МТВЕ)	CH <sub>3</sub> OC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> O, ММ 88,15	18,15	110	8
Етил- <i>tert</i> -бутил етер (ЕТВЕ)	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> O, ММ 102,18 	15,66	111	4 20 kP (30 °C)
<i>tert</i> -Амил метил етер (ТАМЕ)	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>  C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> O, ММ 102,18	15,66	105	1,5
<i>tert</i> -Хексил метил етер (ТНЕМЕ)	 CH <sub>3</sub> H <sub>3</sub> C-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub> C <sub>7</sub> H <sub>16</sub> O, ММ 116	14	?	?
<i>tert</i> -Амил етил етер (ТАЕЕ)	 C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> O, ММ 102,17	16	100	3,52
Диизопропил етер (DIPE)	 H <sub>3</sub> C-CH(CH <sub>3</sub> )-O-CH(CH <sub>3</sub> )-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> O, ММ 102,17	16	101	35 kP
Метилциклопен- тадиенил манган трикарбонил	 C <sub>9</sub> H <sub>7</sub> MnO <sub>3</sub> , ММ 218,09	22	?	?

Етерските оксигенати (Табела 5.5.) додадени во бензините значително го подобруваат квалитетот на горивото. Генерално, етерите се подобри оксигенати од алкохолите. Етерите повеќе го зголемуваат октанскиот број, парниот притисок на етерите е релативно низок, тие не прават азеотропи со бензинот и мешањето со бензините е предвидливо. Етерите не содржат ароматични, сулфурни и олефински соединенија. Етерите не се раствораат во вода, мешливи се со бензинот и не се издвојуваат од бензинот. Најпрво МТВЕ се користел само како засилувач на октанскиот број, но потоа и како намалувач на штетните издувни гасови. Намалувањето на штетните издувни гасови зависи од типот на оксигенатот, начинот на мешање на оксигенатот и бензинот, од условите на работа на моторот и од други параметри. Горивата со оксигенати ја намалува емисијата на СО и јагледородни, но може да ја зголемат емисијата на NO<sub>x</sub> (Сл. 5.1а.). Бензинот содржи стотици различни јагледородни соединенија, додека етерите се мономолекуларни течности со ниска температура на вриење. Според тоа, етерите го подобруваат составот на горивото и преку ефектот на разредување.

Генерално, бензините со етерски оксигенати ги намалуваат штетните издувни гасови, но секој поединечно со различна ефикасност (Сл. 5.1а.):

- сите ја намалуваат емисијата на СО. Најголемо намалување е забележано кај гориво со 10% МТВЕ,
- МТВЕ и ЕТВЕ ја намалуваат емисијата на јагледородни,
- МТВЕ и ЕТВЕ малку ја зголемуваат емисијата на NO<sub>x</sub> (DІPE ја намалува емисијата на NO<sub>x</sub>),
- МТВЕ ја зголемуваат емисијата на формалдехид,
- ТАМЕ повеќе ја зголемуваат емисијата на формалдехид отколку МТВЕ,
- ТАЕЕ ја зголемува потрошувачката на гориво.



**Сл. 5.1.а.** Ефект на МТВЕ, ЕТВЕ и етанол врз концентрацијата на некои издувните гасови. Промената во % претставува разлика во емисијата кога во горивото има и нема оксигенати. **a**-јагледородни; **b**- СО; **c**- NO<sub>x</sub>; **d**-бензен; **e**-1,3-бутадиен; **f**-формалдехид; **g**-ацеталдехид.

## Анализа на квалитетот на бензините

Контролата на квалитетот кај бензините се врши по строго пропишани спецификации, со кои се задоволуваат основните параметри кои мора да ги поседуваат бензините за да бидат пуштени во употреба за комерцијални цели. Спецификациите со помош на кои се регулира квалитетот кај бензините се изнесени со договор од страна на четирите одборни групи: производителите на мотори, производителите на горива, корисниците на горива и мотори, како и државната регулаторна комисија. Во САД, тоа е ASTM - *American Society of Testing and Materials*, во Европа е CEN - *Comité Européen de Normalisation* и ISO - *International Organization for Standardization*, а во Велика Британија тоа е IP - *Institute of Petroleum*. Во Македонија, како дел од Европа, исто така се употребуваат слични стандарди за квалитет. Институтот за стандардизација на Република Македонија (ИСРМ) претставува национално тело за стандардизација кое ги претставува националните интереси во меѓународните, европските и регионалните организации за стандардизација.

При одредување на квалитетот кај бензините се употребуваат повеќе стандардни методи за определување на физичко – хемиските особини, значајни при контрола на квалитетот. Најзначајните параметри кои притоа се одредуваат се определување на октанскиот број кај бензините, определување на парниот притисок, густина, калориска вредност, дестилациони криви, точка на палење итн.

За да се задоволат одредени спецификации во врска со перформансите на моторот, потребно е бензините да исполнуваат одредени услови или спецификации, кои се базираат на температурните промени, како и локацијата каде се користи истиот. За таа цел се пропишани стандардни тест методи, со помош на кои се контролира квалитетот на одреден бензин. Примарно, бензинот мора да биде лесно испарлив, за да може да согори комплетно при иницијација на палењето во цилиндарот од моторот. Раната детонација на горивото во цилиндарот може да предизвика деструктивно тропане во моторот. За да не дојде до тоа, бензинот мора да биде хемиски стабилен. Понатаму, исто важно е бензинот да не да формира гума при согорување или други полимерни прекурзори. Многу важно е да се запази заштитата на бензинот од контаминантни честичици или трагови од вода. Присуството на контаминанти мора да биде намалено уште во процесот на добивање, односно уште при рафинирањето, па се до дистрибуцијата на бензинот до резервоарот од машината. За таа цел секој бензин, пред да биде пуштен во употреба за комерцијални цели, подложи на повеќе испитувања. Одредувањето на октанскиот број на бензинот, е од енормна важност од аспект на согорувањето на бензинот во моторот, а игра улога и во зачувувањето на моторот. Понатаму, испарливоста на бензинот, исто така е важна за соодветната работа на моторот.

Во Табела 5.6. се дадени основните граници на квалитет, кои што треба да ги запазува секој бензин, за да може да биде пуштен во употреба за комерцијални цели. Исто така се дадени и методите кои што се применуваат за таа цел, во согласност со стандардите, предложени од државната регулаторна комисија, во однос на локацијата и температурните варијации каде се употребува истиот.

Основен параметар, кој што го определува квалитетот на еден бензин е неговиот октански број, кој всушност укажува на однесувањето на бензинот при согорување во моторите, кои се палат со искра. Секако, незанемарливи и не помалку важни се и останатите параметри кои се испитуваат за утврдување на квалитетот кај бензините.

Од останатите параметри кои најчесто се одредуваат при контрола на квалитетот кај бензините се калориската вредност, парниот притисок, точка на палење, густина, кинематска вискозност, содржина на аромати, содржина на сулфур итн.

Табела 5.6. Параметри кои се одредуваат за контрола на квалитетот кај бензините

Параметар	Величина	Единица	Метод
Хемиска формула	C4 – C12		
Молекулска маса	100 - 105	g/mol	
Специфична тежина, 15 °C	0,72 – 0,78	g / cm <sup>3</sup>	
Густина 15 °C	720 - 775	kg / m <sup>3</sup>	
Температура на вриење	80 - 437	°C	
Парен притисок по Reid методот	8 - 15	psi	
Октански број RON MON (RON+MON)/2	90 – 100 81 – 90 86 - 94		ASTM D 2699 ASTM D 2700
Температура на смрзнување,	-40	°C	
Кинематска вискозност, 40 °C	0,37 – 0,44	Centipoise	
Точка на палење, затворен сад	-45	°C	
Температура на самозапалување	260	°C	
Граници на запаливост	1,4 – 7,6	% v/v	
Содржина на сулфур	10	mg/kg	ASTM D 2622
Содржина на бензен	< 1,0	% v/v	ASTM D 5580
Содржина на кислород	< 3,7	% m/m	ASTM D 4815
Содржина на олефини	< 18	% v/v	ASTM D 1319
Содржина на аромати	< 35	% v/v	ASTM D 5580
Содржина на олово	< 0,005	g/l	ASTM D 3237
Содржина на фосфор			ASTM D 3231
Содржина на манган			ASTM D 2622

## Анализа 11. Одредување на парен притисок (ASTM D 6378; ISO 13016)

Определувањето на парниот притисок, како мерка за испарливоста на супстанциите, е од огромна корист при работа со нафта и нафтени деривати. Имено, парниот притисок претставува корисен параметар при пресметките поврзани со загубата на јаглеводородите и запаливоста на јаглеводородната пара во воздухот. Поради тоа, истиот е важно физичко својство при транспортот и складирањето на испарливите течности (нафтата и нафтените деривати).

Парниот притисок на чиста супстанца во затворен сад претставува силата со која парата притиска над површината и на сидовите од садот. Друга дефиниција за парен притисок е притисокот при кој парата и течната фаза на чиста супстанца се наоѓаат во рамнотежа. Повисокиот парен притисок укажува и поголема тенденција кон испарување.

Значајно за парниот притисок, како својство, е тоа што тој може да корелира со други својства како што е температурата. Корелацијата помеѓу парниот притисок и температурата е од огромно значење во нафтената индустрија при одредувањето на квалитетот на нафтените продукти.

Една од основните и најзначајна равенка, која ја опишува корелацијата помеѓу парниот притисок и температурата е *Clausius - Clapeyron*-овата равенка.

Вообичаен облик на прикажување на оваа равенка е следниов:

$$\ln P_{\text{sat}} = A - \frac{B}{T} \quad (\text{Eq. 5.1.})$$

Каде  $T$  е апсолутната температура, а  $A$  и  $B$  претставуваат позитивни константи, карактеристични за секоја чиста супстанца. Оваа равенка може да се користи за определување на приближно точната температура при која доаѓа до испарување. Константите  $A$  и  $B$  може да се определат од најмалку две познати точки од кривата на зависност помеѓу парниот притисок и температурата. Овие константи всушност укажуваат карактеристиките на кривата на зависност помеѓу парниот притисок и температурата.

Со оваа равенка, од податоците за парниот притисок, може да се пресмета температурата при која доаѓа до испарување на течните супстанции.

Повообичаен облик на користење на *Clausius - Clapeyron*-овата равенка (Eq. 5.1.) е нејзината модификација, позната како *Antoine*-ва равенка дадена со изразот (Eq. 5.2.).

$$\ln P_{\text{sat}} = A - \frac{B}{T+C} \quad (\text{Eq. 5.2.})$$

Каде  $A$ ,  $B$  и  $C$  се познати како *Antoine*-ови константи

Овој облик на равенката поподробно ја опишува корелацијата помеѓу парниот притисок и температурата, бидејќи содржи уште една дополнителна константа. Како и во претходната равенка, и овие константи ги презентираат карактеристиките на кривата на зависност помеѓу парниот притисок и температурата.



Мерењата за парниот притисок за контрола на квалитетот на нафтените деривати се вршени со инструментот прикажан на Сл. А11.1. Овој инструмент претставува иновативно решение при автоматизираното мерење на парниот притисок. Истиот е во согласност со најновите Европски и Американски стандарди.

Анализи за парниот притисок се вршат во согласност со стандардните тест методи за квалитет на течните горива ASTM D 6378.



Сл. А11.1. Апарат за мерење на парен притисок на нафта и нафтени деривати (Eravap)

## Анализа 12. Одредување на температура на палење во затворен сад (Pensky-Martens) (ASTM D 93 Methods A & B, EN ISO 2719 A & B)

Одредувањето на точката на палење претставува емпириска постапка. Затоа важно е за апаратот и процедурата да се следат стандардните спецификации колку што е можно попрецизно. Точката на палење на материјалите се употребува при транспортните барањата за безбедност и за дефинирање на супстанците како „запалив“ и „согорливи“. Точката на палење е една од бројните особини на материјата со кои се одредува севкупната опасност од запалување на материјата.

Постапката за одредување на точката на палење се сведува на поставување на примерокот во садче до означеното ниво. Примерокот се загрева со константна брзина при константно мешање. Во садчето со примерок во рамномерни временски интервали се внесува запалка (пламенче или електрична запалка) при тоа симултано се прекинува мешањето.

Точката на палење се дефинира како најниска температура на течноста на која смесата пареа/воздух над примерокот се пали при воведување на пламен.

Постапките се стандардизирани и детално опишани во стандардите наведени погоре.

Во зависност од вредноста на точката на палење на материјата, времето на мерење изнесува околу 30 до 60 минути. Во текот на мануелното мерење барањата за изведувачот на мерењето се високи, како за ракување со примерокот (да се спречи губење на испарливите материји, прецизна опсервација на точката на палење) како и на крајот чистење на инструментот

Заради комплицираните чекори при мануелното одредување развиени се апарати за автоматско одредување на точката на палење. Работата на операторот со овие апарати се состои во полнење на садчето со примерок, земајќи го предвид претходниот третман на примерокот специфицирано во стандардот, поставување на садчето во блокот за греење и негово отстранување кога мерењето ќе заврши. Долгото време за контрола на покачувањето на температура, внесувањето на запалката и детекцијата на точката на палење се одвива автоматски.

Подолу ќе биде опишан апаратот за автоматско одредување на точката на палење од фирмата Herzog модел HFP339 (Сл. А12.1.).

На Сл. А12.2. е прикажан детален изглед на апаратот за автоматско одредување на точката на палење, модел HFP339 со електрична запалка.

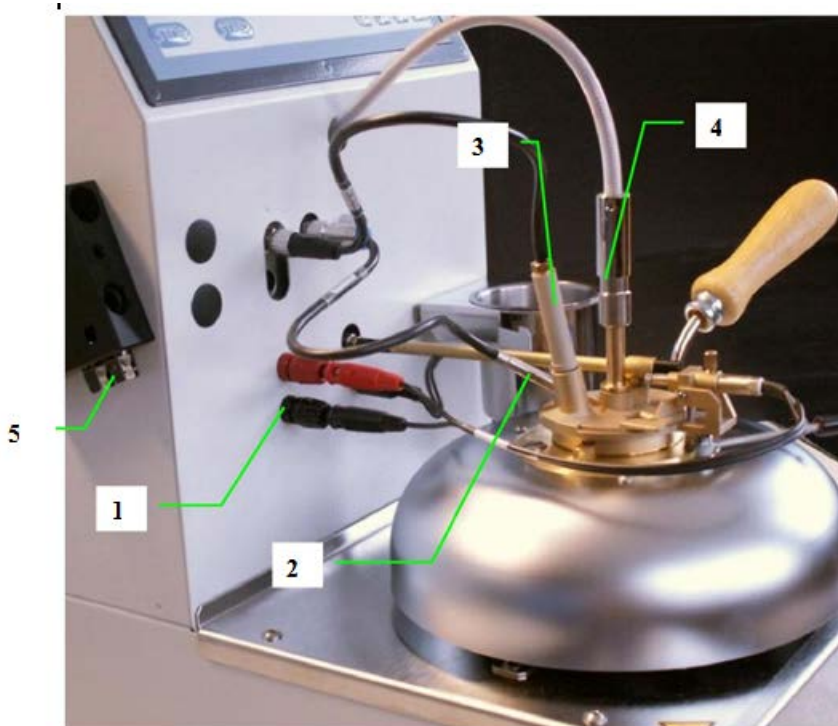
За електрична запалка се користат црниот и црвениот конектор (1 на Сл. А12.2.). Оценката на точката на палење се врши преку термален FP сензор (приклучок со три пола) (2). HFP339 е снабден со термометар со отпорници (4-полен приклучок) (3) кој е поставен во примерок. Прачката за мешалка се протнува во отворот наменет за ротирачката мешалка. Флексибилниот кабел е поврзан со отворот за мешалка со водицата на куќиштето од садчето со примерок (4). Веднаш откако ќе почне мерењето моторот од мешалката започнува со работа и го врти флексибилниот кабел. Страничниот држач (5 на Сл. А12.2.) е наменет за одложување на делот за мешалката, FP - сензорот, термометарот и електричната запалка.

### ***Работа со апаратот за автоматско одредување на точката на палење HFP339***

Командна табла: На предниот дел од HFP 339 се наоѓаат главниот прекинувач, тастатура со дисплеј како и конекторите за термометар за примерокот, FP - сензорот и електричната запалка.



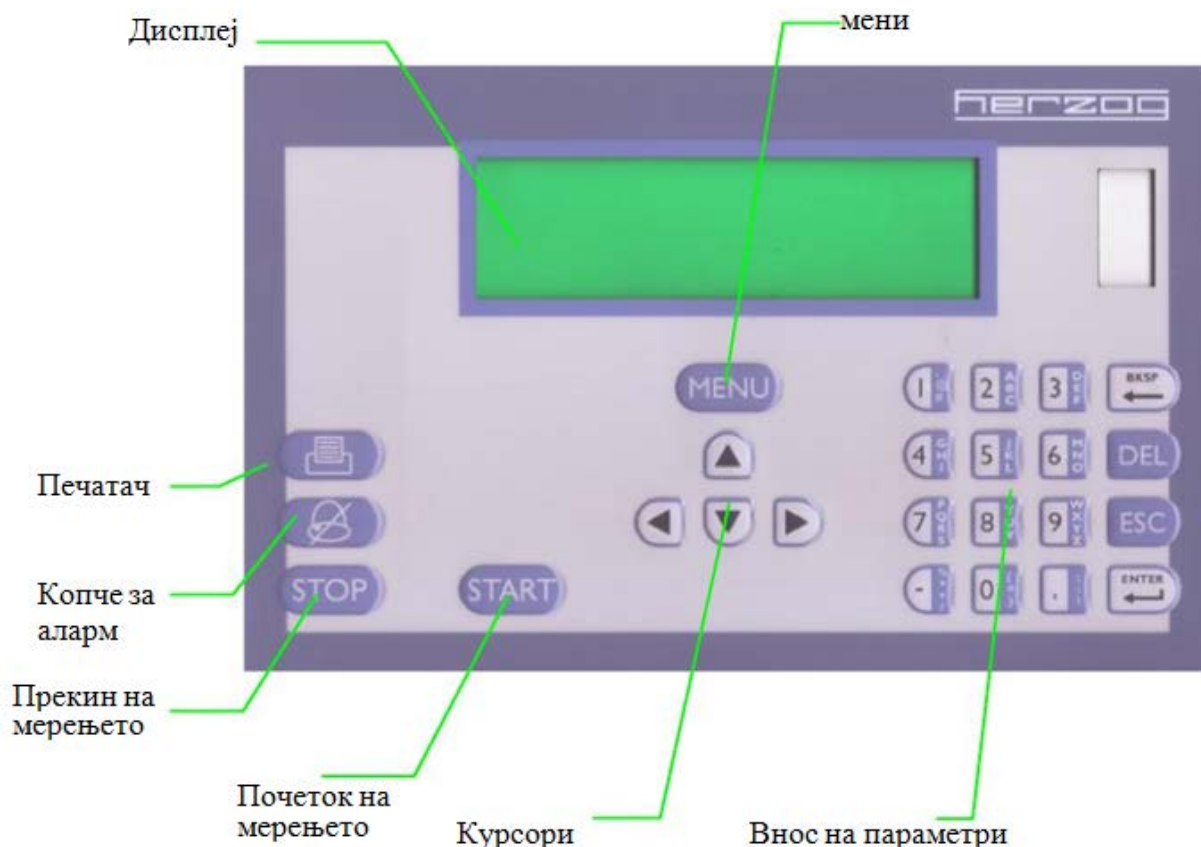
Сл. А12.1. Изглед на апарат за автоматско одредување на точката на палење HFP339.



Сл. А12.2. Детален изглед на апарат за автоматско одредување на точката на палење, модел HFP339 со електрична запалка.

Блок за загревање и садче за примерок: Работните делови на блокот за загревање и садчето за примерок се исклучиво за внесување и вадење на пробата за анализа.

Тастатура / дисплеј: Се користи за комуникација со апаратот, избор на програми, внесување на параметри и покажување, на пример, дијагноза на грешки. Преку дисплејот се добиваат информации за параметрите, измерените резултати итн. (Сл. А12.3.).



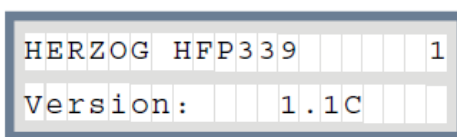
Сл. А12.3. Изглед на тастатурата / дисплејот на апаратот.

Дисплеј: Дисплејот има две реда со 20 места. Првиот ред покажува претежно информации за актуелното подесување или актуелниот статус на мерењето. Покрај информациите, во зависност од избраната функција вториот ред исто така содржи поле за внесување. На пример, број на примерокот. Полето за внесување се препознава по трепкање на курсорот. Ако е дозволено внесување на букви и бројки, соодветната буква или карактер се одбира со повеќекратно притискање на соодветното копче.

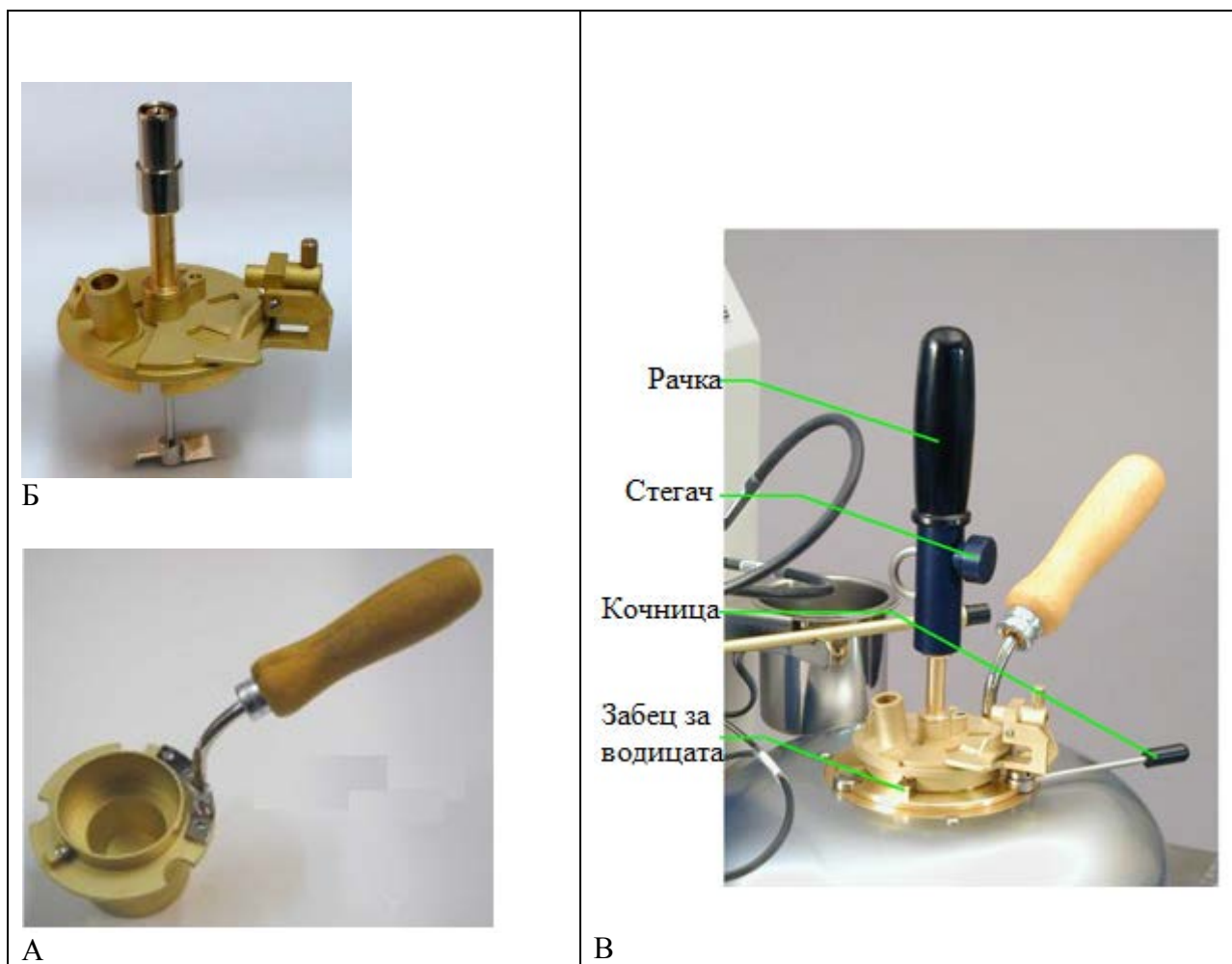
#### Припрема за мерење.

Кога се употребува електрична запалка од суштинско значење е пред да започне мерењето да се провери дали има знаци на механичко или друго оштетување на запалката. Оштетена запалка може да резултира со неправилно палење или температурата на палење нема да биде точна или воопшто нема да се одреди. Фактот дека не може да се одреди температурата на палење може да укаже дека температурата на палење на примерокот лежи над актуелната вредност, така што ќе се очекува повисока точка на палење. Како резултат на ова, примерокот може да се самозапали.

*Вклучување на инструментот:* Се вклучува инструментот. На дисплејот за кратко се појавува типот на апаратот и верзијата на софтверот.



*Поставување на садчето со примерокот:* Се вадат од нивните лежишта мешалката, запалката, термоелементот, термометарот и прачката за мешалка и се поставуваат (се чуваат) на страничниот држач кој се наоѓа на левата страна. За да се отстрани капакот (Б на Сл. А12.4) се употребува специјалниот држач за отстранување (В на Сл. А12.4.). Со ослободување на кочницата, се вметнува држачот во отворот за флексибилниот кабел на мешалката. Се проверува дали е целосно внатре вклопено. Се подига капакот нагоре (внимателно движејќи го лево десно). Со кочницата се ослободува садчето за пробата и се вади од блокот за загревање. Се полни садчето со примерок до ознаката.



Сл. А12.4. А - Сад за поставување на примерокот. Б - Поклопец за садот со примерокот. В – склопен садот и поклопецот.

Се проверува дали садчето е наквасено со примерок над ознаката. Температурата на блокот за греење, садчето за примерок и примерокот смеат да бидат загреани најмногу 20 К под очекуваната температура на палење. Садчето со примерок (А на Сл. А12.4.) се поставува во блокот за загревање. Се става поклопецот врз садчето со примерок така што четвртестиот жлеб



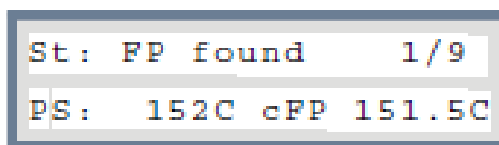
од водицата се израмни со израстокот на садчето со примерок и се притегнува со кочницата. Се проверува дали запалката е оштетена (филаментот дали е свиткан или згмечен), се монтираат мешалката, запалката, FP-сензорот, термометарот и апаратот е подготвен за мерење.

Мерење. За почеток на мерењето се притиска копчето Start. На дисплејот се покажува порака за внесување на идентификација на примерокот. Трепкањето на курсорот го означува местото на внесување на бројот на примерокот. Откако ќе се притисне повторно копчето Start, треба со помош на курсорите да се избере програм.



Во следниот чекор потребно е да се внесе очекуваната вредност за температурата на палење. Откако ќе се проверат сите параметри и ако е потребно да се изменат, мерењето може да почне откако ќе се потврди барањето со притискање на копчето Start. Веднаш со започнување на мерењето започнува да работи и мешалката. Се проверува дали е воспоставено поврзувањето со мешалката. Со самиот почеток ротирачкиот лизгач на водицата на садот за кратко се отвора за подесување на нултата точка. Во следниот циклус на вметнување се проверува дали запалката, FP-сензор и термоелементот се правилно вметнати и позиционирани.

Понатаму одредувањето на температурата на палење се одвива автоматски. Секвенците на одредувањето можат да се следат на дисплејот. Кога температурата на палење е одредена, се слуша звучен сигнал. Се покажува одредената температура на палење. Резултатот од мерењето стои на дисплејот до новото мерење.



### Анализа 13. Одредување на октански број кај бензините (ASTM D 2699 и 2700, МКС EN ISO 5164 и МКС EN ISO 5163)

Октанскиот број како најзначаен параметар во однос на квалитетот на бензинот се определува со помош на два лабораториски стандардни тест методи: определување на *истражувачкиот октански број* и *моторниот октански број* соодветно. (ASTM D 2699 и 2700, и македонски стандарди МКС EN ISO 5164 и МКС EN ISO 5163, кои корелираат со претходните). При определување на овие видови октански броеви, според стандардите, истото мерење се врши со специјално конструирани мотори за оваа примена (Сл. А13.1.).

Една од основните најважни карактеристики за одредување на квалитетот на бензините е определувањето на нивниот октански број. Октанскиот број претставува мерливост за способноста на бензинот, при согорување, да го намали тропачето на моторот (*antiknock performance*).

Октанскиот број всушност определува дали горивото ќе предизвика тропаче во моторот во рамки на одредени работни услови. Колку што е повисок октанскиот број, толку е повисок и отпорот кон тропаче. Потребниот октански број на моторот се дефинира според минималниот октански број на горивото што дава отпор кон тропаче, во текот на одредена брзина и определени услови. Факторите кои влијаат врз октански број се следните:

1. Конституентите (составот) во горивата
2. Геометријата и големината на комората за согорување
3. Палењето
4. Иницирањето на палење
5. Доводот на воздух (различната доза) и температурата на воздухот
6. Карбураторот или инјекторот на гориво (калибрацијата на индексот воздух - гориво)
7. Амбиенталните услови (притисокот, температурата и релативната влажност).

Исто така, отпорот кон тропаче всушност го дефинира и квалитетот на бензинот, а во исто време ја лимитира моќноста и потрошувачката што ја користи моторот употребувајќи одреден бензин т.е. колку што е повисок квалитетот на бензинот, толку повисока е и моќноста и ефективноста на моторот.

Постојат два лабораториски тест методи кои се однесуваат на мерењето на октанскиот број кај бензините. Едниот тест метод (ASTM D2699, МКС EN ISO 5164) се однесува на мерењето на истражувачкиот октански број (**Research Octane Number - RON**), додека другиот метод (ASTM D2700, МКС EN ISO 5163) се применува за мерење на моторниот октански број (**Motor Octane Number - MON**). ИОБ е важен при ниски брзини т.е. градски услови, додека МОБ е поврзан со високи брзини и температури, односно отворен пат. За кој било бензин ИОБ има повисока вредност од МОБ, и разликата помеѓу двата типа на октански броеви се нарекува сензитивност на бензинот. Обично, кога се зборува за октански броеви, доколку во текстот не е поинаку наведено, се мисли на истражувачките октански броеви - ИОБ.

Во тест методите кои се користат за определување на т.н. антитропачки својства кај бензините, октанскиот број на одреден бензин се споредува со оној на сурогатни смеси подготвени од двата чисти јаглеводороди, *n*-хептан и изооктан (2,2,4-триметилпентан).

Изооктанот има октански број 100 и има висок отпор кон тропаче на моторот, додека кај *n*-хептан отпорот кон тропаче е доста низок (има октански број 0). Од широките студии посветени на октанските броеви на индивидуалните јаглеводороди се изнесени некои генерални правила.



Сл. А13.1. Изглед на CFR бензински мотор за одредување на октански број на бензински горива.

Според тоа, смесите од *n*-хептан и изооктан служат како референтни системи за бензини и истите овозможуваат широк опсег на квалитет, кои се користат како анти тропачка скала. Точната смеса, која што одговара идентично со тестот на отпорот на тропаче на горивото, се определува од процентот на изооктан во смесата, што всушност претставува октанскиот број на бензинот. На пример, бензинот со тропачки карактеристики кој одговара на смесата составена од 90% изооктан и 10% *n*-хептан, има октански број 90.

Со прецизни и реални бројки од мерењата на октанските броеви може да се детерминираат и крекинг условите (температура, времето на крекинг, како и притисокот) кои предизвикуваат антитропачки карактеристики на крекираниот бензин. Од досегашната пракса е констатирано дека при високи температури на крекинг и ниски притисоци се продуцира бензин со висок октански број, но притоа се продуцира и поголема количина на гас, крекинг остаток и пепел, во споредба со бензин добиен со дестилација, но крекинг постапката е доста скапа.

За да се произведе бензин со висок октански број, температурата на крекинг се дотерува на 510 °C, додека притисокот се движи од 1000 до 350 psi. Ова всушност претставува и лимитот на единицата за термален крекинг, бидејќи на температури повисоки од 510 °C јагленот се формира брзо и единицата станува некорисна по само кратко време. Затоа, во оваа фаза, процесот на добивање на бензин е проширен со развивањето на други процеси, како што се реформирањето, полимеризацијата и алкилацијата за да се произведе бензин со висок октански број.



## 5.2. Дизел горива

### 5.2.1. Вовед

Rudolf Diesel (1858 –1913) ја развил идејата за дизел мотор и ја патентирал во Германија во 1892. Целта му била да создаде мотор со поголема ефикасност отколку бензинските (Nikolaus August Otto) Otto мотори кои биле воведени во 1876 година. И двата типа се мотори со внатрешно согорување. Дизел бил фасциниран од вториот принцип (закон) на термодинамиката и максималната ефикасност на Carnot-овиот процес, и затоа се обидел, прво теоретски, да го подобри постоечкиот термален мотор. Првиот прототип го направил 1893, а наредната година го патентирал. Во 1897 година со третиот прототип теоријата ја спровел во практика. Diesel, експериментирал со различни горива проследено со измена на дизајнот на моторот. Прототипот од 1895 година бил успешен и ваквиот мотор и гориво се користат и ден денес, а го носат неговото презиме - Дизел. Во почетокот дизел моторите биле гломазни и се движеле релативно споро; се користеле како мотори за бродови, возови и индустриски машини, а подоцна за камиони и автобуси, додека за автомобили биле користени по Втората Светска војна.

Дизел горивата денес ја „движат“ светската економија. Од разнесување на основни намирници по целата Земјина топка, преку производство во земјоделието до производство на електрична енергија. Главни примени на дизел горивата се: друмски транспорт, земјоделие, железнички транспорт, поморски транспорт, градежни машини, воен транспорт и генератори за електрична енергија.

Изразот „дизел гориво“ е генерички; тој се однесува на сите горива кои се употребуваат во мотори кои се палат со компресија т.е. горива за дизел мотори.

Дефиниција според правилникот за квалитетот на течните горива на Република Македонија е:

„Дизелско гориво е течен дериват добиен од сурова нафта кој, се користи во моторите со внатрешно согорување кои работат по дизел постапка, (компресивно палење), за погон на патнички и шински возила за превоз на патници и стоки“.

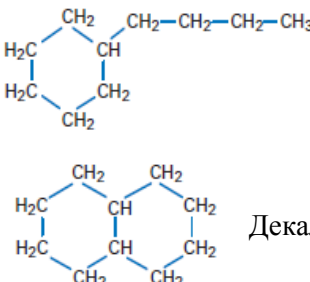
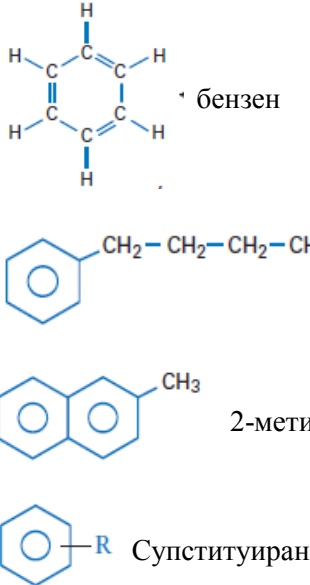
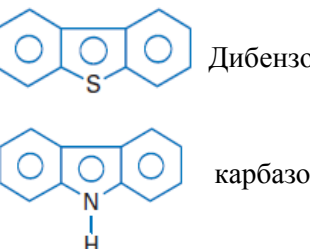
### 5.2.2 Хемиски карактеристики на дизел горивото

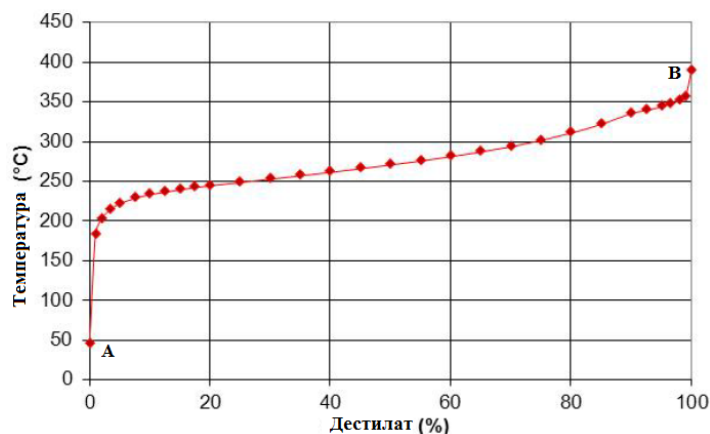
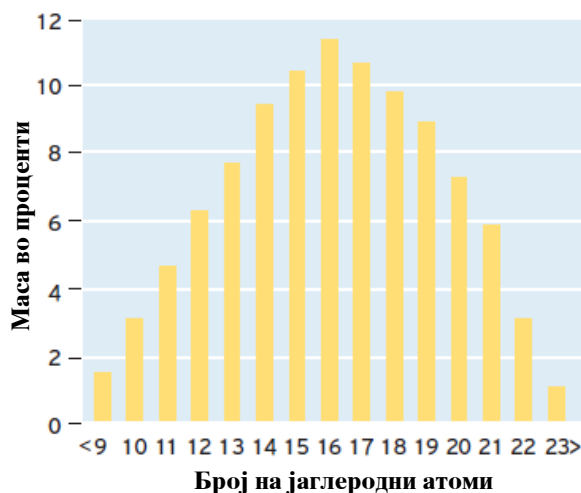
Јаглеводородите присутни во дизел горивото (и во другите нафтени деривати) се органски соединенија на јаглеродот и водородот. Во нафтениите деривати присутни се четири класи на јаглеводороди: парафини, нафтени, олефини и ароматични соединенија. Секоја класа е фамилија од индивидуални молекули кои имаат слична структура, но со различна големина (број на јаглеродни атоми) и геометрија (Табела 5.7.). Класите исто така се разликуваат во односот на водородните наспрема јаглеродните атоми и начинот на кои тие се поврзани помеѓу себе. Застапеност на јаглеводороди во дизел горивото според број на јаглеродни атоми и количество на дестилат според температурата на вриење се дадени на Сл. 5.2.

Постои друга класа синтетички дизел, кој не е добиен од сурова нафта, туку од гасовити горива (gas-to-liquid - GTL diesel). Ваквото дизел гориво се добива од природен гас преку примена на Fischer-Tropsch процесот. Овој процес бил развиен околу 1920 година и користи специјални катализатори за претворба на природниот гас преку јаглерод моноксид и водород, како меѓу продукти, во смеса од синтетички јаглеводороди познати како синтетичка сурова нафта (syn crude). Ваквата сурова нафта потоа се рафинира преку изомеризација, хидрокрекинг т.е. хидротретирање и процес на фракционирање до добивање на целосно гориво. GTL процесите даваат квалитетно гориво со исклучителни особини. Рафинирана синтетичка сурова нафта, GTL дизел, се состои

скоро целосно од парафини, без ароматични јагледороди и олефини, а покрај тоа не содржи ниту сулфур ниту азот. Цетанскиот број на GTL е значително повисок од вообичаениот дизел и се движи од 70 до 75 цетани, меѓутоа тој има слаба лубрикативност и затоа во него треба да се додаваат лубрикантни адитиви. Исто така GTL на ниски температури има слаба проточност. Треба да се напомене дека особините на GTL дизелот се целосно компатибилни со класичната дизел технологија и може да се за заменат една со друга или да се мешаат едно со друго гориво. Во Табелата 5.8. се наведени физичко - хемиските карактеристики (според македонските прописи) кои треба да бидат исполнети за да може дизел горивото да се пушти во промет.

Табела 5.7. Хемиски карактеристики на дизел горивата

<i>n</i> -парафини	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ <i>n</i> -декан
изопарафини	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{-CH-CH}_2\text{-CH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3 \\   \quad \quad   \\ \text{CH}_3 \quad \quad \text{CH}_3 \end{array}$ 2,4-диметилоктан
нафтени	 Бутилциклохексан Декалин
олефини	$\text{CH}_2=\text{CH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ 1-декен
Ароматични соединенија	 бензен Бутилбензен 2-метилнафтален Супституирани ароматични соединенија
Хетероароматични соединенија	 Дибензотиофен карбазол



Сл. 5.2. Застапеност на јаглеводороди во дизел горивото според број на јаглеродни атоми и количество на дестилат според температурата на вриење: А – почетна температура на вриење, В – крајна температура на вриење.

Табела 5.8. Граничните вредности на квалитативните својства на дизелското гориво

Квалитативно својство	Единица	Гранична вредност	
		најмалку	најмногу
Цетански број		51,0	–
Густина на 15 °C	$kg/m^3$	–	845
Дестилација: – 95% (в/в) предестилира до	°C	–	360
Количина на полициклични ароматски јаглеводороди	% m/m	–	11
Количество на сулфур	mg/kg	–	10
Количество на вода	mg/kg	–	200
Температура на филтрабилност за период 01.03 до 14.04 15.04 до 30.09 01.10 до 15.11 16.11 до 28/29.02	°C		- 10(минус10) (нула) - 10(минус10) – 15(минус15)
Лубрицитет (Мазивност) (wsd 1,4) на 60 °C	µm	–	460

### 5.2.3. Дизел горивото и перформансите на моторот

Некои нафтени деривати имаат слично, но не идентични физичко - хемиски карактеристики. На пример, Класа 2 гориво и Класа 2-GT гориво за гасни турбини се слични со 2-D дизел горивото. Класата 1-GT гориво за гасни турбини, Jet A авионското гориво и керозинот кој се користи за осветлување и готвење е слично на 1-D дизел горивото. Овие 4 горива се класа на нафтени деривати со опсег на температура на вриење од 200 °C до 300 °C. Спецификациите на керозинот (kerosene или kerosine) се зададени со D 3699 стандардот. Спецификација за секој нафтен дериват се воведени за да се осигура дека тие се погодни за соодветната намена. Продукти со слични

физичко - хемиски параметри не треба да се заменуваат едни со други без целосно разбирање на барањата за нивна употреба.

Неколку карактеристики за добра работа на дизел моторот се однесуваат на: палењето, бучава од моторот, абење (подмачкување), доволна снага, мала потрошувачка, работа при ниска температура, мала емисија на штетни издувни гасови. Повеќето од овие перформанси зависат од дизајнот на моторот, но ќе бидат разгледани карактеристиките на моторот кои зависат од особините на дизел горивото.

*Цетански број.* Дизел горивото кое лесно согорува или лесно се запалува го подобрува палењето на дизел моторот. Цетанскиот број на горивото го дефинира палењето на моторот. Се смета дека ако според ASTM D 975 стандардот дизел горивото има цетански број 40, тогаш моторот ќе има адекватни перформанси. Во Европа минимум цетански број е 51.

Цетанскиот број е мерка која покажува колку лесно горивото во моторот почнува да гори. Гориво со висок цетански број започнува да гори веднаш по инјектирањето на горивото во цилиндарот, т.е. има кратко време на доцнење (каснење). Обратно, гориво со низок цетански број тешко се пали и имаат подолг период на доцнење (Сл. 5.3).



Сл. 5.3. Зависност на касното палење на дизел моторите од цетанскиот број

Друга карактеристика за квалитетот на дизел горивата е **топлинската вредност** или енергетска содржина на дизел горивото; таа претставува топлината на согорување, односно топлина која се ослободува кога познато количество гориво се согори под одредени специфични услови. Во САД топлинската вредност се изразува во Btu/pound или Btu/gallon на 60 °F. Според SI единиците топлинската вредност се изразува во KJ/kg или на  $m^3$  на 15 °C. За бруто или горна топлинската вредност се смета дека добиената вода при согорувањето е во течна агрегатна состојба, додека за нето или долна топлинска вредност водата е во гасна состојба. Бидејќи моторот ја исфрла водата како гас, нето топлинската (калориската) вредност е соодветна за споредба на горивата. Топлинската вредност се изразува по волумен (на литар), бидејќи горивото се точи во литри.

Еден од проблемите кој се јавува при работата на дизел моторите е оперативноста на ниски температури. Сите горива добиени од средни дестилати ако се изладат на доволно ниска температура ќе исталожат **парафински восоци**. Парафинските восоци претставуваат смеса од кристални јаглеводороди, воглавно со неразгранета низа, помалку разгранети и циклични јаглеводороди. Чистите парафински восоци се топат во опсег од 40 °C до 80 °C. Парафинските восоци се природно застапени во суровата нафта; во дизел горивата тие се растворени во јаглеводородите со помала низа. Кога дизел горивото е подложно на пониски временски температури може да се постигне температура при која парафинските восоци не можат да останат во раствор и тие почнуваат да се таложат. Температурата при која восоците започнуваат да се таложат и горивото почнува да се заматува се вика температура на заматување (cloud point- ASTM D 2500). Кога горивото ќе се излади за околу 3 °C до 5 °C под оваа температура, тогаш горивото станува толку густо што потешко истекува. Оваа температура се нарекува температура на истекување или гел температура (pour point - ASTM D 97). Таложето на парафинските восоци е

актуелно во постудените географски области. Формирањето на восоци исто така може да се забрза со присуство на биодизел во горивото. Восоците може целосно да го затнат филтерот или горивото да го претворат во гел, со што се оневозможува протокот на горивото. За да се избегне проблемот со таложење на восоци се применуваат повеќе пристапи. Во рафинериите дизел горивото се приготвува од фракции со пониска температура на дестилација, или горивото се разредува со пониски фракции. Многу често за да се избегне таложењето на восоци во горивото се додаваат соодветни адитиви кои не ја намалуваат ефикасноста на горивото.

#### 5.2.4. Адитиви за дизел горивата

За правилна работа на дизел моторите и за заштита на деловите од моторот, кон дизел горивата се додаваат различни додатоци (адитиви) како: детергенти, дисперзанти, метални деактиватори, инхибитори на корозијата, засилувачи на цетански број, подобрувачи на протокот, намалувачи на смог, инхибитори на оксидација, биоциди и др. Во Табелата 5.9. се наведени некои од најчесто употребуваните адитиви кон дизел горивата, нивниот тип и функција.

**Табела 5.9.** Адитиви во дизел горивата.

Адитив	Тип	Функција
Детергенти	Полигликоли, базни сурфактанти со азот	Заштита на инјекторот од талози, продолжување на векот на инјекторот
Дисперзанти	Сурфактанти со азот	Спречува конгломерација на саѓи и оксидациони продукти на горивото, го зголемува векот на филтрите
Метал деактиватори	Хелатни агенци	Спречува формирање на гума
Инхибитори на корозија	Амини, амин карбоксилати, карбоксилни киселини	Спречување на корозија во цевките и системот за гориво
<b>Засилувачи на цетанскиот број</b>	Нитратни естери, пероксиди	Го зголемуваат цетанскиот број
Подобрување на протокот	Полимери, восоци	Ја подобруваат точката на истекување
Намалувачи на смог	Органо бариумови соединенија	Го намалуваат издувниот смог
Инхибитори на оксидација	Ниско молекуларни амини	Го намалува таложењето во филтрите и инјекторите
Биоциди	Борни соединенија	Го спречува растењето на бактерии и микроорганизми

Најнеопходни од адитивите секако се **засилувачите на цетанскиот број**. Тоа се соединенија кои лесно се разложуваат и даваат слободни радикали кои го забрзуваат верижното иницирање при дизел согорувањето. Тие го промовираат брзото оксидирање на горивото и ги подобруваат карактеристиките на палењето. Хемиски соединенија какви што се алкил нитрати, етер нитрати, динитрати на полиетилен гликол и некои пероксиди се добро познати засилувачи на цетански број (Табела 5.10.). Најупотребувани меѓу овие се алкил нитратите.

Засилувачите на цетанскиот број ја зголемуваат вредноста на цетанскиот број на дизел горивата. Во определен опсег, повисок цетански број ја намалува бучавата при согорувањето и моторот полесно пали во зимски услови. Големината на засилувањето варира и зависи од типот на моторот и неговата оперативност. 2-Етилхексил нитратот (EHN) или октил нитратот, е најчесто употребуван засилувач на цетанскиот број кај дизел горивата. Тој е термички нестабилен и на високи температури во комората за согорување брзо се разложува. Продуктите на разложувањето помагаат на запалувањето на горивото, а со тоа го намалуваат периодот на доцнење на запалувањето, во споредба на горива без адитив. Зголемувањето на цетанскиот број зависи од

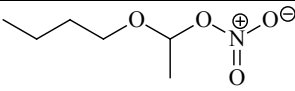
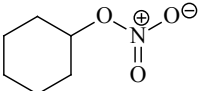
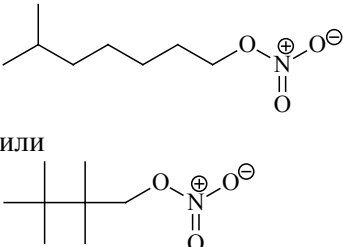
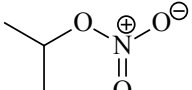
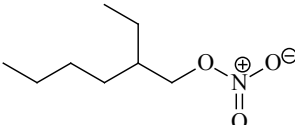
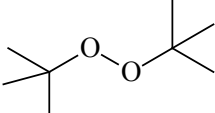
концентрација на EHN и варира од едно гориво до друго. За горива кои веќе природно имаат висок цетански број ефектот е поголем. Зголемувањето на цетанскиот број не е секогаш линеарно со зголемувањето на концентрацијата на EHN. Тој се додава во концентрации од 0,05 до 0,4% од масата на горивото и предизвикува зголемување на цетанскиот број од 3 до 8 единици (Сл. 5.4.).

Недостаток на EHN е тоа што тој ја намалува термалната стабилност на дизел горивото. Ова може да се компензира со адитиви за термална стабилност.

Дитерциерен бутил пероксид (DTBP) е уште еден адитив за засилување на цетанскиот број на дизел горивата кој нашироко се употребува, но тој е помалку ефикасен од EHN. Но DTBP не ја намалува термалната стабилност на повеќето горива и не содржи азот (што е важно во смисла на загадување на околината).

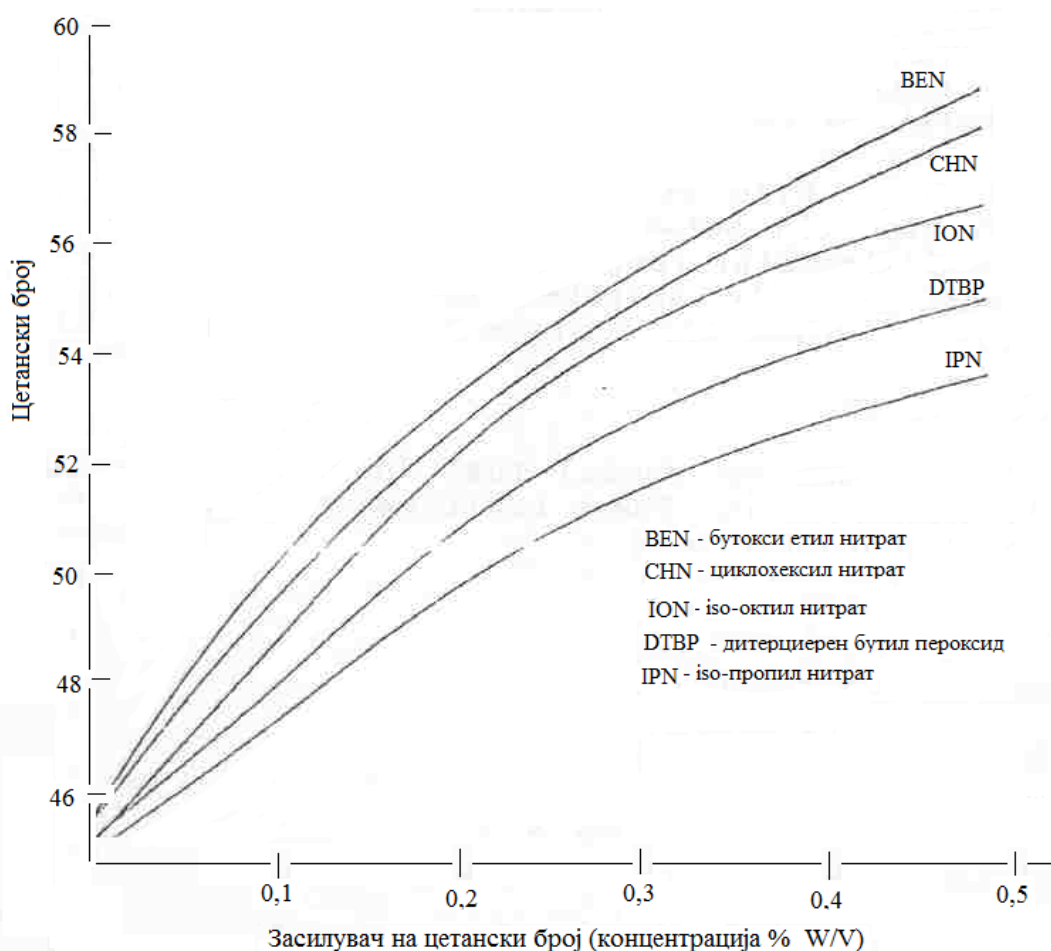
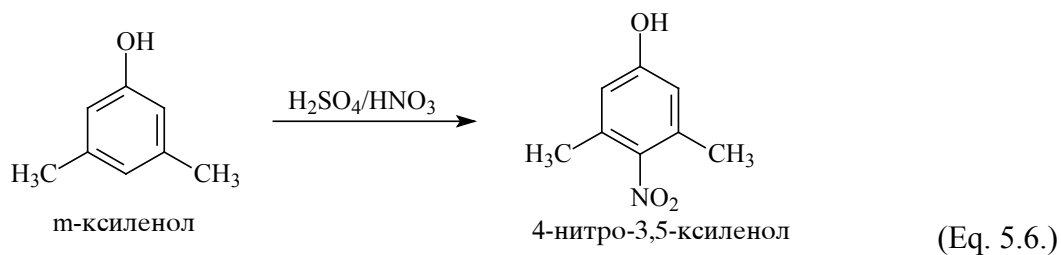
Други алкил нитрати, како етер нитрати, пероксиди и некои нитрозо соединенија констатирано е дека се ефективни засилувачи на цетанскиот број, но тие не се во широка употреба.

**Табела 5.10.** Засилувачи на цетанскиот број

Кратенка, име и синоними	Структурна формула
BEN, бутокси етил нитрат (1-butoxyethyl nitrate; nitric acid 1-butoxyethyl ester)	
CHN, циклохексил нитрат (nitric acid, cyclohexyl ester)	
ION, iso-октил нитрат (6-Methylheptyl nitrate) или 2,2,3,3-Tetramethylbutyl nitrate	
IPN, iso-пропил нитрат (Nitric acid, 1-methylethyl ester; propan-2-yl nitrate)	
EHN, 2-етилхексил нитрат, (2-ethylhexyl nitrate)	
ТВР или DTBP, дитерциерен бутил пероксид, (Di-tert-butyl peroxide; 2-Methyl-2-[(2-methyl-2-propanyl)peroxy]propane)	

Концентрацијата на нитратните адитиви засилувачи на цетанскиот број се одредува според стандардот D 4046 ( Standard Test Method for Alkyl Nitrate in Diesel Fuels by Spectrophotometry).

Методот се базира на симултана хидролиза на нитратниот естер од дизел горивото со 65 % сулфурна киселина и нитрирање на *m*-ксиленолот од ослободената азотна киселина (Eq. 5.6.). Добиениот нитроксиленол се екстрахира од реакционата смеса со натриум хидроксид кој формира жолта боја. Бојата се мери спектрофотометриски на 452 *nm* и концентрацијата на алкил нитратот се одредува од калибрациона крива.



Сл. 5.4. Зависност на цетанскиот број од концентрацијата на засилувачите на цетанскиот број

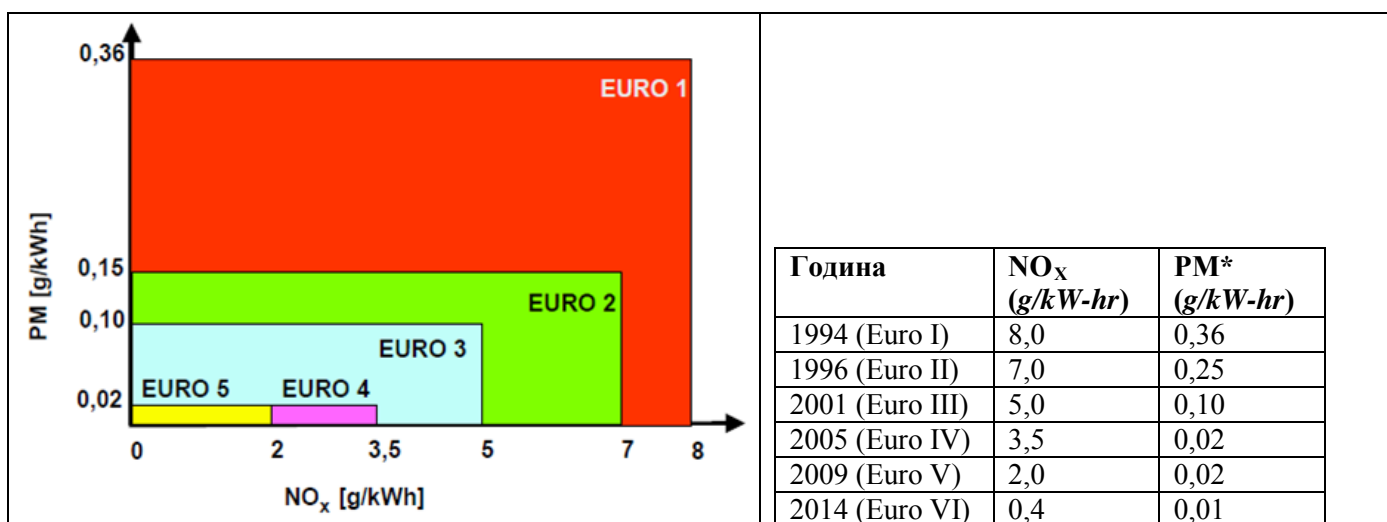
## 5.2.5. Дизел горивата и загадувањето на животната средина

При работата на дизел моторите издувните гасови кои потекнуваат од согорувањето на дизел горивата содржат многу не доволно согорени јаглеводороди, оксиди на јаглеродот, азотот и сулфурот кои претставуваат загадувачи на животната средина (Табела 5.11.). Заради ова во 2002 година, Парламентот на Европската унија, за годините 2005 и 2008, вовел построги мерки за емисијата на гасови, кај тешките дизел машини, со кои, споредено со дотогашниот лимит на емисија (80% на азотни гасови и 60% на штетни честички), истиот значајно би требало да се намали, со што би се намалило и загадувањето на животната средина, предизвикано (во најголема мера) од овие материи. Азотните гасови, кои што се ослободуваат во околината, се доста штетни. Тие во вид на азотна киселина, заедно со сулфурната киселина ги предизвикуваат т.н. кисели дождови. Исто така, подолгата изложеност на високи концентрации на азотни оксиди предизвикува иритации на респираторниот систем кај луѓето. Партикуларните честички, пак, кои се ослободуваат при емисија, претставуваат полициклични ароматични јаглеводороди, за кои се мисли дека имаат канцерогени својства. Заради ова, се воведени нови стандарди (Euro 4 и Euro 5), за емисија на издувните гасови, со кои би требало значајно да се редуцира емисијата на загадувачите. На Сл. 5.5. се прикажани развојот и границите на европските стандарди Euro I до Euro VI.

**Табела 5.10.1** Критериуми според ЕУ и СЗО за загадувања на воздухот предизвикани од работата на дизел горивата.

Критериум за загадување	Просечно време	Стандарди за максимални просечни концентрации	
		ЕУ	СЗО
Озон (O <sub>3</sub> ), <i>ppm</i>	1 час; 8 часа	-; 0,10	—; 100 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
Јаглен моноксид (CO), <i>ppm</i>	15 мин.; 1 час; 8 часа	83; 25; 8,3	100; 30; 10 $\text{mg}/\text{m}^3$
Азот двооксид (NO <sub>2</sub> ), <i>ppm</i>	1 час; годишно	0,17; 0,033	200; 40 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
Сулфур двооксид (SO <sub>2</sub> ), <i>ppm</i>	1 час; 24 часа; годишно	0,29; 0,10;	—; 20; — $\mu\text{g}/\text{m}^3$
Респираторни честички (PM <sub>10</sub> )*, $\mu\text{g}/\text{m}^3$	24 часа; годишно	50; 40	50; 20
Фини честички (PM <sub>2,5</sub> ), $\mu\text{g}/\text{m}^3$	24 часа; годишно	- ; -	25; 10

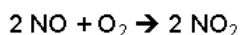
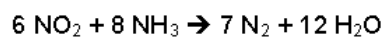
\*PM - Particulate Matter.



**Сл. 5.5.** ЕУ стандарди за тешки дизел возила (\*Particulate Matter)

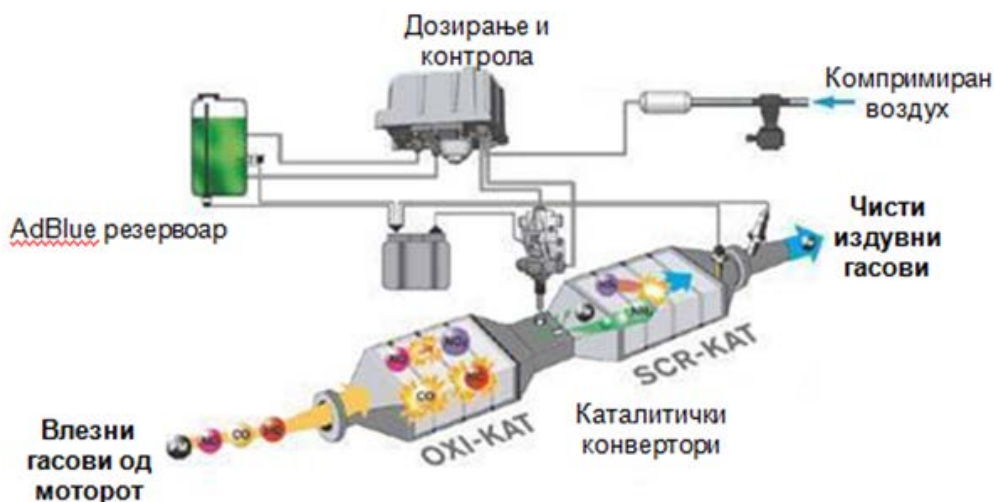


За да се постигнат овие европски стандарди за намалување на азотните оксиди во издувните гасови кај дизел горивата се превземени технички модификации при работата на дизел мотори. Една од мерките, после долги дискусии, бил воведувањето на техниката на така наречена Селективна каталитична редуција (SCR), која дала решение за повеќето од дилемите. Имено, ако моторот работи под услови кои го оптимизираат согорувањето на задоволувачко ниво, тогаш со SCR методот емисионите азотни гасови преку ќерамиден катализатор ќе се конвертираат со помош на редуцирачки агенс во едноставни супстанции. Како најсоодветен редуцирачки агенс за оваа цел се покажал амонијакот. Хемиската реакција, која се случува кај издувните гасови во ќерамичкиот катализатор е редуција на азотните оксиди  $\text{NO}_2$  и  $\text{NO}$  со помош на амонијакот ( $\text{NH}_3$ ), и тоа според следниве реакции:



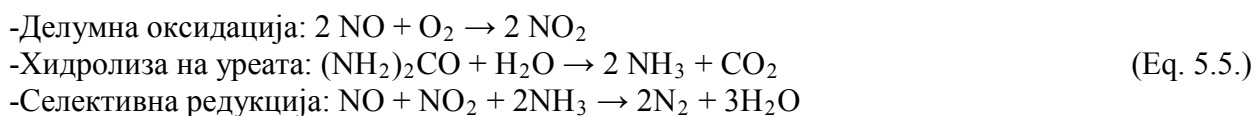
Од дадените равенки се гледа дека, азот диоксидот ( $\text{NO}_2$ ) реагира директно со амонијакот ( $\text{NH}_3$ ), додека азот монооксидот ( $\text{NO}$ ) прво се оксидира до азот диоксид ( $\text{NO}_2$ ), а понатаму при оваа реакција, освен вода, се продуцира и молекуларен азот ( $\text{N}_2$ ), кој е природно застапен во атмосферата (80%).

Заради потребата да се оптимизира емисијата на гасови од дизел моторите, соодветни додатни делови можат да се комбинираат при што: издувните гасови прво патуваат преку оксидациски катализатор, поставен непосредно после издувната гранка на моторот, каде  $\text{NO}$  се конвертира во  $\text{NO}_2$ , а не запаливите јаглеводороди се оксидираат до  $\text{CO}_2$  и вода. Потоа, по вбригувањето на воден растворот на уреа (AdBlue) и неговата хидролиза до  $\text{NH}_3$  и  $\text{CO}_2$ , смесата од  $\text{NO}$  и  $\text{NO}_2$  се трансформира во не токсичен азот и вода. На Сл. 5.6. е прикажана шема на ваков комбиниран систем за третман на издувни гасови.



Сл. 5.6. Шема на комбиниран систем за третман на издувни гасови, врз основа на SCR методот и додаток на воден раствор од уреа во издувниот систем (AdBlue е едно од комерцијалните имиња за 30% воден раствор на уреа).

Користењето на воден раствор од уреа како извор на амонијак е заради тоа што амонијакот, сам по себе, претставува многу агресивен и штетен гас. Уреата ослободува амонијак токму во издувните струи кои имаа високи температура:



Единствен недостаток на уреата е што истата не може да се користи како чиста супстанца, бидејќи е во облик на бел прашок, која не може лесно да се додаде во издвнните гасови во точно определени количини, па затоа се користи воден раствор на истата. Уреата не е отровна, не делува како иритант, и не е познато никакво нејзино карциногено или мутагено својство. Хемиски, таа претставува диамид на јагленовата киселина, со хемиска формула  $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ , без боја и мирис, која лесно дисоцира во вода. Таа претставува краен метаболит во метаболизмот на протеините кај сите цицачи, па со тоа и кај човекот, кој дневно излучува околу 20-35g од оваа супстанца преку урината.

За користење на уреата во SCR методот, се користи раствор на технички чиста уреа во дејонизирана вода, која лесно се дозира и со која лесно се ракува. Овој раствор содржи 32,5% уреа, чија точка на кристализација, изнесува минимум  $-11^\circ\text{C}$ , па затоа е потребно складирање на истиот на повисока температура од оваа, но сепак не премногу висока за да не дојде до ослободување на амонијакот ( $> 50^\circ\text{C}$ ). Поради тоа во танкерите за складирање, мора постојано да се одржува собна температура, за да не дојде до кристализација на растворот, или пак негова деградација. Овој воден раствор на уреа се дистрибуира под интернационалниот назив “AdBlue”, во Европа или попознат како “DEF - Diesel Exhaust Fluid”) во САД. Квалитетот, како и својствата на 32,5% воден раствор на уреа се дефинирани со ISO Standard 22241. Потрошувачката изнесува 2% од потрошеното дизел гориво.

**Анализа 14. Одредување на дестилациона крива кај дизел горивата при атмосферски притисок**

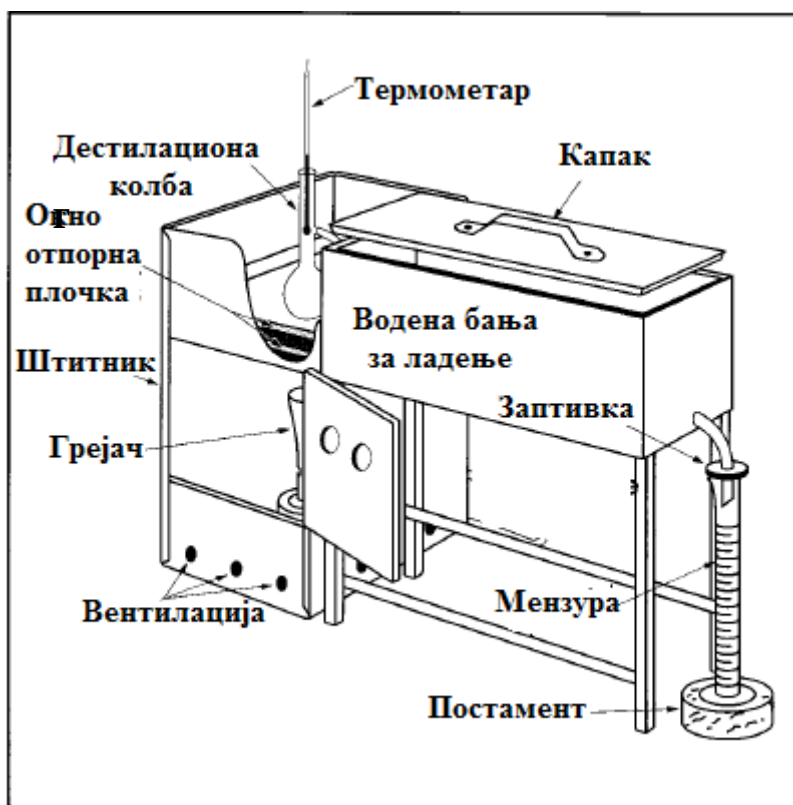
(ASTM D86, EN ISO 3405)

Методот за одредување на дестилациониот опсег на нафтните деривати преку едноставна дестилација е во употреба откако постои петрохемиската индустрија. Тој е најстар метод кој се употребува во ASTM и EN ISO стандардите. Карактеристиките на испарливите (дестилационите) јаглевородороди имаат важно влијание врз нивната безбедност, особено кога се применуваат како горива или растворувачи. Дестилациониот опсег дава информации за составот, особините и однесувањето на горивото во текот на складирањето и употребата. Испарливите компоненти се главен показател за тенденцијата на јаглевородородите да формираат потенцијално експлозивни пари. Дестилационите карактеристики се особено значајни како во автомобилските бензини така и за авионските бензини. Присуството на компоненти со висока температура на вриење во горивата значително го зголемуваат степенот на формирање на цврст талог. Дестилационите граници на нафтните деривати се дел од спецификациите на продуктот при производството и контролата на квалитетот.

Методот за одредување на дестилациониот опсег под атмосферски притисок е лабораториска постапка за одредување на дестилационите карактеристики на лесни и средни дестилати, автомобилски бензини, авионски бензини, дизел горива, керозини и други нафтени деривати. Овој метод не е применлив за продукти кои имаат поголемо количество остаток при дестилацијата. Анализата може да се изведува мануелно и автоматски.

**Постапка.** Во зависност од составот на примероците, нивниот парен притисок, очекуваната почетна и крајна температура на вриење тие (примероците) се делат во 5 групи. Поставувањето на апаратурата, температурата на кондензаторот и другите параметри се дефинираат според групата во која припаѓа примерокот. Примерокот се сипа во колба за дестилација од 100 mL и се дестилира под зададени услови за соодветната група при амбиентален притисок. Се врши систематско следење на температурата и количеството дестилат, а исто така се запишува и остатокот и загубата при дестилацијата. Резултатите на анализата се изразуваат како % дестилат за даден опсег на температура, прикажан во табела или графички со така наречена дестилациона крива (Сл. А14.3.).

**Апаратура.** Основни компоненти на дестилационата единица се дестилационата колба, кондензаторот и придружната водена бања за ладење, металниот заштитник за дестилационата колба, грејачот, држачот за колбата, термометарот и мензурата во која се собира дестилатот. На Сл. А14.1. шематски е прикажана апаратура за одредување на дестилациона крива при атмосферски притисок (мануелно одредување), а на Сл. А14.2. се прикажани комерцијални апаратури за одредување на дестилациона крива при атмосферски притисок (А – мануелно одредување, Б – автоматско одредување)

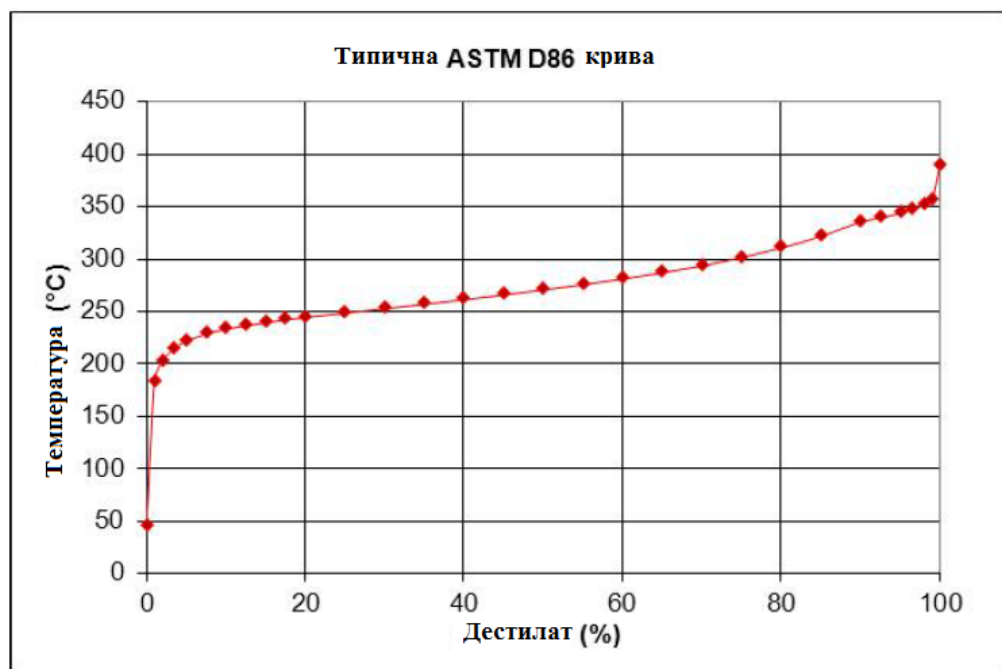


Сл. А14.1. Шематски приказ на апаратура за одредување на дестилациона крива при атмосферски притисок (мануелно одредување)



Сл. А14.2. Апаратура за одредување на дестилациона крива при атмосферски притисок. А – мануелно одредување, Б – автоматско одредување

дестилат %	Тем. °C
Почетна точка на вриење	50
5	230
10	240
15	245
20	248
30	250
40	260
50	275
60	280
70	295
80	310
85	325
90	340
95	345
Остаток 2 %	
Загуба 3 %	



Сл. А14.3. Приказ на резултатите од анализата за одредување на дестилациона крива на дизел гориво при атмосферски притисок изразени како % дестилат за даден опсег на температура (табеларен и графички приказ).

**Анализа 15. Одредување на температура на филтрабилност на дизел горивата**

(ASTM D 6371, EN 116)

Температура на филтрабилност (Cold filter plugging point - CFPP) на дизел горивата претставува најниската температура, изразена во °C, при која даден волумен на дизел гориво сеуште поминува низ стандардизиран изладен филтерен систем во зададен временски период. Со овој тест се одредува најниската температура при која дизел горивото слободно ќе протекува низ филтерен систем, што е важен параметар за дизел моторите при зимски услови, кога може да дојде до блокирање (затнување) на филтрите со восочни компоненти формирани во горивото. Одредувањето на оваа температура е исто така важна за примена на адитиви кои ја снижуваат температурата на филтрабилност. Со додавање на адитиви CFPP може да се снижи за 10 до 20 °C.

*Принцип на методата:*

На собна температура 50 mL примерокот се филтрира и се лади под одредени услови, во интервал од 1°C, се спроведува со пипета под контролиран вакуум низ филтер со зададена густина. Постапката се повторува ладејќи го примерокот за по 1°C се додека не започне формирањето на кристали од парафински восок (виши јаглеводороди) кои ќе го забават или спречат протокот на горивото низ филтерот. Кога полнењето на пипетата при првото затнување на филтерот надминува 60 секунди, тогаш тоа укажува на најниската температура на филтрабилност, односно CFPP.

За одредување на CFPP се користи не автоматизирана и автоматизирана апаратура (Сл. А15.1.).



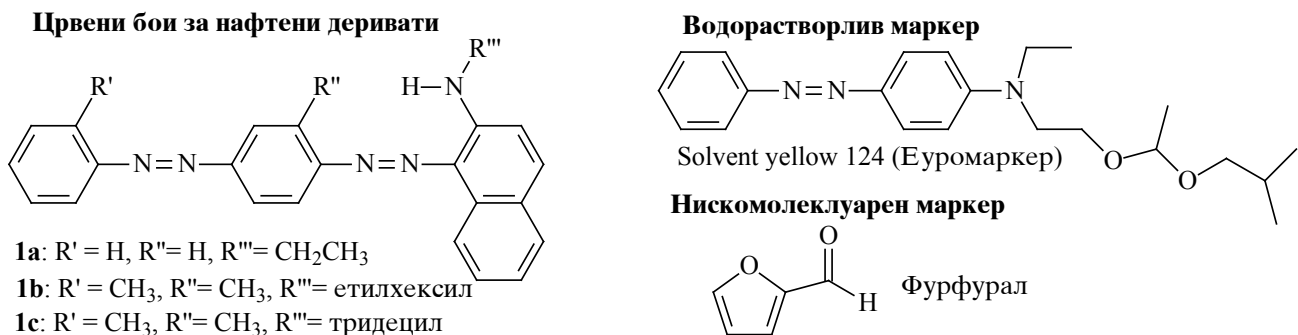
**Сл. А15.1.** Изглед на автоматизирана апаратура за одредување на најниска температура на филтрабилност на дизел горивата

## Анализа 16. Одредување на боја и маркери во лесно масло - спектрофотометриски (ASTM D 6258 )

Дефиниција за нафта за горење според правилникот за квалитетот на течните горива на Република Македонија е:

„Лесно масло за горење (*gasoil*) е течен дериват добиен од сурова нафта или која и да било друга смеса добиена од суровата нафта, кај која помалку од 65% од волуменот (вклучително и загубите) предестилира до 250 °C и кај која најмалку 85% од волуменот (вклучително и загубите) предестилира до 370 °C. Во оваа група спаѓаат Екстра лесното масло за домаќинство и Екстра лесно масло за домаќинство“.

За да се разликува лесното масло за горење (нафта за горење) од дизел горивото кон него се додаваат бои и маркери. Боите кои се додаваат во нафтени деривати се органски соединенија и служат за разликување на нафтени деривати за различна употреба кои истовремено имаат различни тарифни броеви (различна цена). Дериватите кои се со пониски давачки се обојуваат со специфична боја во зависност од намената. Во Република Македонија нафтата за греење и нафтата за земјоделски машини се обојува црвено за да се спречи незаконско нејзино користење во обични дизел горива (автомобили, камиони, автобуси, и сл.). Покрај основната боја, за да се избегнат манипулации во горивото се додава и маркер. Боите и маркерите мора да бидат растворливи во неполарни растворувачи на база на јаглеводороди и треба да имаат соодветни особини за согорување.



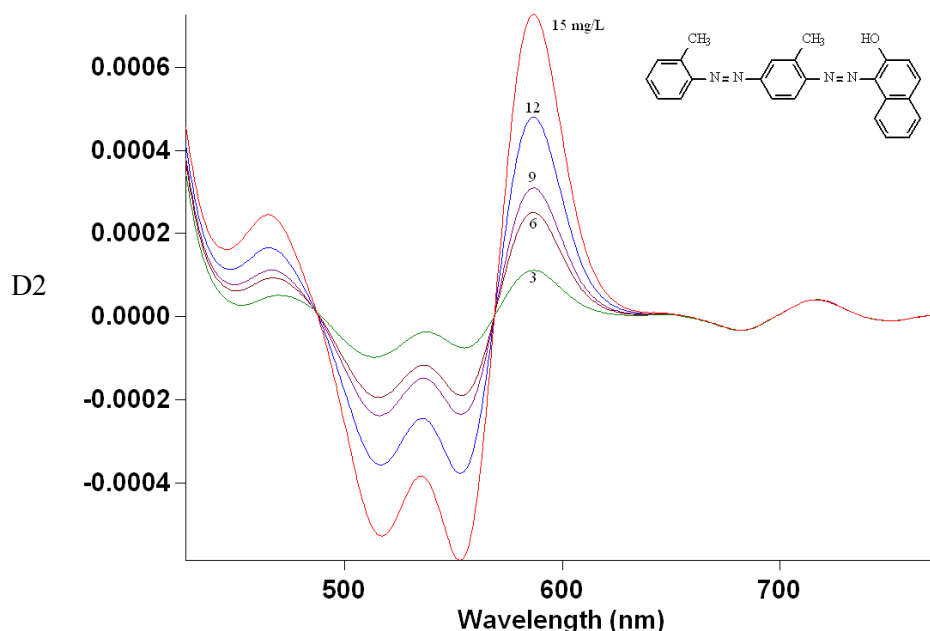
Сл. А16.1. Структурни формули на црвени бои и маркери за нафтени деривати

На Сл. А16.1. се прикажани најчесто употребувани црвени бои (**1a-1c**) и маркери. Најчесто употребувана црвена боја за нафтени деривати во Република Македонија е **1a** (Solvent Red 19), а како маркер се употребува или жолтиот водорорастворливиот Solvent yellow 124 (Euromarker) или нискомолекуларниот фурфурал.

Одредувањето на концентрацијата на бојата и маркерот лабораториски се изведува на два начини: спектрофотометриски и со HPLC метода.

Спектрофотометриската метода за одредување на концентрација на боја и маркер во нафта за горење се врши според стандардот ASTM D 6258 (Standard Test Method for Determination of Solvent Red 164 Dye concentration in diesel fuels).

За квалитативно и квантитативно одредување на боја и маркер се користи втор извод од ултравиолетов спектар (деривативна спектрофотометрија) на нафтениот дериват. Се конструира калибрациона крива од црвена боја (Sudan IV) како референтен стандард во ксилен на бранова должина од 450 -750 nm. Примерокот нафта директно се анализира под истите услови мерејќи ја разликата во амплитудата на максимумот (538±20 nm) и минимумот (561±20 nm). На Сл. А16.2. е прикажан изгледот од УВ спектри (втор извод - D2) од кои е конструирана калибрационата крива (Сл. А16.3.).

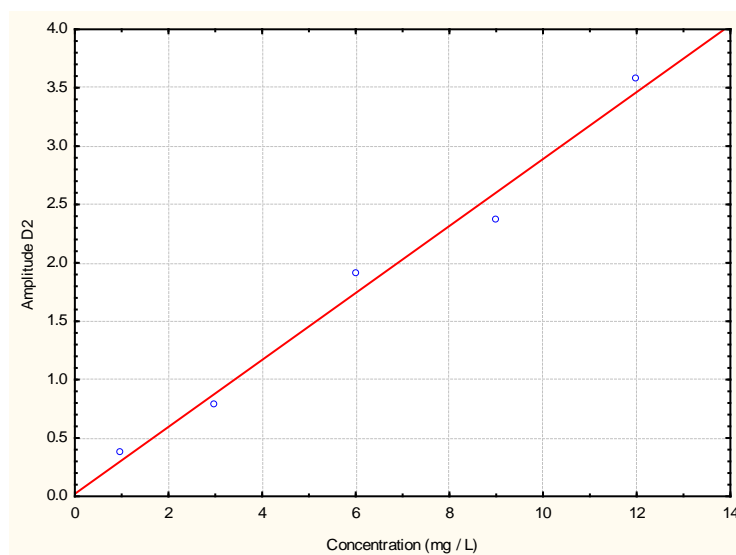


Сл. А16.2. Ултравиолетови спектри (втор извод) на примероци црвена нафта која содржи различна концентрација на боја Sudan IV.

Концентрација на примерокот се пресметува според изразот:

$$\text{Конс. (mg/L)} = 2,10567 + 2,38393 \times (D^2)$$

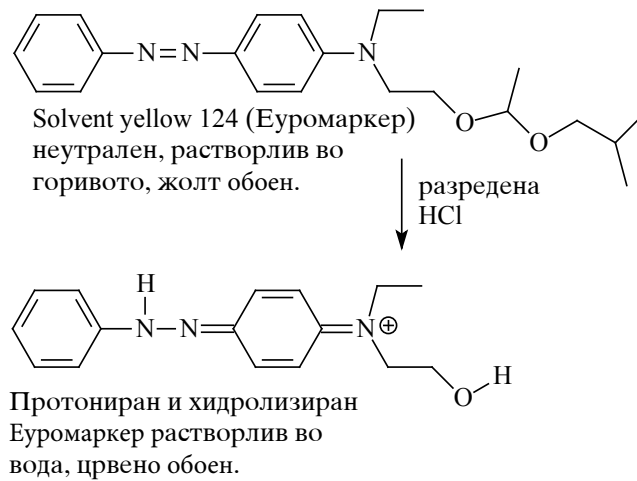
Каде (D2) е амплитудата помеѓу максимумот и минимумот на наведената бранова должина.



Сл. А16.3. Калибрационен график за одредување на концентрацијата на бојата Sudan IV во нафта.

За одредување на жолтиот Еуромаркер во примерокот нафта се додава еднакво количество разредена HCl при што настанува хидролиза на маркерот кој поминува во водениот слој каде што е присутен и протонираната црвена боја (Сл. А16.4.).

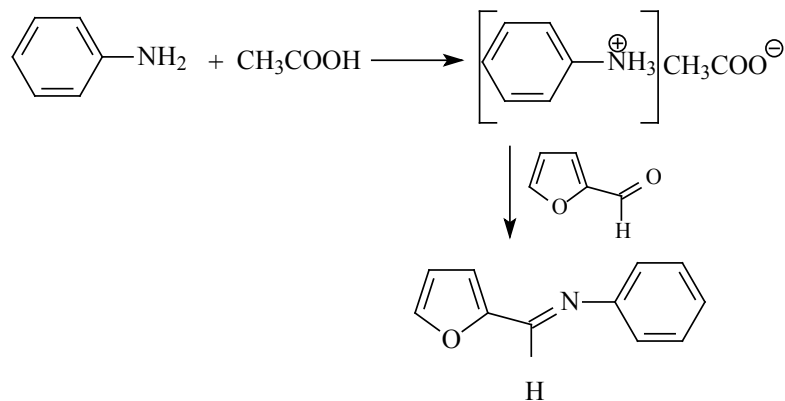




#### Сл. А16.4. Хидролиза на Solvent yellow 124

Вкупната концентрација (боја и маркер) се одредува на ист начин како погоре. Од разликата помеѓу вкупната концентрација (црвеното обојување од бојата и црвеното обојување од маркерот) се пресметува концентрацијата на маркерот.

Ако не е присутен Еуромаркер, тогаш се пристапува кон спектрофотометриско одредување на фурфуралот. Одредувањето се заснова на следната реакција:



#### Сл. А16.5. Формирање на Schiff –ова база при одредување на фурфуралот како маркер.

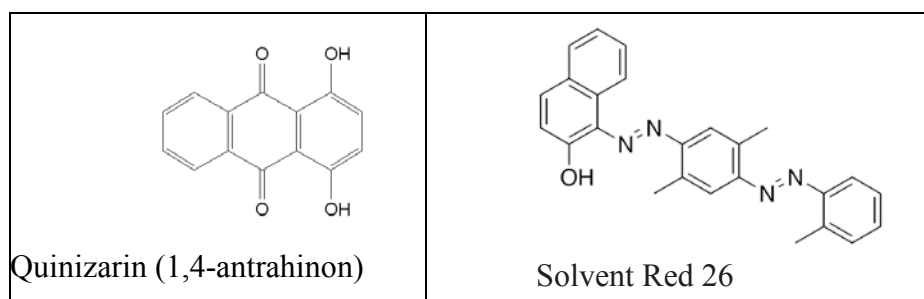
Се конструира калибрациона крива со стандарден раствор од фурфурал.

**Анализа 17. Одредување на маркери во лесно масло со HPLC**

(ASTM , ISO )

Како што видовме во претходната Анализа 16, Solvent Yellow 124 се користи како маркер за дизел горивата, а HPLC методот е препорачан од Европската Комисија за негово одредување. Маркерот во дизел горивата треба да биде присутен во концентрации од 6 до 9 mg/L. Границата на детекција изнесува 0,02 mg/L, а квантификационата концентрација изнесува 0,07 mg/L.

Боите кои се употребуваат за обојување и маркери за горивата најчесто се диазо бои кавки што се: Solvent Red 19 (Сл. А16.1а.), Solvent Red 24 (Sudan 4) (Сл. А16.2.) и Solvent Red 26 (Сл. А17.1.). Антрахинонските бои се употребуваат за зелена и сина нијанса (Сл. А17.1.). Во Европа како маркер се користи Solvent Yellow 124 (Сл. А16.1) (познат уште како SY124, Sudan 455, Somalia Yellow и Euromarker yellow). Solvent Yellow претендира да биде тешко (со економична постапка) неговото отстранување од горивото. Различни земји користат различни бои и маркери за дизел горивата.

**Сл. 17.1.** Структурни формули на Quinizarin (1,4-antrahinon) и Solvent Red 26Принцип на одредување и опрема:*HPLC систем:* HPLC-пумпа со константен проток; инјектор 20 µl,*Колона:* 5 µm silica должина 200- 250 mm, дијаметар 3.0 до 5 mm (на пр. Waters Spherisorb 5 µm или Luna 5 µm Silica Phenomenex).*Предколona:* silica (на пр. Spherisorb S5W Waters).*Детектор:* UV/VIS 450 nm, или diode array 410 nm и 450 nm. *Мобилна фаза:* во колба од 2000 mL се мешаат 40 mL етил ацетат и 1960 mL толуен.

*Референтни раствори:* се прави референтен основен раствор од SY124 со концентрација 100 mg/L, така што се вага Solvent Yellow со точност до 4-та децимала, потребен за 500 mg/L колба и се раствора во ксилен. Се меша и се остава да стои преку ноќ.

**Табела А17.1.** Калибрациони раствори за одредување на Solvent Yellow 124

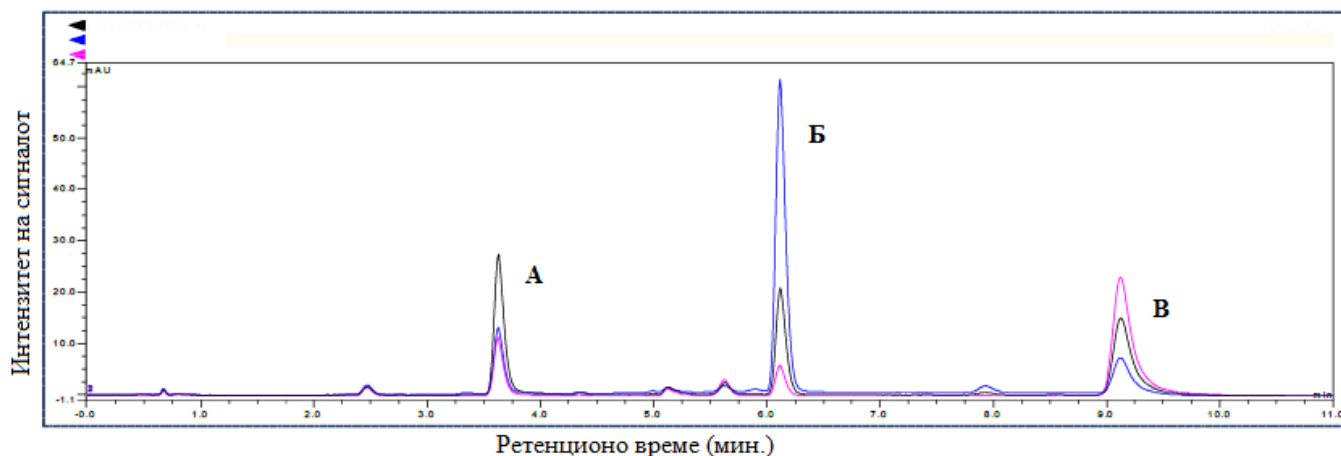
Концентрација (mg/L)	Волумен на референтниот основен раствор (mL)	Во краен волумен (mL)
Приближно 10	10	100
Приближно 5	5	100
Приближно 1	1	100

*Постапка:* се зема репрезентативен примерок, ако не е чист се филтрира низ шприц со филтер 0,45 µm PTFE и се поставува во шишенца за примерок.

*Одредување:* примерокот и калибрационите раствори се анализираат во дупликат. Се започнува со трите калибрациони раствори. Со едни калибрациони раствори се анализираат максимум 12 примероци. Мерењето секогаш се завршува со повторно мерење на стандардните раствори.

Калибрационата крива треба да минува низ нулата. Ако корелациониот коефициент на линеарната регресија за сите калибрациони точки е подобра од 0,999, тогаш калибрационата крива е соодветна. Ако ова не е исполнето треба да се провери целиот систем.

На Сл. А17.2. се прикажани пиковите на Solvent Yellow 124 (Б) за концентрации од 1, 5 и 10 mg/L.



Сл. А17.2. HPLC хроматограм на анализираните: **А.** Quinizarin (1,4-antrahinon), **Б.** Solvent Yellow 124 (Euromarker) **В.** Solvent Red 24 (Sudan 4) со три различни концентрации.

**Анализа 18. Одредување на вкупен сулфур во дизел горивата (WDXRF метод)**

(ASTM D 2622, ISO 20884)

A18.1. Одредување на вкупен сулфур во дизел горива

Сулфурот може да предизвика абеење на дизел моторите како резултат на корозивната природа на неговите согорливи продукти, кое предизвикува таложење врз цилиндарот и клиповите на моторот. Содржината на сулфур во горивото зависи од потеклото на суровата нафта од која тој е произведен и од методите на производство во рафинеријата. Сулфурот може да биде присутен во горивото во различни форми: како меркаптани, сулфиди, дисулфиди или хетероциклични органски молекули (на пример, тиофени). Дозволеното количество на сулфур во дизел горивата зависи од типот на моторот (мотори со мала брзина или со голема брзина) и оперативните услови. Моторите со мала брзина може да толерираат повеќе сулфур, отколку тие со голема брзина, бидејќи тие оперираат под релативно константна брзина и оптоварување. Под вакви услови маслото за подмачкување, течноста за ладење и зоната за согорување покажуваат мали флукуации. Ваквата непроменлива температура ги прави спорите мотори потолерантни на сулфур. Дизел горивата со поголемо количество сулфур се непожелни од чисто технички причини, без разлика на типот на моторот. Кога сулфурот во горивото ќе се комбинира со присутната вода се формира кисел раствор кој ги кородира металните делови на моторот.

Постојат повеќе методи за одредување на количеството на **вкупен** сулфур во горивата:

ASTM D 2622, ISO 20884: Браново дисперзивна флуоресцентна спектрометрија со X-зраци (Wavelength Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry - **WDXRF**). Опсегот на концентрација која што може да се одреди зависи од типот на инструментот и од природата на примерокот, а за примероци на дизел гориво долната граница на одредување изнесува 0.0010 масени %.

ASTM D 4294: Енергетско дисперзивна флуоресцентна спектрометрија со X-зраци (Energy Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry - **EDXRF**). Со овој метод се одредува количеството на вкупен сулфур со концентрација од 0,05 до 5 % масени.

ASTM D 5453: Метод со ултравиолетна флуоресценција (Ultraviolet Fluorescence – UVF), е применлив на примероци во цврста, течна или гасовита состојба (нафта, дестилати, моторни горива, лубриканти) кои содржат од 1,0 до 8000 mg/kg вкупен сулфур.

ASTM D 129: Метод на калориметриска бомба. Овој метод е применлив за било кој нафтен дериват кој содржи мало количество лесно испарливи материи и може точно да се извага без загуба при вагањето. Примерокот треба да содржи најмалку 0,1 % сулфур.

A18.2. Основи на флуоресценцијата со X - зраци

Флуоресценцијата со X-зраци (XRF) е аналитичка техника која ја користи интеракцијата на X-зраците со материјата за да го одреди нејзиниот елементален состав. XRF е не деструктивна техника која е применлива за примероци во цврста, течна и прашлива состојба. Постојат две XRF методологии: енергетски дисперзивна (Energy Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry - EDXRF) и браново дисперзивна (Wavelength Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry - WDXRF) техника. Секоја од овие техники има и предности и недостатоци. Опсегот на детектирани елементи варира во зависност од конфигурацијата на инструментот, но типично со EDXRF техниката може да се одредат елементите од натриум до уран, а со WDXRF од берилиум до уран. Концентрацијата на елементите кој може да се одреди се движи во опсег од ppm (дури и пониско) до 100%. Границата на детекција зависи кој елемент се одредува и во каква матрица се наоѓа, но во принцип потешките елементи имаат подобра граница на детекција.

**X-зраците** се дел од електромагнетниот спектар и се карактеризираат според енергијата која е помеѓу енергијата на ултравиолетовото зрачење и гама зрачењето. Типичната бранова должина изнесува од 0,01 до 10 nm, која е еквивалентна на енергија од 125 keV до 0,125 keV. Како што е познато, во почетокот на дваесеттиот век Röntgen ја констатирал пенетрирачката природа на X-зраците (Röntgen-ски зраци) и неговата медицинска примена. Меѓутоа, интеракцијата на X-зраците со материјата е многу покомплексна отколку само „минување низ неа“. Кога ќе дојде во контакт со материјата, дел од X-зраците се апсорбираат, дел се расејуваат, а ако не се случи ни едното ни другото, тогаш тие поминуваат низ материјата. Кога се одвива апсорпција X-зраците стапуваат во интеракција со материјата на атомско ниво и предизвикуваат последователна флуоресценција – тоа е таа флуоресценција со X-зраци (XRF) која е основа на XRF спектроскопијата. Покрај процесот на апсорпција / флуоресценција, X-зраците може да се расеат од материјалот. Расејувањето може да се одвива со и без загуба на енергија кое се нарекува Compton-ово и Rayleigh-ово расејување, соодветно (Сл. А18.1.). Односот на овие процеси зависи од дебелината, густината и составот на примерокот, како и од енергијата на X-зраците

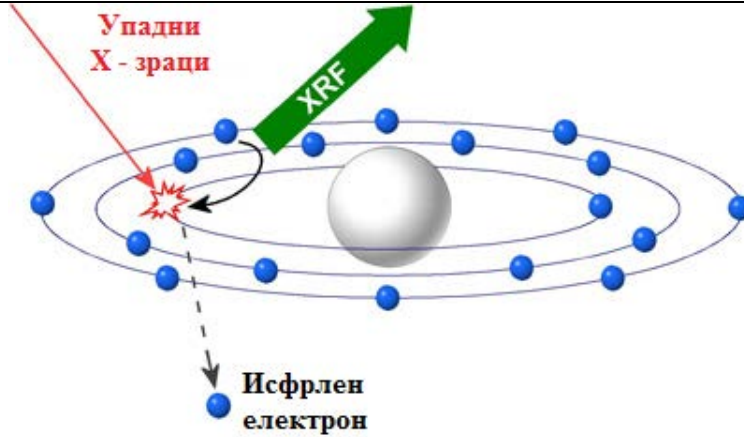


Сл. А18.1. Интеракција на X-зраците со материјата.

**Флуоресценција со X – зраци (XRF)** на ниво на атом може да се опише со три едноставни чекори (Сл. А18.2.):

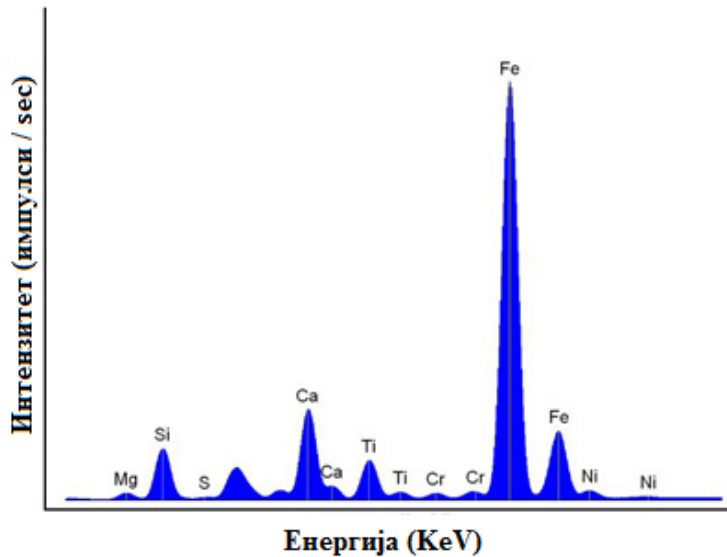
1. Упадните X-зраци исфрлаат еден електрон од орбиталата на атомот на материјата.
2. Празниот простор кој се формира во орбиталата резултира со висока енергија и ја прави конфигурацијата на атомот нестабилна.
3. За да се обнови рамнотежата, електрон од повисокото енергетско ниво го пополнува слободниот простор. Бидејќи тоа е пониско енергетско ниво, вишокот енергија се емитира во форма на флуоресцентни X-зрачење.

Енергетската разлика помеѓу исфрлениот електрон и електронот кој доаѓа на неговото место е карактеристичен за атомот на секој хемиски елемент во кој се одвива процесот на флуоресценција. Заради тоа, енергијата на емитираната флуоресценција предизвикана од X-зраците е директно поврзана за специфичниот елемент кој се анализира. Ова е клучот што ја прави XRF техниката брза аналитичка постапка за одредување на елементалниот состав на примерокот кој се испитува. Треба да се напомене дека енергијата на флуоресценцијата за даден елемент не зависи од хемиската форма на елементот. На пример, сигналот кој потекнува од калциумот е ист, без разлика дали тој доаѓа од  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{CaO}$  или  $\text{CaCl}_2$ .



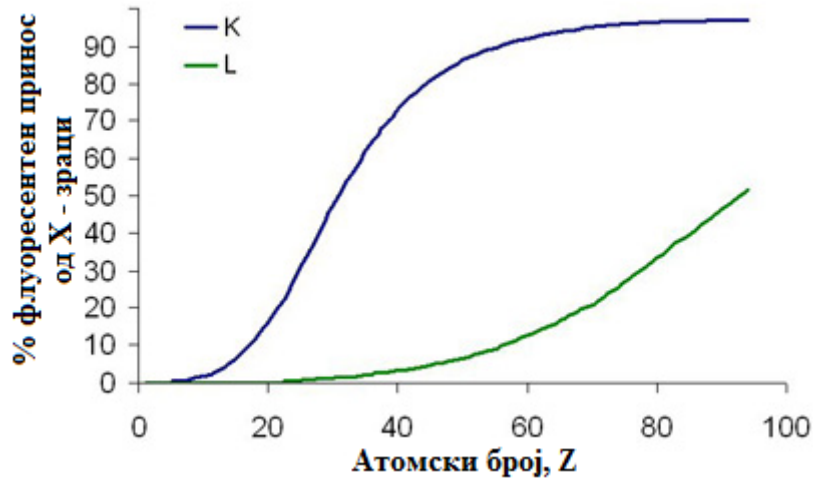
Сл. А18.2. Принцип на флуоресценцијата со X-зраци.

Бидејќи потешките атоми имаат орбитали во неколку електронски слоеви (К слој, L слој, М слој) можни се повеќе флуоресцентни премини. На пример, при интеракција на X-зраците со електроните од К, L и М слојот ќе резултира со празнина формирана во К слојот, која потоа се пополнува со електрон од L или од М слојот. Во двата случаи ова се означува како К премин. Алтернативно, празнината формирана во L слојот, последователно ќе биде пополнета со електрон од М слојот; ова се означува како L премин. Така, за еден елемент можни се голем број XRF пикови и тие се присутни во спектарот со различен интензитет, формирајќи карактеристична форма (како отпечаток на прсти) специфична за секој елемент (Сл. А18.3.).



Сл. А18.3. XRF пикови за различни хемиски елементи

Апсорпцијата на X-зраците од примерокот варира и зависи од енергијата на зраците. Како по правило, зраците со пониска енергија се апсорбираат повеќе отколку зраци со поголема енергија. Не сите упадни X-зраци резултираат со флуоресценција. Интензитетот на флуоресценцијата како резултат на интеракцијата на X-зраците со примерокот се изразува како флуоресцентен принос, кој претставува однос помеѓу флуоресцентните X-зраци и упадните X-зраци. На Сл. А18.4. е прикажан К и L флуоресцентниот принос како функција од атомскиот број Z. Како што се гледа од графиконот, флуоресцентниот принос за лесните елементи е многу мал, што се одразува на чувствителноста на нивното одредување.



Сл. A18.4. K и L флуоресцентен принос како функција од атомскиот број Z.

**XRF спектроскопијата**, како што напомниме, е техника на анализа на флуоресценцијата предизвикана од X-зраци, со цел да се добијат информации за елементалниот состав на примерокот кој се испитува. Клучни компоненти на типичен XRF спектрометар се (Сл. A18.5.):

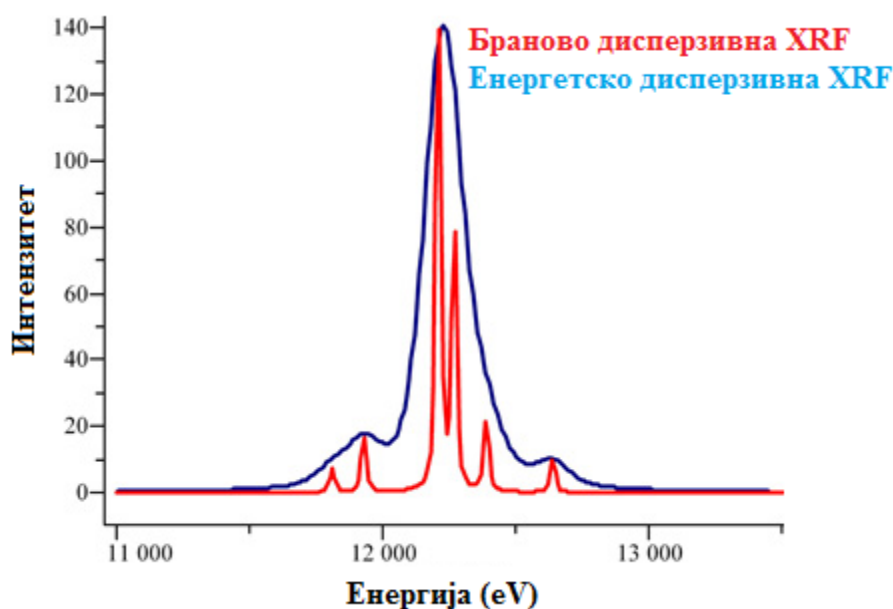
- извор на X-зраци за озрачување на примерокот,
- лежиште за примерокот
- детектор на емитираната флуоресценција

Резултатниот XRF спектар се прикажува како графикон интензитет на зрачењето (импулси во секунда) наспрема енергијата во eV. Како што напомниме, постојат две XRF спектроскопии: енергетски дисперзивна (Energy Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry - EDXRF) и браново дисперзивна (Wavelength Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry - WDXRF) спектроскопија, кои воглавно се разликуваат според начинот на кој се детектира и анализира флуоресценцијата.



Сл. A18.5. Клучни компоненти на типичен XRF спектрометар.

При EDXRF детекцискиот систем ја мери директно разликата во енергиите на емитираната флуоресценција, додека при WDXRF детекцијата на флуоресценцијата физички е поделена според брановата должина на зрачењето (Сл. A18.6.). Всушност, главната разлика помеѓу двата пристапи се состои во резолуцијата, имено WDXRF има резолуција помеѓу 5 eV и 20 eV, додека EDXRF има резолуција во опсег од 150 eV до 300 eV, во зависност од типот на детекторот.



Сл. А18.6. Разлика во резолуцијата помеѓу WDXRF и EDXRF техники.

XRF спектрите (особено EDXRF) се погодни за брза (во минути) **квалитативна елементална анализа** за елементи од натриум до уран. Асигнацијата на лентите (идентификацијата) е релативно едноставно, бидејќи секој елемент има пик кој се појавува на фиксна положба, сепак преклопувањето на лентите може да направи конфузија при идентификацијата, но проблемот се решава софтверски. Слично, можат да се појават дополнителни пикови, вклучително ленти од Rayleigh-ови и Compton-ови расејувања. Сето ова треба да се има во вид за да се избегнат погрешни интерпретации. Детекционата граница изнесува под ppm ниво.

XRF спектроскопијата исто така се користи и за **квантитативна анализа**. Висината на пикот (јачината на сигналот) за секој елемент е пропорционална со концентрацијата на елементот во примерокот. Треба да се обрне внимание бидејќи два или повеќе елементи можат да влијаат на сигналот. Квантитативната анализа најчесто се изведува со калибрациони стандарди во слична матрица како анализираниот примерок и се изразува како интензитетот на пикот наспрема концентрацијата на стандардот.

### А18.3. Анализа на вкупен сулфур со инструментот Oxford Instruments MDX1000 анализатор

Апаратот Oxford Instruments MDX1000 анализатор (Сл. А18.8.) претставува автоматизиран ED/WD XRF инструмент за брзо одредување на сулфур во нафтени деривати.

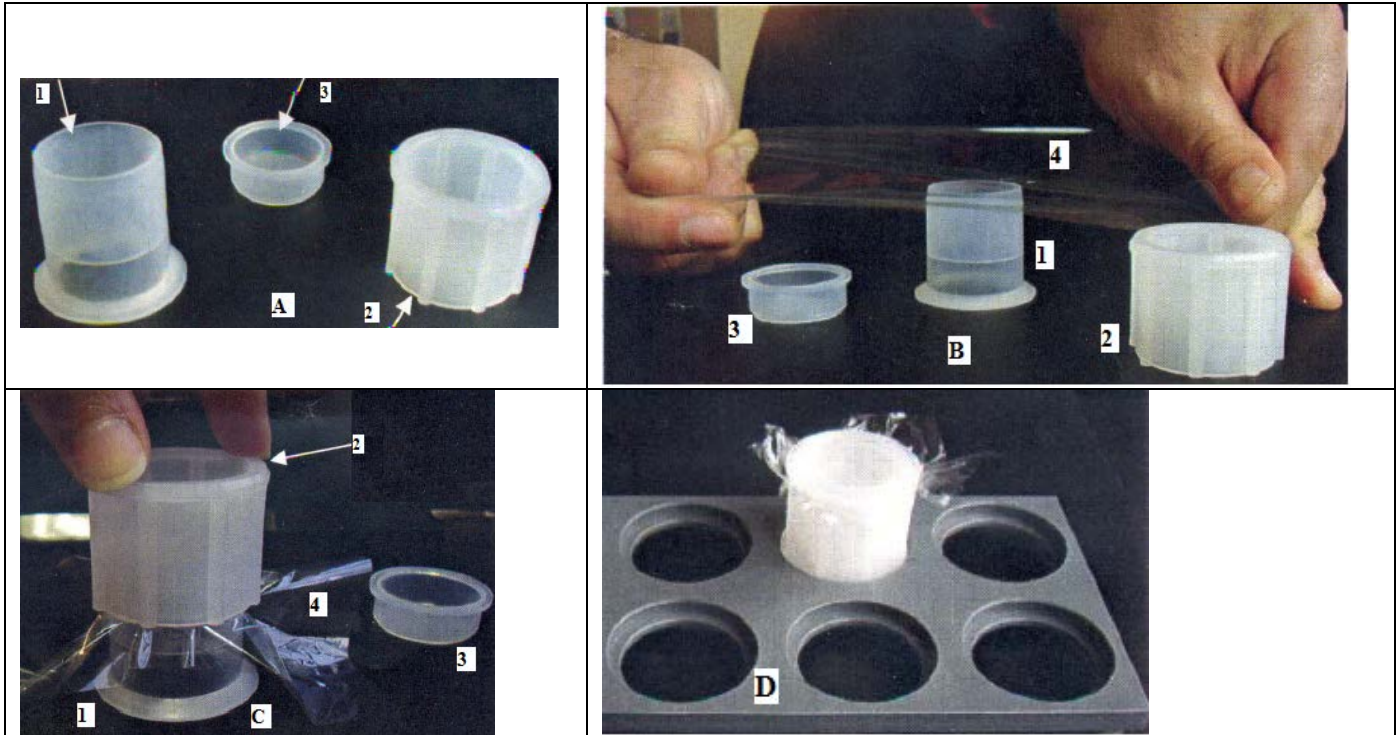
#### *Припрема на примерокот:*

Врз внатрешниот дел од садчето (1 на Сл. А18.8.А) се поставува фолијата (4 на Сл. А18.8.В.). Надворешниот дел (2 на Сл. А18.8.С) се навлекува врз внатрешниот дел така што работ од надворешниот дел да биде нагоре. Во текот на поставувањето не треба да се допира делот на фолијата (прозорчето) низ кој ќе поминува X-зракот. Потоа, садчето се превртува наопаку (Сл. А18.8. D.) и се поставува на сталакот, при што фолијата претставува дно на садчето. Садчето се полни со примерок до означената линија и врз него се поставува капчето (3 на Сл. А18.8.А.). Фолијата треба да биде пропустлива за X-зраците, да не реагира со примерокот и да не содржи сулфур. Таа може да биде направена од полиестер, полипропилен, поликарбонат или полиамид. Треба да се напомене дека ако примерокот содржи поголемо количество ароматични соединенија, тие можат да го растворот полиестерот и поликарбонатот.



*Калибрација:*

Припремата на калибрационите стандарди се врши со разредување на чист *n*-дibuтил сулфид во бело минерално масло или соодветен базно минерално масло. Концентрацијата на сулфур во стандардите треба да биде во опсегот на очекуваната концентрација во примерокот.



Сл. А18.7. припрема на примерокот за одредување на сулфур со XRF постапка. Делови на садчето за примерок: 1- внатрешен дел. 2- надворешен дел. 3 – капаче. 4 – фолија.

*Мерење:*

Примерокот се поставува во лежиштето за проба (Сл. А18.8.) и се мери интензитетот на пикот за сулфур при  $K_{\alpha}$  линијата на  $5,373 \text{ \AA}$ . Позадинскиот сигнал од шум се појавува на  $5,190 \text{ \AA}$  и тој се одзема од главниот сигнал. Крајниот сигнал потоа се споредува со претходно конструираната калибрациона крива или равенка и концентрацијата на сулфур се изразува во масени %. Овој метод за одредување на сулфур во нафтени деривати е брз и прецизен со минимално време на подготовка на примерокот. Мерењето трае 1 до 3 минути за примерок.



Сл. А18.8. Изглед на апаратот Oxford Instruments MDX1000 WDXRF анализатор.

*Влијанија врз точноста на одредување:*

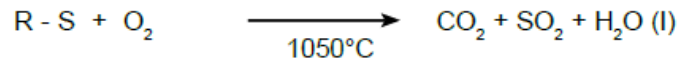
При примена на овој метод за нафтени деривати со елементална матрица која значително се разликува од таа на препорачаното бело масло за мерење на стандардите, може да се добијат погрешни резултати. Значителната разликата во елементалниот состав повлекува разлика во односот на јаглерод/водород во примерокот и стандардите. Така, ако примерокот содржи поголемо количество метанол (што значи поголемо количество кислород) кислородот абсорбира дел од  $K_{\alpha}$  зрачењето на сулфурот и се добиваат погрешни резултати. Затоа стандардите треба да се спремаат во матрица која има сличен елементален состав со примерокот кој се анализира.

### Анализа 19. Одредување на вкупен сулфур во дизел горивата со UV флуоресцентен метод (ASTM D5453, EN 20846)

Одредувањето на вкупен сулфур со согорување на примерокот и примена на ултравиолетова флуоресценција (Ultraviolet Fluorescence – UVF) е применлив на примероци во цврста, течна или гасовита состојба.

#### *Принцип на работа*

Примерокот од јаглеводород се воведува во пиролитичка цевка и се согорува на 1050 °C, при што компонентите на примерокот согоруваат до  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ . Сулфурните соединенија во различни форми се присутни во јаглеводородната смеса и фосилните горива, кои при согорувањето во атмосфера на кислород формираат  $\text{SO}_2$  (I).



Водата во парна или во течна фаза пречи при одредувањето на сулфурот, затоа од продуктите на согорувањето мора да се отстрани (Сл. А19.1.), пред формираните молекули од  $\text{SO}_2$  да навлезат во комората за ексцитирање (II) и релаксација (III).

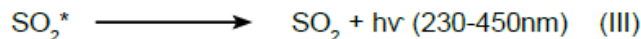
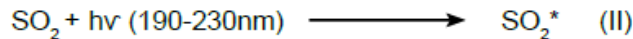
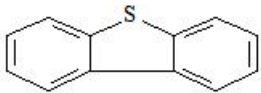
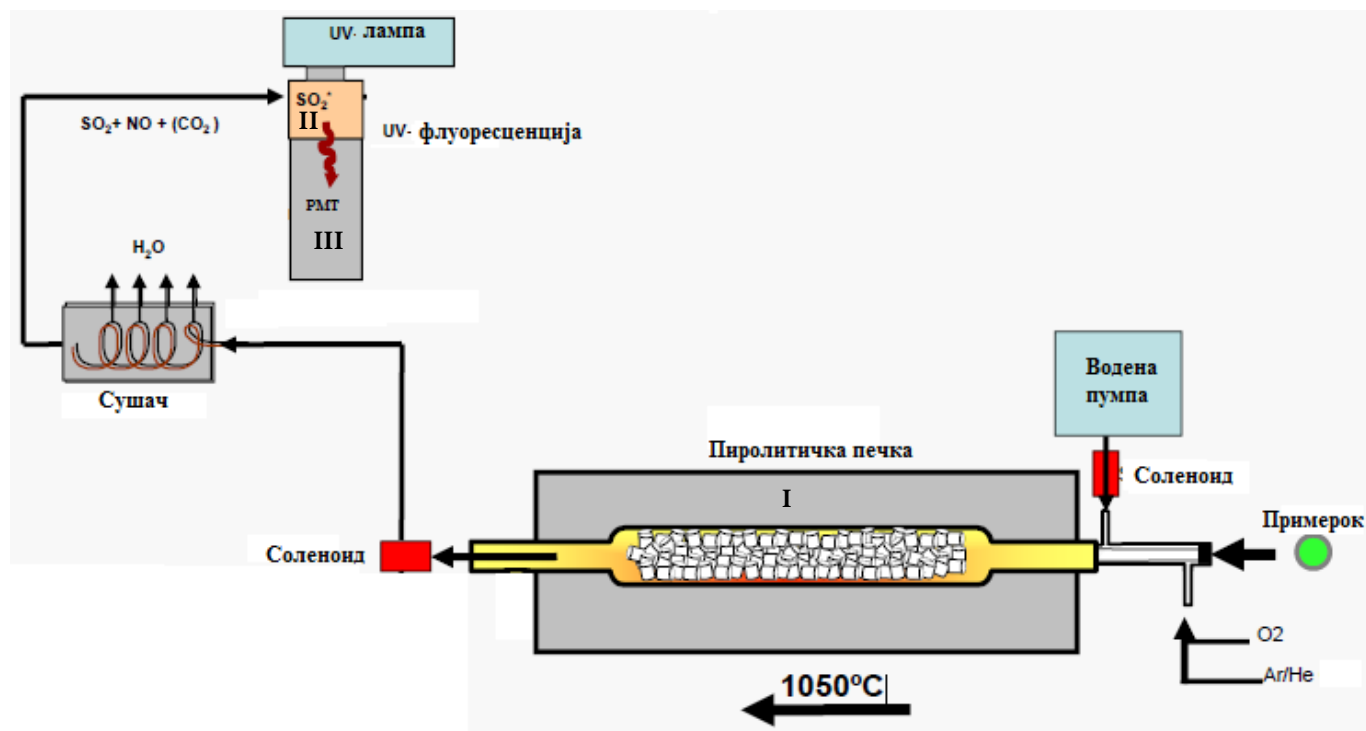


Фото мултипликаторната цевка (Photomultiplier tubes – PMT) (Сл. А19.1.) е наместена на соодветна бранова должина и го мери интензитетот на емитираниот сигнал од сулфурот, кој е пропорционален на неговата концентрација во согорениот примерок. Калибрацијата на инструментот во опсег на концентрација од 0 до 25 mg/kg се врши со помош на дибензотиофен



растворен во толуен.



Сл. А19.1. Принцип на работа на UVF апаратурата [PMT - Photomultiplier tubes (фото мултипликаторска цевка)].



Сл. А19.2. Изглед на UVF апаратурата.

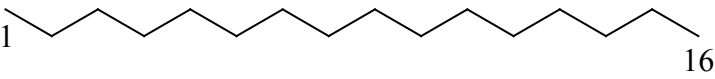
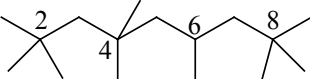
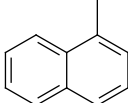
**Анализа 20. Одредување на цетански број на дизел горивата**  
(ASTM D 975, ISO 5165)

Дизел горивото кое лесно согорува или лесно се запалува го подобрува палењето на дизел моторот. Цетанскиот број на горивото го дефинира палењето на моторот. Се смета дека ако според ASTM D 975 стандардот дизел горивото има цетански број 40, тогаш моторот ќе има адекватни перформанси. Во Европа минимум цетански број е 51.

Цетанскиот број е мерка која покажува колку лесно горивото во моторот почнува да гори. Гориво со висок цетански број започнува да гори веднаш по инјектирањето на горивото во цилиндарот, т.е. има кратко време на доцнење (каснење). Обратно, гориво со низок цетански број тешко се пали и имаат подолг период на доцнење.

Како што напомниме, дизел горивото се состои од смеса од јаглеводороди, кои во хемиска смисла претставуваат различни молекули по состав и структура, и секоја таква молекула има различни физичко хемиски карактеристики. Хексадеканот, чие тривијално име е **цетан**, е молекула која најлесно се запалува во услови на работа на дизел моторите и тој има „цетански број“ 100; тој претставува еталон за одредување на цетанскиот број (Табела A20.1.).

**Табела A20.1.** Еталони за одредување на цетански број на дизел горивата

Име	формула	Цетански број
Хексадекан (Цетан)		100
2,2,4,4,6,8,8-хептаметилнонан (изоцетан)		15
1-Метилнафтален		0

Цетанскиот број на горивото се смета дека го рефлектира доцнењето на палењето на моторот, кое пак е одраз на хемијата на горивото. При загреан мотор доцнењето на палењето не зависи од физичките карактеристики на горивото како испарливост и вискозност. Од друга страна, *пресметковниот цетански број* ја користи густината и трендот на температурата на дестилација за да се пресмета цетанскиот број. Сепак, овие физички особини се употребуваат како индиректни хемиски особини. Пресметковниот цетански број не е применлив за дизел горива во кои има адитиви за засилување на цетанскиот број.

Експерименталното одредување на цетанскиот број на дизел горивата се изведува во реални едноцилиндрични четиритактни мотори (Сл. 5.6.). Одредувањето со овој метод за дизел гориво беше воведен во 1930 година од Cooperative Fuel Research (CFR) комитетот, а потоа воведен како ASTM стандард. Методот вклучува работа на едно цилиндричен мотор со гориво при континуирана варијабилна компресија под зададени услови. Иако методот со текот на годините бил модифициран, тој и денес е во употреба.

Во почетокот за да се дефинира скалата за цетански број како стандардни супстанции биле одбрани (Табела A20.1.):

- 1-метил нафтален, кој лошо согорува во дизел моторите, и му е доделен цетански број **0**.
- n*-хексадекан (цетан), кој добро согорува и нему му е доделен цетански број **100**

Овие два јаглеродороди се примарни референтни дизел стандардни горива за овој метод. Цетански број на горивото е дефиниран како проценти по волумен од *n*-хексадекан во смеса од *n*-хексадекан и 1-метил нафтаген, која дава ист период на каснење на палењето како тест примерокот. На пример, гориво со цетански број 40 во моторот ќе има исти перформанси како смеса од 40% *n*-хексадекан (цетан) и 60% 1-метилнафтаген. Во 1962 година 1-метилнафтагенот беше заменет со 2,2,4,4,6,8,8-хептаметил нонан (изоцетан). Замената била направена заради нестабилноста на 1-метил нафтагенот и заради тоа што е скап и тешкото се манипулирање со него. Во однос на оригиналните стандарди изоцетанот има цетански број 15. За да се усогласи со претходната скалата направена е корекција преку соодветна равенка.



Сл. А20.1. Изглед на CFR дизел мотор за одредување на цетански број на дизел горивата.

Денес, најпознат е Waukesha CFR F5 (Cooperative Fuel Research) моторот за одредување на квалитетот на палењето на дизел горивото т.е. цетански број на дизел горива и е препорачан според важечките стандарди ISO 5165 1998 (ASTM 975). Тој претставува едно цилиндричен четири тактен дизел мотор со променлива компресија и со индиректно вбризување на гориво. Се споредува гориво со познат цетански број и горивото кои се испитува.



**Анализа 21. Пресметка на цетанскиот индекс на средни дестилатни горива**

(ASTM D 976, ASTM D 4737 ISO 4264)

*Пресметка на цетанскиот индекс на средни дестилатни горива преку равенка со две променливи*

Бидејќи за одредувањето на цетанскиот број со помош на мотор потребна е специфична опрема, исто така самото одредување трае долго и е скапо, развиени се алтернативни методи за пресметување на цетанскиот број на горивата. Сепак, пресметувањето на цетански индекс не е замена за одредувањето на цетански број со мотор. Пресметувањето се базира на равенка која вклучува други познати карактеристики на горивото. Една од најшироко употребуваните методи се базира на формула за пресметување на т.н. цетански индекс. Ова формула е метод за пресметување на цетанскиот број од одредената густина и средишната температура на вриење на дестилатите на горивото.

**Пресметан цетански индекс** =  $454,74 - 1641,416 \cdot D + 774,74 \cdot D^2 - 20,554 \cdot B + 97.803 \cdot (\log B)^2$ .

Каде:

 $D$  - густина на  $15^\circ\text{C}$ ,  $\text{g/mL}$ , $B$  – температура во  $^\circ\text{C}$  при која е издестилиран 50% од примерок.

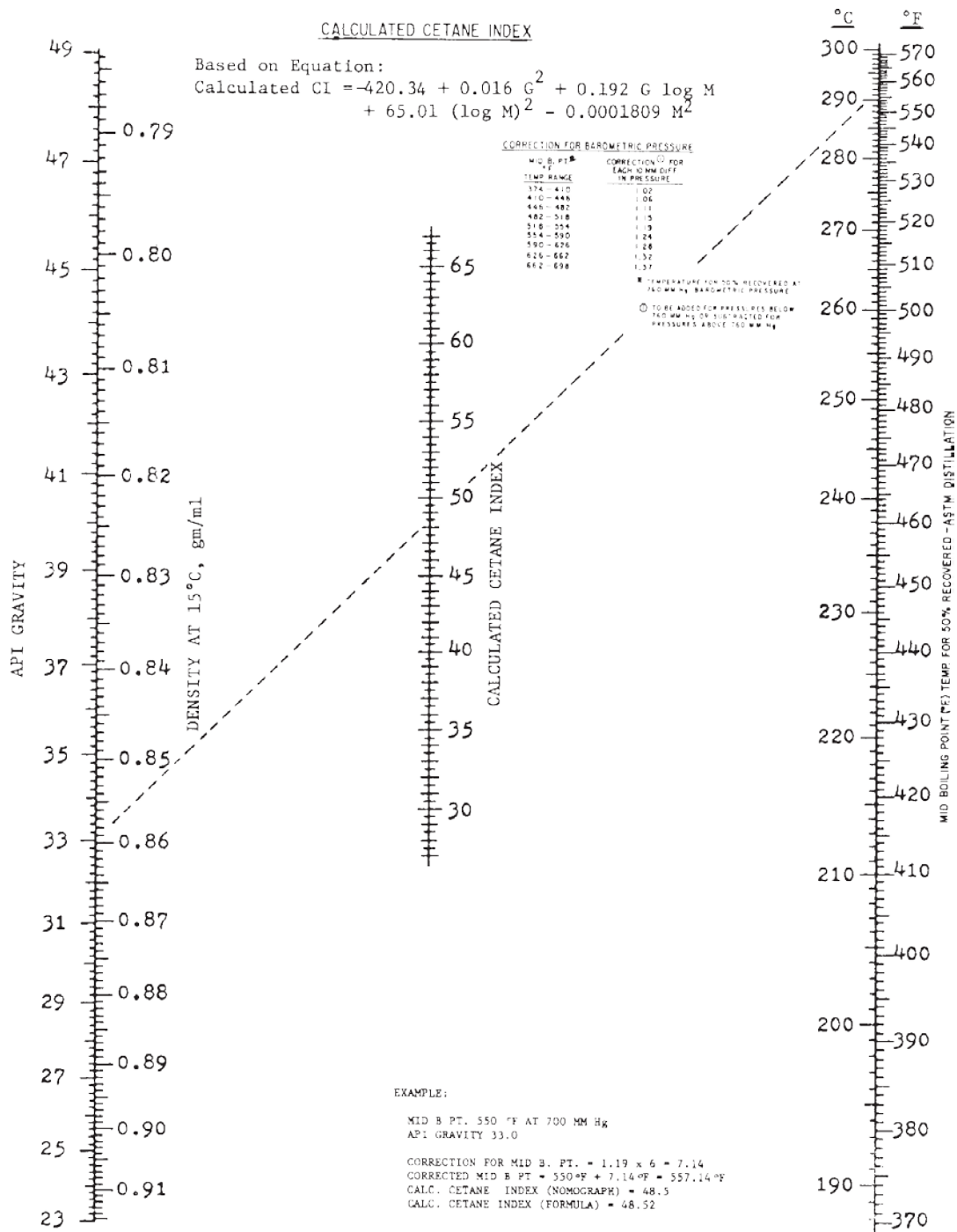
Бидејќи за методот ASTM D 976 формулата за пресметување е комплексна, за пресметување на цетанскиот број се применува номограм (Сл. А21.1.).

*Пресметка на цетанскиот индекс на средни дестилатни горива преку равенка со четири променливи - Метод А:*

Методот за пресметување на приближната вредност на цетанскиот број со примена на четири променливи (ASTM D 4737, ISO 4264) е почесто во употреба. Во равенката за пресметка на цетанскиот индекс се вклучени четири параметри: густина на примерокот, температурата при која издестилира 10 % од примерокот, температурата на која издестилира 50 % од примерокот и температура на која издестилира 90 % од примерокот. Овој метод не е замена на методот за одредување на цетански број со примена на мотор. Методот А се употребува за горива специфицирани како Grades No. 1–D Low Sulfur, No. 1–D, No. 2–D, and No. 4–D. Равенката е добиена со корелација помеѓу цетанскиот број добиен со мотор и променливите густина на примерокот и температурата при која дестилира 10 %, 50 % и 90 % дестилат, при што е добиена следната равенка:

$$\begin{aligned} CCI = & 45.2 + (0.0892) (T_{10N}) + [0.131 + (0.901)(B)][T_{50N}] \\ & + [0.0523 - (0.420)(B)][T_{90N}] \\ & + [0.00049][(T_{10N})^2 - (T_{90N})^2] \\ & + (107)(B) + (60)(B)^2 \end{aligned}$$

 $CCI$  = пресметан цетански индекс преку равенка со четири променливи $D$  = густина на  $15^\circ\text{C}$ ,  $\text{g/mL}$  $DN = D - 0,85$  $B = [e^{(-3,5)(DN)}] - 1$  $T_{10}$  = температура на која е издестилирано е 10% од почетниот волумен. $T_{10N} = T_{10} - 215$  $T_{50}$  = температура на која е издестилирано е 50% од почетниот волумен $T_{50N} = T_{50} - 260$  $T_{90}$  = температура на која е издестилирано е 90% од почетниот волумен $T_{90N} = T_{90} - 310$



**Сл. А21.1.** Номограм за пресметка на цетанскиот индекс на средни дестилатни горива преку равенка со две променливи. Испрекинатата линија ги поврзува вредноста на скалата со густина (0,859) и скалата со температура на вриење (292), а ја пресекува скалата за цетански индекс на вредност (48,5).

Емпириската равенка за Методот А за пресметување на цетанскиот индекс со примена на четири променливи е изведена применувајќи го генерализираниот метод на најмали квадрати, кој ги зема предвид грешките при мерењето на променливите параметри (особините на горивото) и зависната променлива (одредувањето на цетанскиот број со мотор). Бидејќи формулата за пресметување на цетанскиот индекс според Методот А е комплексна, се применува компјутерско пресметување или преку посебни монограми.

Пресметка на цетанскиот индекс на средни дестилатни горива преку равенка со четири променливи - Метод В:

Методот В се применува за горива со ниска концентрација на сулфур, при што се применува равенката:

$$CCI = -386.26(D) + 0.1740 (T_{10}) + 0.1215 (T_{50}) + 0.01850 (T_{90}) + 297.42$$

каде:

$CCI$  = пресметан цетански индекс преку равенка со четири променливи

$D$  = густина на 15 °C, g/mL

$T_{10}$  = температура на која е издестилирано е 10% од почетниот волумен.

$T_{50}$  = температура на која е издестилирано е 50% од почетниот волумен

$T_{90}$  = температура на која е издестилирано е 90% од почетниот волумен

Со овој метод се добиваат зголемени вредности за цетанскиот број за околу 2,5 единици, за вредности на цетанскиот број околу 40. Како што напомниме, се применува за горива со ниска содржина на сулфур, а не е применлив за горива кои содржат адитиви за зголемување на цетанскиот број и за синтетички горива, алкилати или горива добиени од јаглен.



### 5.3. Биодизел

#### 5.3.1. Вовед

Во 1900 година Rudolph Diesel на Светската изложба во Париз го изложил својот прв дизел мотор кој работел на масло од кикирики. Тој го употребил ова масло на барање на француската влада, која била заинтересирана за неговата употреба, бидејќи неговото производство било актуелно во африканските колонии. По мистериозната смрт на Diesel во 1913 година, развојот на моторот бил насочен кон употреба на гориво базирано на сурова нафта.

*„Употребата на растително масло како гориво за моторите денес изгледа занемарлива, но растителните масла, со тек на времето, ќе станат исто толку важни како суровата нафта и јагленовите шкрилци што се денес“.*

-Rudolph Diesel, 1912

Од Правилник за квалитетот на течните горива:

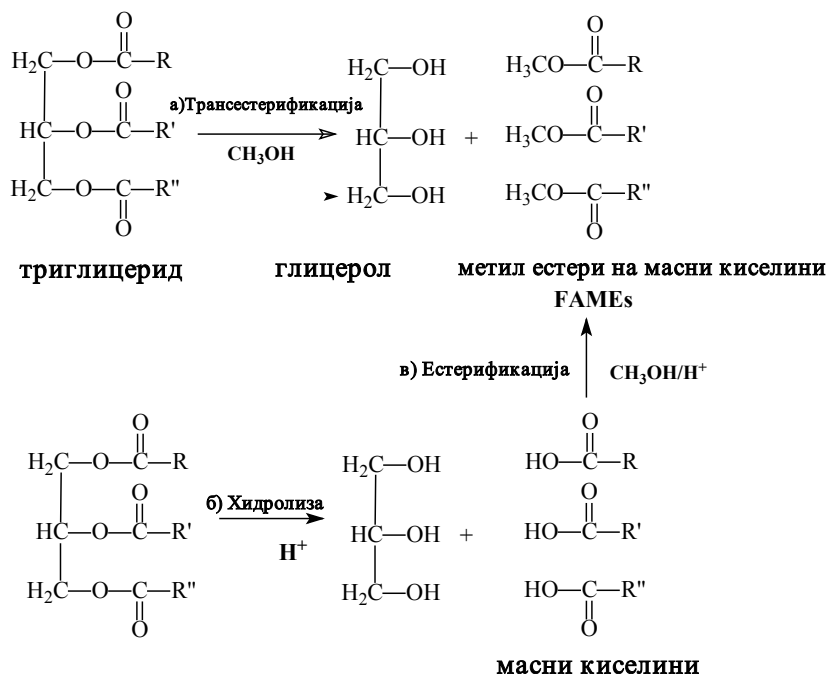
Биодизел е метил естер на масна киселина (ФАМЕ) кој се произведува од растително или животинско масло, (кое има својство на дизел) за да се користи како биогориво. (Fatty Acid Methyl Ester - FAME)

Биогорива кои се пуштаат на домашниот пазар се:

- ЕУРОДИЗЕЛ кој содржи најмногу 5 % (v/v) биодизел (ФАМЕ) и кој е сообразен со граничните вредности на квалитативните својства на дизелските горива според стандардот МКС ЕН 590/кор :2007мк
- БИОДИЗЕЛ кој доаѓа во облик на чисто биогориво или во голем процент е смешан со дизелското гориво од фосилно потекло и кој ги задоволува граничните вредности на квалитативните својства според барањата на стандардот МКС 14214.
- ЕУРОСУПЕР, моторен бензин во кој е смешано биогориво најмногу до 10% и кој ги задоволува граничните вредности на квалитативните својства според барањата на стандардот МКС ЕН 228/кор :2007мк

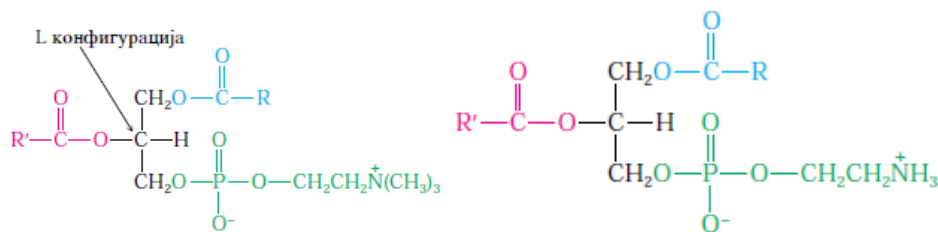
Генерално под изразот „биодизел“ се подразбира гориво добиено од различни суровини како растително масло, употребено масло или маст за јадење или животинска маст. Дефиницијата на изразот „биодизел“ е дискутабилна, но според ASTM се употребува меѓународната дефиниција „гориво кое се состои од моноалкил естри на масни киселини со долга низа, добиени од растително масло или животински масти, и се означува како **B100**“. Биодизелот се добива со транс естерификација на триглицериди (Сл. 5.7.). Растителните масла и животинските масти содржат три масни киселини, со различна должина на јаглородната низа сврзани за молекулата на глицерол. Ваквата структура е позната како триглицерид. Во Табелата 5.11. се наведени различни масни киселини, наведена е должината на јаглеводородната врска и бројот на јаглород - јаглород двојни врски.

## 5.3.2. Ацилглицероли и масни киселини



Сл. 5.7. Трансестерификација и хидролиза на триглицеридите; естерификација на масните киселини

Масните киселини се добиваат по пат на хидролиза на триглицеридите, а притоа се добива и глицерол. Додавањето на база помага да се забрза реакцијата на хидролиза. Фосфолипидите се уште еден извор за добивање на масни киселини.



Сл. 5.8. Фосфолипиди

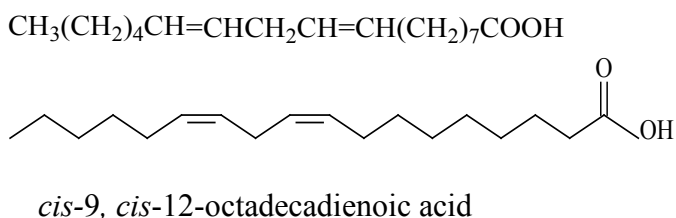
Ако маслата или мастите реагираат со алкохол ( $\text{R}'\text{OH}$ ) наместо со вода, процесот се нарекува **алкохолиза**. Тоа е, таканаречена трансестерификација бидејќи глицеролниот фрагмент од мастите се заменува со друг алкохол. Добиените деривати се естри на вишите масни киселини најчесто со метанол или етанол.

Повеќето масни киселини имаат општи имиња. Првпат овие биле користени кога деталната структура не била позната и го означува потеклото на киселината. Примерите вклучуваат палмитинска киселина од палмино масло, олеинска киселина од маслиново масло (*Olea europea*), линолна и линоленска од ленено масло и рицинолна киселина од рициносово масло (*Ricinus communis*). Бидејќи овие имиња се поедноставни од нивното системско име дури и кога киселините биле идентификувани тие и понатаму се користат. Понекогаш општите имиња треба да се користат за простите структури, а не и за групи на изомерни соединенија. Така олеинската киселина треба

да укаже само на *cis*-9-октадекенска киселина и на другите 18:1 изомери. Предноста на општите имиња е дека во повеќето случаи се поедноставни од системските, иако не содржат информации за структурата.

Полните IUPAC системски имиња, го покажуваат бројот на јаглеродни атоми и онаму каде е погодно, бројот, позицијата, типот и конфигурацијата на незаситените врски. Пример, олеинската киселина е *cis*-9-октадекенска киселина. Ова име укажува на карбоксилна киселина (-ска киселина) со 18 јаглеродни атоми (октадек) и една двојна врска (ен) што е во *cis* конфигурација и помеѓу јаглеродниот атом 9 и 10 броејќи од COOH групата.

Масните киселини можат да бидат прикажани структурно на неколку начини, како што е прикажано преку примерот на линолната киселина.

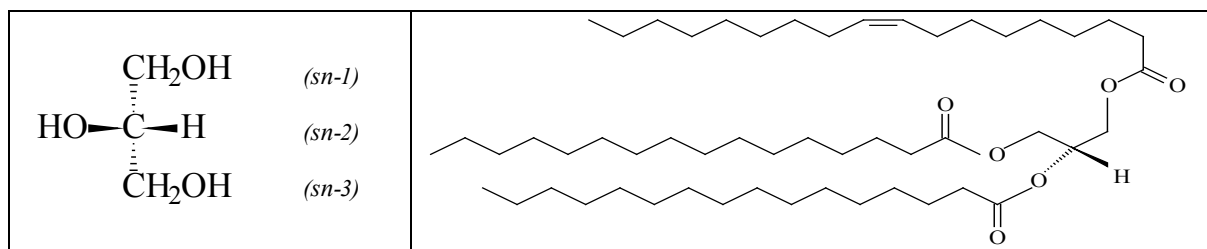


18:2 или 18:2 (9с,12с) или 9с,12с-18:2 или 9Z,12Z-18:2 или n-6-18:2 или ω-6-18:2

### Сл. 5.9. Структура и номенклатура на линолна киселина.

Симболот како 18:2 укажува на масна киселина со 18 јаглеродни атоми и две незаситени врски. Во отсуство на други информации незаситените врски се зема дека се *cis*, но други дескриптори се потребни да се одреди нивната позиција. Броњето на јаглеродната низа на масни киселини започнува од карбоксилната група (COOH=1), но понекогаш за подобро илустрирани со броњето се започнува од метилниот крај на низата (CH<sub>3</sub>=1) и се означува како n-6 или ω-6 кои укажуваат дека првиот незаситен јаглероден атом е на шестиот јаглероден атом броејќи одназад, т.е. од последната метил група. Симболите како (Z), (E) се користат за да ги означат *cis* и *trans* олефините. Преглед на поважните масни киселини и нивните кратенки се дадени во Табелата 5.11.

Кај триглицеридите постојат стереоизомери кои се означуваат со (*sn*). Обележувањето *sn*-1, *sn*-2 и *sn*-3 се користи за да се идентификува позицијата на естерификација на јаглеродот 1, 2 и 3 на молекулата на глицеролот, како што е прикажано во Fischer-овата проекција на природен L-глицерол дериват, Слика 5.10.



### Сл. 5.10. Фишера проекција на триацил *sn*-глицерол 1,2-дихексадеcanoил-3(9Z-октадецеаноил)-*sn*-глицерол.

Табела 5.11. Масни киселини: тривијални имиња, кратенки и структури.

Масна киселина	Тривијално име	Кратенка	Структури
Бутанска	Бутерна	C4:0	
Пентанска	Валеријанска	C5:0	
Хексанска	Капронска	C6:0	
Октанска	Каприлна	C8:0	
Деканска	Капринска	C10:0	
Додеканска	Лауринска	C12:0	
Тетрадеканска	Миристинска	C14:0	
Хексадеканска	Палмитинска	C16:0	
<i>cis</i> -9-Хексадекенска	Палмитоолеинска	C16:1 (9c)	
Октадеканска	Стеаринска	C18:0	
<i>cis</i> -9-Октадекенска	Олеинска	C18:1 (9c)	
<i>trans</i> -9-Октадекенска	Елаидинска	C18:1 (9t)	
<i>cis,cis</i> -9,12-Октадекадиенска	Линолна	C18:2 (9c,12c)	
<i>cis,cis,cis</i> -9,12,15-Октадекатриенска	$\alpha$ -Линоленска	C18:3(9c,12c,15c)	
Еикозанска	Арахидинска	C20:0	
( <i>Z</i> )-докос-13-енска киселина	Ерука киселина	C22:1 (13c), $\omega$ -9	
Тетракозанска	Лигноцерна	C24:0	

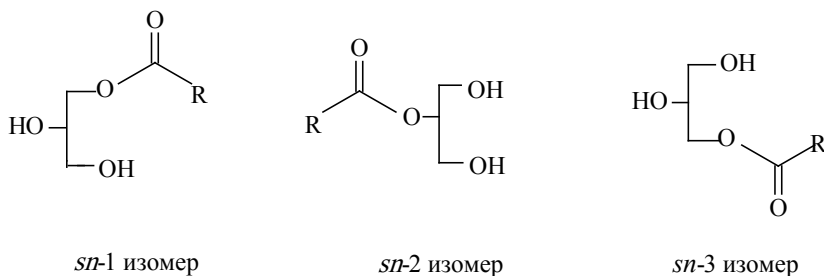
Втората хидроксилна група е прикажана лево од C-2; јаглеродниот атом над овој станува C-1 додека оној под станува C-3, и префиксот *sn* е ставен пред основното име на соединението. Терминот „триацил-*sn*-глицерол” треба да се користи за обележување на молекулата, наместо „триглицериди”.

Позицијата *sn*-1 и *sn*-3 се познати како примарни хидроксилни групи, бидејќи повеќето масни киселини имаат предност за естерификација на овие позиции имајќи го предвид фактот што масните киселини на овие позиции се постабилни отколку на позицијата *sn*-2. Молекулата на

глицеролот е симетрична, но централниот атом кој е врзан за H, OH и две CH<sub>2</sub>OH групи е прохирален; ќе стане хирален кога една од примарните хидроксилни групи е естерификувана или ако овие две примарни хидроксилни групи се естерификувани со различни масни киселини.

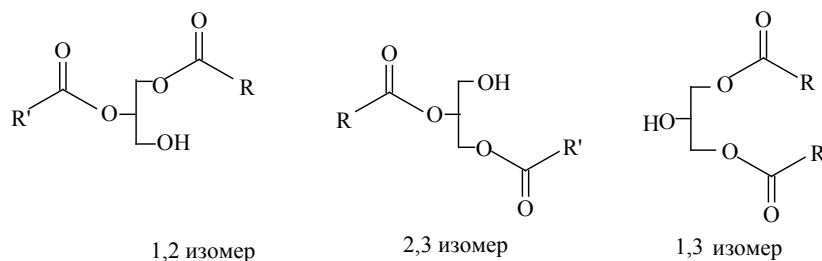
Мастите и маслата се пред сè триацилглицероли.

**Моноацилглицеролите** (моноглицериди) егзистираат во две форми зависно дали примарната ( $\alpha$ ) или секундарната ( $\beta$ ) хидроксилна група е ацилирана. Несиметричната молекула е хирална и има два енантиомери со ацил групи на позицијата *sn*-1 или *sn*-3.



Сл. 5.11. Моноацилглицероли: *sn*-1, 2 и 3 стереоизомери.

**Диацилглицеролите** (диглицериди) егзистираат во симетрична (*sn*-1,3) и несиметрична форма (*sn*-1,2 и 2,3); 1,3- изомерот е постабилен.



Сл. 5.12. Диацилглицероли: *sn*-1,2, 2,3 и 1,3.

**Триацилглицеролите** (триглицеридите) се потполно ацилирани деривати на глицеролот. Необично е за природните триглицериди да имаат само еден вид на масни киселини, но почести се примерите кога една масна киселина надминува 70 %. На пример, триолеинот е присутен во маслиновото и другите високоолеински масла. Најчесто во триолеинот се присутни две или три различни масни киселини.

Триестерите или триглицеридите, од животинско потекло најчесто се цврсти со ниска температура на топење и се викаат *массти*, додека тие од растително потекло се вискозни *масла* кои се стврднуваат на околу 0 °C. Општата структура им е иста, а разликата во особините потекнува од фактот дека растителните масла содржат поголем дел незаситени киселински групи со една, две или повеќе двојни врски во низата. Триглицеридите какви што се оние од маста на животните содржат главно киселинска низа со една или без двојни врски.

Повеќе од 95% од липидите се триестери на глицеролот со „масни“ киселини (TAGs) кои имаат долга низа јаглеродни атоми од 4-30, обично повеќето природни масти и масла содржат масни киселини со јаглеродни атоми од 12 до 24. Низите се типично линеарни и обично содржат парен број јаглероди во растителните масти и масла. Понекогаш, во присуство на една или повеќе двојни врски низите имаат завои.

Мастите и маслата се изложени на широк опсег на физички својства што се резултат од степенот на незаситеност, должината на јаглеродната низа, изомерните форми на масни киселини, молекулската конфигурација на триглицеридите и полиморфната состојба на мастите.

Мастите кои содржат високо заситени или долги низи на масни киселини генерално имаат повисока температура на топење од оние со висока содржина на незаситени или кратки низи на масни киселини. Незаситените масни киселини имаат различни изомерни форми кои имаат и различни температури на топење. На пример: *cis* изомерот, олеинска киселина, се топи на 16 °C, а додека *trans* изомерот, елаидинска киселина, има температура на топење 44 °C. Главната структурна разлика помеѓу *cis*-незаситените и *trans*-незаситените масни киселини е дека *cis*-конфигурацијата на двојната врска прави значаен завој на јаглеродната низа, додека *trans*-конфигурацијата предизвикува само мало изобличување. Оваа разлика има големо влијание врз начинот на кој триглицеридите се пакувани во кристалната решетка кога тие се цврсти. Триглицеридите кои содржат *cis*-незаситени масни киселини имаат помала густина на пакување отколку триглицеридите кои содржат *trans*-незаситени или заситени масни киселини и како резултат на тоа имаат ниска температура на топење. Така, во однос на нивото на *cis* и *trans* незаситени масни киселини може да се влијае на карактеристиките на топење на мастите. Типот, квантитетот и распределбата на масните киселини и глицерол молекулата исто така има големо влијание на својствата на мастите. Бројот на двојните врски има влијание на својствата на мастите исто како ориентацијата на изомерите. На пример, температурата на топење на естер на линолна киселина со три двојни врски е -13 °C, додека естер на стеаринска киселина без двојни врски ќе се топи на 70 °C. Јасно е дека овој широк опсег во својствата е од голем интерес за современата процесирани храна.

Постојат четири основни типа на триглицериди зависно од тоа кои масни киселини се присутни во истите.

**1. Заситените масни киселини** имаат форма на цик-цак линија, не содржат двојни врски по должина на низата. Како што беше нагласено порано, заситените масни киселини се цврсти на собна температура и не се оксидираат лесно. Примери на заситени масти се: животински масти, масло од палмини коски, какао путер, кокосово масло. Заситените киселини можат да бидат киселини со кратки и средни низи од (4:0-14:0) кои се присутни во два главни извори на масти. Млечните масти ги содржат овие киселини и некои растителни масти како кокосово масло и масло од палмини јатки многу богати со лауринска киселина со значителна количина на 8:0, 10:0 и 14:0 киселини. Млечните масти содржат повеќе масни киселини со кратки низи. На пример, кравјото млеко содржи околу 4 % бутерна киселина. Кокосовото масло содржи лауринска киселина и е примарен извор на киселини со средни низи.

Палмитинската киселина (16:0) е општо позната заситени масни киселини и ја има во рибините масла од (10-30 %) во млечните и другите животински масти повеќе од 30 %, а во растителните масти со ниво помеѓу 5 и 50 %. Главни извори на палмитинска киселина се памуково масло (15-30

%), палмино масло (30-50 %), кинески растителен лој (~75 %), свинска маст (20-30 %) и лој од овци и говеда (25-30 %).

Стеаринската киселина (18:0) е главна компонента на маста на животните преживари (5-40 %) и во голем број на цврсти растителни масти познати како лој и путер. Тука се вклучени какао путер (30-35 %), Борнео лој (~40 %). Стеаринската киселина може исто да биде добиена со комплетна хидрогенизација на растителните масла богати со олеинска и линолна киселина.

Заситени киселини со повеќе од 18 јаглероди се ретки. Маслото од кикиритки содржи ниско ниво (4-7 %) на такви киселини вклучувајќи ја арахидонска (20:0), бехенска (22:0) и лигноцеринска (24:0). Некои поретки растителни масла ги содржат овие киселини во повисоко ниво како што е плодот на тропското растение *Nephelium lappaceum*, таканаречена рамбутан маст која содржи околу 35 % арахидонска киселина. Повеќето восоци (естри на виши масни киселини со виши алкохоли) имаат од C20-C30 киселини.

**2. Мононезаситените масни киселини** имаат единечни завои во нивните молекулски гранки. Незаситените масни киселини на централниот (*sn-2*) или на терминалниот (*sn-3*) јаглероден атом на молекулата на глицерол интерферираат со затворено спакуваните триацилглицероли. Таквото пакување со прекини на триацилглицеролите ја прави потешка кристалната решетка, поради тоа опаѓа нивната точка на топење и расте нивната чувствителност за оксидативно разградување. Маслиновото масло и маслото од репка се богати со мононезаситени масни киселини. Преку 100 мононезаситени киселини се идентификувани и се главно олефински соединенија со *cis* конфигурација. Поголем дел имаат од 16 до 22 јаглеродни атоми.

9-Хексадекенска киселина (палмитоолеинска киселина) е малку застапена компонента во растителните и животинските масла, но е присутна во поголемо ниво во макадамииа масло (18-30 %). 9-Октадекенска киселина (олеинска киселина) е присутна во сите природни масла ја има особено во високо ниво во маслиново масло (60-80 %), масло од бадеми (60-70 %) и ниско еручно репкино масло (62 %).

**3. Полинезаситените масни киселини** имаат два завои и ова ги прави триглицеридите пореактивни отколку оние што содржат само мононезаситени масни киселини. Маслото од шафран и пченкарното масло се многу познати полинезаситени масла. Потребно е да се ракува внимателно и со двете за да се заштитат од оксидација.

За полинезаситените масни киселини терминот неконјугирани значи дека двете двојни врски во масно-киселинската јаглеродна низа се одвоени со метиленска група (-CH<sub>2</sub>-), додека во конјугираните масни киселини двојните врски се одвоени со една единечна врска.

Линолната полинезаситена масна киселина е главна киселина во повеќе семиња како соино (45-60 %) сончогледово (20-75 %) итн. Линоленската киселина е важна компонента на зелените делови на растенијата. Таа е присутна во мали количини во соино (8 %), во репкино (10 %) додека во ленено масло (60 %). Животните не можат да ги синтетизираат овие две киселини и ги добиваат од растителни извори. Други полинезаситени масни киселини се еикосапентенската киселина (20:5) и докосахексенската киселина (22:6) кои се присутни во рибино масло и во некои микроорганизми.

**4. Супер незаситени масни киселини** се молекули со три завои. Ги има во рибино ткиво, семиња од рибизла, цвет од трендафил и др.

При процесот познат како трансестерификација [(реакција на триглицеридите со алкохол (најчесто метанол) во присуство на база (натриум или калиум хидроксид)] се добиваат три молеви на метил естри на масни киселини (FAME) со алкилна низа од 12-22 јаглеродни атоми. Како споредни продукти се добиваат: вода, алкални соединенија, неизреагирани триглицериди, метанол и глицерол, кои треба да се отстранат од биодизелот (FAME).

Во САД биодизелот се добива воглавно од масло од соја, додека во Европа биодизел најчесто се добива од масловидна репка. Во земји со топли зими биодизел се добива од палмини и кокосово масло, а во Индија и Африка од маслото од семките на *Jatropha*. Во Табела 5.13. е претставен масно - киселинскиот профил на селектирани растителни масла и животински масти.

**Табела 5.13.** Масно - киселински состав (масени %) на селектирани растителни масла и животински масти.

Растителни масла и животински масти	Масни киселини											
	8:0	10:0	12:0	14:0	16:0	16:1	18:0	18:1	18:2	18:3	20:1	22:1
Какао путер	-	-	-	-	26	-	34	35	-	-		
Пченкарно масло	-	-	-	-	13	-	3	31	52	1		
Памуково масло	-	-	-	-	23	-	2	17	56	-		
Масло од кикиритки <sup>1</sup>	-	-	-	-	7-12	-	3	46-71	14-35	-		
Ленено масло	-	-	-	-	6	-	3	17	14	60		
Линолна <sup>2</sup>	-	-	-	-	-	-	-	16	72	2		
Маслиново масло	-	-	-	-	10	-	2	78	7	1		
Палмино масло	-	-	-	-	44	-	4	39	11	-		
Палмин олеин	-	-	-	-	41	-	4	31	12	-		
Палмин стеарин	-	-	-	-	47-74	-	4-6	16-37	3-10	-		
Репкино (висока ерука) <sup>3</sup>	-	-	-	-	3	-	1	16	14	10		
Репкино (ниска ерука)	-	-	-	-	4	-	2	62	22	10		
Шафран (регулар)	-	-	-	-	7	-	3	14	75	-		
Шафран (високо олеинско)	-	-	-	-	6	-	2	74	16	-		
Сусамово масло	-	-	-	-	9	-	6	41	43	-		
Соино масло	-	-	-	-	11	-	4	23	53	8		
Сончогледово масло	-	-	-	-	6	-	5	20	60	-		
Кокосово масло	8	7	48	16	9	-	2	7	2	-		
Палмино масло (Kernel)	3	4	45	18	9	-	3	15	2	-		
Маст свинска	-	-	-	1	24	3	13	41	10	1	-	-
Маст телешка	-	-	-	4	25	5	19	36	4	-	-	-
Маст од овца	-	-	-	3	21	2	25	34	5	3	-	-
Маст од кокошка	-	-	-	1	24	6	6	40	17	1	-	-
Маст од мисирка	-	-	-	1	20	6	6	38	24	2	-	-
Сало	-	-	-	1,5	24-30	2-3	12-18	36-52	10-12	1	0,5	0,5- 1

(-) означува содржина од 0-1 масени %.

(<sup>1</sup>) исто така од C20-C24 заситени и незаситени киселини 4-7 %; (<sup>2</sup>) заситени киселини 10 %; (<sup>3</sup>) 20:1 6 % и 22:1 50 %



### 5.3.3. Карактеристики на биодизелот

Биодизелот има слични особини како и стандардното дизел гориво (Табела 5.13.). Здружението на производители на мотори (Engine Manufacturers Association - ЕМА) препорачува употреба мешавина на биодизел и дизел која не содржи повеќе од 5% биодизел (B5). Поголеми концентрации како B20 не се широко прифатени за употреба во сите мотори. Причини за не прифаќање на B20 има повеќе, бидејќи за концентрацијата на FAME над 5% (B5) нема сигурни податоци дека тоа нема да води кон нарушување на перформансите на моторот како и затнување на филтрите, оштетување на инјекторот, залепување на еластичните прстени на клиповите, еластичноста на заптивките, разложување на лубрикантите и сл. Исто така, на ниски температури биодизелот станува повискозен и понепогоден за употреба во зимски услови. Чистиот биодизел има добри особини на подмачкување и практички не содржи сулфур и ароматични соединенија, но е подложен на оксидативна деградација.

**Табела 5.14.** Споредба на некои својства на биодизел и дизел со ниска содржина на сулфур

Својство	Биодизел	Дизел
Температура на палење, °C	130	60
Цетански број	55	44
Сулфур, ppm	< 15	15
Релативна густина на 15 °C	0,88	0,85
Кинематичка вискозност на 40 °C, mm <sup>2</sup> /s	6,0	2,6
Топлинска вредност, нето, kJ/kg	40 600	42 700

Европскиот стандард (EN 14214) за биодизел ги специфицира барањата за метил естрите на вишите масни киселини (FAME) како чисти 100 % или како додаток во дизел горивото со одреден процент, согласно со стандардот EN 590. Овие стандарди се дадени во Табела 5.15.

**Табела 5.15.** Европски стандард EN 14214 и тест методи за метил естри на виши масни киселини (FAME)

Својства	Тест методи	Гранични вредности
Содржина на естер, % (m/m), min.	EN 14103	96,5
Густина на 15 °C, Kg/cm <sup>3</sup>	EN ISO 3675 EN ISO 12185	860 до 900
Вискозност на 40 °C, mm <sup>2</sup> /sec	EN ISO 3104	3,5 до 5,0
Температура на палење (затворен сад), °C, min	prEN ISO 3679	120,0
Сулфур, mg/kg, max	prEN ISO 20846 prEN ISO 20884	10
Остатоци на јаглен (на 10% дестилационен остаток), % m/m, max	EN ISO 10370	0,30
Цетански број, min	EN ISO 5165	51,0
Сулфатен пепел, % m/m, max	ISO 3987	0,02
Вода, mg/kg, max	EN ISO 12937	500
Вкупно онечистување, mg/kg, max	EN 12662	24
Корозија на бакарна плочка, 3 часа на 50 °C	EN ISO 2106	Class 1
Оксидациска стабилност, 100 °C, часа, min	EN 14112	6,0
Киселински број, mg KOH/g, max	EN 14104	0,50
Јоден број, g јод/100g, max	EN 14111	120
Метил естер на линоленска киселина (18:3), % m/m, max	EN 14103	12,0
Полинезаситени (≥ 4 двојни врски) метил естри, % m/m, max	-	1
Содржина на метанол,	EN 14110	0,20
Моноглицериди, % m/m, max	EN 14105	0,80
Диглицериди, % m/m, max	EN 14105	0,20
Триглицериди, % m/m, max	EN 14105	0,20
Слободен глицерол, % m/m, max	EN 14105 EN 14106	0,02
Вкупен глицерол, % mass	EN 14105	0,25
Метали од I група (Na + K), mg/kg, max	EN 14108 EN 14109	5,0
Метали од II група (Ca + Mg), mg/kg, max	prEN 14538	5,0
Содржина на фосфор, mg/kg, max	EN 14107	10,0

**Анализа 22. Определување на содржина на метил естри на масни киселини (FAME) со IR**

(ASTM D 7371, EN 14078)

Денес, се почеста е употребата на деривати на горивата добиени од алтернативни обновувачки биолошки извори, како што е биодизелот добиен од растенијата. Биодизелот се состои од метил естри на масни киселини (FAME – Fatty Acid Methyl Ester), кои што се добиваат при реакција на транс естерификација (Сл. А22.1.).

Биодизелот има бројни својства кои што го прават поприоритетен за употреба за разлика од дизелот добиен од фосилните горива. Тој содржи многу ниска концентрација на сулфур, со што обезбедува и почисто горење, за разлика од фосилните горива. Повеќето од современите возила можат да користат чист биодизел, означен како **В 100**, но најмногу на пазарот биодизелот се продава како меша со класично дизел гориво намешан во однос до 30% v/v, кој има ознака **В 30**.

Еден од поважните методи, кој се користи за одредувањето на метил естрите на масните киселини (FAME) во дизел горивата, е европскиот стандарден тест метод EN 14078. Овој метод се одликува со висока сензитивност (FAME < 1%), како и едноставното ракување и калибрација. За одредување на концентрацијата на метил естрите на масните киселини (FAME) според методот EN 14078, најпрво се мери апсорбанцата на пробата (можат да се мерат и проби растворени во хексан), а потоа се врши споредба на висината на карбонилниот пик со калибрациона крива (Табела А22.1.).

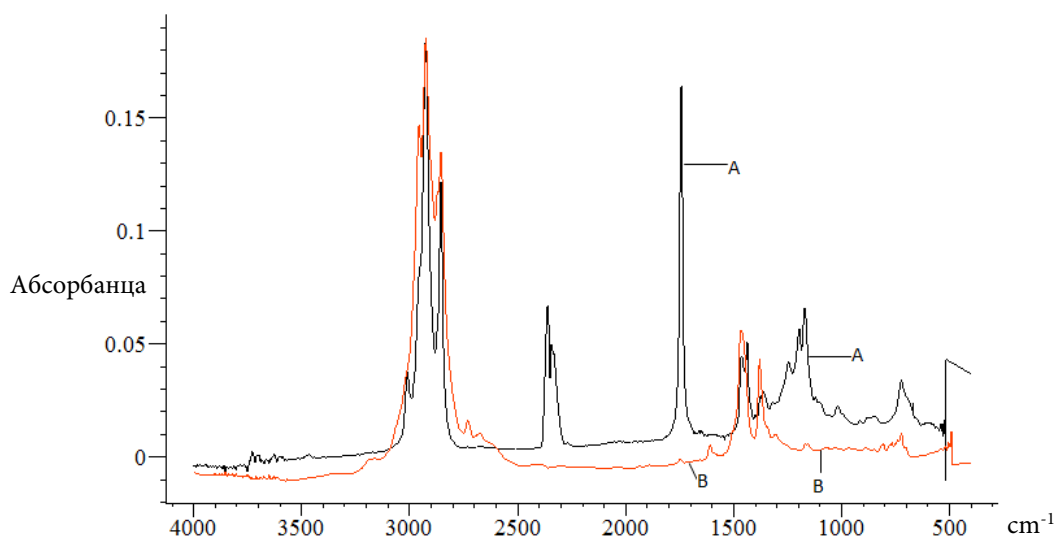
**Табела А22.1.** Апсорбантски пикови за различни концентрации на FAME

% FAME	mL FAME/25 mL колба	A
1	0,25	0,0094381
2	0,5	0,00991505
4	1,0	0,0110498
6	1,5	0,0138292
8	2,0	0,0157729
10	2,5	0,0176119
12	3,0	0,019406
14	3,5	0,0226256
16	4,0	0,0236909
18	4,5	0,0255054
20	5,0	0,028761
24	6,0	0,033133
28	7,0	0,0348543
30	7,5	0,0392098
40	10	0,0457197
50	12,5	0,0544144
60	15	0,0611433
70	17,5	0,0687949
80	20	0,075969
90	22,5	0,0829547
100	25	0,0905456

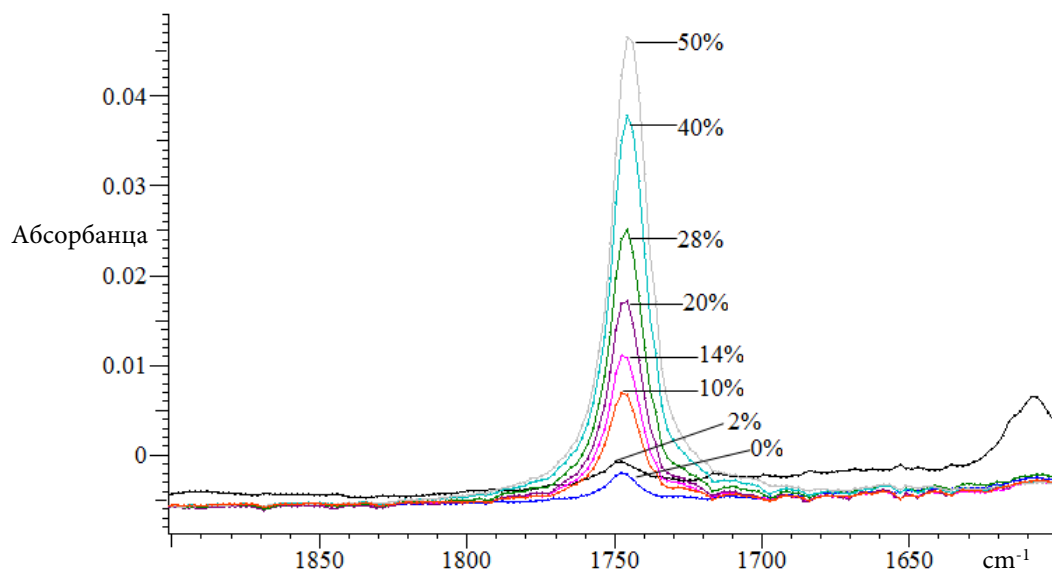
Споредбата се врши со помош на три калибрациони криви, конструирани во зависност од концентрацијата на естрите на масните киселини (FAME), односно криви за концентрација од 0-10, 10-30, и од 30-100% v/v FAME (Сл. А22.3-5).

Одредувањето на содржината на метил естрите на масните киселини (FAME) во дизел горивата е важен параметар од аспект на контрола на квалитетот кај дизел горивата, како и за манипулација и дистрибуција на истите. Инфрацрвената спектроскопија е идеален избор за оваа анализа бидејќи метил естрите на масните киселини (FAME) ја апсорбираат инфрацрвената светлина во регионот од околу  $1745\text{ cm}^{-1}$  (поради естерската карбонилна група), за разлика од фосилните течни горива, кај кои овој апсорпционен пик не е присутен. На Сл. A22.1. е прикажана споредбата помеѓу инфрацрвениот спектар на фосилните горива и биодизелот.

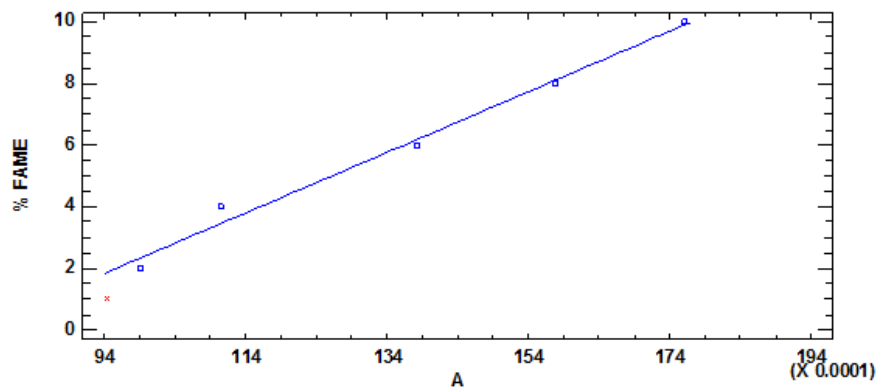
На Сл. A22.2. пак е дадена споредба на инфрацрвените спектри со различни концентрации на FAME, со што подобро се гледа разликата во висината на пикот, карактеристичен за естерската карбонилна група.



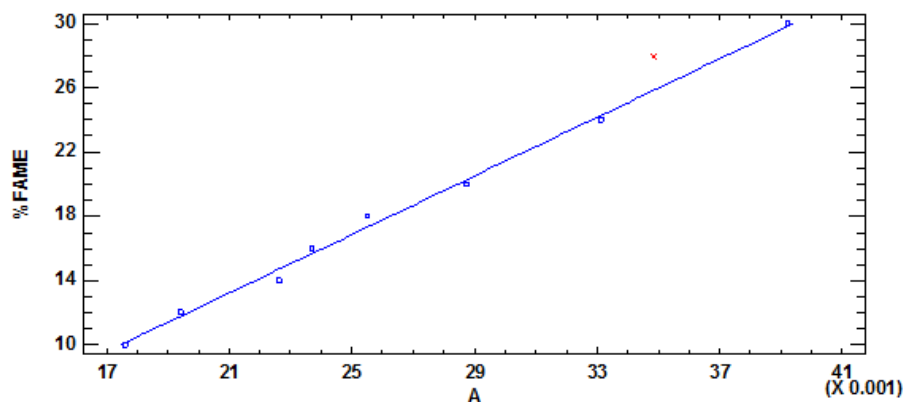
Сл. A22.1. Споредба на инфрацрвените спектри на чист биодизелот (A) и фосилните течни горива (B)



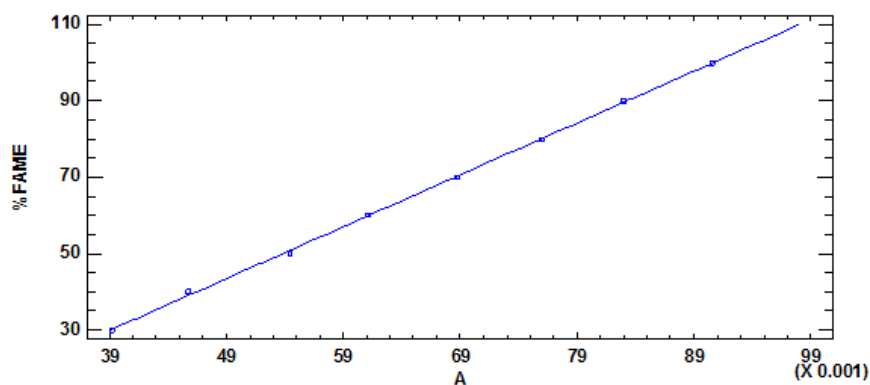
Сл. A22.2. Апсорбанца на естерската карбонилна група на  $1750\text{ cm}^{-1}$  за различни концентрации на FAME во дизел горива



Сл. A22.3. Калибрациона крива за раствори со концентрација од 0-10% на FAME.



Сл. A22.4. Калибрациона крива за раствори со концентрација од 10-30% на FAME.



Сл. A.22.5. Калибрациона крива за раствори со концентрација од 30-100% на FAME.

## 6. МАСЛА ЗА ПОДМАЧКУВАЊЕ (ЛУБРИКАНТИ)

### 6.1. Вовед

Маслата за подмачкување се многу важни продукти без кои ниту една машина или мотор не може да работи. Современите машинерии не можат да се произведат без примена на специфични лубриканти. Лубрикантите претставуваат група која надминува 600 продукти со различна вискозност и ниво на квалитет и затоа производителите на лубриканти настојуваат да ги развијат и да ги унапредат овие продукти преку интензивно истражување и развој. Истражувањето за добивањето поквалитетни лубриканти е мултидисциплинарна наука која вклучува повеќе научни области како хемија, физика, металургија, хемиско/механички автомобилски инженеринг, науката за површините и науката за полимерите.

Лубрикантите се неопходни за секоја машина и мотори за да се намали триењето, абењето и потрошувачката на енергија. Во зависност од работата и дизајнот на параметрите на опремата, соодветно формулираните лубрикант може да игра важна улога за долготрајноста на опремата и заштеда на енергија. За производителите на модерни масла за подмачкување неопходни се **базни масла** и **адитиви**. Изразот „базни масла“ се однесува на основни или примарни масла, од кои со нивно намешување и додавање на соодветни адитиви се доаѓа до финалниот лубрикант. Додека базните масла се произведуваат во рафинериите, адитивите за лубриканти се произведуваат одделно во хемиски фабрики преку хемиски реакции помеѓу повеќе материјали. Денес во светот се произведуваат околу 41 милиони тони лубриканти, со годишен прираст од околу 2%. Базните масла кои се произведуваат во рафинериите со фракционирање се нарекуваат **минерални масла**,

Покрај големиот број на мали и средни претпријатија кои произведуваат лубриканти во светот, постојат и четири глобално познати компании: Exxon-Mobil, Chevron-Texaco-Caltex, BP-Amoco-Castrol и Total-Fina-Elf. Исто така, и две регионални компании, кинеската Chinese Sinopec/CNPC и индиската Indian Oil Corporation имаат значителен дел од светскиот пазар.

Синтетичките масла за подмачкување сочинуваат само 3% од вкупното светско производство на лубриканти. Тие воглавно се авионски и масла за работа на високи температури кои се применуваат кога минералните базни масла не можат да функционираат. Во синтетичките масла се додаваат истите адитиви како и во минералните масла, но и специјални адитиви за високи температури и високи притисоци. Синтетичките лубриканти се засноваат на неколку синтетизирани супстанции кои претставуваат **синтетичко - базни масла** во кои спаѓаат алкилирани ароматични соединенија, полиалфаолефини, органски естери, халогенирани јагленоводороди, фосфатни естери, полигликоли, полифенилестери и етери, силикатни естери и силикони. Синтетичките масла се употребуваат кога има потреба од подолгорочно подмачкување, мала потрошувачка на масло, заштеда на горивото, од еколошки причини (да бидат биоразградливи масла). Во масла за подмачкување кои имаат ниска вискозност, како 0W-30 или 5W-30, исто така се додаваат базни синтетички масла за да се постигне потребната вискозност на ниски температури. Ваквото подобрување на квалитетот на маслата за подмачкување овозможува да се зголеми интервалот на замена на моторните масла, да се намали потрошувачката на гориво и да се намали загадувањето на животната средина.

Една од клучните особини на маслата за подмачкување е нивната вискозност на ниски и високи температури. Вискозноста на лубрикантите е пресудна за контрола на квалитетот, исто така според вискозноста се врши класификација на лубрикантите. Затоа, неопходно е прво да се запознаеме со вискозноста како физичка величина и со техниките со кои се врши мерење на вискозноста на течностите.

## 6.2. Вискозност

### 6.2.1. Дефиниција и типови на вискозност

Вискозноста претставува отпор кон проток (внатрешно триење). Изразот „вискозност“ ја опишува особината на материјалот од физичка гледна точка. Таа ја претставува густината на течноста. Од научна гледна точка таа претставува мерка за отпорот кон проток кој го пројавува течноста, отпор кон деформирање. Моделот на две плочи математички ја опишува оваа дефиниција.

Вискозноста на течностите се одредува со вискозиметри, кои се дел од пошироката наука наречена реометрија, која пак е дел од реологијата, наука за проток и деформирање на материјалите. Сите материјали се рангираат во замислена скала од цврсти до течни. Во научна смисла цврстите материи се еластични, додека течните се вискозни. Меѓутоа, повеќето материјали не се чисто еластични или вискозни, туку можат да бидат вискоеластични. Во зависност од особините супстанците можат да се класираат како вискоеластични цврсти (како гел) или вискоеластични течности (како шампоните за коса).

Со вискозиметри се мерат идеални вискозни течности (со одредени ограничувања) исто така и вискоеластични течности т.е. вискозни супстанции со еластичен дел. Ако течноста тече лесно, неговата отпорност кон деформирање е мала, таа е ниско вискозна течност. Течности со поголем отпор кон деформации не течат лесно. Тие се високо вискозни. На иста температура многу вискозните течности течат побавно отколку течности со мала вискозност (Табела 6.1.).

Феноменот на вискозноста се објаснува преку така наречениот модел на две плочи. Овој модел се состои од две замислени плочи со течност помеѓу нив. Треба да бидат задоволени два услови за да може со сигурност да се пресметаат променливите сврзани со вискозноста. 1.-течноста да биде прилепена кон двете плочи и да нема лизгање помеѓу нив, 2. -да постои ламинарен проток. Под ова се подразбира дека протекува бескрајно тенок слој, без турбуленции од течноста (Сл. 6.1.).

Поимот вискозност потекнува од проблемот на протокот на течностите. Вискозноста е мерка за отпорот при триењето кој се појавува при движењето на течностите. Ако течноста се движи помеѓу две рамни површини, тогаш слојот кој ја допира површината се смета дека е неподвижен. Другите слоеви имаат се поголема брзина, Силата на триењето  $f$  која се противи на релативното движење на било кои од два соседни слоја, пропорционална е на површината  $S$  помеѓу нив и на градиентот на брзина со растојанието  $dv/dr$ . Ова е Newton-овиот закон за вискозност на протокот:

$$f = \eta \cdot S \cdot \frac{dv}{dr} \quad (\text{Eq. 6.1.})$$

Константата на пропорционалноста  $\eta$  се нарекува коефициент на вискозноста или вискозност. Вискозноста е еднаква на силата која дејствува на единица површина и на единица растојание за време од една секунда.

Оваа сила се мери во Newton, а површината во метри квадратни. Добиената вредност е во единици  $N/m^2$ , која се вика Паскал [ $Pa$ ] според Blaise Pascal; брзината се изразува во метри на секунда и се добива единици [ $1/s$ ] или реципрочна секунда [ $s^{-1}$ ].

Вискозноста произлезена од Newton-овиот закон се нарекува **динамичка вискозност**, но ова е само една од другите типови на вискозност.

Динамичката вискозност се одбележува со симболот ета ( $\eta$ ). Позната е исто така како вискозност. SI единица е паскал секунда [ $Pa \cdot s$ ] или милипаскал секунда [ $mPa \cdot s$ ]:

$$1 Pa \cdot s = 1000 mPa \cdot s$$

Друга често употребувана единица за вискозност е поази (poise) [ $P$ ] (според Jean Poiseuille) или центипоази (centipoises) [ $cP$ ]:  $1 P = 100 cP$ ;  $1 cP = 1 mPa \cdot s$

**Табела 6.1.** Типови супстанции и нивна вискозност на [ $^{\circ}C$ ]

Материјал	Динамичка вискозност ( $\eta$ [ $mPa \cdot s$ ])
Бензин	0,538
Вода	1,00
Етанол	1,20
Гликол	20
Маслиново масло	Околу 100
Моторно масло SAE 10W-30	175
Масло за менувач	300-800
Глицерол	1480
Мед (концентриран сируп)	10 $Pa \cdot s$
Битумен	0,5 $MPa \cdot s$

**Кинематичката вискозност**,  $\nu$  ( $\nu$ ), го опишува протокот на супстанцата под влијание на гравитацијата. Таа претставува динамичка вискозност поделена со густината  $\rho$  ( $\rho$ ), која (густината) е дефинирана како маса/волумен. Масата е резултат од гравитацијата.

$$\nu = \frac{\eta}{\rho} \quad (\text{Eq. 6.2.})$$

SI единицата е метар квадратен на секунда [ $m^2/s$ ] или квадратен милиметар на секунда [ $mm^2/s$ ]:

- $1 m^2/s = 1\,000\,000 mm^2/s$

Други единици за вискозност се stokes [ $St$ ] (според George G. Stokes) или centistokes [ $cSt$ ]:

- $1 St = 100 cSt$ ;  $1 cSt = 1 mm^2/s$

Кинематичката вискозност најчесто е употребувана за спецификација на петрохемиските течности, какви што се маслата за подмачкување.

**Релативната вискозност** е важен параметар кога се тестираат раствори на полимери. За полимерите постои релација помеѓу моларната маса на полимерот и вискозноста, односно преку мерење на вискозноста на раствор од полимер може да се одреди молекулската маса на полимерот. Повискозен раствор на полимер има поголема молекулска маса. Молекулската маса на полимерите е најважен параметар за полимерите.

Релативната вискозност се добива ако вискозноста на полимерниот раствор  $\eta$  се подели со вискозноста на растворувачот  $\eta_s$ .

$$\eta_r = \frac{\eta}{\eta_s} \quad (\text{Eq. 6.3.})$$

**Saybolt универзална секунда (SUS или SSU)** е мерка за кинематичка вискозност која се употребува во класичната механика. Тоа е време за кое е потребно  $60 cm^3$  масло да протече низ калибрирана цевка при контролирана температура. SUS се употребува за масла со време на проток до 5600 секунди; овој опсег одговара на вискозност на машински масла со ниска до средна вискозност. Ако времето на проток надминува 5600 секунди, тогаш наместо SUS се применува Saybolt Furol seconds (SFS или SSF). Зборот "Furol" е изведен од **fuel and road oils**. Дијаметарот на цевката во двете скали е таква што за Furol вискозноста е една десетина од дијаметарот на SUS, така што  $SFS = SUS/10$ . Пресметувањето на SUS е специфицирано со стандардот ASTM D2161. Претворбата на SUS единици за вискозност во ISO класа и обратно е даден подолу:

$$(\text{SUS на } 100^{\circ}F)/5 = cSt \text{ на } 40^{\circ}C \quad \text{и} \quad cSt = 0,226 \cdot \text{SUS} - (195/\text{SUS}) \quad (\text{Eq. 6.4.})$$



### 6.2.2. Фактори кои влијаат на вискозноста

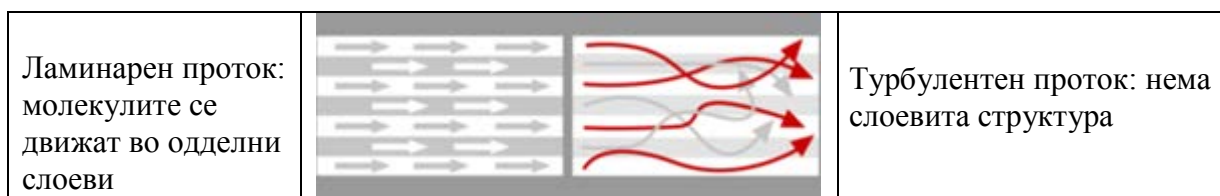
Фактори кои влијаат на протокот на супстанците се: внатрешната структура, надворешните сили и амбиенталните услови (услови на околината).

*Внатрешната (молекуларна) структура.* Ако молекулите се сплотени, тогаш супстанцата ќе има отпор кон деформации т.е. потешко ќе тече.

*Надворешните или екстерни сили* дејствуваат така што ја деформираат или ја принудуваат течноста да тече. Интензитетот и времетраењето на надворешните сили имаат влијание. Само Newton-овски течности се независни од надворешните сили. Надворешните сили се во форма на влечење, потиснување и слично; типична форма е гравитацијата која ја влече супстанцата надолу. Во вискозиметрите надворешните сили дејствуваат како триење.

*Услови на околината.* Температурата и притисокот се главните надворешни услови.

При мерење на вискозноста на течностите од суштинско значење е да се дефинираат условите и начинот на течење. При ламинарниот проток супстанците се движат како замислен тенки слоеви во кои молекулите не поминуваат од еден во друг слој (Сл. 6.1.). Од друга страна, при турбулентниот проток нема поодделни слоеви и молекулите се движат слободно со вртлози. Ако мерењето на вискозноста се одвива под турбулентни услови, добиените резултати се повисоки и не се точни. Ако при мерењето брзината на течење е преголема тоа ќе води до турбулентно течење. Тоа значи дека пребрзото течење низ капиларниот вискозиметар или ротационото тело пребрзо се врти, тоа може да предизвика турбулентно движење.



#### Сл. 6.1. Ламинарно и турбулентен проток на течностите

Вискозноста на течностите многу зависи од *температурата* на која се мери. Заедно со брзината на мерењето, температурата има доминантно влијание. На повисоки температури вискозноста на супстанците е помала, а намалување на температурата предизвикува зголемување на вискозноста. За некои течности намалувањето на температурата за 1°C предизвикува 10% зголемување на вискозноста.

Во многу случаи, вискозноста на течностите се зголемува со зголемување на *притисокот*. Во споредба со влијанието на температурата, на течности притисокот не влијае значително. Причина за ова е дека течностите (за разлика од гасовите) се скоро некомп्रेसибилни при ниски и средни притисоци. За повеќето ниско молекуларни течности значителна промена на притисокот од 0,1 до 30 МРа предизвикува иста промена на вискозноста како промената на температурата за 1 К (1°C).

**Анализа 23. Одредување на вискозност со капиларен вискозиметар**  
(ASTM D 445, ISO 3104)

Мерењето со примена на капиларни вискозиметри се базира на релацијата помеѓу вискозноста и времето. При ова мерење се користи гравитацијата како движечка сила, според тоа се мери кинематичката вискозност. Главна предност на оваа метода што гравитацијата е константна величина, со што се избегнуваат дополнителни грешки. Недостаток на овој метод е што не е применлив за многу вискозни течности и друго, за да се опфати поширок опсег на вискозности потребни се вискозиметри со различен дијаметар. На пример, со Ubbelohde-ови капилари може да се покрие опсег на вискозност со фактор 5 (пример, тип капилара **0B**: од  $1 \text{ mm}^2/\text{s}$  до  $5 \text{ mm}^2/\text{s}$ ).

**Табела A23.1.** Мереен опсег со Ubbelohde капилари

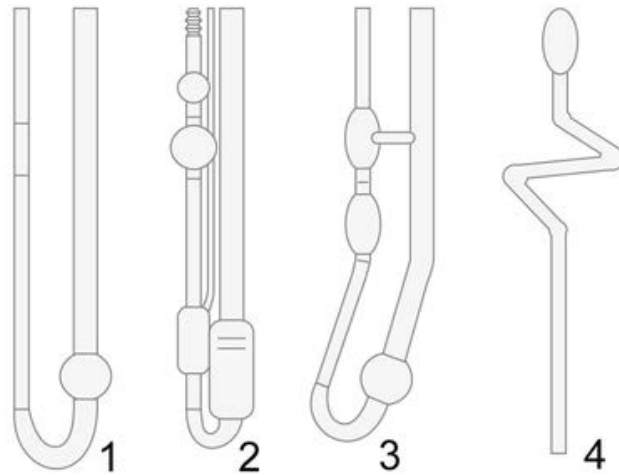
Ознака за димензија	Опсег на кинематичка вискозност $\text{mm}^2/\text{s}$ (cSt)	Дијаметар на капиларата $\text{mm}$ ( $\pm 2\%$ )
0	0.3 – 1	0.24
0C	0.6 – 3	0.36
0B	1 – 5	0.46
1	2 – 10	0.58
1C	6 – 30	0.78
1B	10 – 50	0.88
2	20 – 100	1.03
2C	60 – 300	1.36
2B	100 – 500	1.55
3	200 – 1,000	1.83
3C	600 – 3,000	2.43
3B	1,000 – 5,000	2.75
4	2,000 – 10,000	3.27
4C	6,000 – 30,000	4.32
4B	10,000 – 50,000	5.20
5	20,000 – 100,000	6.25

*Тип на капилари.* Денес се користат различни стандардизирани класи стаклени капиларни вискозиметри, исто така наречени „цевки“. Во употреба се два видови: со директен проток и обратен (реверзен) проток. Кај капиларните вискозиметри со директен проток резервоарот со примерокот е лоциран под ознаките за мерење, додека кај обратниот тип резервоарот е над ознаките за мерење. Со вискозиметри со обратен проток може да се мерат заматени течности; овие вискозиметри имаат три мерни цртчики, што овозможува две последователни мерење со едно полнење. Подолу се дадени класи на капиларни типови вискозиметри (Сл. A23.1. и Сл. A23.2.).

Принципот на работа со капиларните вискозиметри е следниот: Познат волумен на течност тече низ долга капилара со точно позната должина и дијаметар. Се мери времето на проток помеѓу двете ознаки на стаклото. Минималното време на проток треба да биде дефинирано за да се запази внатрешниот протокот да биде ламинарен. Секој капиларен вискозиметар е калибриран со течност која има позната вискозност, при што се добива константа на вискозиметарот. За да се добие вискозноста на непознатата течност, времето на протокот се множи со константата (K) на вискозиметарот.

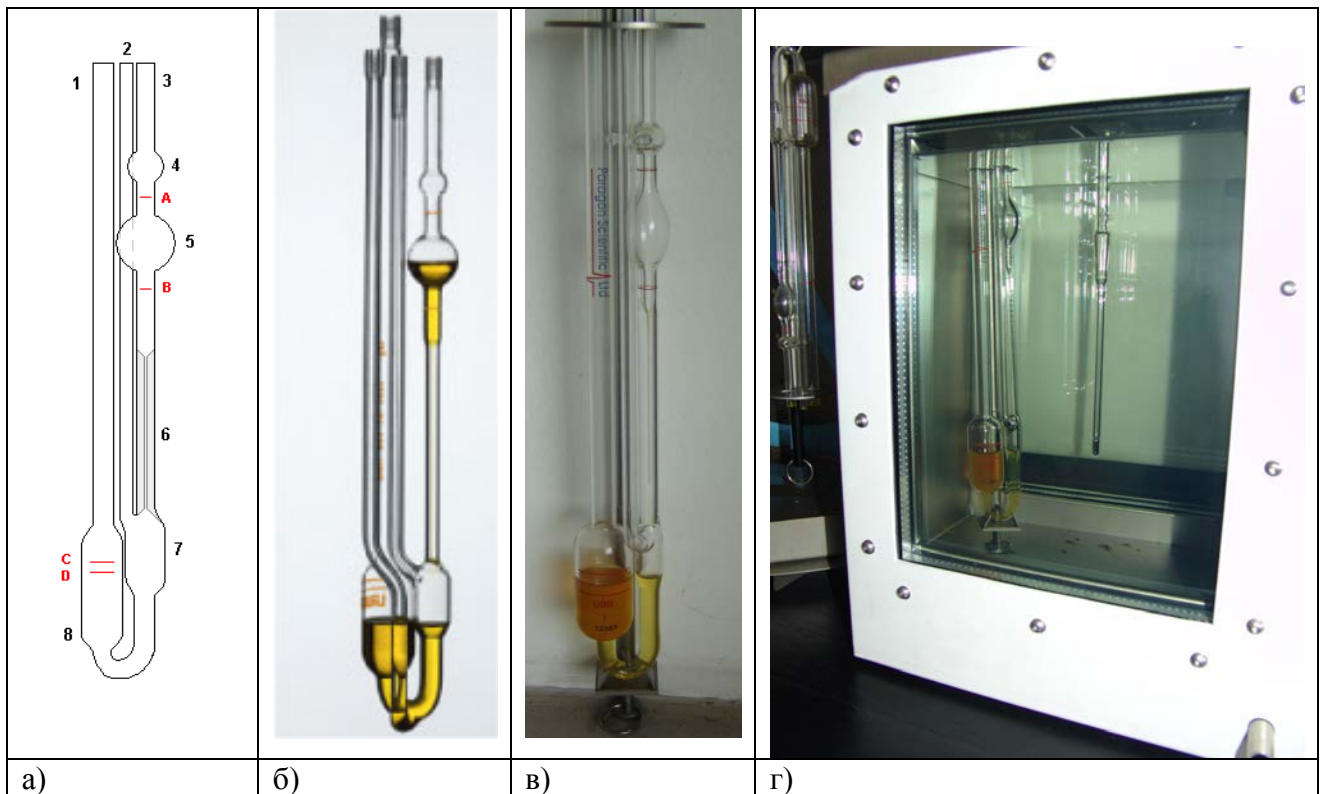
$$v = K_C \cdot t_f \quad (\text{Eq. 6.5.})$$

$v$  – кинематичка вискозност [ $\text{mm}^2/\text{s}$ ]  
 $K_C$  - константа на капиларата [ $\text{mm}^2/\text{s}$ ]  
 $t_f$  - време на проток на примерокот [ $\text{s}$ ]



Сл. А23.1. Класи на стаклени капиларни типови вискозиметри: 1. Ostwald, 2. Ubbelohde, 3. Cannon-Fenske, 4. Houillon

Во Анализа 33 се прикажани типови вакуум капиларни вискозиметри за одредување на вискозност на битумен/асфалт: Cannon-Manning Vacuum Viscometer, Asphalt Institute Vacuum Viscometer и Modified Koppers Vacuum Viscometer.



Сл. А23.2. Ubbelohde-ов вискозиметар: а) шематски приказ, б) вискозиметар наполнета со примерок, в) вискозиметар поставен на држач, г) вискозиметар поставен во маслена бања.

*Опис на Ubbelohde-ов вискозиметар (Сл. А23.2а.)*

1. Цевка од каде го полниме вискозиметарот со примерокот; 2. Цевка која се поврзува со вакуум при полнење на капиларата; 3. Цевка со капилара низ која минува течност; се мери времето на проток на течноста од точката А до точката В; 4. Проширување до каде се полни цевка 3 со испитуваниот примерок; 5. Проширувањето во цевка 3, во кое примерокот престојува во текот на времетраењето на мерењето; 6. Капилара (може да биде со различни димензии); 7. Проширувањето кое ги спојува цевка 2 и цевка 3; 8. Проширувањето со ознаките С и D до каде се полни цевка 1 со испитуван примерок.

### *Мерење*

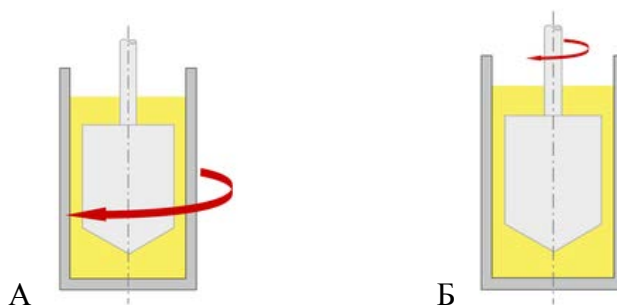
Најпрво преку цевката 1 се полни вискозиметарот со испитуваниот примерок, при што нивото на течноста треба да биде помеѓу ознаките С и D. Вискозиметарот се поставува на држач и се потопува во маслена бања загреана на соодветна температура. Наполнетиот вискозиметар се остава да постои извесно време за да се израмнат температурите од маслената бања и течноста во вискозиметарот. Потоа, капиларата 6 се полни до проширувањето 4, така што се формира вакуум [на пример, со шприц или вакуум линија (Сл. А33.2)] преку отворот на цевката 3, а притоа држејќи ја цевка 2 затворена со прст за да се одржува вакуумот. Откако течноста ќе доспее до проширувањето 4, прво се вади шприцот од цевката 3, па потоа се ослободува прстот од цевка 2. Оставаме испитуваниот примерок да тече и се мери времето на истекување со штоперица. Се мери времетраењето на истекување од точка А до точка В преку проширувањето 5. Оваа времетраење зависи од големината на капилара и од вискозноста на течноста, но секогаш мора времето да е поголемо од 3 мин., односно поголемо од 180 секунди. Вредност за вискозноста на примероците е добиена со множење на времетраењето на протокот на примерокот и константата на капиларата (Eq. 6.5.).

## Анализа 24. Одредување на вискозност со ротационен вискозиметар (ASTM D 2983, ISO 2884)

Иако гравитација е присутна насекаде, таа понекогаш не е доволно силна како движечка сила. За многу вискозни течности одредување на вискозноста базирано на гравитацијата потребно е многу долго време. Заради тоа, ротационите вискозиметри употребуваат мотор како движечка сила. За разлика од капиларните вискозиметри, со ротационите вискозиметри се мери динамичка вискозност.

Ротациониот вискозиметар се состои од чаша со примерок и мерно тело потопено во примерокот. Постојат два главни принципи на ротациони вискозиметри (Сл. А24.1.) и два типа мерни инструменти базирани на тие принципи и мерни тела со различна форма соодветни за мерење на различни вискозности.

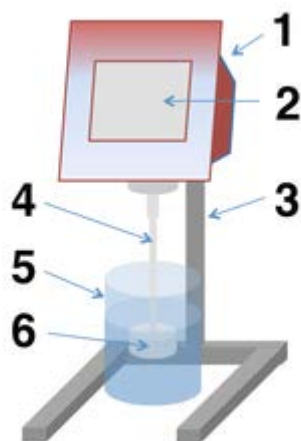
Ако мерното тело е фиксно (неподвижно), а ротира чашата со примерокот, тогаш станува збор за *Couette-ов принцип* (Сл. А24.1а) (според М. М. А. Couette, 1858-1943). Со ваквата конструкција се избегнува проблемот со турбулентен проток, но овој принцип ретко се користи како таков. Негова модерна варијанта е *Stabinger-овиот* тип вискозиметар.



Сл. А24.1. А. Couette-ов принцип – фиксно мерно тело, чашата ротира. Б. Searle-ов принцип – мерното тело ротира, а чашата со примерокот се фиксни.

Комерцијалните вискозиметри за мерење на вискозноста најчесто користат ротациони вискозиметри, во кои мотор го движи мерното тело, а примерокот и чашата се фиксни. Вискозноста е пропорционална на моментот на вртење на моторот што е потребен да се заврти мерното тело наспрема силите на отпор на течности. Ова е познато како *Searle-ов принцип* (Сл. А24.1б) (според G. F. C. Searle, 1864-1954). При овој принцип брзината на ротирање на мерното тело во течности со мала вискозност не смее да биди многу голема, бидејќи заради центрифугалните сили ќе се предизвика турбулентно движење или ефект на инерција.

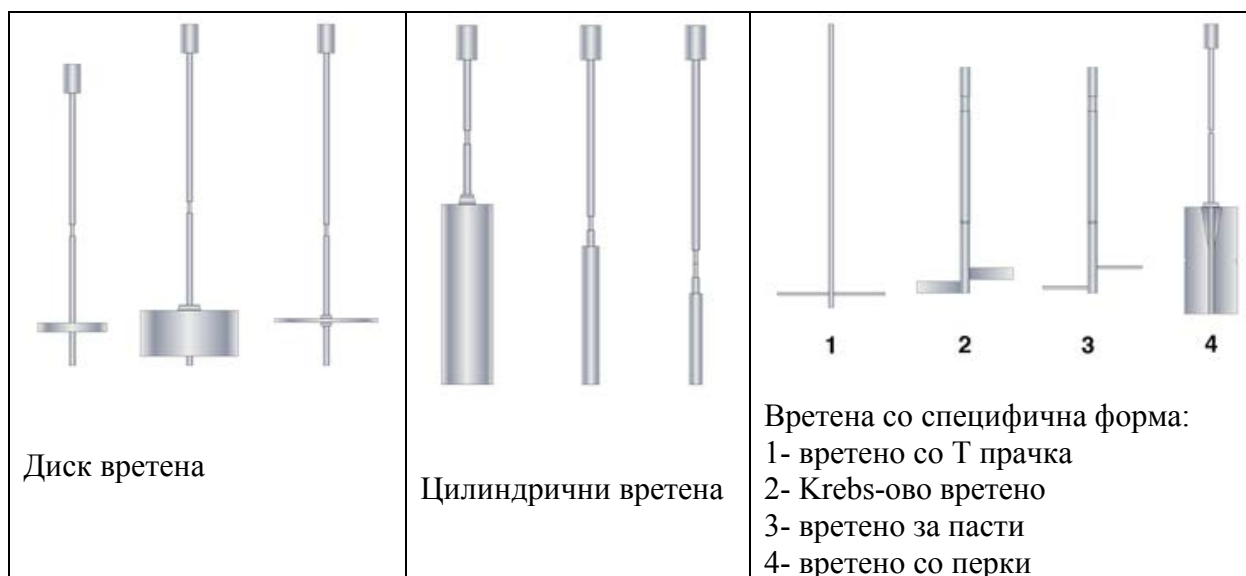
Searle-овиот принцип на работа е следниот: моторот го придвижува мерното тело (вретеното) кое е потопено во течности (Сл. А24.2.). Се мери присутна силата за вртење која треба да има доволен момент на вртење за го заврти мерното тело наспрема внатрешните сили на течности.



Сл. А24.2. Ротационен вискозиметар – Searle-ов принцип: 1. Мотор и мерна единица, 2. Дисплеј, 3. Сталак, 4. Вретено/оска на мерното тело, 5. Чаша со примерок, 6. мерно тело/вретено (ротор)

Кај ротационите вискозиметри постојат два пристапи на мерење на моментот на вртење (ротација): систем на пружини и серво систем.

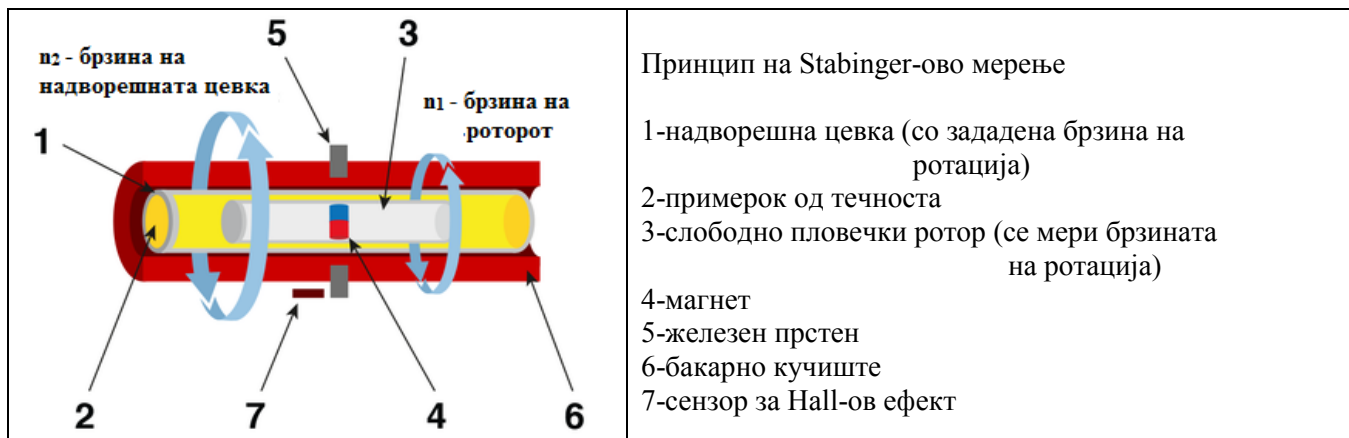
Во ротационите вискозиметри се употребуваат различни ротациони мерни тела (вретена, ротори). Со употреба на различни мерни тела со ротационите вискозиметри можат да се измери вискозноста на течни и полутечни примероци со различен опсег на вискозност. На Сл. А24.3. се прикажани најчесто употребуваните мерни тела (вретена, ротори).



Сл. А24.3. Вретена за ротациони вискозиметри

### Анализа 25. Одредување на вискозност со Stabinger-ов вискозиметар (ASTM 70042, ISO 3104)

Hans Stabinger-овиот принцип за прв пат бил воведен во 2000 година. Ова е сосема нов принцип за одредување на кинематичката вискозност кој е прецизен и мери широк опсег на вискозност (Сл. A25.1). Stabinger-овиот принцип е модификација на класичниот Couette-ов тип ротационен вискозиметар. Тој се состои од два концентрични цилиндри од кои надворешниот е подвижен.



Сл. A25.1. Stabinger-ов принцип за одредување на вискозноста на течности

Надворешниот цилиндер во Stabinger-овиот вискозиметар е цевка која ротира со константна брзина во температурно контролирано бакарно лежиште. Шупливиот внатрешен цилиндер е ротор кој е полесен од течнота која се мери и затоа слободно плива во неа, центрирана од центрифугалната сила (Сл. A25.1.). Во ваква поставеност сите триења од лежиштата, неизбежен фактор во повеќето ротациони вискозиметри, се целосно избегнати.

Силите на триење во ротирачката течност го врти роторот, додека магнетот внатре во роторот формира вртложна струја која се формира со околното бакарно куќиште. Се воспоставува рамнотежа помеѓу брзината на роторот и силите на движењата и заостанатите сили. Ова е еднозначна мерка на динамичката вискозност.

$$\eta \sim \frac{1}{n_2 - n_1} \quad (\text{Eq. 6.6.})$$

$n_1$  - брзина на внатрешниот ротор  
 $n_2$  - брзина на надворешниот ротор

Вискозноста е обратно пропорционална на разликата во брзините помеѓу надворешниот и внатрешниот ротор. Тоа значи пониска вискозност на примерокот предизвикува поголема разлика помеѓу двете ротации. Ова се случува бидејќи помалку вискозните течности пренесуваат малку сила кон лебдечкиот ротор. Рамнотежна брзина се постигнува кога триењето што предизвикува движење  $M_D$  на роторот и триењето кое ја кочи ротацијата  $M_R$  на роторот се изедначат (Eq. 6.2.6a.).

$M_D = M_R$ $M_D = K_1 \cdot \eta \cdot (n_2 - n_1)$ $M_R = K_2 \cdot n_1$ $\eta = \frac{K}{\frac{n_2}{n_1} - 1} = \frac{K}{\frac{n_2 - n_1}{n_1}} \rightarrow K = \frac{K_2}{K_1}$	$M_D$ - триењето го движи внатрешниот ротор $M_R$ - внатрешниот ротор се кочи од триењето $n_1$ - брзина на внатрешниот ротор $n_2$ - брзина на надворешниот ротор $K_1, K_2, K$ - константи; $K$ се одредува во текот на мерењето.	(Eq. 6.6a.)
---	--	-------------

Мерењето на брзината и триењето се врши без директен контакт преку сензор што мери Hall-ов ефект со броење на фреквенцијата на ротационото магнетно поле. Ова овозможува триењето да се мери со висока резолуција од 50  $pNm$  и широк опсег на вискозност од 0,2 до 20 000  $mPa \cdot s$  со едно мерење. Со вградена осцилаторна U - цевка за мерење на густината се овозможува да се одреди кинематичката вискозност, мерејќи ја динамичката вискозност.



## Анализа 26. Одредување на вискозност со вискозиметар на принцип на топче што паѓа (ASTM D 1343, ISO 12058)

Во принципот на топче што паѓа се употребува гравитацијата како движечка сила. Топчето паѓа низ затворена цевка (која е наклонета под одреден агол) наполнета со примерокот кој се мери. Времето кое е потребно топчето да паѓа помеѓу означените линии на цевката е пропорционално на вискозноста. Аголот на наклон на цевката дозволува да се менува за да се промени времето на паѓање на топчето. Ако аголот е премногу стрм, тогаш ќе се појави турбулентен проток.

За пресметување на вискозност, покрај времето на паѓање на топчето, потребно е да е позната густината на течноста и густината на топчето. Кај некои вискозиметри можно е да се менува аголот на цевката помеѓу  $10^\circ$  и  $80^\circ$ . Покрај вискозиметри со топче кое паѓа постојат и вискозиметри кои наместо топче користат прачки или игли.

При одредување на вискозност по методот на топче што паѓа посилни вискозни сили ја намалуваат брзината на топчето што паѓа. Влијанието на гравитацијата зависи од густината и волуменот на топчето, а и пловењето зависи од густината на течноста. Од овие причините при одредувањето на вискозноста потребно е да се знае густината и на топчето и на течноста.

Вискозиметрите на принципот топче што паѓа се наменети за мерење на вискозноста на транспарентни течности. Тој се базира на корелацијата помеѓу вискозноста и времето кое е потребно на топчето да помине низ точно дефинирано растојание. Примерокот се става во цевка која не е вертикално поставена, туку наклонета за одреден агол (Сл. А26.1). Топчето е наместено така што да може да се движи низ течноста.

Главни делови на инструментот се стаклена цевка и топче.

-на внатрешната цевка се означени три црти (ознаки). Цртата В е на еднакво растојание помеѓу цртите А и С.

-надворешниот стаклен цилиндер  $b$  служи како водена бања со константна температура, која се снабдува преку доводно/одводните приклучоци  $c$ .

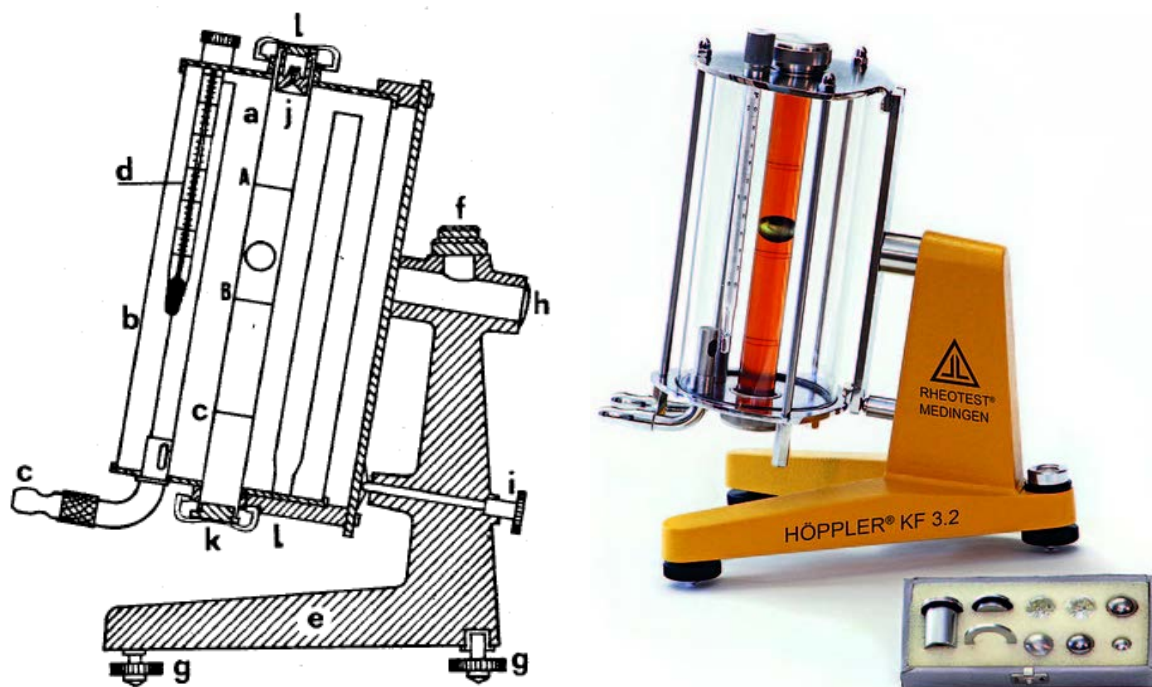
-мерниот цилиндер е прицврстен за сталакот  $e$ , така што неговата оска е наклонета во однос на вертикалата за  $10^\circ$ . Ова прецизно се дотерува со навртката  $i$ .

-термометарот  $d$  ја мери температурата на водата со точност од  $0,05^\circ\text{C}$ .

-хоризонталната положба на целата платформа се прилагодува со навртките  $g$  следејќи ја либелата  $f$ .

-оската  $h$  овозможува цилиндарот  $b$  да се заврти за  $180^\circ$  за да се овозможи топчето да се врати на почетната положба.

-со затворачите  $j$  и  $k$ , двете зашрафени со навртката  $l$ , се затвора течноста да не истече. На горниот капак има капилара за да може да се отстранат меурчињата од течност.



Сл. А26.1. Приказ на вискозиметар на принцип на топче што паѓаат.

Со термометарот се контролира температурата. Примерокот треба да остане во мерната цевка најмалку 15 минути пред да се започне со мерењето. Температурата на околната вода треба прецизно да се мери со точност од  $\pm 0,05 \text{ }^\circ\text{C}$  во температурен опсег помеѓу  $10 \text{ }^\circ\text{C}$  и  $80 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Со апаратот доаѓа сет од шест топчиња, од кои 2 се направени од стакло, 2 од никел железна легура и 2 од волфрам. Со избор на соодветно топче може да се измери вискозност на течности во опсег од 0,6 до  $75000 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ .

Динамичката вискозност на течноста која се мери  $\eta$  (во  $\text{mPa}\cdot\text{s}$ ) се пресметува според следната равенка:

$$\eta = K (\rho_1 - \rho_2) t \quad (\text{Eq. 6.7.})$$

каде

$K$  = константа на топчето во  $\text{mPa}\cdot\text{s}\cdot\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$

$\rho_1$  = густина на топчето во  $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$

$\rho_2$  = густина на течноста при температура на мерењето, во  $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$

$t$  = време на паѓање на топчето во секунди

Одредената вискозност  $\eta$  има единици  $\text{mPa}\cdot\text{s}$  ( $\text{cP}$ ) при што мора да биде наведена и температурата на која е извршено мерењето. Динамичката вискозност  $\eta$  може да биде преведена во кинематичка вискозност  $\nu$  преку следната равенка:

$$\nu = \eta / \rho \quad (\text{Eq. 6.8.})$$

$\nu$  – кинематичка вискозност во  $\text{mm}^2\cdot\text{s}^{-1}$  ( $1 \text{ mm}^2\cdot\text{s}^{-1} = 1 \text{ cSt}$ )

$\eta$  - динамичка вискозност во  $\text{mPa}\cdot\text{s}$

$\rho$  - густина на примерокот ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3} = 10^3 \text{ kg m}^{-3}$ )

## Анализа 27. Пресметување на индекс на вискозност

(ASTM D 2270)

Целта на постапката е да се прецизира начинот на пресметување на индексот на вискозност (viscosity index - **VI**) на нафтени деривати, како што се лубрикантите, преку мерење на нивната кинематичката вискозност на 40 и 100 °C. Индексот на вискозност е арбитражен без димензионален број кој се употребува за карактеризирање на промената на кинематичката вискозност на нафтени деривати со температурата. За масла со слична кинематичка вискозност, повисок индекс на вискозност значи помал ефект на температурата врз кинематичката вискозност во опсег од 40 до 100 °C. Индексот на вискозност се изразува со цел број, со заокружување на децималните места.

Постојат две процедури за пресметување на индексот на вискозност.

Процедурата *A*— се однесува за деривати чии индекс на вискозност е до 100 (вклучително 100)

Процедурата *B*— се однесува за деривати чии индекс на вискозност е 100 или поголем.

За пресметување на **VI** е дадена равенка во која фигурираат два параметри *L* и *H*, чии вредности се различни за различна кинематичка вискозност на 100 °C во опсег од 2 до 70 mm<sup>2</sup>/s (*cSt*). Овие вредности се дадени во Табела 6.3 и со нивна замена во равенките се пресметува индексот на вискозност.

*Процедура A:*

Ако кинематичката вискозност на маслото на 100 °C е помала или еднаква на 70 mm<sup>2</sup>/s (*cSt*), од табелата се запишуваат соодветните вредности за *L* и *H*. Ако за експериментално измерената кинематичка вискозност во табелата не е дадена бројна вредност, таа се одредува со екстраполација од постоечките вредности во табелата. За измерени кинематички вискозности на 100 °C кои се под 2,0 mm<sup>2</sup>/s (*cSt*), пресметувањето на **VI** според ова метода не е применлива.

Ако измерената кинематичката вискозност е над 70 mm<sup>2</sup>/s (*cSt*) на 100 °C, пресметувањето на вредностите за *L* и *H* се врши според следните равенки:

$$L = 0,8353 Y^2 + 14,67 Y - 216 \quad (\text{Eq. 6.9.})$$

$$H = 0,1684 Y^2 + 11,85 Y - 97 \quad (\text{Eq. 6.10.})$$

каде:

*L* = хипотетична кинематичка вискозност на 40 °C за масло со 0 **VI** која има иста кинематичка вискозност и на 100°C, mm<sup>2</sup>/s (*cSt*),

*Y* = измерена кинематичка вискозност на 100 °C на маслото чии **VI** треба да се пресмета, mm<sup>2</sup>/s (*cSt*), и

*H* = хипотетична кинематичка вискозност на 40 °C за масло со 100 **VI** и има иста кинематичка вискозност на 100 °C, mm<sup>2</sup>/s (*cSt*).

Пресметувањето на **VI** се врши според следната равенка:

$$VI = [(L - U)/(L - H)] \times 100 \quad (\text{Eq. 6.11.})$$

каде:

*U* = измерена кинематичка вискозност на 40 °C на маслото чиј **VI** треба да се пресмета mm<sup>2</sup>/s (*cSt*).

Пример:

Измерена е кинематичка вискозност на 40°C на масло чиј индекс на вискозност треба да се пресметува = 73,30 mm<sup>2</sup>/s (cSt), а кинематичката вискозност на 100 °C на истото маслото = 8,86 mm<sup>2</sup>/s (cSt).

Од Табелата 1 (со интерполација) се чита вредноста за  $L = 119,94$

Од Табелата 1 (со интерполација) се чита вредноста за  $H = 69,48$

Со замена во равенката Eq. 6.11. и со заокружување на цел број се добива:

$$VI = [(119,94 - 73,30)/(119,94 - 69,48)] \times 100 = 92,43 \quad (\text{Eq. 6.12.})$$

$$VI = 92$$

Процедура B – за масла со индекс на вискозност 100 и поголеми:

Пресметување: Ако измерената кинематичката вискозност на маслото на 100 °C е помала од 70 mm<sup>2</sup>/s (cSt), се чита од Табелата 6.3. соодветната вредност за  $H$ . Ако измерената вредност ја нема во табелата, таа се чита со линеарна екстраполација. Индексот на вискозноста не може да се одреди ако кинематичката вискозност на 100 °C изнесува помалку од 2,0 mm<sup>2</sup>/s (cSt).

Ако измерената кинематичка вискозност на 100 °C е поголема од 70 mm<sup>2</sup>/s (cSt), вредноста на  $H$  се пресметува според равенката:

$$H = 0,1684 Y^2 + 11,85 Y - 97 \quad (\text{Eq. 6.13.})$$

каде:

$Y$  = измерена кинематичка вискозност на 100 °C на маслото чиј индекс на вискозност треба да се пресмета во mm<sup>2</sup>/s (cSt), и

$H$  = хипотетична кинематичка вискозност на 40 °C за масло со 100 индекс на вискозност кое масло има иста кинематичка вискозност на 100 °C, mm<sup>2</sup>/s (cSt).

Пресметување на индексот на вискозност,  $VI$ , се врши според равенката:

$$VI = [(\text{antilog } N) - 1]/0,00715 + 100 \quad (\text{Eq. 6.14.})$$

каде :

$$N = (\log H - \log U) / \log Y, \quad (\text{Eq. 6.15.})$$

или

$$Y^N = H/U \quad (\text{Eq. 6.16.})$$

каде:

$U$  = кинематичка вискозност на 40 °C на маслото чиј индекс на вискозност треба да се пресмета, за даден во единици mm<sup>2</sup>/s (cSt).

Пример: 1. Измерената кинематичката вискозност на 40 °C на маслото чиј што  $VI$  треба да се пресмета изнесува = 22,83 mm<sup>2</sup>/s (cSt), а на 100 °C изнесува = 5,05 mm<sup>2</sup>/s (cSt)

Од Табела А27 (со интерполација) се чита вредноста за  $H = 28,97$   
 Со замена во равенката Eq. 6.15. (со логаритмирање) се добива:

$$N = [(\log 28,97 - \log 22,83)/\log 5,05] = 0,14708 \quad (\text{Eq. 6.17.})$$

Со замена во равенката Eq. 6.16 и со заокружување на цел број се добива:

$$VI = [((\text{antilog } 0,14708) - 1)/0,00715] + 100 \quad (\text{Eq. 6.18.})$$

$$= [(1,40307 - 1)/0,00715] + 100 = 156,37$$

$$VI = 156$$

*Пример 2.* Измерената кинематичка вискозност на  $40\text{ }^\circ\text{C}$  на маслото чиј индекс на вискозност го преметуваме изнесува  $= 53,47\text{ mm}^2/\text{s}$  (*cSt*), а на  $100\text{ }^\circ\text{C}$  изнесува  $= 7,80\text{ mm}^2/\text{s}$  (*cSt*)

Од Табелата А27,  $H = 57,31$

Со замена во равенката Eq. 6.15. (со логаритмирање) се добива:

$$N = [(\log 57,31 - \log 53,47)/\log 7,80] = 0,03376 \quad (\text{Eq. 6.19.})$$

Со замена во равенката Eq. 6.16 и со заокружување на цел број се добива:

$$VI = [((\text{antilog } 0,03376) - 1)/0,00715] + 100 \quad (\text{Eq. 6.20.})$$

$$= [(1,08084 - 1)/0,00715] + 100 = 111.$$

За пресметување на индексот на вискозност постојат компјутерски програми, во кои се внесува само кинематичката вискозност на маслото измерена на  $40$  и на  $100\text{ }^\circ\text{C}$ .

Табела А27.1. Основни вредности за *L* и *H* за кинематичка вискозност за систем 40–100 °С.  
[\*Кинематичка вискозност на 100°C, mm<sup>2</sup>/s (cSt)] (ASTM D 2270)

*	<i>L</i>	<i>H</i>	*	<i>L</i>	<i>H</i>	*	<i>L</i>	<i>H</i>	*	<i>L</i>	<i>H</i>	*	<i>L</i>	<i>H</i>	*	<i>L</i>	<i>H</i>
2.00	7.994	6.394	7.00	78.00	48.57	12.0	201.9	108.0	17.0	369.4	180.2	24.0	683.9	301.8	42.5	1935	714.9
2.10	8.640	6.894	7.10	80.25	49.61	12.1	204.8	109.4	17.1	373.3	181.7	24.2	694.5	305.6	43.0	1978	728.2
2.20	9.309	7.410	7.20	82.39	50.69	12.2	207.8	110.7	17.2	377.1	183.3	24.4	704.2	309.4	43.5	2021	741.3
2.30	10.00	7.944	7.30	84.53	51.78	12.3	210.7	112.0	17.3	381.0	184.9	24.6	714.9	313.0	44.0	2064	754.4
2.40	10.71	8.496	7.40	86.66	52.88	12.4	213.6	113.3	17.4	384.9	186.5	24.8	725.7	317.0	44.5	2108	767.6
2.50	11.45	9.063	7.50	88.85	53.98	12.5	216.6	114.7	17.5	388.9	188.1	25.0	736.5	320.9	45.0	2152	780.9
2.60	12.21	9.647	7.60	91.04	55.09	12.6	219.6	116.0	17.6	392.7	189.7	25.2	747.2	324.9	45.5	2197	794.5
2.70	13.00	10.25	7.70	93.20	56.20	12.7	222.6	117.4	17.7	396.7	191.3	25.4	758.2	328.8	46.0	2243	808.2
2.80	13.80	10.87	7.80	95.43	57.31	12.8	225.7	118.7	17.8	400.7	192.9	25.6	769.3	332.7	46.5	2288	821.9
2.90	14.63	11.50	7.90	97.72	58.45	12.9	228.8	120.1	17.9	404.6	194.6	25.8	779.7	336.7	47.0	2333	835.5
3.00	15.49	12.15	8.00	100.0	59.60	13.0	231.9	121.5	18.0	408.6	196.2	26.0	790.4	340.5	47.5	2380	849.2
3.10	16.36	12.82	8.10	102.3	60.74	13.1	235.0	122.9	18.1	412.6	197.8	26.2	801.6	344.4	48.0	2426	863.0
3.20	17.26	13.51	8.20	104.6	61.89	13.2	238.1	124.2	18.2	416.7	199.4	26.4	812.8	348.4	48.5	2473	876.9
3.30	18.18	14.21	8.30	106.9	63.05	13.3	241.2	125.6	18.3	420.7	201.0	26.6	824.1	352.3	49.0	2521	890.9
3.40	19.12	14.93	8.40	109.2	64.18	13.4	244.3	127.0	18.4	424.9	202.6	26.8	835.5	356.4	49.5	2570	905.3
3.50	20.09	15.66	8.50	111.5	65.32	13.5	247.4	128.4	18.5	429.0	204.3	27.0	847.0	360.5	50.0	2618	919.6
3.60	21.08	16.42	8.60	113.9	66.48	13.6	250.6	129.8	18.6	433.2	205.9	27.2	857.5	364.6	50.5	2667	933.6
3.70	22.09	17.19	8.70	116.2	67.64	13.7	253.8	131.2	18.7	437.3	207.6	27.4	869.0	368.3	51.0	2717	948.2
3.80	23.13	17.97	8.80	118.5	68.79	13.8	257.0	132.6	18.8	441.5	209.3	27.6	880.6	372.3	51.5	2767	962.9
3.90	24.19	18.77	8.90	120.9	69.94	13.9	260.1	134.0	18.9	445.7	211.0	27.8	892.3	376.4	52.0	2817	977.5
4.00	25.32	19.56	9.00	123.3	71.10	14.0	263.3	135.4	19.0	449.9	212.7	28.0	904.1	380.6	52.5	2867	992.1
4.10	26.50	20.37	9.10	125.7	72.27	14.1	266.6	136.8	19.1	454.2	214.4	28.2	915.8	384.6	53.0	2918	1007
4.20	27.75	21.21	9.20	128.0	73.42	14.2	269.8	138.2	19.2	458.4	216.1	28.4	927.6	388.8	53.5	2969	1021
4.30	29.07	22.05	9.30	130.4	74.57	14.3	273.0	139.6	19.3	462.7	217.7	28.6	938.6	393.0	54.0	3020	1036
4.40	30.48	22.92	9.40	132.8	75.73	14.4	276.3	141.0	19.4	467.0	219.4	28.8	951.2	396.6	54.5	3073	1051
4.50	31.96	23.81	9.50	135.3	76.91	14.5	279.6	142.4	19.5	471.3	221.1	29.0	963.4	401.1	55.0	3126	1066
4.60	33.52	24.71	9.60	137.7	78.08	14.6	283.0	143.9	19.6	475.7	222.8	29.2	975.4	405.3	55.5	3180	1082
4.70	35.13	25.63	9.70	140.1	79.27	14.7	286.4	145.3	19.7	479.7	224.5	29.4	987.1	409.5	56.0	3233	1097
4.80	36.79	26.57	9.80	142.7	80.46	14.8	289.7	146.8	19.8	483.9	226.2	29.6	998.9	413.5	56.5	3286	1112
4.90	38.50	27.53	9.90	145.2	81.67	14.9	293.0	148.2	19.9	488.6	227.7	29.8	1011	417.6	57.0	3340	1127
5.00	40.23	28.49	10.0	147.7	82.87	15.0	296.5	149.7	20.0	493.2	229.5	30.0	1023	421.7	57.5	3396	1143
5.10	41.99	29.46	10.1	150.3	84.08	15.1	300.0	151.2	20.2	501.5	233.0	30.5	1055	432.4	58.0	3452	1159
5.20	43.76	30.43	10.2	152.9	85.30	15.2	303.4	152.6	20.4	510.8	236.4	31.0	1086	443.2	58.5	3507	1175
5.30	45.53	31.40	10.3	155.4	86.51	15.3	306.9	154.1	20.6	519.9	240.1	31.5	1119	454.0	59.0	3563	1190
5.40	47.31	32.37	10.4	158.0	87.72	15.4	310.3	155.6	20.8	528.8	243.5	32.0	1151	464.9	59.5	3619	1206
5.50	49.09	33.34	10.5	160.6	88.95	15.5	313.9	157.0	21.0	538.4	247.1	32.5	1184	475.9	60.0	3676	1222
5.60	50.87	34.32	10.6	163.2	90.19	15.6	317.5	158.6	21.2	547.5	250.7	33.0	1217	487.0	60.5	3734	1238
5.70	52.64	35.29	10.7	165.8	91.40	15.7	321.1	160.1	21.4	556.7	254.2	33.5	1251	498.1	61.0	3792	1254
5.80	54.42	36.26	10.8	168.5	92.65	15.8	324.6	161.6	21.6	566.4	257.8	34.0	1286	509.6	61.5	3850	1270
5.90	56.20	37.23	10.9	171.2	93.92	15.9	328.3	163.1	21.8	575.6	261.5	34.5	1321	521.1	62.0	3908	1286
6.00	57.97	38.19	11.0	173.9	95.19	16.0	331.9	164.6	22.0	585.2	264.9	35.0	1356	532.5	62.5	3966	1303
6.10	59.74	39.17	11.1	176.6	96.45	16.1	335.5	166.1	22.2	595.0	268.6	35.5	1391	544.0	63.0	4026	1319
6.20	61.52	40.15	11.2	179.4	97.71	16.2	339.2	167.7	22.4	604.3	272.3	36.0	1427	555.6	63.5	4087	1336
6.30	63.32	41.13	11.3	182.1	98.97	16.3	342.9	169.2	22.6	614.2	275.8	36.5	1464	567.1	64.0	4147	1352
6.40	65.18	42.14	11.4	184.9	100.2	16.4	346.6	170.7	22.8	624.1	279.6	37.0	1501	579.3	64.5	4207	1369
6.50	67.12	43.18	11.5	187.6	101.5	16.5	350.3	172.3	23.0	633.6	283.3	37.5	1538	591.3	65.0	4268	1386
6.60	69.16	44.24	11.6	190.4	102.8	16.6	354.1	173.8	23.2	643.4	286.8	38.0	1575	603.1	65.5	4329	1402
6.70	71.29	45.33	11.7	193.3	104.1	16.7	358.0	175.4	23.4	653.8	290.5	38.5	1613	615.0	66.0	4392	1419
6.80	73.48	46.44	11.8	196.2	105.4	16.8	361.7	177.0	23.6	663.3	294.4	39.0	1651	627.1	66.5	4455	1436
6.90	75.72	47.51	11.9	199.0	106.7	16.9	365.6	178.6	23.8	673.7	297.9	39.5	1691	639.2	67.0	4517	1454
												40.0	1730	651.8	67.5	4580	1471
												40.5	1770	664.2	68.0	4645	1488
												41.0	1810	676.6	68.5	4709	1506
												41.5	1851	689.1	69.0	4773	1523
												42.0	1892	701.9	69.5	4839	1541
												70.0	4905	1558			

### 6.3. Класификација на лубрикантите според намената

Лубрикантите можат да се класираат по неколку основи; тие можат да бидат течни, полуцврсти (маст) и цврсти како што е графитот, молибден дисулфид, борнитрид, волфрам дисулфид и политетрафлуороетилен. Најголем дел од лубрикантите, сепак, се течни со различна вискозност и други физичко хемиски карактеристики. Полуцврстите масти се употребуваат кога течните неможат да се употребат, како на пример за подмачкување на лагери во автомобилите и други машинерии. Од друга страна, цврстите лубриканти се употребуваат со нанесување врз површината во форма на тенок слој, или се употребуваат како адитиви во мастите и маслата за подмачкување.

Друга класификација на лубрикантите која се користи во индустријата се заснова на типот на базното масло кое е употребено во формулирањето на конечниот лубрикант:

- I. Лубриканти засновани на минерални базни масла
- II. Синтетички масла (синтетички, семи-синтетички и целосно синтетички)
- III. Биодеградибилни (еколошки) масла засновани на естери или масно-киселински масла.

Може да се формулираат биодеградибилни масла добиени и од селектирани минерални базни масла и од синтетички масла. Меѓутоа, растителните масла и синтетичките продукти засновани на естери, се сметаат за високо биодеградибилни и се применуваат кога се очекува дека тие ќе се испуштат во почвата и водата. На пример, во земјоделието, шумарството, бродарството, возила за на снег и сл.

Највообичаена класификација на лубрикантите е според нивната примена, независно од типот на базното масло од кое тие се формулирани:

#### 6.3.1. Автомобилски масла

Од своја страна пак, автомобилските масла понатаму се класифицираат во масла за бензински мотори, масла за дизел мотори, масла за шински возила, масла за бродови и чамци, масла за двотактни мотори, масла за трактори и машини, масла за мотори на гас и сл.

Современиот систем на класификација автомобилските масла за подмачкување според American Petroleum Institute – API е воспоставен по 1970 година. Society of Automotive Engineers – SAE развиле класификација на маслата за подмачкување според нивната вискозност. Во почетокот API класификацијата вклучувала три типа на масла за подмачкување: обично масло, премиум и издржливи (regular, premium, heavy duty). Обичното масло за подмачкување е чисто минерално масло. Премиум типот содржи антиоксиданси и се наменети за бензински мотори. Издржливите моторни масла се наменети за дизел мотори и тие содржат покрај антиоксиданс и детергенти/дисперзанти. Ваквата класификација е груба и не ги зема предвид разликите во горивото како што се содржината на сулфур, дестилационите карактеристики и начинот на работа на моторот. API покасно разви нов систем за класификација на моторните масла кој вклучува три категории за бензински мотори (ML-motor light, MM-motor moderate и MS-motor severe) и три категории за дизел мотори (DG- Diesel general, DM- и DS-). Модерната класификација на маслата за подмачкување е усогласена помеѓу производителите на возила и производителите на лубриканти преку повеќе кратни OEM (Original Equipment Manufacturer) спецификации.

API licensing system за класификација на бензинските моторни масла има формат *SX*, а за дизел моторни масла формат *CX-2/4*. *S* (spark) означува сервисна категорија за мотори кои се палат со искра, а *C* означува сервисна категорија за мотори кои се палат со компресија.

Во Европа производителите на мотори имаат посебни барања за моторните масла. До скоро во употреба беше класификацијата на ССМС-Comite des Constructeurs d'Automobiles du Marche Commun и е заменета со класификацијата за моторни масла според АСЕА-Association des Constructeurs Europeens de l'Automobile, која е во важност од 2012 година, и има формат А1/В1-12, А3/В3-12, А3/ В4-12, А5/В5-12, С1-12 до С4-12, Е4-12, Е6-12, Е7-12 и Е9-12. [А = бензин, В = дизел и С = компатибилен со катализатори) Е = за тешки возила]. Ваквата класификација на АСЕА се нарекува „секвенца“, која не е во колизија со останатите класификации.

### 6.3.2. Индустриски масла

Индустриските масла за подмачкување вклучуваат голем број на продукти за различни индустриски машини како што се турбини, хидраулични системи, компресори, кутии со менувач, лежишта, ладилници, машински алати и друга индустриска опрема. Ваквите масла се познати како турбински масла, компресорски масла, и масла за менувачи и сл..

### 6.3.3. Масла за обработка на метал

Овие продукти општо се именуваат повеќе како течности отколку како масла, бидејќи тие се употребуваат како емулзии или дисперзанти со различна намена. Маслата за обработка на метал се применуваат при сечење, мелење, оформување, влечење жица, валање, свиткување, дупчење, острење на железни и не железни метали и легури.

ISO вовел систем на класификација на индустриските масла и маслата за обработка на метали врз основа на вискозноста, кој систем е општо прифатен. Понатаму оваа класификација е разгранета на фамилии со ознака L и класи со ознаки А–У.

### 6.3.4. Авионски масла

Авионските масла се специфично формулирани минерални и синтетички хидраулични турбински масла за авионската индустрија. Оваа група на продукти формираат различна категорија и се произведуваат за ограничени компании заради специфичната контрола на квалитетот.

### 6.3.5. Маст за подмачкување

Мастите за подмачкување се класираат според ingredientите кои се употребуваат при нивното формулирање, како на пример литиумови или масти со литиумови комплексни соединенија, масти со калциум или калциумови комплекси, масти со глина, масти со полиуреа, сулфонатни комплекси, молибденски масти, графитни масти и други.



#### 6.4. Класификација според карактеристиките на лубрикантите

Во индустријата на масла за подмачкување лубрикантите исто така се класифицираат и според адитивите кои се додаваат, како што се EP маслата (кои содржат адитиви за екстрем притисок), детергентски масла (содржат детергенти и дисперзантски адитиви), R&O масла (rust and oxidation содржат инхибитори на оксидација и на 'рѓа), масла кои содржат адитиви против абење, масла со адитиви за намалување на триењето и FM масла (friction modifier – содржат адитиви модификатори на триењето). Лубрикантите кои се употребуваат во опрема која работи под различни оперативни услови на температура, брзина и оптоварување треба да имаат различна класа VG на вискозност (VG - viscosity grades) за да се задоволат перформансите на опремата. Заради тоа постојат класификации според вискозноста на лубрикантите за мотори, менувачи, индустриски масла. Понатаму, постојат класификации според различни стандарди:

1. API сервисна класификација за масла за бензински мотори - S (service) категорија
2. API сервисна класификација за масла за дизел мотори - C (commercial) категорија
3. API сервисна класификација за масла за менувачи (gear oils) - GL категорија
4. ISO-6743 класификација за индустриски масла за подмачкување
5. Класификација за масла за подмачкување за двотактни мотори според API, NMMA, JASO, и ISO
6. Класификација на масла за автоматски менувачи на компаниите GM, Ford, Allison и Caterpillar
7. Класификација на масла за локомотиви според Locomotive Maintenance Officers Association (LMOA)

##### 6.4.1. ISO 3448 класификација на индустриски масла според вискозноста

ISO класификацијата според вискозноста воглавно се применува за индустриските лубрикативи и се означува со VG (Viscosity Grades) број или класа која ја означува вискозноста изразена во centistokes на 40°C. Секоја последователна VG класа е повисока за приближно 50% од претходната, додека минималната и максималната вредност во секоја класа се разликува за 10% од средната вредност. На пример, ISO VG 100 се однесува на VG од 100 cSt  $\pm$  10% на 40°C.

**Табела 6.2.** ISO VG Класификација на индустриски масла според вискозноста

ISO 3448 VG Класа на вискозност	Кинематичка вискозност на 40°C ( $mm^2/s = cSt$ )		
	средно	Minimum	Maximum
ISO VG 2	2,2	1,98	2,42
ISO VG 3	3,2	2,88	3,52
ISO VG 5	4,6	4,14	5,06
ISO VG 7	6,8	6,12	7,48
ISO VG 10	10	9,0	11,0
ISO VG 15	15	13,5	16,5
ISO VG 22	22	19,8	24,2
ISO VG 32	32	28,8	35,2
ISO VG 46	46	41,4	50,6
ISO VG 68	68	61,2	74,8
ISO VG 100	100	90	110
ISO VG 150	150	135	165
ISO VG 220	220	198	242
ISO VG 320	320	288	352
ISO VG 460	460	414	506
ISO VG 680	680	612	748
ISO VG 1000	1000	900	1100
ISO VG 1500	1500	1350	1650

## 6.4.2 SAE класификација на моторните масла за подмачкување

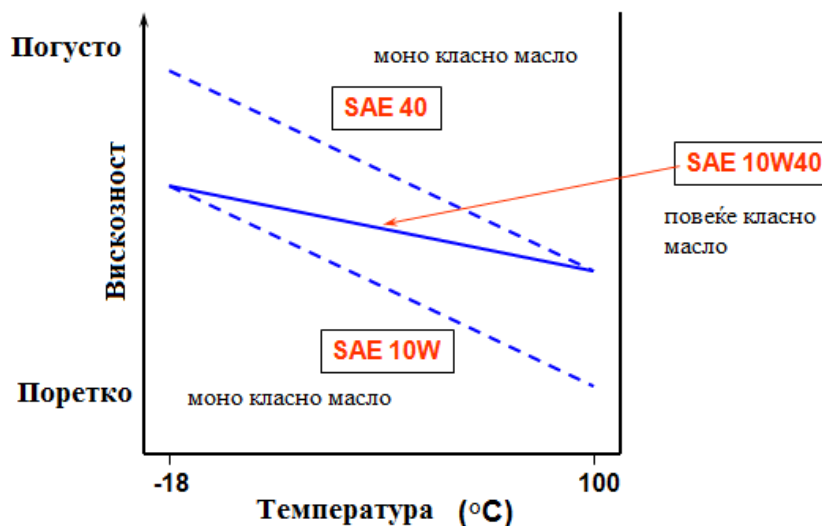
SAE (Society of Automotive Engineers) ги класира моторните масла според вискозноста во шест зимски (winter) W класи и пет единечни класи. Исто така, постојат и вкрстени класи т.е. класа со две нивоа, како на пример, SAE 10W-40, кое се означува како *повеќе класно* (multigrade) масло. Ваквите масла треба да ги задоволат барањата и на 10W класата и на SAE 40 *единечната* (моно) класа. Првиот број (10W) се однесува на класа на вискозност (VG) за ниски зимски (W-winter) температури, додека вториот број (40) се однесува на класа на вискозност (VG) на високи температури. Сите мотори, вклучително мотори за локомотиви, бродови и мотори на гас ја следат SAE класификацијата според вискозноста (Табела 6.3.).

Изборот на соодветно базно масло со задоволителна температура на течење и ниско температурни реолошки особини е неопходно за да се добие масло за подмачкување за зимски услови. Употребата на синтетички масла со ниска температура на течење, какви што се полиалфаолефини и полиол естери се суштински за формулирање на повеќе класно (multigrade) масло со ниска вискозност.

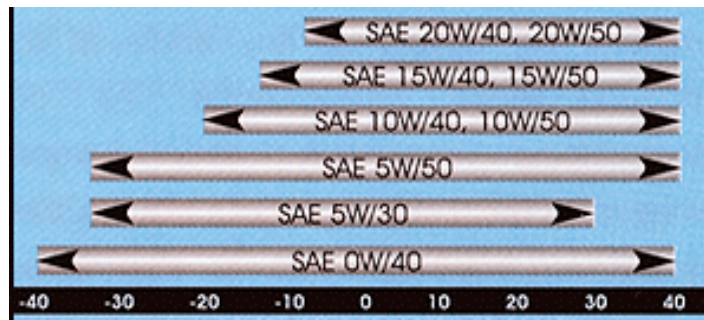
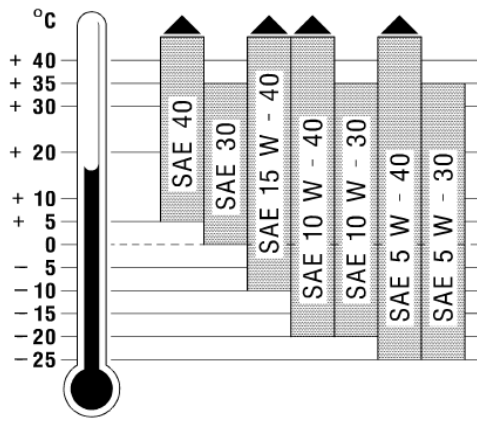
Табела 6.3. SAE Класификација на автомобилски лубриканти според вискозноста<sup>a</sup>

SAE Класа на вискозност	Кинематичка вискозност <sup>d</sup> (mm <sup>2</sup> /s) на 100°C	
	Minimum	Maximum
0W	3,8	
5W	3,8	
10W	4,1	
15W	5,6	
20W	6,9	
25W	9,3	
20	5,6	<9,3
30	9,3	<12,5
40	12,5	<16,3
50	16,3	<21,9
60	21,9	<26,1

<sup>a</sup> Мерење според ASTM D-3244. <sup>d</sup> Мерење според ASTM D-445.



Сл. 6.2. SAE Вискозност на моно и повеќе класни автомобилски масла.



Сл. 6.3. Температурен интервал на течење за некои SAE класи на вискозност

### 6.4.3. SAE класификација на автомобилските масла за менувач

Постојат единаесет SAE Класи на автомобилски масла за менувач (четири зимски - W класи и седум единечни класи). За примена во поширок температурен опсег и поголема ефикасност на подмачкување се препорачува употреба на повеќе класно масло (Табела 6.4.).

Табела 6.4. SAE класификација на автомобилски масла за менувач

SAE Класа на вискозност	Кинематичка вискозност <sup>d</sup> (mm <sup>2</sup> /s) на 100°C (ASTM D-445)	
	Minimum	Maximum
70W	4,1	-
75W	4,1	-
80W	7,0	-
85W	11	-
80W	7,0	<11,0
85W	11,0	<13,5
90	13,5	<18,5
110	18,5	<24,0
140	24,0	<32,5
190	32,5	<41,0
250	41,0	-

Од друга страна, API (American Petroleum Institute) има други класификации за масла за менувачи т.н. API-GL класификација (GL- gear lubricant) со ознаки од API-GL-1 до API-GL-5.

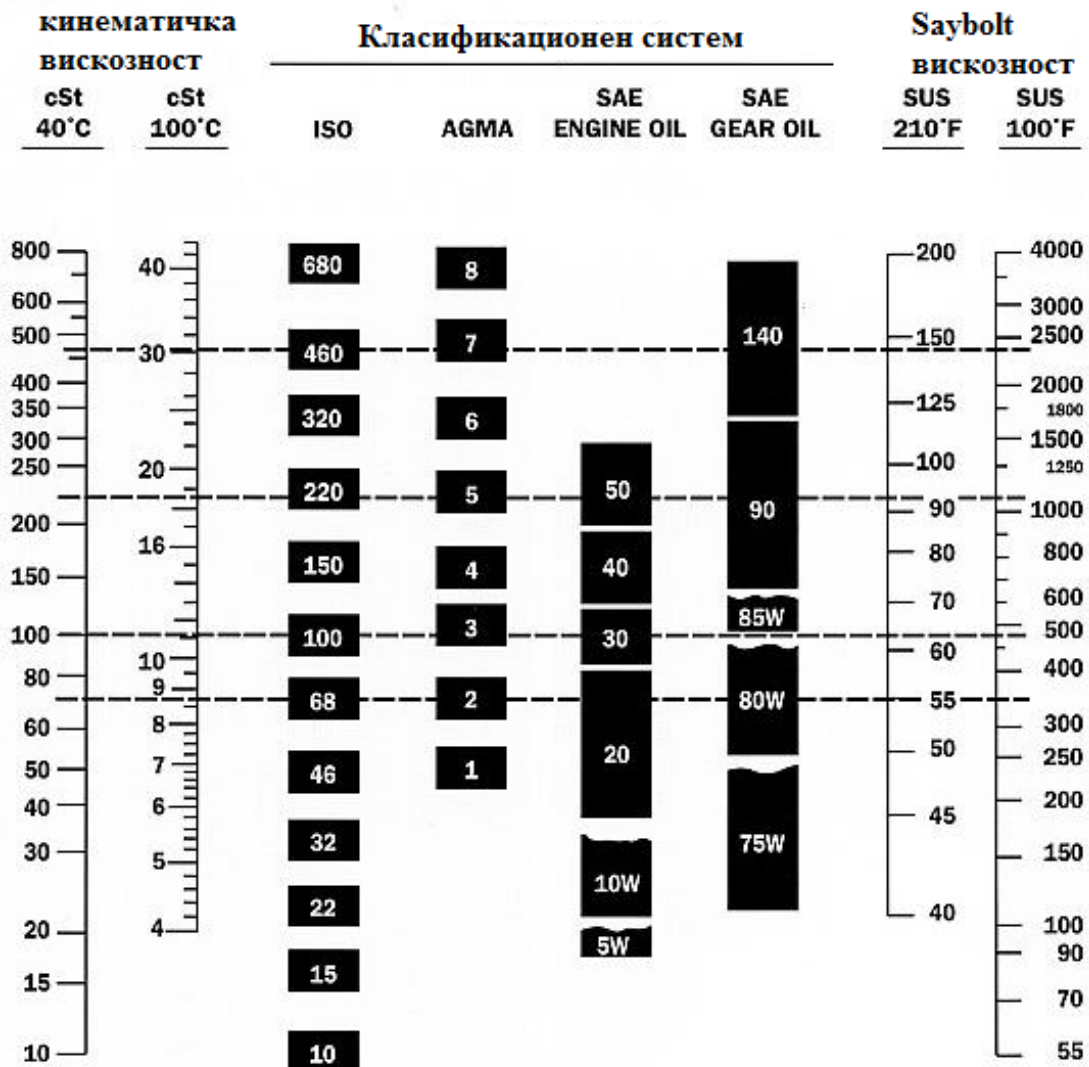
Постои уште една класификација на маслата за менувачи според AGMA (American Gear Manufacturers Association) Табела 6.5.

**Табела 6.5.** AGMA класификација на маслата за менувачи

AGMA лубрикантен број	Вискозност ( $mm^2/s = cSt$ ) на 40 °C		Еквивалент на ISO класа на вискозност (ISO 2448)	EP* AGMA лубрикантен број
	min.	max.		
0	28,8	35,2	32	
1	41,4	50,6	46	
2	61,2	74,8	68	2 EP
3	90	110	100	3 EP
4	135	165	150	4 EP
5	198	242	220	5 EP
6	288	352	320	6 EP
7C	414	506	460	7 EP
8C	612	748	680	8 EP
8AC	900	1100	1000	8 A EP

\*EP - екстрем притисок

На Сл. 6.14. е даден компаративна шема помеѓу различните типови класификација.



**Сл. 6.4.** Компаративна шема помеѓу различните типови класификација на моторни масла и масла за менувач. (Вискозностите треба да се споредуваат само хоризонтално, како што е прикажано на сликата со испрекинати линии. На пример, маслата ISO 460, AGMA 7 и SAE GEAR OIL 140 се слични. Зависноста на вискозноста од температурата на моторните масла е заснована за индекс на вискозност (VI) од 95 и е употреблива само за моно класа моторни масла, масла за менувач и други масла со 95 VI. Маслата за менувачи се засновани на скала за вискозност на 100°C. Зимската класа W е за особини на ниски температури. ISO и AGMA класите се засновани на скала на вискозност од 40°C)

Кое моторно масло е најдобро? Одговор: теоретски тоа е маслото SAE 0W-60. Такво е маслото на NASA SynLube™, но е скапо (околу 100 \$ за литар). Следно по квалитет е моторното масло SAE 5W-50 (ISO 100) на пазарот познато под името SynLube™ Lube-4-Life™. Во Табелата 6.6. е дадено рангирање на моторните масла според квалитетот.

Табела 6.6. Квалитет на моторни масла.

Најдобро можно	SAE 0W-60 (многу скапо)
Најдобро што е на располагање	SAE 5W-50 (можно е ако е целосно синтетичко)
Второ место	SAE 5W-40 за ладни клими (синтетичко или мешано)
	SAE 10W-50 за потопли клими (синтетичко или мешано)
Трето место	SAE 5W-30 за поладни клими
	SAE 10W-40 за нормални клими
	SAE 20W-50 за топли клими (во зависност од моторот)
Среден квалитет	SAE 10W-30
	SAE 15W-40 за тешки дизел мотори
Прифатлив квалитет	SAE 30 (за нормална клима, но не зима)
	SAE 40 (за потопла клима, но не зима)
	SAE 50 (за топла клима, но не зима)
	SAE 5W-20 за температури по нула, само за зима

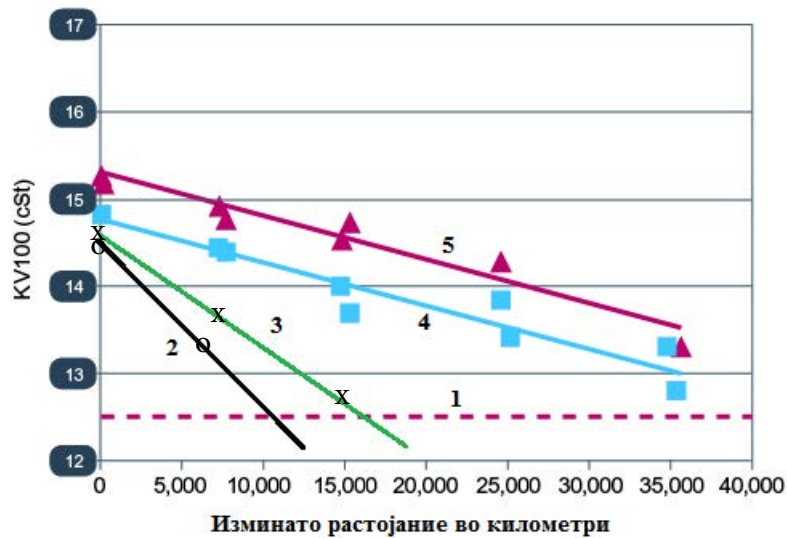
За да има смисла претходната табела мора да се дефинира поконкретно што се подразбира под климатски услови и како тие влијаат на моторните масла. Дефиницијата е дадена во Табела 6.7.

Табела 6.7. Климатски услови

Климатски услови	Климатски код	Мин. ниска темп. (°C)	Мах. висока темп. (°C)	Темп. на течноста за ладење (°C)	Идеална SAE вискозност
Многу жешко	AA	>26	>43	100	60
Жешко	A	>16	>43	93	50
Топло	B	>10	>43	87	40
Нормални	C	> 4	<36	77	30
Нормални	D	>-7	<29	77	10W-30
Ладно	E	>-7	<21	77	5W-30
Зимски		-20	0	71	10W
Мраз		-25	0	71	5W
Под нулата		-30	-18	71	0W
Сите клими		-25	>43	71-93	5W-50

Надворешна температура, °C	Тип на SAE класа на вискозност
<b>0</b>	0W-20, 0W-30, 5W-20, 5W-30, 10W-30, 10W-40
<b>-18</b>	0W-20, 0W-30, 5W-20, 5W-30, 10W-30, 10W-40
<b>под -18</b>	0W-20, 0W-30, 5W-20, 5W-30

Едно од најчесто поставуваните прашање за моторните масла е: на колку поминати километри треба да се замени маслото во моторот со ново масло? Секако дека тоа зависи од квалитетот на маслото. Ако маслото со тек на употребата значително ја намали кинематичката вискозност на 100 °C, тогаш маслото треба да биде заменето со ново. На Сл.6.5. е прикажана зависноста на промената на вискозноста за различни типови моторното масло (2-5) со изминати километри.



**Сл.6.5.** Зависност на промената на кинематичката вискозност на 100 °C (KV100 cSt) за различни типови моторни масла и изминати километри, [со 1 е означена граничната вискозност (12,5 cSt) на замена на моторното масло од типот SAE 15W 40].

На пример, за моторно масло од типот 2, замената треба да се изврши кога ќе бидат поминати околу 10000 километри, додека за масло од типот 3 изминатото растојание за замена изнесува околу 15000 километри. Кај високо квалитетните масла (4 и 5) граничната вискозност се постигнува по поминати дури 50000 километри.

### 6.5. NLGI класификација на масти за подмачкување

Според NLGI (National Lubricating Grease Institute) мастите за подмачкување се класираат врз основа на мерења со т.н. пенетрација на работен конус (бидејќи мастите се полуцврсти на нив не може да се одреди вискозноста при нормални услови) (Табела 6.8.). Мастите се опишани преку NLGI броеви (класи). NLGI 000 класата претставува најмека маст, а бројот 6 најцврста. Така на пример, полутечните масти (кои наоѓаат примена кај централните системи за подмачкување) имаат NLGI броеви 0; 00 и 000

**Табела 6.8.** NLGI Класификација на маст за подмачкување според методот на пенетрација на конус.

NLGI Класа	Пенетрација на конус на 25 °C изразена во десетти дел од <i>mm</i> (0,1 mm) по 60-удари (ASTM D-217)
000	445–475
00	400–430
0	355–385
1	310–340
2	265–295
3	220–250
4	175–205
5	130–160
6	85–115



### 6.6. Минерални базни масла и хемиски модифицирани лубриканти

Лубрикантните базни масла (или основни масла или примарни масла) се добиваат со рафинирање на суровата нафта; тие имаат релативно висока молекулска маса, висока температура на вриење, висока вискозност и тие се основа за добивање на крајните лубрикантни масла. Лубрикантите се добиваат од ваквите базни масла со комбинирање (намешување) на две или повеќе базни масла со цел да се добие масло за подмачкување со саканата вискозност. Поголемиот број на лубрикантни базни масла содржат извесно количество хемиски адитиви, со цел да се подобрат саканите карактеристики. Сепак, постојат многу продукти кои се чисти базни масла со специфична вискозност без адитиви. Значи, базните масла се скелетот на секој лубрикант, затоа неопходно е да се познаваат особините на базните масла и потребата да се модифицираат нивни зададени карактеристики преку додавање на адитиви. Базните масла можат да имаат минерално потекло или да бидат синтетизирани. Само 3% од вкупното светско производство на базни масла се синтетички масла и се применуваат за специјални намени (авионски мотори, високо температурни индустриски примени).

Порано, методите за добивање на лубрикантни базни масла се состоеле во третман на дестилатите со киселина или глина или  $\text{SO}_2$ , при што се отстрануваат ароматичните соединенија и несаканите продукти добиени со вакуум дестилација. Во поново време за добивање квалитетни базни масла се користат повеќе постапки, како екстракција со растворувачи, отстранување на восоци со растворувачи и хидрофинишување. Ако дестилатите за базни масла имаат висока температура на течење (над  $40\text{ }^\circ\text{C}$ ), низок индекс на вискозност (VI) и висока содржина на ароматични соединенија тие не се погодни за лубриканти. Ароматите ги прават лубрикантните масла нестабилни и влијаат неповолно на промена на вискозност при промена на температурата. Восоците го отежнуваат протокот и прават базните масла да имаат висока температура на течење. Затоа ваквите вакуум дестилати подлежат на понатамошна обработка

Различен тип на соединенија присутни во базните масла влијаат различно на индексот на вискозност, температурата на течење и на оксидативната стабилност (Табела 6.9.).

**Табела 6.9.** Влијание на различни класи соединенија врз индексот на вискозност, температура на течење и оксидативната стабилност\*.

Соединение	Индексот на вискозност (VI)	Температурата на течење	Оксидативна стабилност
Линеарни парафини	+	+	+
Изопарафини	+	-	+
Нафтени	-	-	+/-
Аромати	-	-	-
Алкил (долги) аромати	-	-	+/-
Полициклични аромати	-	-	+

\* + зголемува, - намалува

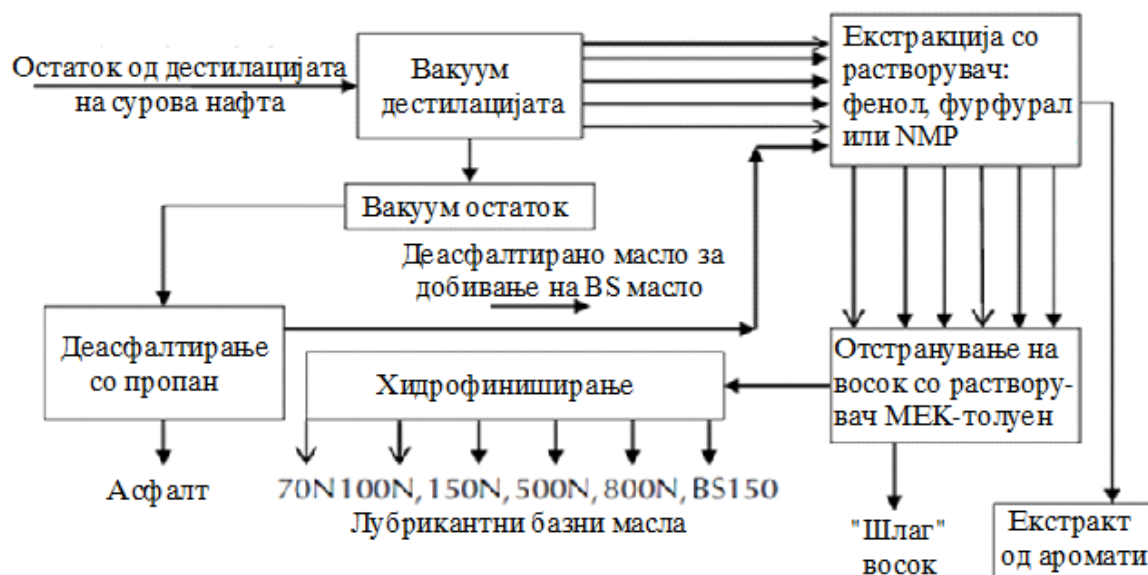
Во рафинериите дестилатите наменети за лубрикантни базни масла се подвргнуваат на различни процеси со цел да се збогатат дестилатите со бараните соединенија. Во современите рафинерии за оваа цел се применуваат следните постапки (Сл. 6.6.):

1. Вакуум дестилатите се подвргнуваат на екстракција со растворувачи применувајќи како растворувач сулфур двооксид, фенол, фурфурал или *N*-метил-2-пирилодон (NMP) со цел да се отстрани смеса од ароматични соединенија (воглавно би- и полициклични аромати). Ароматите имаат висок афинитет кон овие растворувачи. Најчесто се користи NMP кој се употребува во четирикратно количество во однос на обработуваното базно масло. Со овој процес се подобрува VI на базното масло.

2. За да се отстранат восоците базните масла се третираат со растворувачи на таков начин што се ладат со смеса од толуен или метил етил кетон (МЕК), при што восоците се таложат и се отстрануваат. Добиениот парафински восок се нарекува шлаг восок (slack wax) кој понатаму се обработува за различни намени. Во зависност од степенот на отстранување на восоците, температурата на течење на базните масла може да се намали и да биде помала од  $-6^{\circ}\text{C}$ . Меѓутоа, при ова операција се намалува VI заради отстранување на парафините со пократка низа, која пак се контролира со отстранување на ароматите при екстракција со растворувачи.

3. Базните масла со висока вискозност се нарекуваат BS масла (Bright stocks) кои се добиваат од остатокот при вакуум дестилацијата, но содржат значително количество асфалтени и смоли. Тие се отстрануваат со третман со пропан, кој се меша во однос 4-10 vol/vol и притисок  $37\text{--}44\text{ kg/cm}^2$ . Вообичаено е третманот со пропан да претходи на процесот на екстракција со растворувачи каков што е екстракцијата со NMP.

4. На крајот, по екстракцијата со растворувачи и отстранувањето на восоците базните масла се пристапува кон хидрофинишање, со што продуктот ќе се стабилизира во поглед на боја, термална и оксидативна стабилност. Хидротретирањето е процес на воведување на водород кон базните масла на висока температура во присуство на катализатори, со цел да се стабилизираат реактивните соединенија, а со тоа да се продолжи периодот на употреба на маслата. Со овој процес се отстрануваат и некои молекули кои содржат азот и сулфур.



Сл. 6.6. Рафинериски процеси при добивање на лубрикантни базни масла.  
(NMP — *N*-метил-2-пирилодон, BS - Bright Stocks, МЕК - метил етил кетон).

Лубрикантните базни масла добиени со ваквите процеси се нарекуваат неутрални масла, кои може да имаат различна класа на вискозност. Бидејќи овие масла се добиваат при третман со растворувачи имаат ознака SN (solvent neutral), исто така се познати како рафинирани масла со растворувач или масла без парафински восок. Типични вакви базни масла се: SN-70, SN-100, SN-150, SN-350, SN-500, SN-650, SN-800, SN-1300, BS 150 и 200 (BS - Bright stocks).

Покрај ваквите постапки, бараниот квалитет на лубрикантните базни масла се постигнува со додавање на соодветни адитиви какви што се антиоксиданси, адитиви за снижување на температурата на течење и адитиви за подобрување на VI.

Најчесто употребувани адитиви за лубрикантните базни масла се:

- (1) POA (полиолефинамини) кои се достапни со голем опсег на вискозност од 2, 4, 6, 8, 10, 40, и 100 cSt на 100°C,
- (2) PIO (поли внатрешни олефини) се добиваат со полимеризација на интерни C15–C16 олефини со  $\text{BF}_3$  како катализатор.
- (3) PAO (полиалфа олефини) се применуваат за формулирање на ниско вискозни повеќе класни базни масла

Покрај овие адитиви постојат поголем број други адитиви кои можат да ги подобрат и другите барани карактеристики на лубрикантните базни масла од минерално потекло. Изборот на адитив треба да се врши со особено внимание, бидејќи комбинацијата на адитиви може да биде синергистичка (да дејствува во иста насока) или антагонистичка. На пример, анти оксидативните особини на антиоксидансот се засилува кога се употребува во комбинација со метал деактиватори. Меѓутоа, анти оксидативните особини се намалуваат кога се присутни адитиви за екстремни притисоци и адитиви против абење. Дозирањето на адитивите е исто така многу важно, заради цената и перформансите на продуктот.

Лубрикантните минерални базни масла се смеса од голем број хемиски соединенија и затоа тие се карактеризираат со мерења на колективни особини (параметри) кои се во корелација со нивните перформанси како што се: вискозност, индекс на вискозност (VI), специфична тежина, температура на течење, киселост, анилинска точка (мерка за присуство на аромати), температура на палење, заситеност, остаток на јаглен, содржина на сулфур, испарливост и др.

## 6.7. Синтетички базни масла

Обичните лубрикантни базни масла добиени со рафинирањето на суровата нафта секогаш не се со соодветен квалитет, бидејќи секоја сурова нафта е уникатна и групата на соединенија присутни во неа се разликуваат од еден до друг извор. Заради тоа секоја формулација на лубрикативи од различни базни масла треба да се реформулира и ребалансира. Обработените лубрикантни базни масла се нарекуваат хемиски модифицирани минерални масла (СММО - chemically modified mineral oils).

Сепак, за целосно постигнување на спецификите на лубрикантните базни масла неопходни се синтетички продукти. Синтетичките лубриканти се формулирани со синтетички базни масла, кои се добиваат во хемиски фабрики и имаат јасно дефинирана молекулска структура и особини. Со ова се овозможува селектирање на конкретна група на синтетички базни масла за конкретна примена со перформанси подобри отколку лубрикантните базни масла од минерално потекло. Технички, синтетичките базни масла можат да се употребат за формулирање на сите постоечки лубрикантни базни масла од минерално потекло, но единствено ограничување е високата цена на синтетичките базни масла кои се два до четири пати поскапи од минералните масла.

Предноста на синтетичките лубриканти над минералните масла произлегуваат од подобрување на следните карактеристики: подобрување на оксидациската и термалната стабилност, имаат пониска температура на течење, висок индекс на вискозност (VI), добри лубрикативни особини, широк опсег на работна температура, ниска испарливост.

Треба да се напомене дека синтетичките масла припаѓаат кон различни молекулски структури и не сите синтетички масла имаат подобри особини од минералните масла. На пример, фосфатните естери се инфериорни во споредба со минералните масла во смисла на хидраулична стабилност, заштита од корозија и токсиколошки особини, но се супериорни во смисла на заштита од пожар. Слично и други синтетички масла имаат свои недостатоци во однос на минералните масла, воглавно синтетичките масла се поскапи. Заради овие причини синтетичките масла сочинуваат само 3 % од светските вкупно произведени лубриканти.

Примената на синтетичките базни масла всушност се сведува на нивна употреба како адитиви кон минералните базни масла или адитиви кон конечната формулација на лубрикантните масла.

Околу 80% од синтетичките лубриканти се на база на синтетизирани јаглеводороди (55%) и органски естери (25%). Полиалфаолефините (PAO) се најпопуларни синтетички јаглеводороди кои имаат широка примена во сите сфери на лубрикантите кое се дополнуваат со органските естери. Друга голема група на синтетички лубриканти се полиалкилен гликолите (PAG), околу 12%, кои се применуваат за ладење, за обработка на метал, гасни компресори, масла за менувач, хидраулични течности.

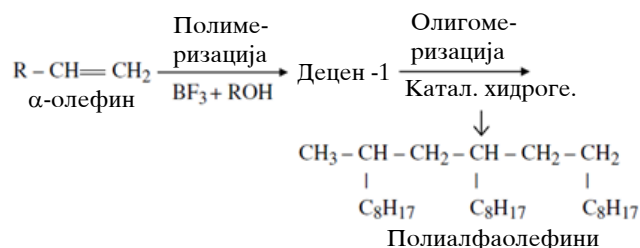
Во последните 70 години беа развиени неколку синтетички продукти, но најкорисни класи на соединенија се различни синтетизирани јаглеводороди, естери и други.

### 6.7.1. Синтетизирани јаглеводороди

#### 6.7.1.1. Полиалфаолефини (PAOs)

PAO се добиваат со контролирана полимеризација на линеарни алфа олефини добиени од етилен до децен. Полимеризацијата се изведува во присуство на  $\text{BF}_3$  и протичен катализатор

(РОН или вода) и карбоксилни киселини. Добиениот децен, потоа е олигомеризиран за да се добие РАО; вака добиениот РАО е незаситен (заради двојната врска) кој се заситува со водород при што се добива стабилизирани РАО. Во оваа етапа се формира смеса со различен степен на полимеризација која со фракционирање се раздвојуваат РАО со различна класа на вискозност.



### Сл. 6.7. Синтеза на полиалфа олефини

Комерцијално постојат неколку класи РАО со кинематичка вискозност од 2, 4, 6, 8 и 10 *cSt* на 100°C. Повисока класа на РАО како што се 40 и 100 се добива со селективна употреба на катализатор. Физичко хемиските карактеристики на некои комерцијални РАО се дадени во Табела 6.12.

Со ваквите карактеристики РАО се најдобар избор за формулирање на моторни масла со високи перформанси. Во повеќето случаи тие се комбинираат со околу 10% органски естери, но процентот на естери варира во зависност од целта што треба да се постигне.

Табела 6.10. Типични особини на некои комерцијални РАО

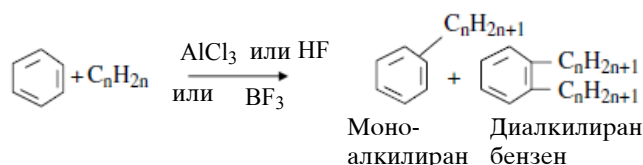
Особина	РАО 2	РАО 4	РАО 6	РАО 8	РАО 10	РАО 40	РАО 100
Кинематичка вискозност на 100°C, <i>cSt</i>	1,7–1,8	3,8–3,9	5,8–5,98	7,74–7,8	9,87	40–42	103–110
Кинематичка вискозност на 40°C, <i>cSt</i>	5,1–5,54	16,68–16,8	30,5–30,89	46,3–46,7	64,50	400–423	1,260–1,400
VI	—	124	138–143	136–137	137	145–147	160–170
Темп. на течење (°C)	-3 до -73	-69 до -72	-61 до -64	-55 до -57	-53	-36 до -45	-21 до -27
Темп. на палење (°C)	161–165	213–226	235	258	270	275–280	280–290
Загуба при испарување, % на 250°C	99,5	11,8–13	6,1	3,1	1,8	0,8–1,4	0,6–1,1

#### 6.7.1.2. Полиинтерниолефини (PIO)

PIO се поевтини во однос на РАО хидрокрекингуваните минерални масла. PIO се добиваат со полимеризација на внатрешните *n*-олефини (C<sub>15</sub>–C<sub>16</sub>; R<sup>1</sup>CH=CHR<sup>2</sup>, R<sup>1</sup> и R<sup>2</sup> се алкил групи) кои се добиваат при крекингот на парафините. Овие *n*-олефини се олигомеризираат во присуство на BF<sub>3</sub> комплекси и донори на протони. Продуктите потоа се неутрализираат, хидрогенираат, дестилираат и фракционираат за да се добијат стабилни продукти со вискозност од 4-, 6- и 8-*cSt* на 100 °C. Ваквите PIO имаат VI во опсег од 122–127 и температура на течење во интервал од -45 до -51 °C.

## 6.7.1.3. Алкилирани аромати/бензени

Во базните масла се присутни алкилирани ароматични соединенија. Некои од нив се отстрануваат при екстракција со растворувачи. Алкилираните ароматични соединенија се комплексни соединенија кои може да бидат со еден, два и повеќе ароматични прстени, а некои од нив со хетеро атоми. Вакви соединенија не се од интерес од гледна точка на лубрикантите. Во модерното хидро процесирање се настојува овие ароматични соединенија да се преведат во заситени соединенија или парафини. Значи, ароматичните соединенија кои природно се застапени во маслата не се многу корисни, но синтетичките алкил ароматични соединенија со јасно дефинирани структури се покажа дека се корисни за неколку примени. Алкил ароматични соединенија со долга низа имаат многу ниска температура на истекување ( $-27$  до  $-50$  °C) и низок индекс на вискозност VI (0–10). Нивната оксидациска стабилност во присуство на антиоксиданси е доста добра во споредба со PAO. Ваквите особини прават алкилираните ароматични соединенија погодни за формулирање на ниско температурни апликации. Смеса од алкил ароматични соединенија се добива при производството на линеарни алкил бензени (LAB) како споредни продукти. Во фабриките за добивање LAB бензенот се алкилира со линеарни C10–C14 парафини во присуство на  $AlCl_3$ , HF или  $BF_3$  како катализатор, при што се добива и мали количини диалкилирани бензени (Сл. 6.8.). Исто така може да биде алкилиран и нафталенот.

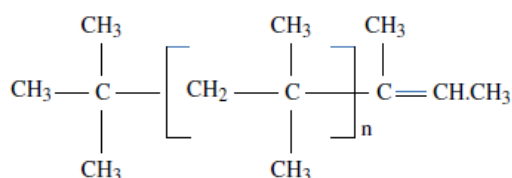


## Сл. 6.8. Синтеза на моно- и диалкилирани бензени

Алкилираните ароматични соединенија можат да бидат употребени како базни масла (соединенија) во комбинација со минерални масла при формулирање лубрикантни масла за мотори, менувачи, хидраулични течности и масти кои се користат при ниски температури. Исто така се користат како базни масла трансмисии во електрани, гасни турбини, компресори и др.

## 6.7.1.4. Полиизобутилени (PIB)

Се добиваат со полимеризација на C4 олефини кои потекнуваат од рафинерискиот крекинг при производството на етилен. Со дехидратација на терцијарен бутил алкохол исто така се добива изобутилен. Изобутиленот се полимеризира во присуство на катализатор Lewis-ова киселина (безводен  $AlCl_3$ ), при што се добива PIB со посакувана молекулска маса и структура. PIB полимерот со молекулска маса од 10 000 и поголема се гуми, тие со помала молекулска маса имаат лубрикативни особини, а со средна молекулска маса се познати како PIB и се употребуваат за подобрување на VI. Најчесто, PIB со молекулска маса од 1000–1500 се користи како замена за BS при формулирање на лубриканти за двотактни (2T) мотори кои не чадат. Типична структура на PIB е даден подолу. Двојната врска е претежно на крајната група, но можно е на друга позиција (Сл. 6.9.). *Cis*- и *trans*-структурите зависат од положбата на C=C.



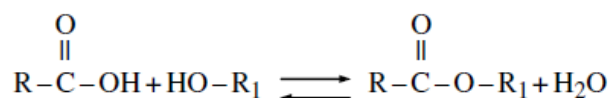
## Сл. 6.9. Типична полиизобутилен структура

Бидејќи РІВ преставуваат јагледорододи тие целосно се компатабилни и се мешаат со минералните масла, РАО, хидрокрекираните базни масла и алкил ароматите. Мешливоста во поларни растворувачи како што се гликолите е слаба. РІВ ги има во опсег со ниска вискозност (1 *cSt* на 100°C) до високи вискозности од 45000 *cSt*. Една од најкарактеристичната и важна особини на РІВ е што тие имаат ниска вредност за остаток на јаглен (CCR- Conradson Carbon Residue), помала од 0,01%. Ова значи дека РІВ е соединение кое гори чисто и нема CCR остаток. РІВ се користи за намешување со минерални и синтетички масла за да се дотера VI на крајното моторно масло

## 6.7.2. Естери

### 6.7.2. 1 Органски естери

Растителните масла (на пример, маслиновото масло) и животинските масти се најпрвите лубриканти познати на човештвото. Тие претставуваат природни триглицеридни естери на вишите масни киселини. Органските естери се важна класа на синтетички базни масла кои се употребуваат за да се добијат ниско температурни својства на конечниот лубрикант. Едноставните естерски соединенија се добиваат при реакција на киселини со алкохоли:

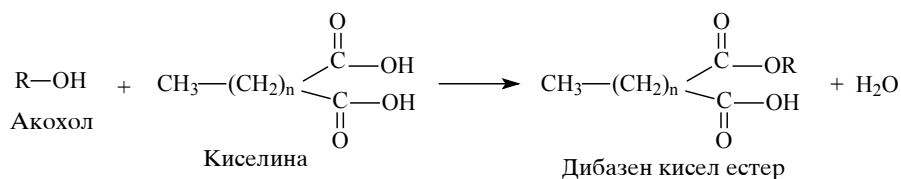


Сл. 6.10. Добивање на естери.

Синтетичките естерски лубриканти може да се синтетизираат од разновидни алкохоли и киселини при што се добиваат погодни продукти со бараниот состав и особини. Лубрикантските естери може да бидат **а. Моноестери** **б. Дибазни кисели естери** **в. Дибазни естери** и **г. Полиестери**.

**а. Моноестери.** Генерално не се користат како лубрикантни базни масла, соединенија како гликол моноолеати и сорбитан моноолеати се користат како модификатори на триењето и емулзификатори на моторни масла и адитиви во метало преработувачките масла. Моноестерите се добиваат со реакција помеѓу моно функционални киселини како што се олеинската и изостеаринската киселина со моно функционални алкохоли. Олеатите и изостеаратите се флуиди кои се карактеризираат со нивниот низок и висок VI, соодветно.

**б. Дибазни кисели естери.** Овие естери се добиваат при реакција на дибазни киселини со моно хидроксилни алкохоли кои имаат една реактивна хидроксилна група. Физичките особини на крајниот продукт може да варираат во зависност природата на киселината и алкохолот. Најчесто користени киселини се адипинска, азелаинска и себактска киселина, а како алкохол се користат 2-етилхексанол, триметилхексил алкохол, изодецил алкохол и изотридецил алкохол.



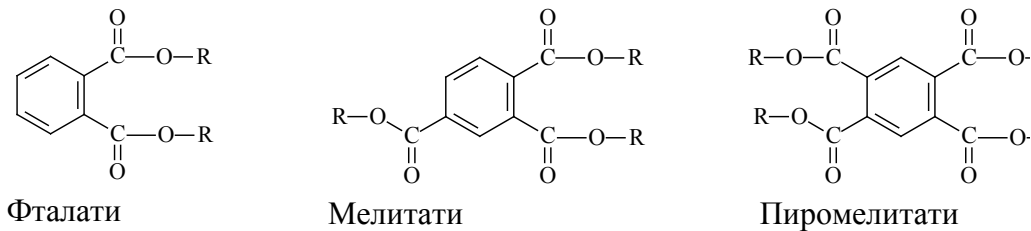
Сл. 6.11. Добивање на дибазен кисел естер.

Каде  $n = 4$ , адипат;  $n = 7$ , азелат;  $n = 8$ , себакат; и  $n = 10$ , додекандиоат.

Дибазните кисели естери ги имаат следните лубрикантни карактеристики: добра оксидациона и термална стабилност, висок VI, одлични ниско температурни особини, ниска испарливост, се меша со други флуиди, трајност и био разградливост.

в. Дибазни, трибазни и тетрабазни естери

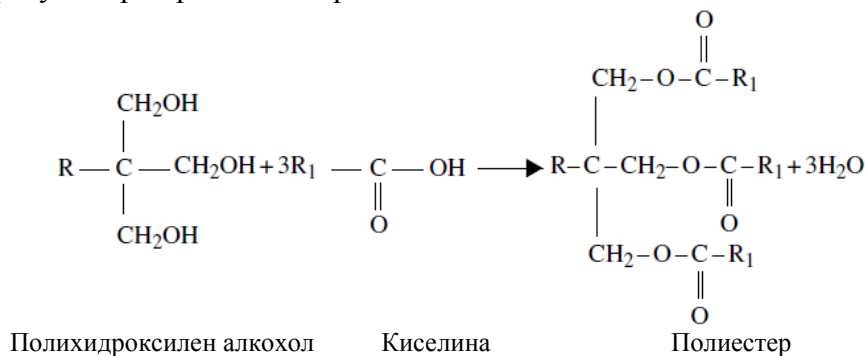
Најкористени дибазни естери како лубриканти се *фталатите*. Тие се добиваат при реакција на фтална киселина или фтал анхидрид со моно хидроксилен алкохол кои содржат C7–C18 јаглеродна низа линеарна или разгранета. Фталатите на пазарот се застапени со разликен степен на вискозност од VG 2 до VG 220 според ISO скалата за вискозност.



Сл. 6.12. Фталати, мелитати и пиромелитати

Исто така, како лубриканти со добра термичка стабилност се користат *тримелитати* (триестери на мелитинската киселина) и *пиромелитати* (тетра естери на пиромелитинската киселина).

г. *Полиестери на гликолите*. Полиестерите кои се користат при формулирање на масла за подмачкување се добиваат со реакција помеѓу алкохол со две или повеќе хидроксилен групи (поли хидроксилен алкохол) и монобазна киселина. Кај поли естрите полиолот е скелетот на структурата поврзана со киселински остатоци, за разлика од дибазните естери каде киселината е скелетот на структурата. Полиестрите се многу стабилни. Како алкохоли за добивање на полиестери се користат: неопентил гликол, пентаеритриол или дипентаеритриол. Полиестрите имаат висока термичка стабилност, бидејќи немаат во структурата бета водороден атом и затоа понекогаш се нарекуваат разгранети естери



Сл. 6.13. Добивање на полиестери.

Постојат и други комплексни полиестери, кои се добиваат при реакција на полихидроксилен алкохоли и дибазни киселини со хидроксилен група. Полиалкилен гликолните (PAG) естери се добиваат при реакција на хидроксилените групи на PAG и киселина. Со ваквата структура полиестерите како течности поседуваат исклучителни особини: многу висока термичка и

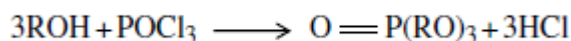


оксидациска стабилност, висок VI, добри ниско температурни особини, висока температура на палење, многу ниска испарливост и средна до висока биоразградливост. Новата генерација на масла за авионски мотори се формулирани со употреба на полиестерски базни масла.

Поседна карактеристика на диестрите, полиестрите и комплексните естери е нивната биоразградливост. Биодеградибилниот тест кој трае 21 ден, покажува дека овие естери се бидеградибилни во опсег од 70 до 100%. Фталатите се бидеградибилни во опсег од 40–90%, а тримелитатите од 40–70%.

#### 6.7.2. 2. Неоргански (фосфатни) естери

Постојат голем број оргонофосфорни соединенија кои се применуваат во различни индустриски гранки. При формулирање на лубрикантите се употребуваат неутрални, без метални и супституирани естери на ортофосфорната киселина ( $H_3PO_4$ ) со алкил алкохоли или феноли. Трифосфат естерите на фенолот и алкохолите имаат општа формула  $O=P(O-R)_3$ , каде R претставува арил, алкил или комбинација од алкил и арил соединенија. Некои од нив се применуваат како средства против абеење и при работа на високи притисоци, како антикорозивни адитиви, а терцијарните неутрални естери се употребуваат како адитиви хидраулични и компресорски масла за намалување на запаливоста на маслата. Од посебно значење се триалкил фосфатите и триарил фосфатите. Трикрезил фосфатот (TCP) е добро познат пластификатор. Како хидраулични компресорски лубриканти се користат трибутил фосфат (TBP) и триксиленил фосфат (TXP). Физичките и хемиските особини на фосфатните естери можат значително да варираат во зависност од супституентите, а нивниот избор овозможува да се добијат соединенија со оптимални перформанси за конкретна намена. Фосфатните естери се добиваат при реакција на фосфорил хлорид со феноли или алкохоли:



Сл. 6.20. Добивање на фосфорни естери.

Со оваа реакција може да се добијат неколку категории флуиди:

*триалкил фосфати* [(трибутил фосфат (TBP), три изобутил фосфат (TIBP), триоктил фосфат (TOP)],

*триарил фосфати* [трифенил фосфат (TRP), трикрезил фосфат (TCP), триксиленил фосфат (TXP), три пропилфенил фосфат (TRP), триизопропилфенил фосфат (TIPPP), крезил дифенил фосфат (CDP)] и

мешани *алкил - арил фосфати* [дибутил фенил фосфат (DBPP), 2-етилхексил дифенил фосфат (EHDP)].

#### 6.7.3. Силициумови естери и други силициумови соединенија

*Силикатните естери* имаат одлична термална стабилност и со соодветни инхибитори можат да покажат и добра оксидациска стабилност. Тие имаат одлична карактеристики вискозност - температура. Тие се користат како флуиди за пренос на топлина и како разладен систем.

*Силиконите* (полидиметил силоксани) се флуиди со широк температурен опсег, со многу висок VI и висока отпорност кон термална и оксидативна деградација. Но тие имаат слаба лубрикативност кон челик-на-челик примена. Силиконите се употребуваат во специфични



кислородни атоми, за разлика од другите синтетички соединенија, што овозможува да се развијат мулти функционални лубриканти на база на вода со добри особини против абење со широк опсег на примени во индустријата и за обработка на метали. Единствен недостаток на PAG е тоа што тие не се компатибилни со минералните масла. Тие можат да бидат растворливи и не растворливи во вода. Заради нивната типична структура PAG имаат природна особина против абење и екстрем притисок. Исто така имаат висок природен VI во опсег од 200 и добри лубрикативни карактеристики. Повеќето од PAG не се токсични и можат да се употребуваат во прехранбената индустрија.

#### 6.7.4.2. Перфлуоро алкил/ арил етери

Тие претставуваат незапаливи течности. Бидејќи тие се исклучително стабилни кон корозија во широк температурен опсег, се стабилни кон радијација, функционираат во многу длабок вакуум, значи тие се погодни за ракети на вселенски возила.

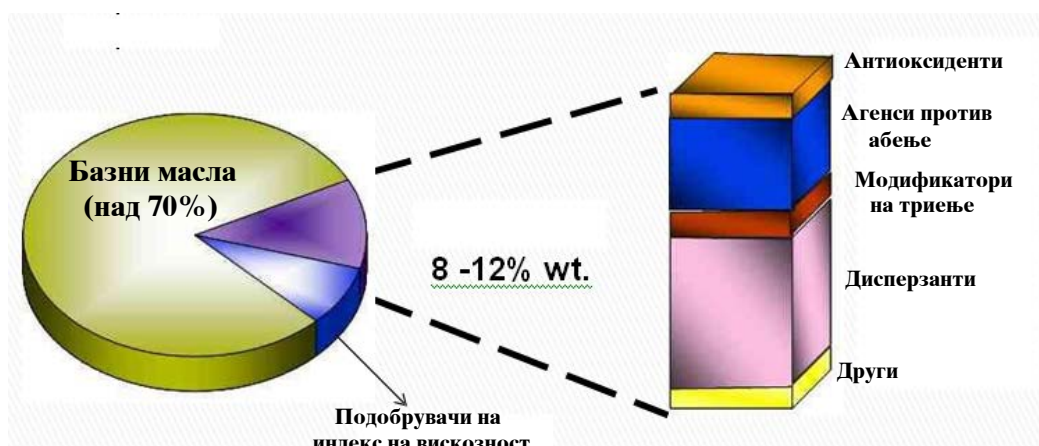
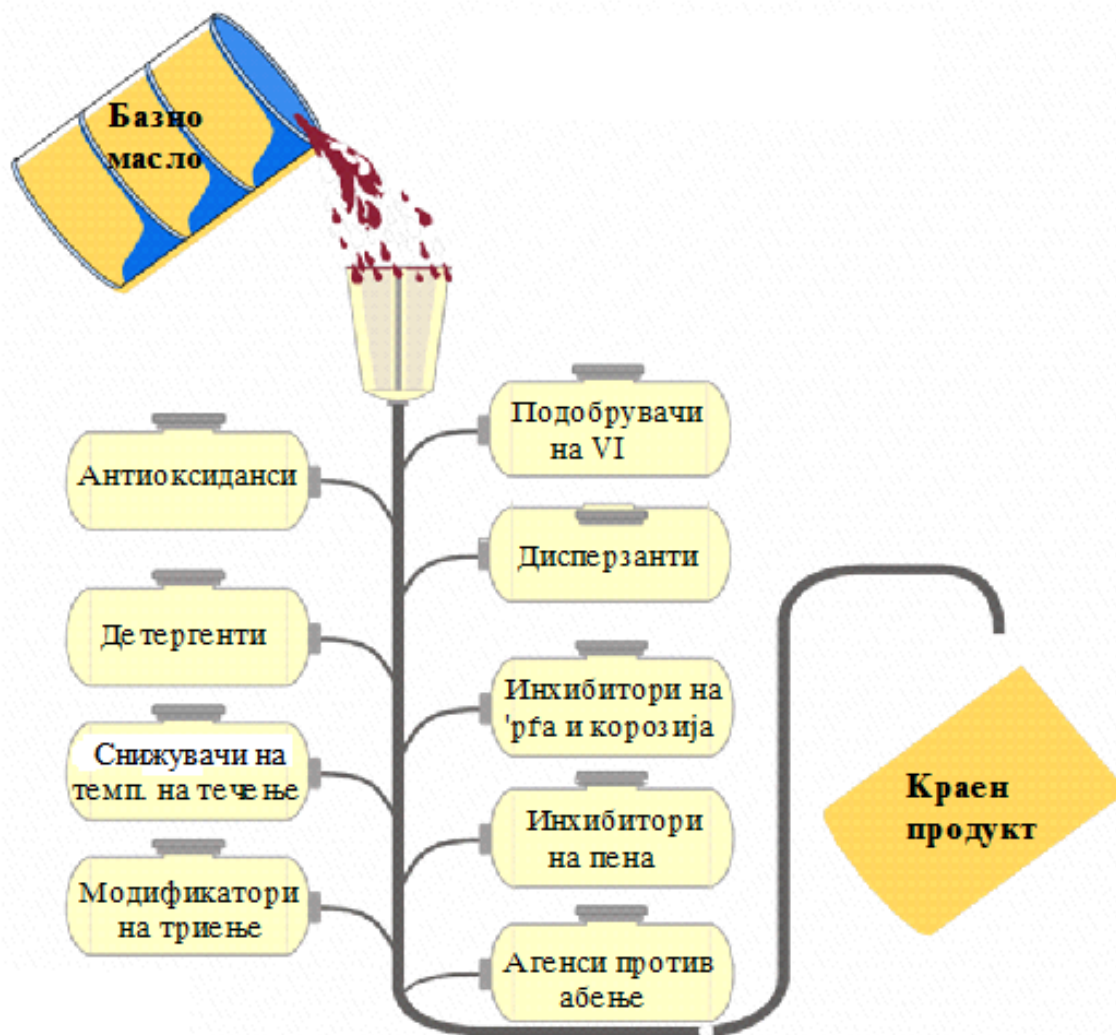
## 6. 8. Квалитет на базните масла и додавање адитиви

Почетните базни масла имаат различни лубрикативни својства и најчесто кон нив се додаваат соодветни адитиви за да се постигне бараниот квалитет на базното масло, а потоа се пристапува кон намешување на повеќе видови базни масла за да се добие финалното масло за подмачкување. Така, во лубрикантните формулации треба внимателно да се земат предвид особините на базните масла и селектирање и дозирање на соодветни адитиви. Ќе бидат разгледани најчесто употребувани адитиви кои се наведени на Сл. 6.16.

### 6.8.1. Антиоксиданси

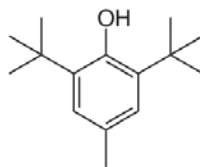
Лубрикантите во индустриската опрема, вклучително бензинските и дизел моторите, во текот на работата се подложни на оксидација. Високите температури, присуството на воздух (кислород) и метали ги забрзуваат оксидациските процеси преку слободно радикален механизам. Формирањето на слободни радикали се одвива на високи температури со хомолитичко откинување на водороден атом од јаглеводородните молекули (RH). Формирањето на слободни радикали предизвикува верижни реакции, кои предизвикуваат деградација на јаглеводородните молекули во повеќе нови соединенија. Во текот на согорувањето на горивото во присуство на воздух (кој содржи кислород и азот), особено во дизел моторите, исто така се формираат азотни оксиди ( $\text{NO}_x$ ), кои реагираат со јаглеводородите и слободните радикали формирајќи корозивни соединенија.  $\text{NO}_x$  исто така иницираат формирање на слободни радикали какви што се  $\text{R}^*$  и  $\text{HO}^*$ , кои понатаму ја пропагираат верижната реакција. Оксидацијата на лубрикантите во овие услови може да се спречи со употреба на анти оксиданти кои ги деактивираат слободните радикали и ги разложуваат хидро пероксидите на ниска и на висока температура. Покрај тоа, тие ја деактивираат каталитичната метална површина преку пасивизирање на металот и го забавува формирањето на слободни радикали. Хемиските соединенија кои ги деактивираат или отстрануваат слободните радикали се познати како примарни антиоксиданси.

Разгранетите феноли и алкил ароматичните амини кои реагираат со слободните радикали преку оддавање на водороден атом се нарекуваат *примарни антиоксиданси*. Соединенијата кои содржат сулфур и фосфор, како органските фосфити, дисулфиди, полисулфиди, ксантати, диалкил дитиокарбамати и тиоетерите ги разоруваат пероксидите и се нарекуваат *секундарни антиоксиданси*. Слично, постојат два типа деактиватори на метали: едни кои формираат хелати со металите и други кои формираат заштитен филм на металната површина. Дисалицилиден пропилен диаминот дејствува како хелатен агенс, додека бензотриазолот и алкил (бутил) бензотриазолот ја пасивизираат металната површина формирајќи на нив заштитен филм. Подолу ќе бидат наведени некои од поважните класи на соединенија кои се употребуваат во лубрикантите за инхибиција на оксидацијата и формирањето на слободни радикали.



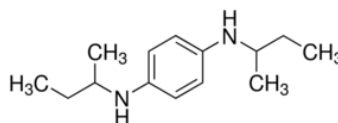
Сл. 6.16. Формулирање на моторните масла: базни масла плус адитиви.

## 6.8.1.1 Разгранети феноли

Сл. 6.17. Структура на 2,6-ди-*tert*-бутил-*p*-крезол (DBPC)

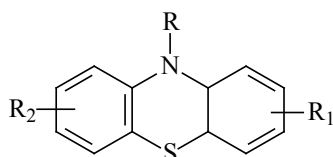
Разгранетите феноли се голема група на соединенија кои се употребуваат како антиоксиданси за различна примена. Најпознато соединение е 2,6-ди-*tert*-бутил-*p*-крезол (DBPC или ВНТ). Други варијации се 2,6-ди-*tert*-бутил фенол (DBP), смеса од DBP, 4,4'-метилен bis-2,6-ди-*tert*-бутил фенол и 2,6-ди-*tert*-бутил-алфа-диамино *p*-крезол. DBPC се добива при реакција на изобутилен со *p*-крезол во присуство на кисел катализатор. Повеќето разгранети феноли, со исклучок на 4,4'-метилен-bis-DBP, се ефективни на температура под 110°C, бидејќи имаат тенденција на испарување над таа температура и затоа се користат при умерени температури.

## 6.8.1.2 Алкилирани ароматични амини

Сл. 6.18. Структура на *N,N'*-ди-*sec*-бутил-*p*-фенилен диамин

Алкилираните ароматични амини се најефективни на умерени и високи температури применливи во повеќе индустриски машини. Комерцијално се достапни следните соединенија: октил фенил нафтил амин, диоктил/динонил дифенил амин, *N,N'*-ди-*sec*-бутил-*p*-фенилен диамин, и 2,2,4-триметил дихидрокси хинолин.

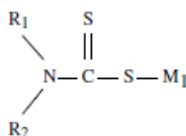
## 6.8.1.3. Фенотиазини



Сл. 6.19. Структура на фенотиазините

Фенотиазините се терцијарни ароматични амини и се добри антиоксиданси за високи температури за синтетички лубриканти применети во авионските мотори. Фенотиазини растворливи во масла можат да се синтетизираат од секундарни ароматични амини со сулфур или со циклизација на 2-супституирани дифенил сулфиди.

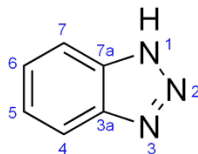
## 6.8.1.4. Метал диалкилдитиокарбамати



Сл. 6.20. Структура на метал диалкилдитиокарбамати

Овие соединенија се многу ефективни како антиоксиданси на високи температури. Метал дитиокарбаматите реагираат со пероксидните радикали без формирање на хидрокси пероксиди. Цинк диалкил дитиокарбаматот има висока термална стабилност до 300°C.

#### 6.8.1.5. Бензотриазоли како метал деактиватори



Сл. 6.21. Структура на бензотриазол.

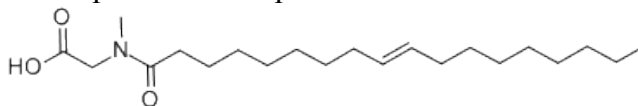
Бензотриазолите и алкил [бутил] бензотриазолите формираат слој врз бакарните површини и така не дозволуваат бакарот да ја катализира оксидационата реакција. Бензотриазолите лесно се добиваат при реакција на ортофенилен диамин, натриум нитрит и оцетна киселина во водена средина. Растворливоста на бензотриазолите во минерални масла е ниска, но алкил (бутил) супституираните бензотриазолите имаат подобра растворливост.

#### 6.8.2. Инхибитори на корозија

Во просторот во кој циркулираат лубрикантите има многу места каде е можна корозија на металот заради присуството на кисели компоненти. Во бензинските и дизел моторите во текот на согорувањето се формира сулфурна киселина заради присуството на сулфур во горивата. Спречувањето на корозијата од вакви киселини се постигнува со употреба на базни детергенти кои содржат дисперзиран калциум карбонат, кој континуирано ја неутрализира формираната киселина. Во повеќето лубрикантни системи трагови од вода не можат да се избегнат и тоа води до електрохемиски процес на корозија. Во повеќе примени, како во метало обработувачката индустрија, течноста за ладење се меша со вода/гликол и во лубрикантите водата е присутна и затоа металот треба да се заштити од корозија. Разладните системи на база на вода се заштитуваат од корозија со примена на водно-растворливи инхибитори на корозијата какви што се натриумови соли на бензоева киселина, себактинска киселина, натриум нитрит и триетанол амин.

#### 6.8.3 Инхибитори на `рѓосување

`Рѓосувањето на компонентите од феро легури се случува ако во лубрикантите има трагови од вода. Ова може да се избегне со формирање на заштитен слој врз површината на металот. Следните поларни соединенија се користат како инхибитори на `рѓосувањето: калциум/магнезиум/бариум алкил сулфонати или синтетички сулфонати, етоксилирани алкил феноли, додецил сукцинат естери и олеил саркозин/имидазолини.



Сл. 6.22. Структура на олеил саркозин

Инхибитори на `рѓосувањето се оценуваат според стандардот ASTM D-665 A и B постапка за време од 24 часа или повеќе. Постапката A користи дестилирана вода, додека во постапката B се применува солена вода. Челичен дел се потопува во масло/вода и потоа 24 часа се оценува дали има појава на `рѓа.



#### 6.8.4. Намалувачи на температурата на течење

Присуството во лубрикантните базни масла на јаглеводороди со долги парафински низи ја намалува течливоста на флуидот на ниски температури. Во рафинериите со процесот на отстранување на восоците може ограничено да се намали температурата на течење, обично во опсег од  $-6$  до  $-12$  °C. За ниско температурни примени неопходно е во лубрикантот да се додаде полимерен адитив наречен PPD (Pour Point Depressant) за да се снижи температурата на течење на саканата температура. Температурата на истекување е дефинирана како најниската температура при која маслото може да тече. Оваа температура за маслата се контролира преку природата и количеството на присутните восоци кои кристализираат со намалувањето на температурата. Полимерните PPD адитиви при интеракција со восочните кристали ја модифицираат нивната структура. Постојат неколку други механизми за нивното дејство, како што се спречувањето на формирање на зародиш на кристализацијата и забавување на кристализацијата. Најмногу употребувани PPD се: кополимери на алкил метакрилати, поли алкил акриламид, алкилирани нафталени и кополимер стирен-малеин естер.

#### 6.8.5. Модификатори на вискозноста (подобрувачи на VI)

Постојат полимерни органски соединенија кои порано се нарекуваа VII (Viscosity Index Improvers) подобрувачи на индексот на вискозност, бидејќи тие ги модифицираат вискозност-температурните особини на лубрикантите. Индексот на вискозност е арбитражен број кој што ја покажува тенденцијата на лубрикантот кон промена на вискозноста со температурата. Повисок VI значи подобар отпор кон згуснување на пониски температури и разретчување на повисоки температури. Идеален лубрикант треба да има мали промени на вискозноста со промена на температурата. Различна група API базни масла има различен VI. Индексот на вискозност се пресметува од измерената вискозност на  $40$  и на  $100$  °C. Оваа особина е значајна за работата на индустриската опрема под хидродинамичен режим, каде лубрикантите мораат да имаат вискозност во граници на сите оперативни температури. Многу индустриски лубриканти имаат договорени спецификации за VI, но моторните масла имаат назначени специфични вискозности на различни температури. Заради оваа причина полимерните подобрувачи на VI се нарекуваат модификатори на вискозноста. Следните групи на полимерни единици се користат како модификатори на вискозноста: полиметакрилати, полиизобутилен, хидрогенирани стирен - изопрен/бутадиен кополимери, етилен-пропилен кополимер (познат како OCP-olefin copolymer). Генерално, молекулите на полимерот се дизајнирани така што тие се растворливи во маслото и на пониски температури (на пример  $40$  °C) се склопчени и во голема мера не ја зголемуваат вискозност. Со порастот на температурата клопчето се отвора и се шири и со тоа ја зголемува вискозноста на маслото, а со тоа го зголемува и VI на маслото (Сл. 6.23.).



Сл. 6.23. Контури на модификатори на вискозноста на ниски и високи температури.

Молекулската структура и молекулската маса на полимерите имаат значајна улога во подобрувањето на VI, протокот на ниски температури и стабилност при триење. Амино-функционализираните полимерни адитиви се добри дисперзанти и модификатори на вискозноста кои се погодни особини за лубриканти за мотори со внатрешно согорување.



### 6.8.6. Соединенија против пенење

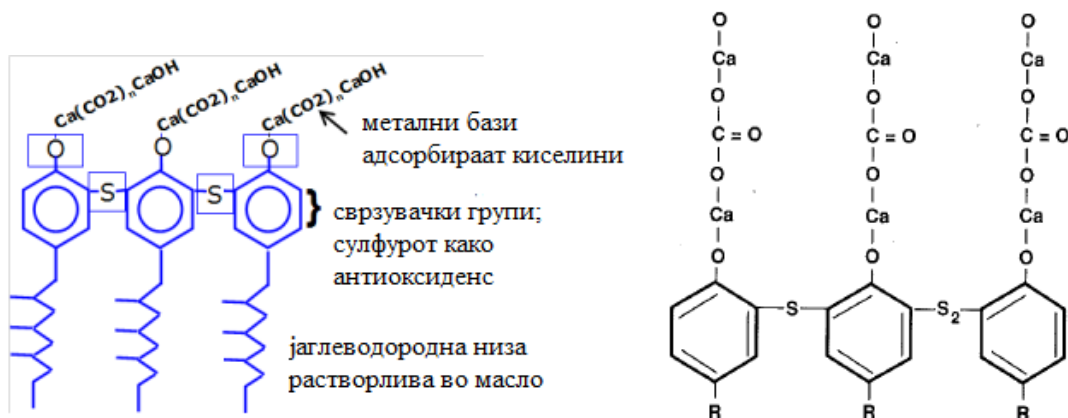
Многу моторни масла при ригорозното мешање прават пена. Масла кои имаат повисока вискозност и поларни соединенија имаа поголема тенденција да формираат пена заради активната површина. За да се контролира формирањето на пена треба да се употребуваат адитиви против пенење. Ако не се контролира пената може да се оштети опремата, заради тоа што не може да се одреди нивото на лубрикантот кое води до абење заради компресибилноста воздушните меури. Силиконските полимери се најчести како соединенија против пенење. Тие се додаваат во мали концентрации.

### 6.8.7. Детергенти и дисперзанти

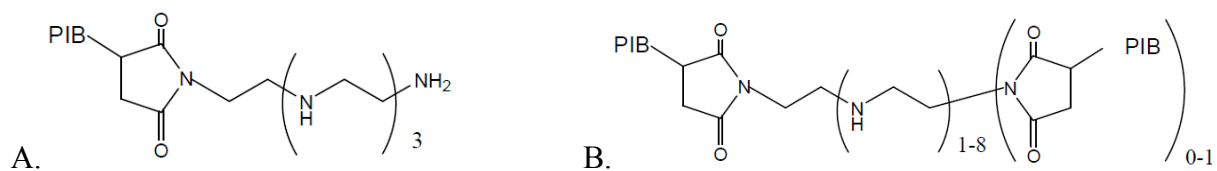
Кај бензинските и дизел моторите продуктите од не согореното гориво и термо оксидативните продукти од маслата формираат гар, саѓи, катран и талог. За оптимални перформанси при работата, моторот треба да биде чист. Вакво чистење се изведува со инкорпорирање во маслото детергенти и дисперзанти, кои претставуваат растворливи во масла површинско активни соединенија со поларна глава и неполарна јаглеводородна низа. Овие адитиви претставуваат поголем дел од вкупните адитиви во моторните масла. При работата на моторите не смее да се дозволи формирање на саѓи, талог, залепување на прстените од клипот, абење и формирање на киселини (заради  $\text{SO}_x$  и  $\text{NO}_x$ ). Детергентите и дисперзантите во комбинација со анти оксидансите и средства против абење (ZDDP-Zinc dialkyl dithio phosphate) ги контролираат овие параметри. Детергентите ги чуваат деловите чисти, а дисперзантите од друга страна ги диспергираат сите нечистоти во маслото. Детергентите се неутрални или слабо базни калциум или магнезиум сулфонати, фенати, фосфонати, карбоксилати или салицилати.

Слабата базност се постигнува со карбонати или хидроксида кои ги неутрализираат киселите соединенија формирани при процесот на оксидативното согорување. Дисперзантите, од друга страна, се алкиламини со долга низа, амиди или имиди. Полиизобутилен сукцинимидот (PIBS-PolyIsoButylene Succinimide) е најпопуларен дисперзант за моторни масла.

Детергентите и дисперзантите имаат поларна група и неполарна алкилна низа, но во дисперзантите двете групи се поврзани преку друга поларна молекула, така имидната група е сврзана за PIB преку сукцинид анхидридната група.



Сл. 6.24. Структура на фенати



Сл. 6.25. Структура на полиизобутилен моно сукцинимид (А) и полиизобутилен bis сукцинимид (В); PIV – молекулска маса 500-2500.

## Анализа 28. Одредување на големина на честички диспергирани во лубриканти (ASTM D 6217, ISO 4406)

При контролата на квалитетот на лубриканти и хидраулични течности, покрај другите параметри, се испитува и нивната чистота (онечистување) од диспергирани цврсти честички. Присуството на цврсти честички во флуидите влијаат на ефикасноста на лубрикантите и предизвикуваат абее на компонентите. Чистота на флуидите подразбира присуството на релативно количество честички (контаминанти) во даден волумен. Онечистувањето не се однесува само на честичките кои се видливи со голо око, туку исто така и за поситни честички. Да се потсетиме дека димензијата на човечко влакно изнесува околу  $70 \mu\text{m}$  (микрометри или микрони), а човечкото око може да забележи честички големи околу  $40 \mu\text{m}$ . Онечистувањата на лубрикантите се однесуваат на големина на честички во опсег од  $4 \mu\text{m}$  до околу  $30 \mu\text{m}$ .

За одредување на големината и распределбата на честичките суспендирани во лубрикантите и другите флуиди постојат неколку методи и инструменти за броење на честичките засновани на различни физички принципи (Сл. А28.2.). Бројот на најдени честички со различен опсег на димензии ја дефинира дистрибуцијата (распределбата) според големината на честичките.

Најчесто употребуван стандард за дефинирање на чистотата (загаденоста) на флуидите и лубрикантите со диспергирани цврсти честички е ISO 4406-1999 стандардот. Според него степенот на загаденост се дефинира со три броеви (кодови) раздвоени со коси црти: **код 1/код 2/код 3** (код 1= број на  $> 4 \mu\text{m}$  честички / код 2 = број на  $> 6 \mu\text{m}$  честички / код 3 =број на  $>14 \mu\text{m}$  честички). Секој коден број одговара соодветно на бројот на честички дисперзирани во  $1 \text{ mL}$  од флуидот (Табела А28.1.).

Да го објасниме ова на пример за масло чија загаденоста е сумирана со ISO кодот **23/21/16**, односно како е добиен ваквиот код. Овој код значи дека во флуидот измерениот број на честички со димензија поголем од  $4 \mu\text{m}$  е во опсегот од 40 000 и 80 000 (код **23**, според Табелата А28.1.); измерениот број на честички со димензија поголема од  $6 \mu\text{m}$  е во опсег од 10 000 и 20 000 (код **21**) и бројот на честички со димензија поголема од  $14 \mu\text{m}$  е во опсег од 320 и 640 (код **16**). Експерименталните резултати за ова нотација биле изброените честички: 72 064 честички  $> 4 \mu\text{m}$ ; 16 519 честички  $> 6 \mu\text{m}$ ; 541 честички  $> 14 \mu\text{m}$  (Табела А28.1.). На Сл. А28.1. графички е прикажан начинот на генерирање на кодот 23/21/16.

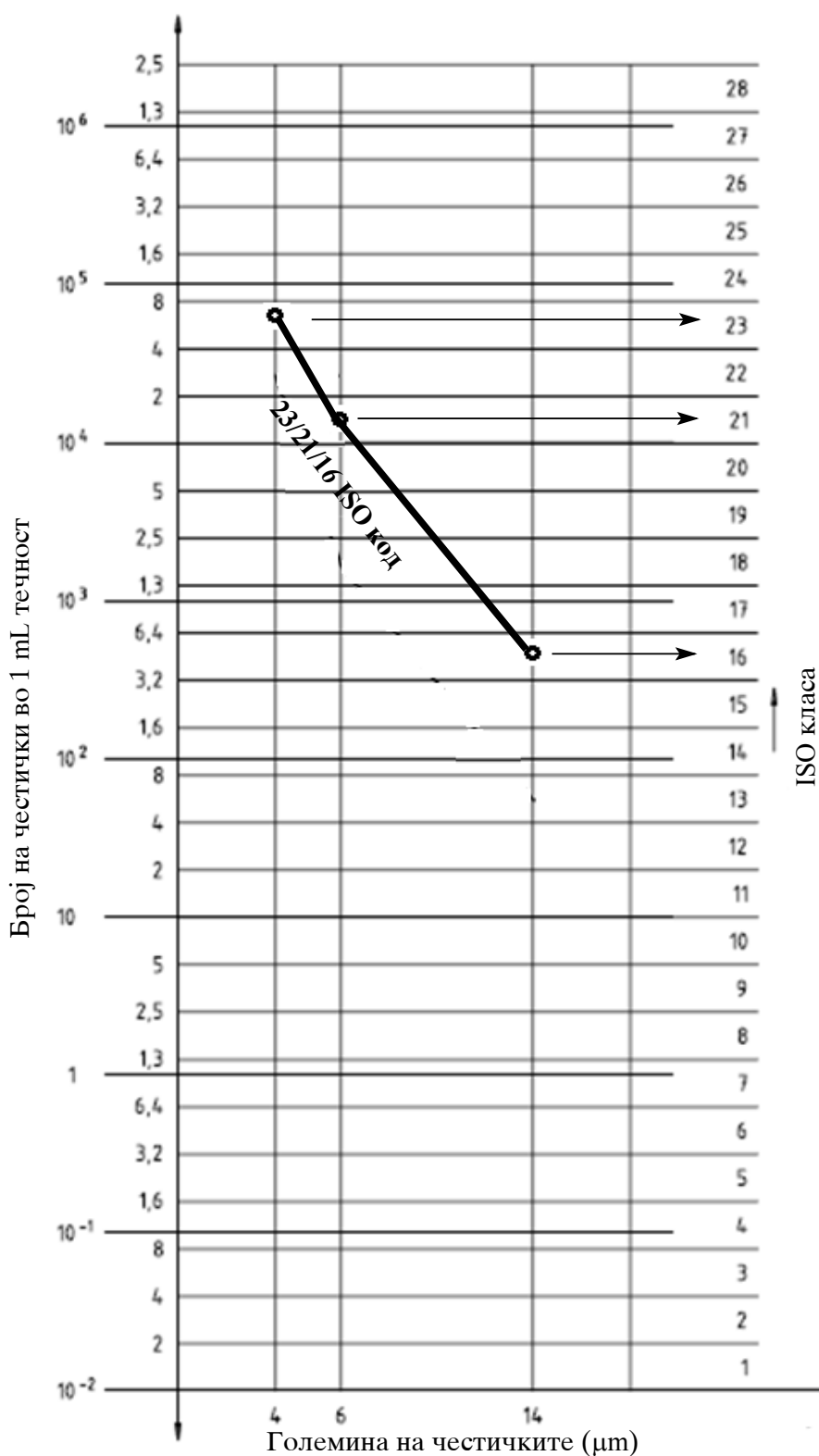
Ако е потребно, при нотацијата за ISO 4406-1999 стандардот во првиот дел на кодот се става „\*“ кога има премногу честички; во некои случаи се става знакот „—“ кога не е потребно да се наведе бројот на честички. На пример, \*/19/14 значи дека примерокот има премногу честички еднакви или поголеми од  $4 \mu\text{m}$ ; а нотацијата —/19/14 означува дека не се бара да се наведе бројот на честички еднакви или поголеми од  $4 \mu\text{m}$ .

Ако повнимателно се погледне Табелата А28.1. ќе се забележи дека трендот на ISO класата од 1 до 28 ја следи големина на честички чија горна граница за секој код е приближно двојно поголема од долната граница за истиот код. Исто така, горните и долните граници се двојно поголеми од долните и горните граници од претходниот код. Ваквата серија во ISO стандардите е позната како Renard-ова серија.

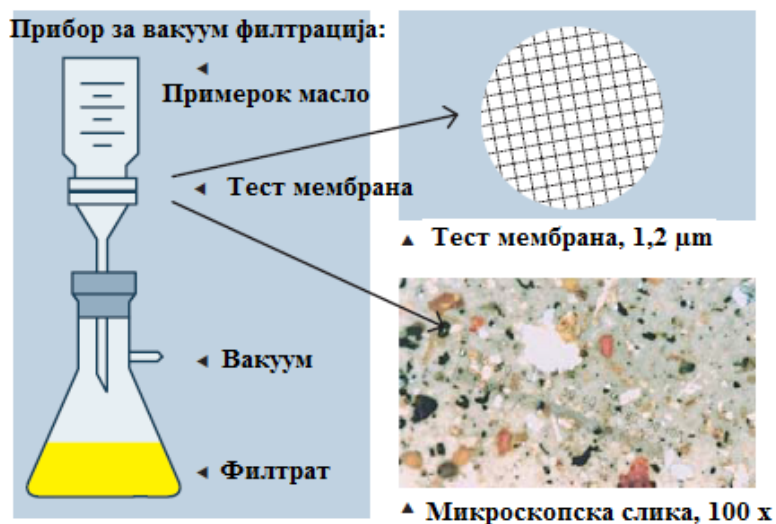
Единиците за мерење на честичките се однесуваат за  $1 \text{ mL}$  примерок. Во практика за броење на честичките во лабораторија се користи многу повеќе од милилитар, вообичаено околу  $100 \text{ mL}$ , а потоа се пресметува број на честички на  $1 \text{ mL}$ . Експериментално, одредувањето на бројот и големината на диспергираните честички во лубрикантите се изведува со вакуум филтрирање на маслото низ филтер со големина од 1 до  $2 \mu\text{m}$ , а потоа филтерот се испитува под микроскоп (Сл. А28.2. и Сл. А28.3).

**Табле А28.1.** ISO 4406-1999 стандардот за број на диспергирани честички во флуиди со пример за ISO код **23/21/16**.

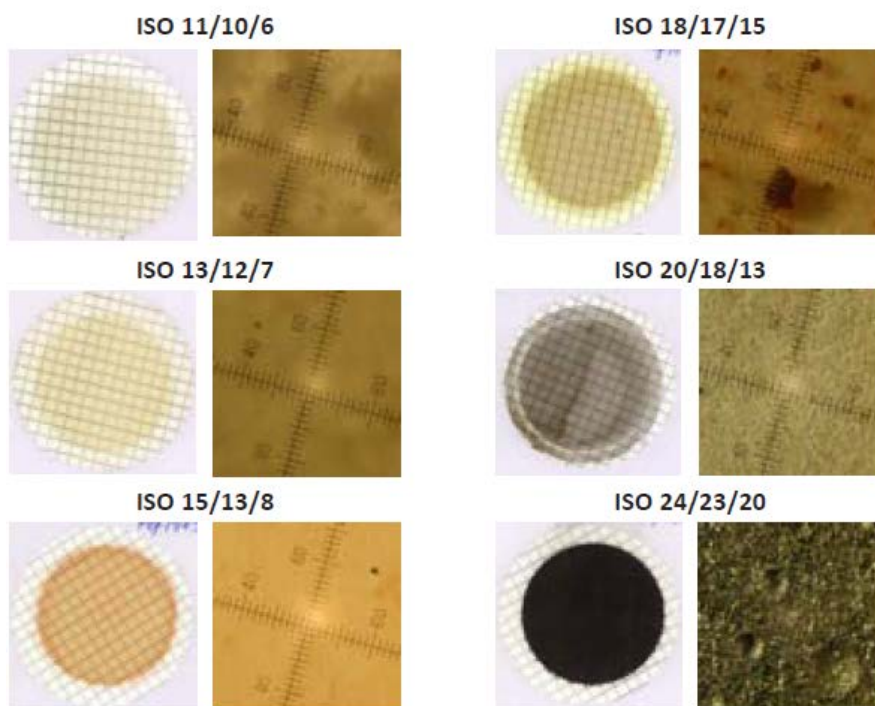
	Број на честички во 1 mL		ISO класа
	Повеќе од	до и вклучително	
	2 500 000		>28
	1 300 000	2 500 000	28
	640 000	1 300 000	27
	320 000	640 000	26
	160 000	320 000	25
	80 000	160 000	24
72 064 честички > 4µm; →→→→	→ 40 000	→ 80 000	→ <b>23</b>
	20 000	40 000	22
16 519 честички > 6µm; →→→→	→ 10 000	→ 20 000	→ <b>21</b>
	5 000	10 000	20
	2 500	5 000	19
	1 300	2 500	18
	640	1 300	17
541 честички > 14µm. →→→→→	→ 320	→ 640	→ <b>16</b>
	160	320	15
	80	160	14
	40	80	13
	20	40	12
	10	20	11
	5	10	10
	2,5	5	9
	1,3	2,5	8
	0,64	1,3	7
	0,32	0,64	6
	0,16	0,32	5
	0,08	0,16	4
	0,04	0,08	3
	0,02	0,04	2
	0,01	0,02	1
	0,00	0,01	0



Сл. А28.1. Графички приказ за ISO 4406-1999 стандардот за број на диспергирани честички во флуиди со пример за ISO код 23/21/16.



Сл. А28.2. Постапка за одредувањето на бројот и големината на диспергираните честички во лубрикантите.



Сл. А28.3. Тест мембрани и микроскопски фотографии за различно ниво на контаминираност.

## 7. МАЗУТ

### 7.1. Вовед

Тешките фракции при атмосферската дестилацијата на суровата нафта често се нарекуваат тешките масла кои се користат како гориво за загревање или како гориво во термоцентрали (Fuel oil). Постојат два типа вакви масла: лесни масла (L1, L2) и тешки масла (C1, C2, C3). Од своја страна, кај тешкото масло C3 се разликуваат две класи: мазут (кој е остаток од дестилацијата под атмосферски притисок на суровата нафта) и гудрон (кој е остаток од вакуум дестилацијата на суровата нафта). Мазутот е густ и има голема вискозност и манипулацијата со него е отежната, на пример при преточувањето мазутот треба тој да се загрее на температура од 50 до 90 °C. Според содржината на сулфур мазутот може да биде со ниска содржина на сулфур (Low Sulphur Fuel Oil - LSFO) и со висока содржина на сулфур (High Sulphur Fuel Oil - HSFO). Во Табела 7. 1 се дадени некои физичко – хемиски карактеристики на мазутот.

**Табела 7.1.** Некои физичко – хемиски карактеристики на мазутот

Долна калориска вредност (LCV)	39380 kJ/kg
Густина	0,90 kg/L
Температура на палење	165 °C
Температура на стврднување	30 °C
Вискозност на 30 °C	110 cSt
Вискозност на 80 °C	10 cSt
Максимална температура на загревање	90 - 125 °C
Содржина на сулфур	< 3 %
Содржина на пепел	< 0,3 %
Содржина на вода	< 1,5 %
Содржина на цврст остаток	< 0,5 %

При рафинирањето на суровата нафта тешките масла прават интересна ситуација во економска смисла. Резервите на тешка сурова нафта во светски размери се двапати поголеми отколку на лесната сурова нафта. Доработката на мазутот со крекирање и добивање на бензин и дизел гориво е скапа, па затоа употребата на мазутот како гориво е поекономично. Употребата на мазутот кај нас и во бившиот Источен блок земји е многу повеќе застапена, отколку во Западните земји каде мазутот се нарекува „отпадно масло“. Големата содржина на сулфур во мазутот претставува сериозен проблем во заштита на животната средина. Стандардите за мазутот се зададени според ГОСТ стандардот на Руската федерација (на пример Мазут 100 е според стандардот ГОСТ 10585- 99). ГОСТ стандардот е сличен со ASTM стандардот на САД. Во рамките на Мазут 100 според содржината на сулфур се разликуваат 4 класи:

Мазут со „многу ниска содржина на сулфур“ помалку од 0,5%

Мазут со „ниска содржина на сулфур“ 0,5 – 1,0 %

Мазут со „нормална содржина на сулфур“ 1,0 – 2,0 %

Мазут со „висока содржина на сулфур“ 2,0 – 3,5 %

Кај нас постојат два типа мазут: Мазут М-1 НС (2% сулфур) и Мазут М-2 НС (3% сулфур).

На Сл. 7.1. е прикажана целосна спецификација за Мазут – 100.

**M100- MAZUT 100 GOST 10585-99 & 10585-75 / 99 COMPONENT RESULT**

Ash Content, not more%	0.14
Mass fraction of sulfur (low sulfur residual oil) , %	0. 5 max
Temperature of the flash not less §C in the closed crucible, C	65min
In the open crucible, C	110min
Temperature of solidification not higher, §C	25 max
Kinematics viscosity at 500c	118 max
Water content, %	0. 5 max
Mechanical impurities, %	0. 1 max
Acidity, mg KOH / 100ml	5 max
Alkalinity	Nil
Gross calorific value, Kcal / kg1 / KG, min	9700/41300
Density at (0. 89) Deg. C, KG / 1	0. 8900-0. 9200
Hydrogen sulfide content (H2S), PPM	0. 5 max
Carbon residual, %	0. 7 max
Vanadium (V) , PPM	23
Aluminum (AL) , PPM	5
Silicon (SI) , PPM	12
Nickel (NI) , PPM	29
Aspartames m / m, %	3. 6
Distillation @ 4mm Hg, C	216
Extracted to 760mm Hg, C	259
Initial boiling point, C	310
5% Recovered, C	259
10% Recovered, C	310
30% Recovered, C	445
40% Recovered, C	502
50% Recovered, C	534
60% Recovered, C,	538
75% Recovered, C,	545
80% Recovered, C -	
95% Recovered, C	550
Final boiling point, C	560
Recovered Vol, %	78
Residue Vol, % ,	22
Total Nitrogen M/M % ,	0. 192
Sodium ( NA) PPM	15

Сл. 7.1. Целосна спецификација за Мазут – 100

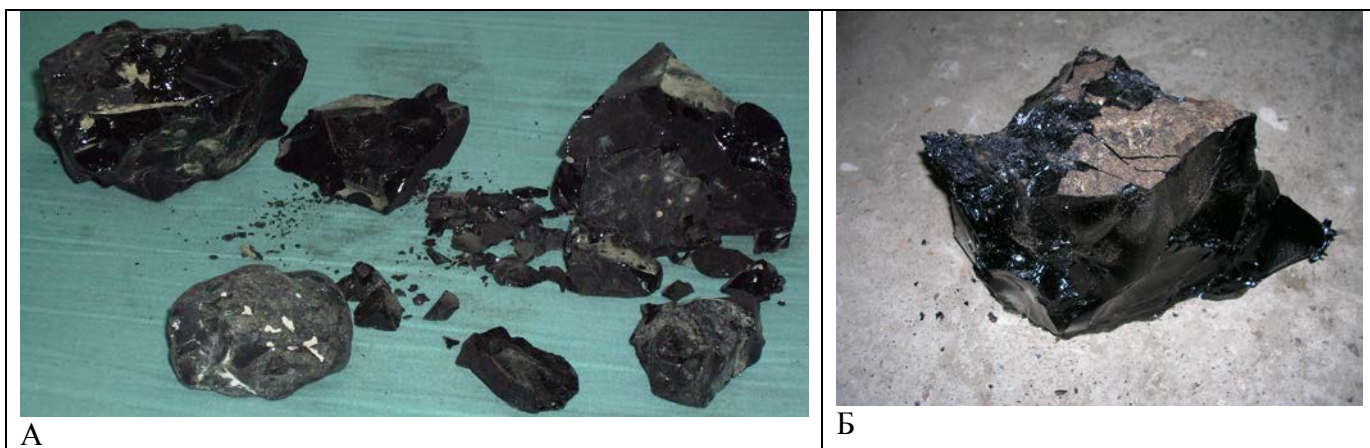


## 8. БИТУМЕН И АСФАЛТ

### 8.1. Вовед

Имињата битумен и асфалт најчесто се користат како синоними, со исклучок кога се работи за мешавина од битумен (асфалт) со гранулиран камчиња кој се употребува во градежништвото за прекривање на патишта, тогаш исклучиво се користи изразот асфалт. Во понатамошниот текст ќе го користиме зборот битумен. Битуменот претставува леплива, црна и многу вискозна течност или полу цврста форма на сурова нафта. Тој се наоѓа во природни наслаги или може да биде производ добиен со рафинирање; кај народот е познат по името писа (pitch). Како заедничко име за различни форми на асфалт/битумен, исто така, се користи зборот катран (tar). Примарна употреба на битуменот (над 70%) е за изградба на патишта, каде се употребува како врзиво помеѓу камчињата, при што се формира така наречен асфалтен бетон. Асфалтниот бетон се состои од 5% битумен/асфалт, како сврзиво, и 95% „агрегати“ (камчиња, песок и чакал). Бидејќи по природа асфалтот/битуменот е многу вискозен, тој треба прво да се загрее до одредена температура и потоа да се меша со агрегатите. Ова постапка се изведува во така наречените асфалтни бази. Втора голема примена на битуменот е за правење на водоотпорни материјали, вклучително и водоотпорни материјали за кровни конструкции.

Битуменот кој се наоѓа во природата понекогаш се нарекува „суров битумен“. Битуменот добиен со рафинирање на суровата нафта има температура на вриење од 525 °C и се нарекува „рафиниран битумен“ (Сл. 8.1.).



Сл. 8.1. А. Природен асфалт/битумен и Б. Рафиниран асфалт/битумен

Битуменот се состои од четири класи соединенија:

- *Заситени јаглеводороди*. Од количеството на заситените јаглеводороди зависи мекоста на материјалот.
- *Ароматични нафталини*. Тие претставуваат воглавно делумно хидрогенирани полициклични ароматични соединенија.
- *Поларни ароматични соединенија*. Тоа се ароматични фенолни соединенија и ароматични карбоксилни киселини со висока молекулска маса.
- *Асфалтени*. Ги сочинуваат високо молекуларни феноли и хетероциклични соединенија

Ароматичните нафтени и поларните ароматични соединенија се типично најзастапени компоненти на битуменот. Покрај тоа, природните битумени содржат значително количество органски сулфурни соединенија, што прави содржината на вкупниот сулфур да достигне до 4%. Битуменот е растворлив во јаглен дисулфид. Ваквиот раствор претставува своевиден колоиден тип раствор со асфалтените како дисперзирана фаза. Исто како и суровата нафта, битуменот содржи голем број различни органски молекули и практички битуменот се дефинира со посебни колективни карактеристики.

## 8.2. Добивање на рафиниран битумен

Битуменот/асфалтот се добива од сурова нафта со ниско температурен не деструктивен процес, при што од суровата нафта се отстрануваат повеќето супстанции кои имаат температура на вриење под 542 °C, а со тоа се избегнуваат високо температурните и други услови кои предизвикуваат значителен термален крекинг. На Сл. 8.2. се прикажани главни процесни методи за производство на битумен/асфалт. Во неа се опфатени следните етапи:

-*Атмосферска дестилација (D* на Сл. 8.2.) на суровата нафта се одвива најчесто на температури кои не надминуваат 385 °C. При ова се добиваат испарливи фракции (бензин, керозин, дизел), а остатокот претставува вискозно масло.

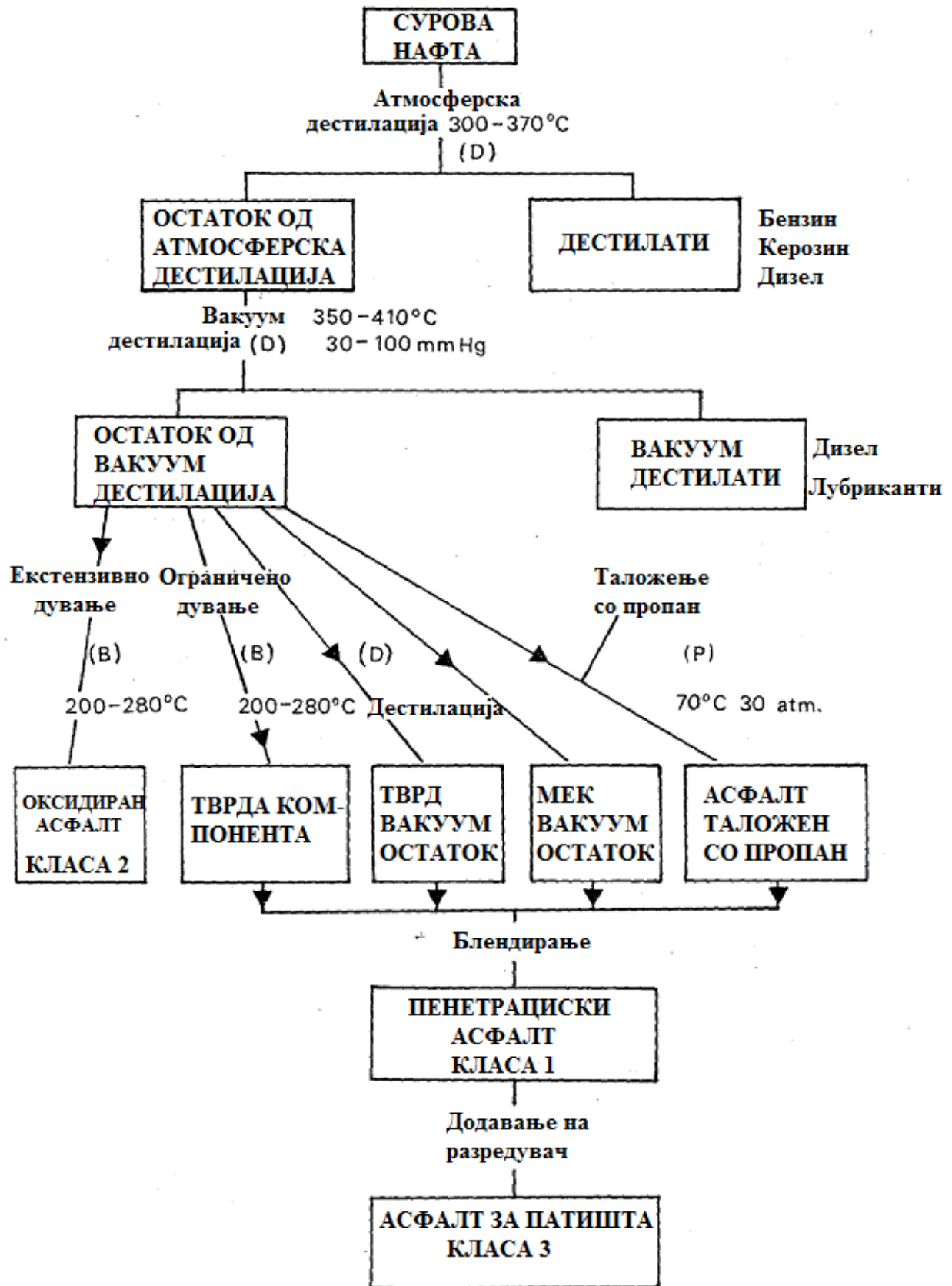
-*Вакуум дестилацијата (D*) овозможува понатамошно рафинирање на остатокот од дестилацијата под атмосферски притисок, при што се добива фракција на лубрикантни масла и остаток од вакуум дестилацијата. Ваквата дестилација се изведува на понизок притисок и температура околу 380 °C за да се избегне термален крекинг. Остатокот од вакуум дестилацијата на **тешка** сурова нафта е цврст како комерцијалниот асфалт, а остатокот од вакуум дестилацијата на **лесна** сурова нафта е суровина за понатамошно процесирање.

-*Дувањето на воздух (B*) низ асфалтот се изведува под притисок, најчесто на температура од 220-300 °C, а понекогаш во присуство на катализатор, со што се овозможува да се добијат молекули со поголема молекулска маса како резултат на оксидативна и кондензациска полимеризација. Ваквиот асфалт е потврд и помалку чувствителен на температура. При оваа операција содржината на асфалтените во асфалтот се зголемува, а содржината на цикличните ароматични соединенија се намалува. Умерено пропуштање на воздух низ остаток од вакуум дестилацијата се користи за добивање на цврст асфалт за патишта. Со поригорозно пропуштање на воздух се добива оксидиран асфалт погоден за широк опсег на примена во градежништвото.

-*Таложеењето со растворувач (P*) или деасфалтирање се применува за да се отстранат асфалтните соединенија од остатокот при вакуум дестилацијата, а со тоа се овозможува добивање на високо вискозни BS (bright stocks) лубрикантни масла. Постапката деасфалтирање се состои во растворање на остатокот во течен пропан или во смеса пропан/бутан, при што асфалтенската фракција се талози и се отстранува. Асфалтот добиен со таложеење со растворувач имаа поголема содржина на асфалтени, отколку остатокот при вакуум дестилацијата од кој е добиен асфалтот, но има помала содржина на заситени соединенија.

-*Термална конверзија.* Со термалната конверзија големите парафински молекули се претвораат во помали, а при тоа се одвива кондензација, што предизвикува зголемување на асфалтените и смолите. Овој процес се одвива претежно за остатоци од дестилација на лесна сурова нафта за да се модифицира односот на парафините, смолите и асфалтените. Во текот на процесот на крекирање се формираат и извесни количества полициклични ароматични соединенија (PAC). Остатокот од термалната конверзија потоа се дестилира под вакуум за да се отстранат испарливите компоненти, вклучително и формираните PAC. Овој вакуум остаток се употребува како компонента при блендирање на асфалти.

-*Помошни процеси.* Продуктите од сите овие процеси може да се комбинираат за да се добие асфалт со соодветни карактеристики. Дополнителното блендирање преку мешање со испарливи нафтени разредувачи (cutting-back), или преку флуксирање [додавање на дестилати со повисок температура на вриење (>350 °C) или индустриски процесни масла] овозможува дополнителна флексибилност на продуктот.



Сл. 8.2. Главни процесни методи за производство на битумен/асфалт.

### 8.3. Типови (категории) на асфалт/битумен

Асфалтните материјали какви што се асфалтот, оксидираниот асфалт, остатоците од вакуум дестилацијата, остатоците од хидро десулфурирањето под вакуум, декарбонизираните остатоци и нафтените смоли, сите претставуваат остатоци добиени при вакуум дестилацијата на суровата нафта. Повеќето од овие производи се продаваат онакви какви што се добиваат, се блендираат или последователно се процесираат (преку дување воздух низ нив или преку деасфалтирање со растворувач), при што се добиваат асфалтни продукти со специфични перформанси. Од сите типови асфалти две категории асфалт (асфалт и оксидиран асфалт) сочинуваат >99% од примената на сите асфалтни материјали, или попрецизно, асфалтот за патишта опфаќа 84%, а асфалтот за покривни конструкции опфаќа 15% од вкупната примена. Во Табела 8.1. се наведени неколку типови асфалт и нивните главни карактеристики

**Табела 8.1.** Типични физичко – хемиски особини на различни категории битумен/асфалт

Категорија на асфалтот	Должина на јаглеродна низа (n)	Температура на вриење (°C)	Температура на омекнување (°C)	Специфична тежина
Пенетрациски	> C25	>470 °C	30-60 °C	0,95 – 1,1
Тврд	> C25	>550 °C	60-75 °C	-
Вакуум остаток	> C34	>495 °C	-	0,98-1,1
Рафинати, остатоци од декарбонизирање	> C34	>495 °C	-	-
Нафтени смоли	-	>482 °C	-	0,94
Остатоци од вакуум хидро десулфурирање	> C34	>495 °C	-	-
Оксидиран асфалт	>C25	>400 °C	60-130 °C	1,0 – 1,1

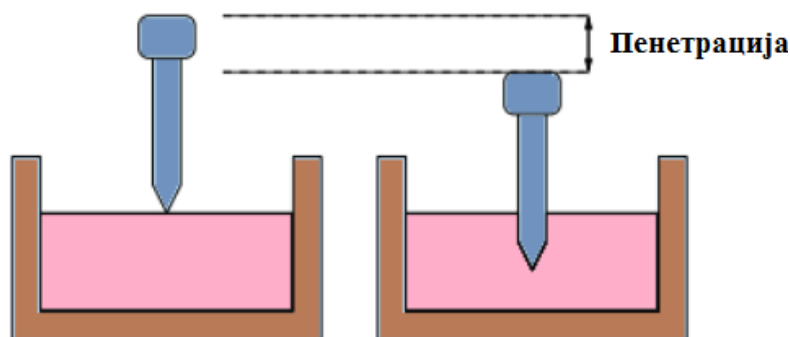
## Анализа на битумен

Од физичко–хемиските карактеристики на асфалтите се гледа дека тие претставуваат цврсти или полуцврсти вискоеластични супстанции со исклучително висока температура на вриење ( $>450\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Тие имаат незначителен парен притисок и практички не се растворливи во вода. Една од важните особини на асфалтите (кога тие се стопени) е нивната адхезивна моќ кон суви површините.

Искуството од примена на битумените во инженерските проекти доведе до тоа да се прифатат посебни процедури за нивно тестирање, кои се индикативни за карактеристиките на битумените и со кои се идентификува нивото на квалитетот на битумените. За анализа на квалитетот на битуменот/асфалтот поважни испитувања се следните: тест за цврстина (преку примена на пенетрациски тест), одредување на температура на палење, тест за растворливост на битумен, тест за одредување на еластичност, одредување на вискозност и одредување на температура на омекнување. Подолу ќе бидат подетално разгледани овие методи на тестирање на битумените.

### Анализа 29. Пенетрациски тест за битумен/асфалт (ASTM D5;

За да се одреди тврдината на битуменот се применува тестот на пенетрација, кој се изразува како длабочина на вертикално пенетрирање на стандардизирана игла (со товар од  $100\text{ g}$ ) за дадено време ( $5\text{ sec}$ ) и за дадена температура ( $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), а кое се изразува како десетина од  $mm$  ( $0,1\text{ mm}$ ) кое се смета како единица за пенетрација. Типични резултати се  $10$  за тврд асфалт,  $15$  до  $40$  за асфалт наменет за покриви и до  $100$  или повеќе за водоотпорен битумен. Тестот на пенетрација е најстар и најчесто користен тест за битумени/асфалти. Постапката за овој тест е опфатена со Стандардот ASTM D5. Логично, помеките битумени/асфалти имаат подлабока пенетрација, а потврдите поплатка пенетрација. Покрај погоре наведените стандардни услови, можат да се користат и други услови, на пример, мерењето да се изведува на  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ , со игла со товар од  $200\text{ g}$ , и за време од  $60\text{ sec.}$ , или  $46\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $50\text{ g}$ ,  $5\text{ sec}$ . Ваквите мерења покрај за проверка на квалитетот на битумените/асфалтите служат и за класификацијата на битумените/асфалтите. Принципот на мерење на пенетрацијата шематски е прикажан на Сл. А29.1.



Сл. А29.1. Шематски е прикажан на принципот на мерење на пенетрациониот тест.

За одредување на степенот на пенетрација денес се користат автоматизирани апарати (Сл. А29.2. А.), при што за одредување на пенетрација се користат посебни тела за пенетрација (Сл. А29.2. Б.). Во случајот за испитување на битумените како тело се користи игла.

*Постапка:*

-примерокот се загрева се додека не се втечне

- втечниот примерок се сипа во сад со дебелина која е најмалку 10 mm поголема од очекуваната пенетрација.
- примерокот се лади на собна температура
- иглата се чисти, се поставува на апаратот и врз иглата се поставува соодветен тег
- садот со примерокот се поставува на водена бања за да се постигне бараната температура
- иглата се придвижува над битуменот толку колку да ја допре површината на битуменот
- се вклучува пенетрирањето и се исклучува по 5 sec., и се отчитува резултатот
- добиеениот резултат го одредува квалитетот (рангот, класата) на битуменот/асфалтот.
- вообичаено мерењето се изведува три пати



Сл. А29.2. Изглед на автоматизиран пенетрометар (А) и различни тела за пенетрација (Б)

Тестот на пенетрација се употребува како мерка за конзистенцијата на битуменот, а според тоа и за одредување на класата на битуменот/асфалтот. Поголема вредност на пенетрација укажува на помеката конзистенција. Генерално, битумен со поголема пенетрација се користи во региони со постудени климатски услови (Табела А29.1.). Класа на битумен означена како 40/50 значи дека вредноста за пенетрацијата била во опсег од 40 до 50 при стандардни услови, односно дека пенетрацијата изнесувала помеѓу 4,0 и 5,0 mm.

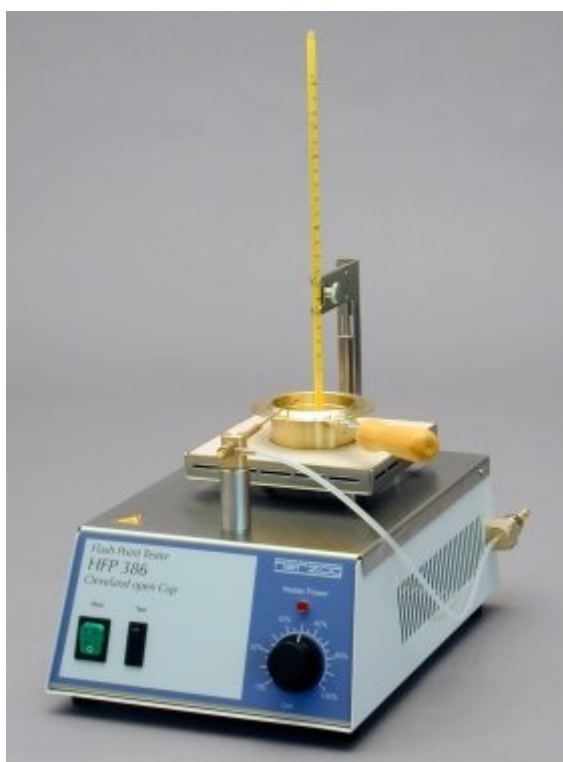
Табела А29.1. Типови класи на битумен/асфалт според климатските услови

Температурни услови	Класа на битумен/асфалт
Студено, средна годишна температура на воздухот < 7 °C	Пенетрација 80/100
Топло, средна годишна температура на воздухот 7 до 24 °C	Пенетрација 60/70
Жешко, средна годишна температура на воздухот > 24 °C	Пенетрација 40/50



### Анализа 30. Одредување на температура на палење на битумен/асфалт (ASTM D92)

Температурата на палење на битуменот всушност ја означува температурата при која асфалтот може да се загрева со отворен пламен, а при тоа тој да не се запали. Тестот се изведува со загревање на примерокот со зададена брзина во отворен сад, и при тоа во одредени временски интервали над него поминува мал пламен. Постапката се изведува се додека примерокот не се запали, а откако битуменот ќе се запали се отчитува температурата и таа претставува температура на палење. Најчест метод за одредување на температурата на палење на битумен/асфалт е Cleveland-овиот метод со отворен сад (ASTM D92) (Сл. А30.1.). Ако температурата на палење на битуменот/асфалтот е помала од 79 °С, тогаш се користи методот Tag Open Cup (ASTM D1310). Преку одредување на температурата на палење може да се одреди присуството на онечистувања во асфалтот какви што се бензин или керозин. Присуството на вакви онечистувања значително ја намалува температурата на палење на битуменот/асфалтот. Ако присуството на запаливи материи е значително, тогаш за одредување на температурата на палење се користи Pensky-Martens-овиот метод на затворен сад (ASTM D93).



Сл. А30.1. Изглед на апаратура за одредување на температурата на палење според Cleveland-овиот метод со отворен сад (ASTM D92).

### Анализа 31. Тест за растворливост на битумен/асфалт (ASTM D4, ASTM D 2042)

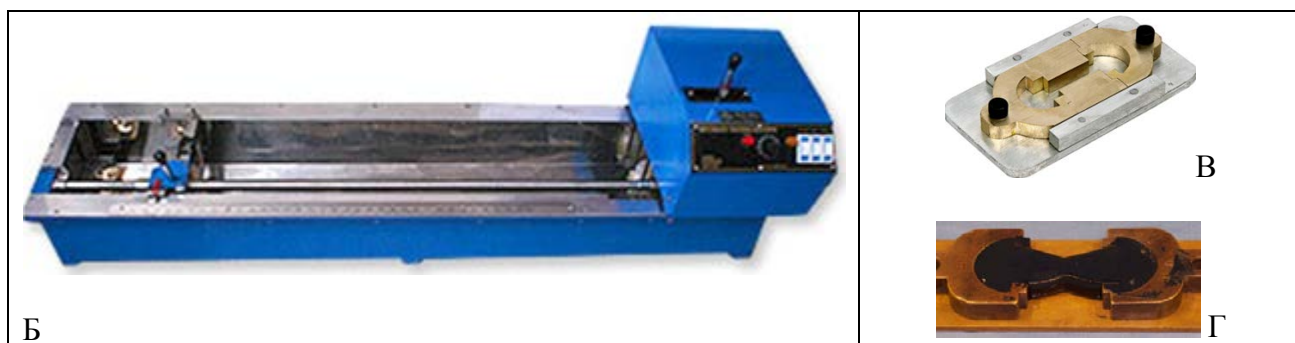
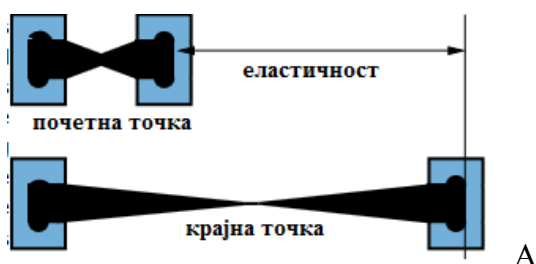
Битуменот/асфалтот содржат високо молекуларни јаглеродороди кои се растворливи во јаглен дисулфид. Содржината на битумен во битуменски материјали се одредува нивната растворливост во јаглен дисулфид, пропишана во стандардот (ASTM D4).

*Постапка:* мало количество примерок (околу 2 g) се раствора во 100 mL јаглен дисулфид и растворот се филтрира. Талогот се суши и се вага, а потоа се пресметува процентот на битумен во примерокот. Бидејќи јаглен дисулфидот е лесно запалив, се прибегнува како растворувач да се користи трихлороетилен пропишано со стандардот ASTM D 2042. Растворливоста на асфалт за патишта во трихлороетилен треба да изнесува минимум 99,0 %.

### Анализа 32. Тест за одредување на еластичност на битумен/асфалт (ASTM D113)

Тестот на еластичност (дуктилност) се врши за да се одреди колку битуменот може да се истегне на температура на негово омекнување. Со тестот за еластичност (ASTM D113) се мери растојанието на стандарден примерок асфалт на кое ќе се истегне без да се скине под стандардни услови (5 cm/min на 25 °C). Се смета дека асфалт со ниска еластичност има мала моќ на адхезија, а со тоа лош квалитет. Вредностите за еластичност се движат од 0 до 150, во зависност од типот на битумен.

*Постапка:* еластичноста се дефинира како растојание во cm, на кое стандарден примерок или брикета од материјалот ќе се истегне без да се скине (Сл. А32.1.). Примерок од битумен се загрева и се излева во стандарден калап (Сл. А32.1В.), се лади на воздух и потоа се става во водената бања на апаратурата на температура од 27 °C во тек од 90 минути. Страничните делови од калапот се вадат и калапот се поставува на куките и се вклучува растегнувањето. Растојанието на кое примерокот ќе се раскине претставува вредност еластичност изразена во cm. На добиениот резултат може да влијае начинот на кој е излеан битуменот во калапот, температурата, брзината на тегнење и сл. Минимална вредност за еластичност на битумен/асфалт изнесува 75 cm.



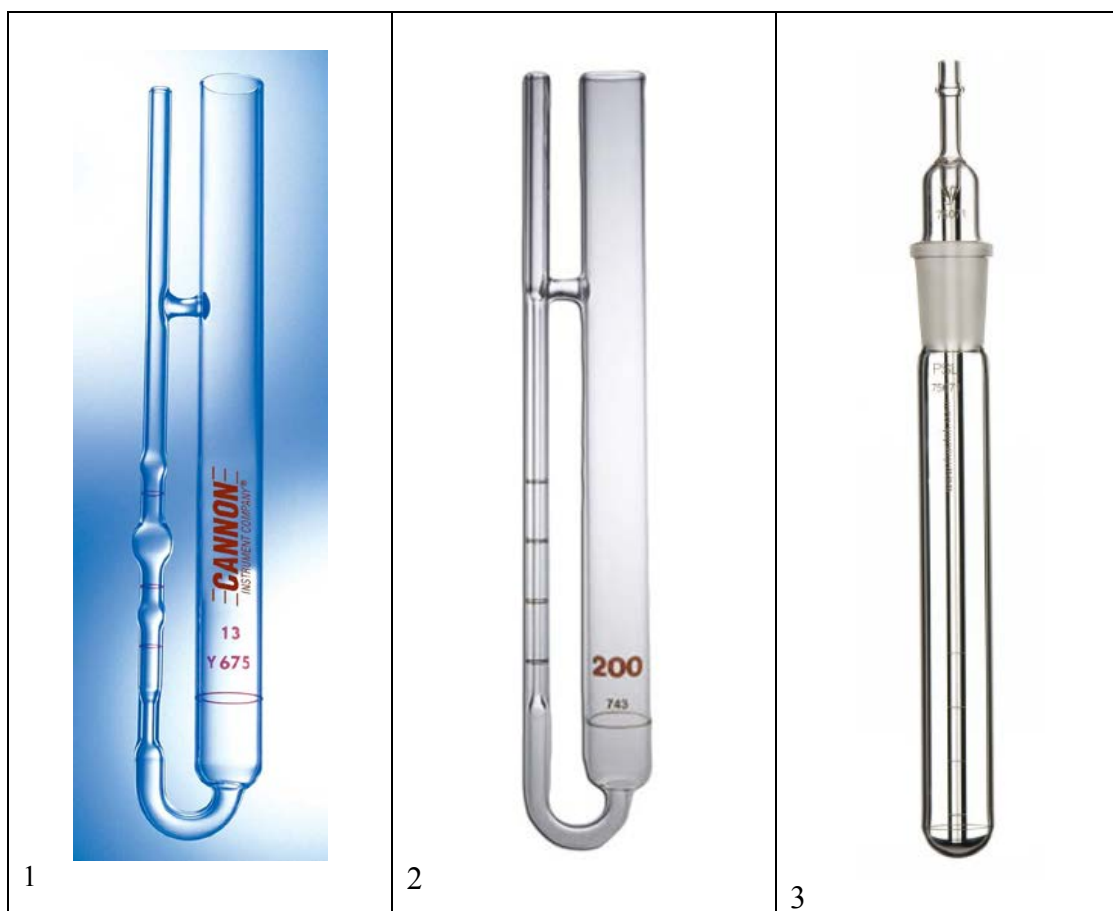
Сл. А32.1. Апаратура за одредување на еластичност на битумен: А - шематски приказ, Б - апарат, В - калап и Г - излеан примерок.



### Анализа 33. Одредување на вискозност на битумен/асфалт (ASTM D2171)

Вискозноста на битуменот, односно неговата способноста да тече е важна како на високи температури во текот на примената, така и на ниски температури. Вискозноста на битуменот значително зависи од температурата. Предноста на употребата на тестот за вискозност наспрема пенетрацискиот тест е тоа што измерената вискозност е фундаментална физичка величина, а пенетрациската вредност е емпириска величина. Пониска вискозност на битуменот значи дека тој полесно тече. Најчесто употребуван тест за одредување на вискозноста на битумен/асфалт е со вакуум капиларен вискозиметар пропишан според стандардот ASTM D2171 на температура од 60 °C. Постојат повеќе типови вакуум капиларни вискозиметри: 1. Cannon-Manning Vacuum Viscometer (CMVV), 2. Asphalt Institute Vacuum Viscometer (AIVV), 3. Modified Koppers Vacuum Viscometer (MKVV), (Сл. А33.1.). Кај вакуум вискозиметрите вовлекувањето на течноста во вискозиметрите се одвива преку вакуум систем. На Сл. А33.2. Целосен изглед на апаратура за одредување на вискозност со „вакуум капиларни вискозиметри“.

Ако треба да се одреди вискозноста на битуменот на повисоки температури (на пример 135 °C), тогаш се мери кинематичка вискозност според стандардот ASTM D2170 (види оддел 6.2.).



Сл. А33.1. Типови вакуум капиларни вискозиметри за одредување на вискозност на битумен/асфалт: 1. Cannon-Manning Vacuum Viscometer (CMVV), 2. Asphalt Institute Vacuum Viscometer (AIVV), 3. Modified Koppers Vacuum Viscometer (MKVV).



Сл. А33.2. Изглед на апаратура за одредување на вискозност со „вакуум капиларни вискозиметри“: 1 – термостатирана бања; 2 - вакуум капиларни вискозиметри; 3 – вакуум систем.

#### Анализа 34. Одредување на температура на омекнување на битумен/асфалт

За разлика од чистите супстанции битуменот/асфалтот нема реско дефинирана температура на топење. Кога битуменот се загрева тој од цврст леплив материјал постепено омекнува и поминува во помалку вискозна течност. Заради тоа, одредувањето на „температура на омекнување“ мора да се изведува по строго дефинирана постапка за да може добиените резултати да се споредуваат. Овој тест се состои во следново: два диска од битумен се поставуваат на два бронзени прстена, врз битуменот се поставува метално топче и целиот систем се загрева (Сл. А34.1.). Температура на омекнување е температурата кога двата диска омекнуваат доволно за да металното топче пропадне низ битуменот на растојание од  $25\text{ mm}$ . Температура на омекнување е температурата при која метално топче пропаѓа низ битумен загреан на дадена температура. Овој метод е наречен метод на „прстен и топче“. Температурата на омекнување на битуменот е на некој начин индиректна мерка за вискозноста. Ако материјалот има висока температура на омекнување, тој е погоден за ракување.

##### Постапка:

1. Примерокот се припрема најмалку 30 минути пред мерењето на начин специфициран во стандардот ASTM D36 во посебни бронзени прстени на температура која не е пониска за  $10\text{ }^{\circ}\text{C}$  од очекуваната температура на омекнување на битуменот.
2. Прстените со примерокот и две топчиња се потопуваат во течнота на бањата на длабочина од  $105 \pm 3\text{ mm}$  и температурата на бањата се одржува на  $5 \pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$  во тек на 15 минути. Ако температурата на омекнување се очекува да биде  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$  или пониска, тогаш бањата се полни со вода, а ако очекуваната температура на омекнување е повисока од  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ , тогаш бањата се полни со глицерин.

3. Врз секој примерок битумен се поставува во центарот метално топче со димензии: дијаметар  $9,5\text{ mm}$ , со тежина од  $3,50 \pm 0.05\text{ g}$  и апаратурата се загрева со брзина од  $5 \pm 0,5\text{ }^{\circ}\text{C}$  на минута.

4. Се следи температурата на која топчињата целосно ќе пропаднат низ примерокот битумен. Отчитаната температура треба да биде со точност од  $0,2\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Типични вредности за температурата на омекнување се движат од  $40$  до  $120\text{ }^{\circ}\text{C}$  во зависност од типот на битумен. Температурата на омекнување се прикажува заедно и со другите параметри за битуменот.



Сл. А34.1. Апаратура за одредување на температура на омекнување. А – општ изглед на автоматизирана апаратура. Б - чаша со држач, прстени и метално топче. В – припрема на дисковите од битумен и приказ како со зголемување на температурата металното топче тоне низ битуменот.

## 9. ЦВРСТИ ГОРИВА

### 9.1. Вовед

Во цврсти горива спаѓаат различни согорливи материи какви што се: јаглен, цврсти горива произведени од јаглен, дрво, гуми, отпад и други цврсти материјали кои можат да горат. Општите карактеристики на цврстите горива се опишани во секцијата 3. ГОРИВА (страница 54). Јагленот е главен извор на енергија како цврсто гориво во индустријата и затоа во понатамошниот текст во контекст на цврсти горива ќе стане збор само за јагленот.

### 9.2. Јаглен

#### 9.2.1. Вовед

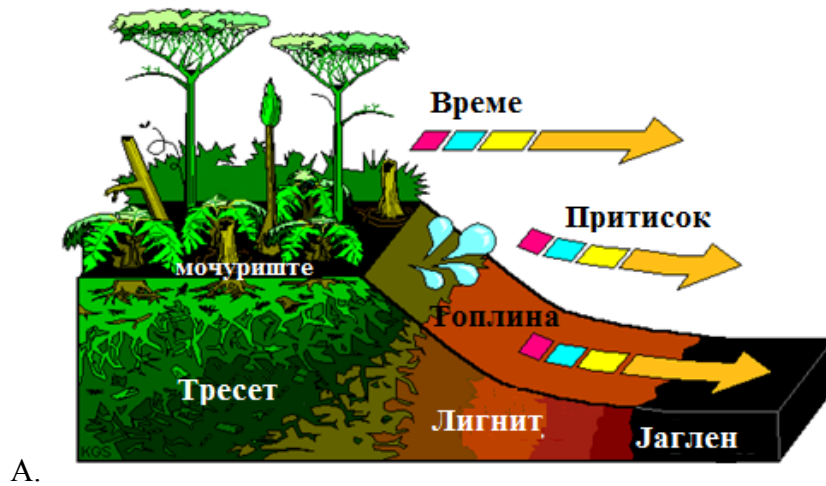
Јагленот е застапен со најголеми резерви како фосилно гориво. Во термална смисла 90% од познатите јаглеводородни горива се формирани од јаглен. Односот јаглерод:водород во јагленот е највисок од сите фосилни горива, а калориската вредност на јагленот како гориво практички произлегува од јаглеродот. Генерално рангирањето на типовите на јаглен се врши според содржината на јаглерод, односно најквалитетниот јаглен содржи најмногу јаглерод. Втор најзастапен елемент на јаглените е водородот, присутен како јаглеводород, кој при загревање се ослободува како испарлива материја.

Јагленот геолошки претставува седиментна карпа од растително потекло. Огромните депозити (наоѓалишта) од растително потекло се формирани пред 80 милиони години под дејство на притисок, топлина и движења на Земјината кора (Сл. 9.1.). Рангот на јагленот е поврзан со неговата геолошка старост, генерално од длабочината на која тој се наоѓа. Секвенцата на рангот е: дрво, тресет, лигнит (кафеав јаглен), битуминозен јаглен, антрацит. Генерално, депозитите поблиску до површината, кои можат да се експлоатираат со површински коп, претставуваат поекономско решение отколку рудничката експлоатација на јагленот. Јагленот бил гориво на Индустриската Револуција, но денес не е повеќе најевтината опција како фосилно гориво (види Сл. 1.3. страна 15). Цената на ископот и инвестирањето во неговата технологија, за да бидат задоволени еколошките стандарди, ја зголемува вкупна цена на јагленот како гориво. Последниот развој на гасификационите процеси покажуваат дека можно е да се произведе гас од јаглен со задоволителна термална ефикасност, а истовремено да се отстрани сулфурот од горивото.

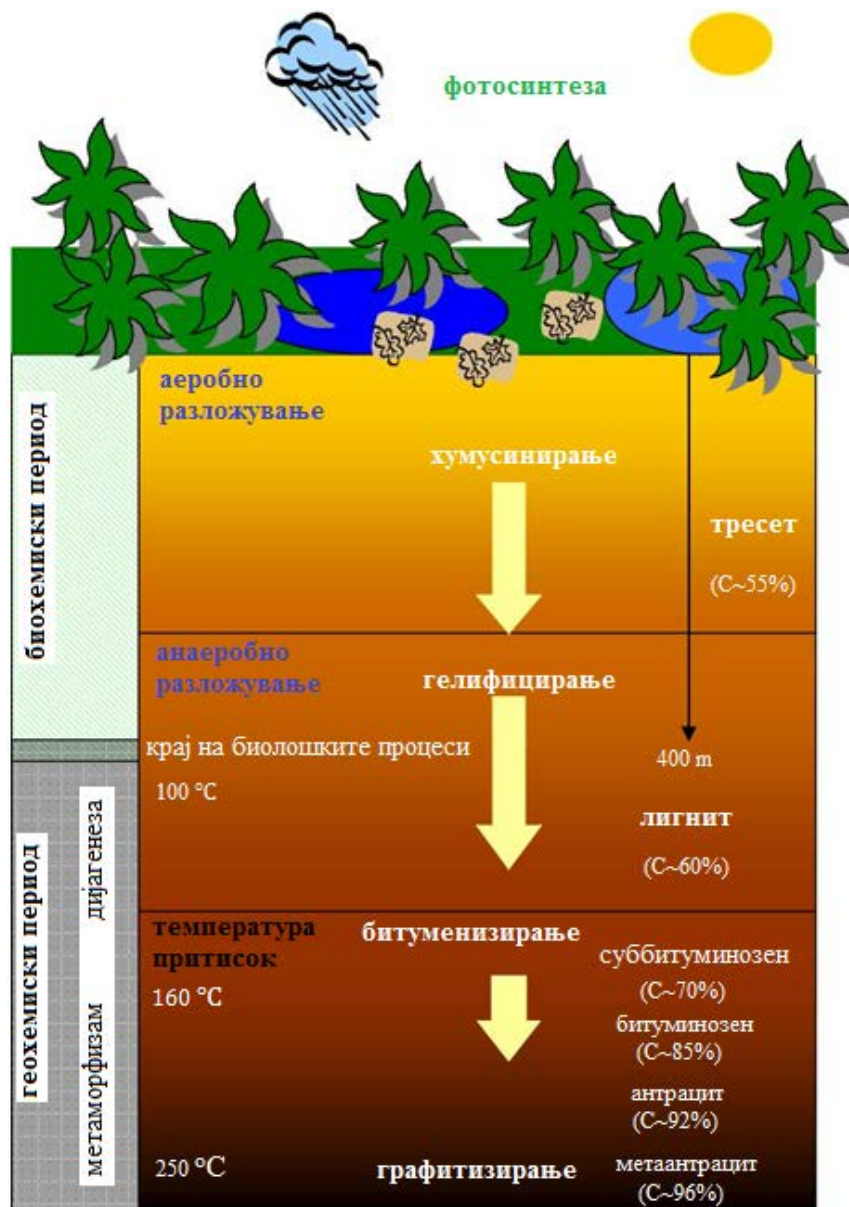
Јагленот претставува каменесто, цврсто, црно фосилно гориво кое не е обновлив извор на енергија. Енергијата на јагленот потекнува од енергијата складирана во деловите од растенија изумрени пред милиони години. Јагленот претставува фосилизирано, кондензирано гориво богато со јаглерод.

Фосилни горива, конкретно јагленот, се формирани од природни ресурси какви што се анаеробното разложување на изумрени организми. Тие се од особена важност, бидејќи при горењето даваат значителна количина на енергија. Сите типови на јаглени се формирани пред стотина милиони години, пред времето на диносаурусите и затоа го добиле името фосилни горива. Геолошката старост при формирањето е познат како Карбон период (пред 300 милиони години), кој е дел од ерата на Палеозоикот. Името на периодот „Карбон“ доаѓа од основниот елемент на јагленот и другите фосилни горива - Јаглеродот (carbon – C). Јагленот е составен од јаглерод, водород, кислород, азот и сулфур.

Јагленот претставува црн или кафеаво - црн согорлив седимент составен во главно од јаглерод и јаглеводороди. Како што напоменаваме, енергијата во јагленот потекнува од енергијата која била складирана во растенијата кои постоеле пред милиони години. Пред милиони години слој од изумрени растенија на дното од мочуриштата се преклопени од слој вода и нечистотии, заробувајќи ја енергијата во изумрените растенија. Топлината и притисокот од горните слоеви помогнале остатоците од



А.



Б.

Сл. 9.1. Формирање на јагленот. А – упростена шема. Б - Геолошки приказ.

растенијата да се претворат во тоа кое денес се нарекува јаглен. Јагленот е формиран кога тресетот претрпел физички и хемиски промени. Овој процес се нарекува карбонизирање (јагленосување). Во текот на јагленосувањето тресетот претрпел неколку промени како резултат на бактериско распаѓање, притисок, топлина и време.

Депозитите на тресет многу се разликуваат и ги содржат сите делови од растенијата (корени, кора, спори и сл.) до продукти на распаѓање на дрвата, дури и дрвен јаглен ако тресетот во текот на формирањето бил зафатен од пожар. Наслагите на тресет типично се формирале во мочуришта каде растителните остатоци се акумулирале. Во таква околина насобраната дрвена маса била подвргната на забрзано бактериско разложување. Потоа, брзината на бактериското разложување се намалила, заради намалено количество кислород кое било употребено за други форми на разложување. Анаеробното (без кислород) разложување е многу побавно отколку аеробното. За тресетот да се трансформира во јаглен тој мора да биде затрупан од седименти. Етапите во овој процес се: од дрвени остатоци преку тресет, лигнит, суб битуминозен јаглен, битуминозен јаглен, антрацит јаглен до графит (чист минерал на јаглеродот). Значи, формирањето на јагленот во Земјината кора се одвивал во 4 етапи: тресет, лигнит, битумен и антрацит.

**Упростена класификација на јаглените.** Познати се повеќе од 1200 типови јаглени. Целта на класификацијата на јаглените е за тие да можат најефикасно да бидат употребени. Различни држави имаат различни стандарди за класификација на јаглените. Најчесто јагленот се класифицира во три големи групи: лигнит, битуменски јаглени и антрацит. Јаглените понатаму се класифицираат како семи - антрацит, семи- и суб- битуменски јаглени. Геолошки, исто така, јагленот се класифицира според органските остатоци (наречени мацерали), од кои се формирале јаглените. Идентификуваните мацерали (микроскопски органски конституенти) најдени во јаглените укажуваат на начинот на формирање на јаглените. Бидејќи јагленот се формирал од дрвена маса, тој во секоја етапа (ранг) на созревање може да биде употребен и согорен како гориво, дури и во форма на нејзиниот најнизок квалитет. За разлика од јагленот, нафтата односно нејзините почетни продукти од формирањето од микроскопски организми, не е употреблива до нејзино целосно созревање. Една од разликите во формирањето помеѓу суровата нафта и јагленот е процесот на конверзија. Степенот на „метаморфоза“ или јагленосување (карбонизација) на кои се подложни јаглените означува ранг (созревање) на тресетот до антрацит и понатаму до графит и дијамант. Овој процес има значително влијание на физичките и хемиските својства на јаглените, што се означува како ранг на јаглените. Според степенот на метаморфоза, односно класификација според ранг е следната: тресет, лигнит, битуминозен јаглен, антрацит, графит и дијамант. Сите овие форми се нарекуваат алотропски модификации на јаглеродот.

Бидејќи станува збор за јаглените, тоа значи дека проблемот се сведува на состојбата на самиот јаглероден атом. Во теоретска смисла, еден од критериумите за класификациите на јаглените е според степенот на хибридизацијата на јаглеродниот атом присутен во јаглените. Така, најнискиот по ранг јаглен (лигнит) поседува јаглерод со степен на хибридизација  $sp$ , во антрацитот јаглеродниот атом е  $sp^2$  хибридизиран, а во графитот (дијамант)  $sp^3$ . Секако дека е можна мешана класификација ( $sp^3 + sp^2$ ,  $sp^3 + sp$ ,  $sp^2 + sp$ , и  $sp^3 + sp^2 + sp$ ), и јаглени со јагленороден атом кој има не целобројна хибридизација, на пример  $sp^{2.28}$ .

Со цел да се подобри разбирањето на литературата во врска со јаглените, во 1995 година IUPAC издаде листа на дефиниции за јаглени и материјали изведени од јаглени (Fitzer E, Recommended terminology for the description of carbon as a solid. Pure Appl Chem, 1995;67(3):473-506.). Бидејќи областа на јаглените е динамична, голема и интердисциплинарна листа редовно се надополнува. За опишување на различни типови јаглен како цврста метарија изразот јаглен неопходно е да биде придружен со дополнителна именка или замена (на пример, аморфен јаглен, графитен јаглен, пиролитичен јаглен и сл.)



**Тресет.**

Тресетот е растителен фиброзен прекурзорен материјал кој делумно е јагленосан во текот на разложувањето на растенијата. Тресетот формиран од растителен материјал, најчесто во мочуришни области, е спречен целосно да се разложи при потполно кисели и анаеробни услови. Тој се состои од мочуришна вегетација: дрва, трева, печурки, како и други типови органски остатоци како што се инсекти и животински остатоци. Под вакви услови понатамошното разложување е спречено. Во тресетот се препознатливи деловите од растенијата. Тој содржи значително количество вода, и затоа пред употреба треба да се исуши

**Лигнит.**

Лигнитот е најмлад во геолошка смисла. Се формира кога тресетот бил изложен на вертикален притисок од акумулираните седименти. Лигнитот често се нарекува и кафен или мрк јаглен. Тој претставува релативно меко и кршливо кафено гориво со карактеристики кои се помеѓу јаглен и тресет. Лигнитот може да содржи до 70% вода. Се состои воглавно од испарливи материи и влага со малку фиксиран јаглерод. Тој е најнизок по ранг јаглен и се користи претежно во термоцентралите. При согорувањето предизвикува најголемо загадување од сите јаглени.

**Битуменски јаглен**

Битуменскиот јаглен може да се опише како густ (мек), црн (понекогаш темно - кафен), често со јасно дефинирани сјајни ленти или матен материјал. Битуменскиот јаглен може да се опише и како јаглен од средна класа (помеѓу суб битуменски и антрацит) кој се формира со дополнителен притисок и топлина врз лигнитот. Тој содржи помеѓу 69 и 86 масени % јаглерод. Се користи во индустријата како извор на топлинска енергија.

**Антрацит.**

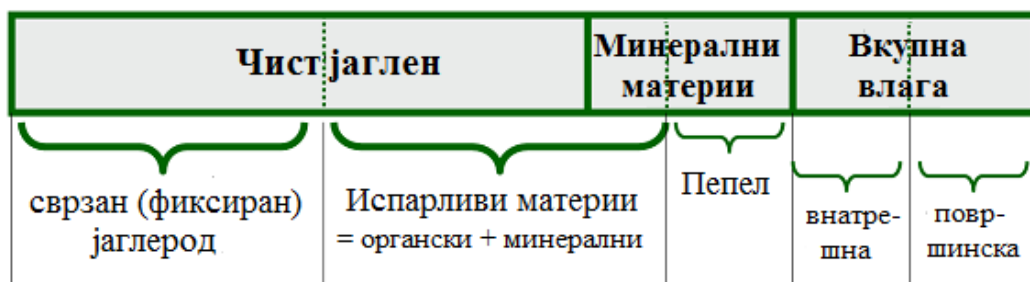
Од геолошки аспект антрацитот е најстар јаглен. Тој е високо карбонизиран јаглен кој е добиен со метаморфоза на битумен и е најцврст и содржи најмногу енергија од сите типови јаглен. Антрацитот се нарекува и „тврдо јаглен“, бидејќи е тврдо и има висок метален сјај. Содржи помеѓу 86 и 98 масени % јаглерод. Тој гори со син пламен без многу штетни продукти од горењето. Антрацитот се користи примарно како гориво за домаќинствата. Тој е составен воглавно од јаглерод, нема многу испарливи материи и практички не содржи влага. Тој има највисока енергетска вредност од сите јаглени и се користи за добивање на кокс кој се употребува во високите печки за добивање на железо и железни легури.

**Графитот**, кој се формирал од јагленот, е крајната точка на термалната и дијагенетската конверзија на растителниот материјал во чист јаглерод.

9.2.2. Компоненти на јагленот

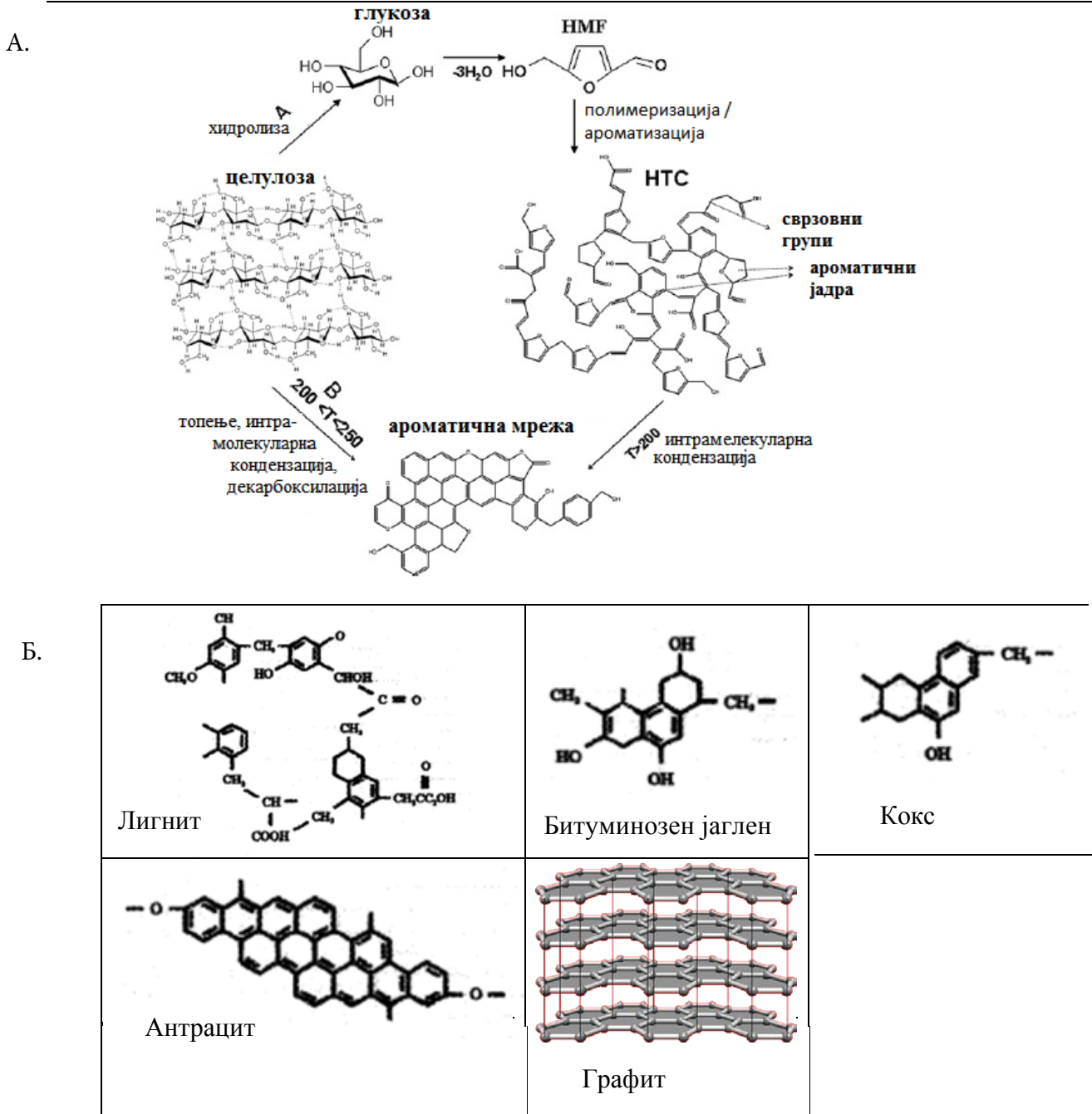
Јагленот како материја го сочинуваат јаглерод, сврзан т.е. фиксиран и во форма на испарливи материи, минерални материи (изразен како пепел) и влага (внатрешна или површинска) (Сл. 9.2.). Генерално, во зависност од рангот на јагленот, содржината на јаглерод се движи во опсег од 50-97%, водород од 3-13%, мали количества кислород, азот, сулфур и други елементи. Емпириска формула на одредени типови јаглени може да се изрази како:  $C_{240}H_{90}O_4NS$  за антрацит, емпириска формула за битуминозен јаглен  $C_{137}H_{97}O_9NS$  (Табела 9.1.). Во хемиска смисла структурата на јагленот е прикажана на Сл. 9.3.

Како што се зголемува рангот на јагленот, така се зголемува и содржината на јаглерод од 75% до 93% (тежински проценти), содржината на водород се намалува од 6% на 3%, а содржината на кислород се намалува од 20% на 3%. Корисен метод за анализа на јагленот е непосредната анализа за составот на јагленот. Во Табела 9.1. и 9.2. се дадени податоци за анализата на главните типови јаглени.



Сл. 9.2. Компоненти на јаглените





Сл. 9.3. А. Конверзија на целулозата во НТС (хидротермален јаглерод) преку НМФ (хидроксиметил-фурфурал) и преку директна ароматизација, Б. Хемиска структура на јаглени со различен ранг.

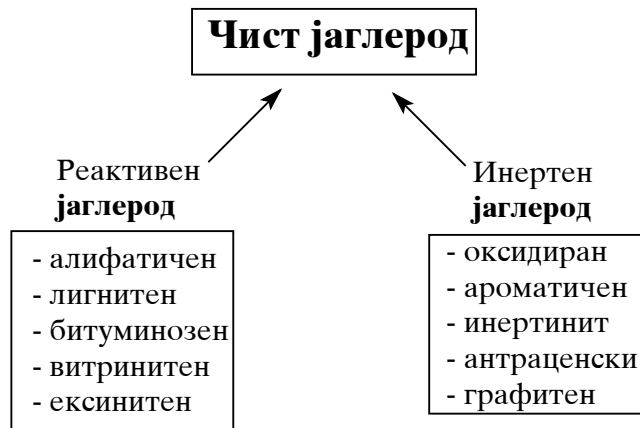
Табела 9.1. Застапеност на главните компоненти во јагленот (масени %)

		Масени %
Елементална анализа	C	65-95
	H	2-7
	O	<25
	S	<10
	N	1-2
Карактеристични компоненти на јаглените	Јаглен	20-70
	Пепел	5-15
	Влага	2-20
	Испарливи материји	20-45

Табела 9.2. Типичен состав на различни видови јаглени (масени %)

	Антрацит	Битуменски јаглен	Суб битуменски јаглен	Лигнит
Влага (%)	3 - 6	2 - 15	10 - 25	25 - 45
Испарливи материи (%)	2 - 12	15 - 45	28 - 45	24 - 32
Сврзан јаглерод (%)	75 - 85	50 - 70	30 - 57	25 - 30
Пепел (%)	4 - 15	4-15	3 - 10	3-15
Сулфур (%)	0,5 - 2,5	0,5 - 6	0,3 - 1,5	0,3 - 2,5
Водород (%)	1,5 - 3,5	4,5 - 6	5,5 - 6,5	6 - 7,5
Јаглерод (%)	75 - 85	65 - 80	77 - 70	35 - 45
Кислород (%)	5,5 - 9	4,5 - 10	15 - 30	38 - 48
Азот (%)	0,5 - 1	0,5 - 2,5	0,8 - 1,5	0,6 - 1
Калориска вредност (x 1000 kJ/kg)	25 - 30	25 - 37	20 - 25	13 - 19
Густина (g/mL)	1,35 - 1,70	1,28 - 1,35	1,35 - 1,40	1,40 - 1,45

**Јаглеродот** во јагленот зафаќа повеќе од 50 масени проценти и повеќе од 70 волуменски проценти од јагленот (вклучително и внатрешната влага). Овие проценти зависат од рангот на јагленот, повисокиот ранг на јаглен содржи помалку водород, кислород и азот. Антрацитот содржи 95 чист јаглен. Сврзаниот (фиксиран) јаглерод во јагленот е јаглерод кој останува во материјалот откако ќе бидат отстранети испарливите материи. Тој се разликува од јаглеродот кој се состои во испарливите компоненти на јагленот (Сл. 9.4.). Содржина на сврзан (фиксиран) јаглерод се добива од разликата на вкупната тежина минус (влага+испарливи материи+пепел).

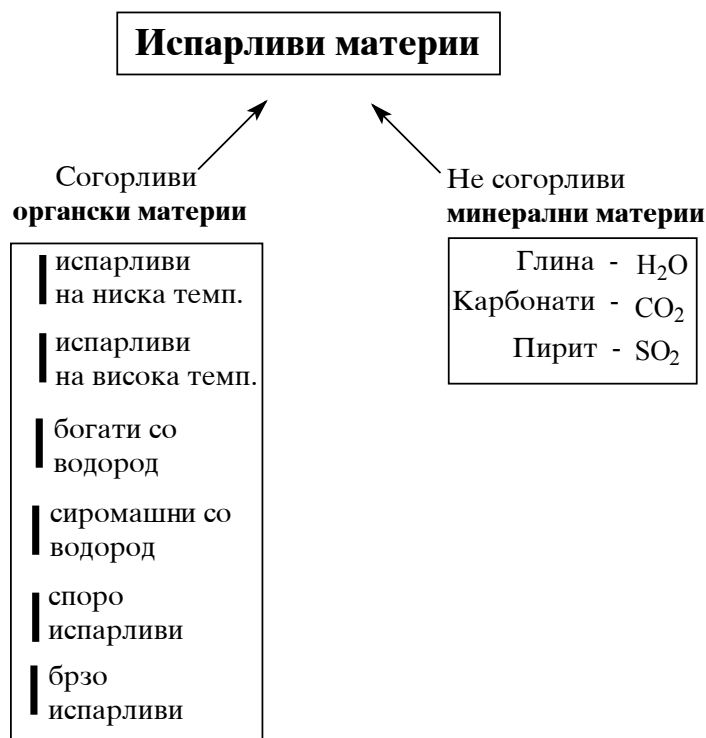


Сл. 9.4. Потекло на јаглеродот од јаглените.

**Испарливите материи** се една од компонентите во јагленот кои се ослободуваат кога јагленот ќе се загрее на температура од 950 °C во отсуство на воздух под специјални услови. Испарливите материи (освен влагата) се ослободуваат како смеса од алифатични јаглеводороди со кратка и долга низа, ароматични јаглеводороди и сулфур. Потеклото на испарливите материи во јагленот е прикажано на Сл. 9.5. Испарливите материи се намалуваат со зголемување на рангот на јагленот. Мерењето на количеството на испарливи материи се одредува како загуба на тежина на сув примерок.

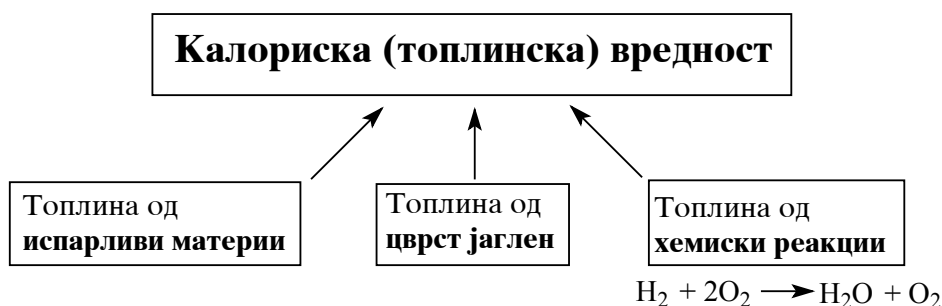
Дел од **минералните материи** можат да бидат испарливи (како сулфурот), но тие го формираат пепелот како продукт на согорувањето. Пепелта се состои од неоргански материи од Земјината кора (варовник, железо, алуминиум, глина, силика гел и трагови од други елементи).

**Влага.** Влагата во јаглените може да биде површинска и внатрешна. Внатрешната влага зависи од начинот на складирање на јагленот. Содржината на влагата генерално расте со опаѓање на рангот на јагленот од 1 до 40%. Мерењето на содржината на влагата се врши на исушен на воздух примерок јаглен на температура од 105–110 °С, под специфични услови се додека примерокот достигне константна тежина.

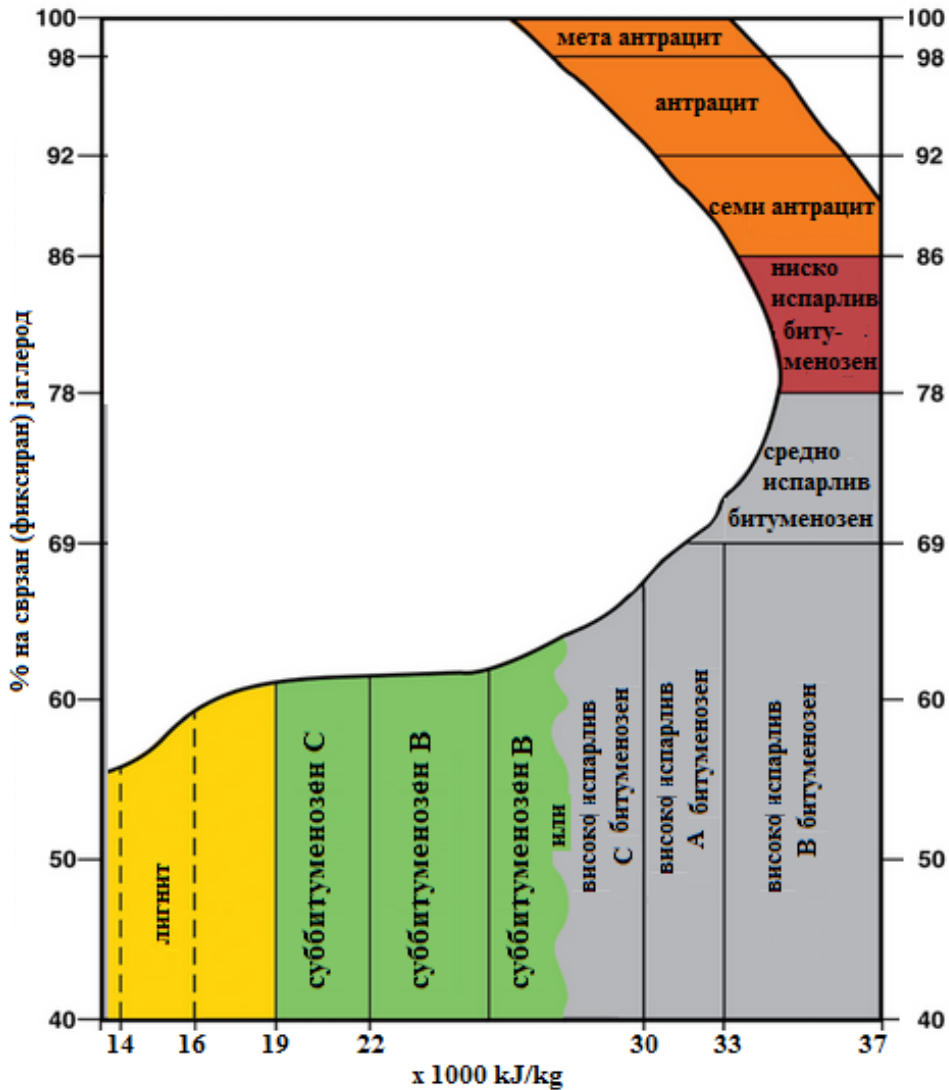


Сл. 9.5. Потекло на испарливите материи од јаглените.

**Калориска (топлинска) вредност на јаглените.** Калориската вредност е количество хемиска енергија складирана во јагленот која се ослободува како термална енергија во текот на согорувањето (Сл. 9. 6.). Рангот на јаглените не значи неопходно и поврзаност со неговата топлинска вредност. Јагленот како гориво генерално има опсег на топлинска вредност од 21-33 MJ/kg (брuto-gross) (Сл.9. 7.).



Сл. 9.6. Потекло на калориската вредност на јаглените.



Сл. 9.7. Калориска (топлинска) вредност на јаглените

### Минералните материи во јаглените

Овие минерални материи се однесуваат на неорганските конституенти во јаглените кои ги придружуваат јаглените при формирањето од растенија. Минералните материи присутни во јаглените потекнуваат од минерални карпи, песок и почва кои се инкорпорираат и таложат во текот на јагленосувањето. Потеклото на минералните материи е од неколку извори:

- остатоци на неоргански конституенти во растенијата од кои се формирал јагленот,
- наслаги од глина и кварц врз лежиштата јаглен,
- минерални наслаги дојдени по пат на ерозија (преку вода или ветер) во растителниот материјал во текот на разложувањето,
- минерални наслаги дојдени во јагленовото лежиште преку пукнатините на наслaгите јаглен,
- продукти добиени со реакција помеѓу јагленот и компоненти од разложувањето на овие минерали.

Минералите кои се воведуваат во јаглените при формирање на јаглените се нарекуваат *сингенетички*. Изразот *епигенетички* се употребува за минерални материи кои се вовлечени во јагленот откако тој се формирал. Друга класификација на минералните материи во јаглените е на надворешни (*екстерни*) и внатрешни (*инхерентни*) минерални материи. Инхерентните

минерални материи во јаглените се поврзани со супстанции од јаглените кои потекнуваат од периодот на формирање на јаглените од растенија. Тие се во форма на калциумови, магнезиумови и натриумови соли на хумна киселина, на восоци и смоли. Овие минерални материи можат да се отстранат од јаглените само со хемиски методи.

Надворешните минерални материи во јаглените не се поврзани со структурата на јагленот и лесно се одвојуваат со физички методи какви што се ситнење проследено со флотациони и гравитациони методи. Тие воглавно се глини, карбонати, сулфиди, сулфати, силикатни минерали и др.

Тешко е директно да се одреди содржината на минерални материи во јаглените; тие се одредуваат индиректно преку одредување на содржината на пепел. Минералните материи се главен извор на елементите кој ја формираат пепелта при согорување на јаглените. Содржината на пепел е секогаш помал од содржината на минералните материи во јагленот, бидејќи минералните материи во текот на спалувањето подлежат на серија различни реакции. Во Табела 9.3. се прикажани главните групи на минерали во јаглените и промените во текот на согорувањето.

**Табела 9.3.** Минерални материи во јаглените

Неоргански видови	Минерали	Однесување при загревање во воздух
Глинени минерали (алумосиликати)	Каолинит Илит Монтморилонит	Ослободува вода $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot xH_2O \rightarrow Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 + xH_2O$
Карбонати	Калцит ( $CaCO_3$ ) Магнезит ( $MgCO_3$ ) Сидерит ( $FeCO_3$ ) Доломит ( $CaMg(CO_3)_2$ )	$CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2$ , $CaO + SO_2 \rightarrow CaSO_3 \rightarrow CaSO_4$ Се разложува со загуба на $CO_2$ . Калциум оксидот може да реагира со $SO_2$ и да формира калциум сулфат.
Сулфиди	Пирит ( $FeS_2$ ) Маркасит ( $FeS_2$ ) Сфалерит ( $ZnS_2$ )	$4FeS_2 + 11O_2 \rightarrow 2Fe_2O_3 + 8SO_2$ Согорува до метал оксид и сулфур двооксид
Кварц	$SiO_2$	$SiO_2 \rightarrow SiO_2$ Тоа е единствен минерал во јаглените кој е инертен во текот на согорувањето
Хлориди	$NaCl$ $KCl$ $MgCl_2$	Неорганските хлориди се разложуваат до $HCl$ и метални оксиди.
Оксиди	Рутил ( $TiO_2$ ) Хематит ( $Fe_2O_3$ )	Остануваат не променети во пепелта.

Минералните материи се непожелни во јаглените и нивното присуство ја ограничува нивната примена. Нивното присуство влијае на сите аспекти на примена на јаглените, почнувајќи од ископот, транспортот, преработката и примената.

При согорувањето ослободената топлина од јагленот се намалува кога јагленот содржи минерални материи. Исто така, тоа води и до проблеми со ракувањето и отстранувањето на големо количество пепел, формирање на клинкер, згура, прашина и корозија на бојлерите.

Минералните материи во јагленот имаат забележителен ефект на приносот при добивањето на кокс, како и на структурата и на реактивноста на коксот. Од јаглени кои даваат повисока содржина на пепел се добива кокс која дава повисока количина пепел. Ваквиот кокс има намалена механичка цврстина.

Една позитивна страна е што пепелта може да се употреби како градежен материјал и изолатори. Некои минерални материи во јагленот можат да бидат катализатори во текот на гасификацијата и втечнувањето на јагленот.

**Микро компоненти на јагленот.** Јаглените претставуваат органски седиментни карпи кои потекнуваат од распаднати различни растителни материјали (од виши растенија, папрати, габи, алги) и од различни ткива (лисја, гранки, дрвени стебла, кора, полен, спори, тратови, смоли и т.н.). Јагленовите депозити се повеќе или помалку лоцирани во водено опкружување и генерално се пропратени со минерални компоненти. Заради ваквата смеша, јаглените се хетерогени и комплексни карпи, кои ги одразуваат почетните конституенти, условите при депозитирањето и условите на напластувањето. Според тоа, климата, типот на вегетацијата и областа во која се развивала вегетацијата се фактори кој ги диктираат специфичните карактеристики на јаглените.

Некои јаглени потекнуваат скоро целосно од алги или од спори (мочуришни јаглени) заедно наречени *сапропелни* јаглени. Кога при формирањето на јаглените континенталното влијание е позначајно, јаглените се нарекуваат *хумусни*, составени од дрвен или целулозен материјал (остатоци од стебла и корења, а исто така стврднати лисја, кора, материјал од луспи). Карактеристиките на јаглените зависат и од геолошките условите на седиментацијата. Еволуцијата на јагленот од растителен материјал започнува со деградација во влажна околина на келиската структура и комплексната органска материја во растителниот материјал под дејство на габи и бактерии. Еволуциониот напредок од тресет кон антрацит е пропратено со физички и хемиски промени какви што се намалување на водородот, кислородот, испарливите материји и зголемување на рефлектанцата.

Рангот на јаглените може да се одреди и преку набљудување под микроскоп. Во слојот јаглен петрографичарите разликуваат со голо око повеќе или помалку светликави наслаги и слоеви кои можат да бидат поделени во четири дефинирани класи наречени литотипи (Табела 9.4., колона 5). Анализирањето на јаглените под оптички микроскоп се изведува со рефлектирана светлина при имерзија во масло или полиран примерок во епоксидна смола. Под микроскоп се гледа дека литотиповите не се хомогени и лесно се разликуваат повеќе фундаментални органски конституенти, секој од нив е хомоген и се нарекуваат *мацерали*. Во првата колона од Табела 9.4. е дадена листа на некои од нив. Мацералите можат да бидат поделени во три групи со слични особини: *витринити*, *ексинити* (липтенит) и *инертинити* (Табела 9.4., колона 2). Во технологијата на јаглени често е доволно да се знае релативниот однос на овие три групи; ова се нарекува состав на мацералите.

**Табела 9.4.** Петрографска номенклатура со примена на рефлектирана светлина (рефлектанца)

Елементарни конституенти или мацерали со суфикс „инит“	Групи на аналогни мацерали	Смеса на мацерали во микроскопските пори или микролитотип, суфикс „ит“	Микролитотипен состав на мацералот	Слој видлив со голо око или литотип, суфикс „аин“
Колинит Телинит Витродетринит	<b>Витринит (V)</b>	Витрит Витринертит	V V - I (E < 5%)	Витраин или Брилијантен слој
Споринит (спори) Кутинит (кутикули) Алгинит (алги) Резинит (смоли) Липтодетринит	<b>Ексинит (E)</b> (или Липтенит)	Кларит Клародурит Дурокларит	V + E (I < 5%) V + I + E (I > E) I + V + E (E > I)	Клараин или Семибрилијантен слој
Фусинит Семифусинит Склеротинит Микринит Макринит Интродетринит	<b>Инергинит (I)</b>	Дурит Микроит Фусит	I + E (V < 5%) I (Микринит > Фусинит) I (Фусинит > Микринит)	Дураин или матен слој  Фусаин или фиброзен слој

Со детална анализа петрографичарите понатаму ги делат мацералите во „суб мацерали“, кои се разликуваат помеѓу себе по нијансите и капацитетите за коксирање. Во конкретниот случај, особините за коксирање зависат не само од составот на мацералите, но и од начинот на кои тие се диспергирани помеѓу себе, формирајќи конгломерати наречени микролитотипи (колони 3 и 4 во Табелата 9.4.). Мацералите покажуваат три нијанси на рефлектанца во ист примерок: ексинитот се појавува како црн, витринитот како средно сив и инертинитот се појавува како бел.

Концептот за ранг на јаглените се појавил пред да се појават петрографските студии, но микроскопската петрографија прецизно го дефинира рангот. Претходно воспоставената класификација заснована на испарливите материи на јаглените била корелирана со микроскопската петрографија и е потврден развојот на метаморфозата од тресет до антрацит. Покрај тоа, микроскопската петрографија се потврди како подобра и рангот на јаглените се дефинира не преку испарливи материи, туку преку мерење на рефлектанцата на витринитите. Со овој метод корелацијата со особините за коксирање на јаглените се подобрува.

Мерење на рангот на јагленот се изведува преку одредување на рефлектанцата на витринитот, дефинирана преку делот од упадната светлина нормално рефлектирана од полираната површина. Рефлектанцата малку зависи од аголот на полираната површина во однос на рамнината на слојот. Корелацијата помеѓу витринит рефлектанцата и испарливите материи на јаглените генерално е добра за јаглени кои имаат под 35% испарливи материи. Затоа, при меѓународната класификација овој индекс се зема како главен критериум за јаглени со испарливи материи под 33%, бидејќи рефлектанцата полесно и попрецизно се мери. Во целост рангот се зголемува со геолошката старост, но постојат и исклучоци: во случајот на јаглени од Карбон депозитите остануваат во ранг лигнит, додека антрацит е познат со старост од Терциерот. Накратко да ги опишеме особините на мацералите.

**Ексинит** потекнува од организми и органи кои се релативно сиромашни со кислород: алги, спори, полени, кутикули, суберин и излачевини какви што се смолите. Ексинитот е флуоресцентен под UV светлина и тој е најлесен мацерал (густина помеѓу 1,1 до 1,25 g/mL). Хемиски тој се разликува по присуството на 10 или 20% алифатичен јаглерод и нециклични долги низи. Тој е најфлуиден мацерал во текот на коксирањето.

**Инертнитот**, особено фусинитот е остаток од најдрвенестите и отпорни растителни компоненти. Во него се препознава растителната ќелиска структура. Често потекнува од растителен изгорен материјал или материјал кој претрпел аеробна оксидација пред да биде затрупан. Тој е најгуст мацерал ( $d = 1,4-2,0 \text{ g/mL}$ ), цврст, но кршлив, богат со јаглен, сиромашен со водород и испарливи материи. Тој останува инертен во текот на коксирањето.

**Витринитот** потекнува од лигноцелулозните ткива кои под дејство на бактерии поминуваат во гел. Гелифицирањето е пропратено со целосно исчезнување на ќелиската растителна структура како кај колинитот и телинитот. Витринитот се јавува во функција на врзувач на другите мацерали и минерални материи. Тој лесно се крши. Неговата густина расте во опсег од 1,2 до 1,7 g/mL. Тој набабрува и се агломира во текот на коксирањето.

Микроскопските испитувања покажуваат дека рефлектанцата на овие три групи мацерали се зголемува со зголемување на рангот (Табела 9.9.) конвергирајќи кон иста вредност од 4 или 5% кај антрацитот.

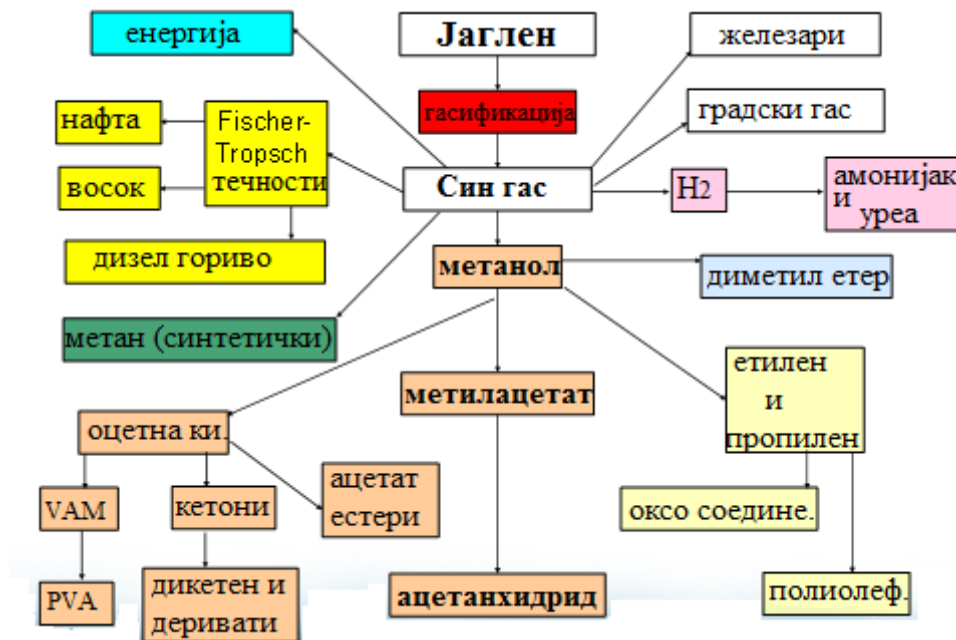
**Еколошки аспекти од употребата на јаглените.** Постојат неколку негативни ефекти поврзани со производството и согорувањето на јагленот: кисели дождови, емитување на јаглероден двооксид и општо загадување на животната средина од јаловината при ископот и пепелта од согорувањето.

При добивање на 500 мегавати електрична енергија во термоцентралите во атмосферата годишно се испуштаат 10 000 тони сулфур двооксид, 10 200 тони азотен двооксид и 3,7 милиони тони јаглероден двооксид.

Откопувањето на 1 тон јаглен остава 25 тона јаловина. Во јаловината покрај другото се наоѓа и пирит. Кога пиритот се изложи на вода и воздух формира опасни супстанции какви што се сулфурна киселина и железни оксиди. Кога ова ќе се помеша со вода формира кисели форми кои поминуваат низ почвата и деструктивно дејствуваат на околината. Јагленот е евтин, но ја загадува човековата околина.

### 9.2.3. Деривати добиени од јаглен

Јагленот е многу важно гориво, особено во термоцентралите за производство на електрична енергија. Меѓутоа, денес јагленот е една од основните сировини за добивање на гасовити горива, бензини и различни хемикалии, претежно органски соединенија (Сл. 9.8.). Принципите и продуктите на гасификацијата на јагленот се опишани во Секцијата 4.5.



Сл. 9.8. Трансформација на јагленот (VAM - винил ацетат мономер; PVA – поливинил ацетат).



#### 9.2.4. Земање примерок на јаглен за анализа и припрема на примерокот за анализа (ISO 18283, ISO 13909, ASTM D 197, ASTM D 346)

Секоја година во меѓународниот и регионалниот пазар се тргува со милијарди тони јаглен кој се користи во термоцентралите, железарите, цементарниците и во други области. Во овие операции на цената влијае најмногу квалитетот на јагленот, кој пак се базира на резултатите од анализата на јаглените. Јагленот претставува многу хетероген материјал кој содржи различни органски и неоргански минерали и поседува широк опсег на физичко-хемиски особини. Анализата на јагленот се изведува на примерок (мостра) земен од поголемо количество ископан или складиран материјал. Заради екстремната комплексност на јагленот, протоколот за земање примерок (sampling) мора да обезбеди материјал за анализа кој ќе го претставува просекот од севкупниот складиран материјал, односно просекот од земената шаржа. За да се обезбеди (да се земе) репрезентативен примерок јаглен за анализа треба да се почитуваат доследно постапките за земање примерок. Измена или модификација на пропишаната процедура може да има значителен ефект на прецизноста на анализите и неточни резултати од анализата, кое често може да доведе до спор помеѓу продавачот и купувачот на јагленот. Статистички, околу 80% од вкупната варијација на резултатите од анализата потекнува од неправилното земање на примерок јаглен за анализа. За да се обезбеди севкупна поголема прецизност на мерењата потребно е да се следат два главни критериуми:

- земениот примерок за анализа да биде репрезентативен, што значи сите делови од складираниот материјал да имаат еднаква статистичка можност да бидат присутни во земената мостра и во крајниот примерок што се анализира,
- земениот примерок за анализа да не претрпел хемиски или физички промени при постапката на земањето проба и во текот на чувањето на примерокот пред тој да се анализира.

По природа јагленот е хетероген материјал кој се состои од парчиња со различна форма и големина, со различни физички карактеристики, хемиски особини и различна содржина на пепел. Јагленот исто така има тенденција да се раздвојува според масата и големината. Земањето на примерок за анализа дополнително се комплицира со различната опрема и апаратура за земање примерок и со тоа колкаво количество по маса е потребно за баран степен на прецизност на анализата. Покрај ова, треба да се знае дали земениот примерокот за анализа е од мешаница на два и повеќе типови јаглен; таквиот јаглен, на некој начина, е измешан (блендиран).

Може да се заклучи дека јагленот, како материјал, е најтежок за земањето на примерок за анализа. Воспоставени се национални меѓународни стандардизирани постапки за да се обезбеди водич за правилно земање примерок кој ќе даде правилна проценка на квалитетот на севкупниот складиран материјал.

Дека проблемот со земање на проба на јаглен за анализа е тежок и комплексен се гледа и од пропишаните стандарди (ISO 18283 и ISO 13909) кои што опфаќаат вкупно 317 страници.

Земањето на примерок за анализа може да биде од стационарна шаржа или од подвижен проток, од една страна, и од друга страна, земањето примерок може да биде од широко распространета локација, од подвижна лента, камиони, вагони и складишта. Исто така, земањето примерок може да биде рачно или преку механизира систем.

Земениот примерок за анализа најчесто бара понатамошна физичка припрема пред да се пристапи кон хемиска анализа. Процесот на припремата на примерокот може да вклучува сушење на воздух, дробење, раздвојување и мешање за да се издвои мал дел што се бара за хемиска лабораториска анализа. Отстапувањето (непрецизноста) на резултатите можат да потекнуваат од начинот на земање примерок, од начинот на припремата на примерокот и од самата анализа.

#### 9.2.4.1. Земање на примерок за анализа

На кој начин ќе биде земен примерок (мостра) јаглен за анализа зависи од начинот на ископување и од наменат на добиените резултат. Земените примероци можат да бидат наменети за анализа за техничка оценка на јагленот, за контрола на процес, за контрола на квалитетот и/или за комерцијални трансакции. Важно е, пред да се пристапи кон земање примерок, да се знае целта на резултатите од анализата и според тоа да се направи соодветен план и постапка за земање и подготовка на примерокот.

Постојат општи принципи при земањето примерок за анализа кои вклучуваат:

1. сите гранули од шаржата од која се зема примерок да бидат достапни на опремата за земање примерок и секоја гранула да има еднаква шанса да биде селектирана и вклучена во примерокот,
2. димензиите на алтот за земање на примерок треба да бидат доволно широки за да се овозможи и најголемата гранула слободно да навлезе во него,
3. примерокот земен во првата етапа (наречен примарен инкремент или примарен дел) треба да се состои од соодветно количество по маса која ќе ја рефлектира не хомогеноста на јагленот. Од овој дел потоа се формира примерок за анализа откако ќе се намали неговата масата до големина погодна за манипулација и за серија постапки познати како припрема на примерокот за анализа.
4. минималната маса за анализа, земена од вкупната маса, треба да биде доволна за честичките да бидат присутни во ист однос како и во шаржата од која е издвоен.

Прецизноста на земање примерок зависи од разновидност на јагленот, бројот на шаржи, бројот на помали примероци земен од една шаржа и масата на примерокот во однос на големината на гранулите. Колкава ќе биде масата на примарниот примерок зависи од големината на гранулите на јагленот, од бараната прецизност на параметарот одреден со анализата и зависноста на тој параметар од големината на гранулите. Во Табела 9.5. е прикажана минималната маса на примарниот примерокот за општи анализи на јаглените и за анализа на влага во зависност од големината на гранулите јагленот. Како што се гледа од табелата, за големина на гранулите на примарниот примерок од, на пример 300 mm (30 сантиметри), потребно е да се зема маса од 15 односно 3 тона, ако се сака анализата да биде репрезентативна, додека за јаглен со гранулација од 10 mm (1 сантиметар) потребно е да се земе примарен примерок од 10 односно 2 килограми.

Земањето на примерок може да се одвива систематски, во временски интервали, врз база на маса или по случаен избор. Временските интервали при земање примарен примерок зависат од бројот на помалите шаржи што се регулира со релевантни стандарди.

#### 9.2.4.2. Методи на земање примерок

Земањето на примерок за анализа на јаглен може да се врши на различни места: од подвижна лента, од стационарна маса преку рачна постапка или преку механизирани систем. Изборот на начинот на земање примерок зависи од намената на анализата, од бараната прецизност на анализата, од достапноста на локацијата, од економичноста и од времето кое е на располагање.

**Табела 9.5.** Минимална маса на примарниот примерокот за општи анализи на јаглените и за анализа на влага во зависност од големината на гранулите.

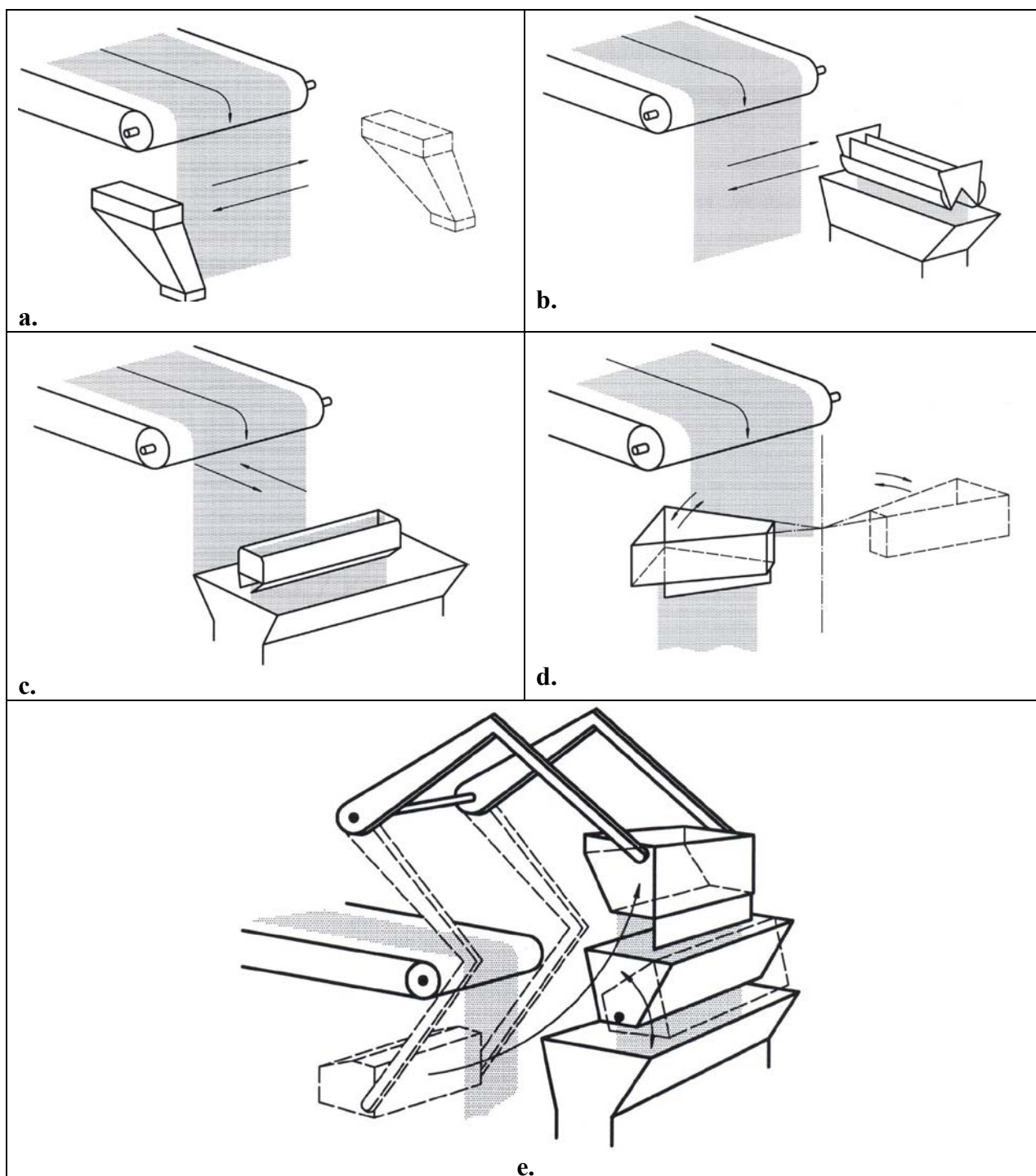
Големина на гранулите јаглен (+ mm)	Тежина на примерок за општи анализи (kg)	Тежина на примерок за анализа на влага (kg)
300	15 000	3 000
200	5 400	1 100
150	2 600	500
125	1 700	350
90	750	125
75	470	95
63	300	60
50	170	35
45	125	25
38	85	17
31,5	55	10
22,4	32	7
16,0	20	4
11,2	13	2,50
10	10	2
8,0	6	1,50
5,6	3	1,20
4,0	1,50	1,00
2,8	0,65	0,65
2,0	0,25	—
1,0	0,10	—

*9.2.4.2.1. Земање примерок од подвижен проток***Земање примерок од проток што паѓа**

Најдобра локација за земање примерок од подвижен проток е крајот на протокот (лентата) или коритото каде целиот проток може да се пресече во зададени временски интервали. Најчесто употребуван е методот на механизирано пресекување на протокот, притоа треба да се исполнат следниве критериуми:

1. пресекувањето и собирањето на примарниот примерокот треба да биде преку целиот пресек на протокот,
2. рамнината или површината на садот треба да биде вертикална во однос на главната траекторија на протокот,
3. брзината на пресекување треба да биде константна и да не надминува 0,6 m/s;
4. отворот на садот кој пресекува треба да биде најмалку три пати поголем од најголемата гранулација на јагленот,

Постојат различни типови механизирани системи за земање на примерок јаглен за анализа од проток што паѓа (Сл. 9. 9.).



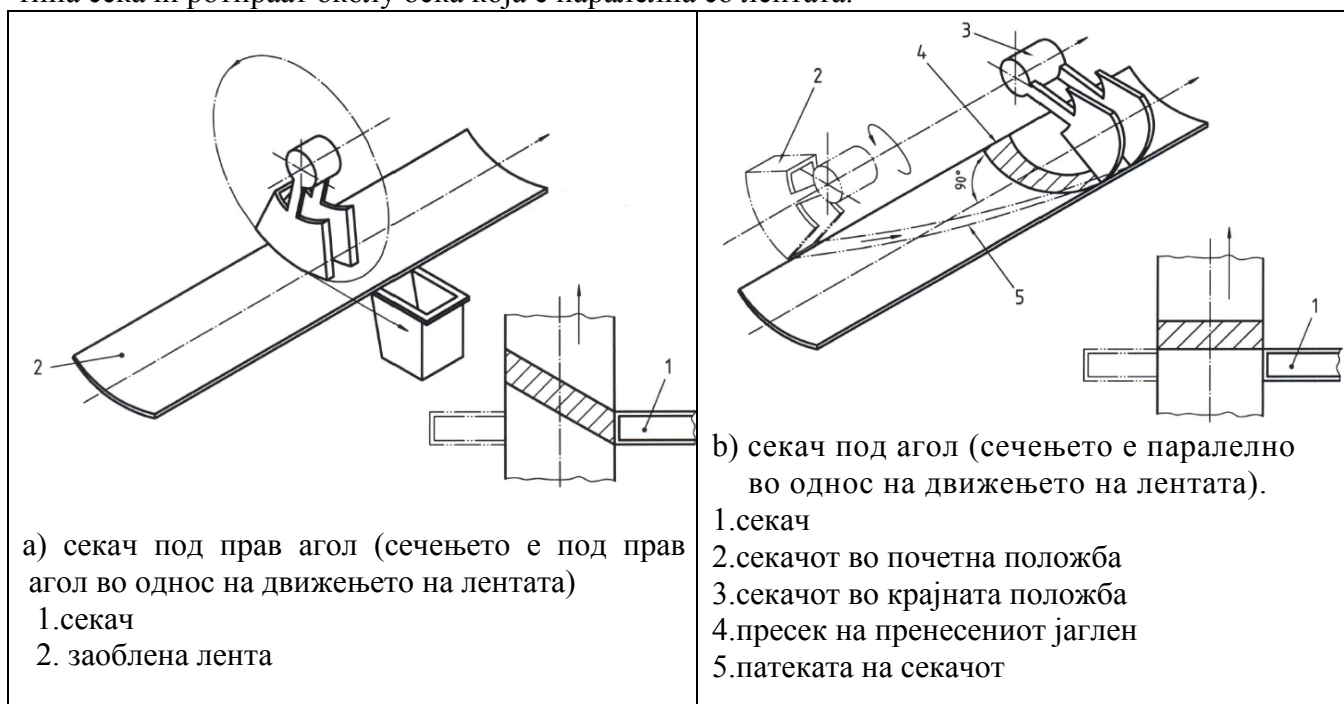
Сл. 9.9. Типови механизирани системи за земање на примерок јаглен за анализа од проток што паѓа.

### Земање примерок од подвижна лента

Ако не е возможно да се зема примерок за анализа од проток што паѓа, тогаш се користи алтернативен метод на земање на примерок јаглен со пресекување на дел од протокот на подвижната лента. Овој метод често се користи во индустријата на јаглен. Со ротациони движења механизмот ја опфаќа целата ширина на лентата со јаглен. Предниот раб на секачот сече дел од јагленот кој е носен од лентата, а задната плоча од секачот го турка јагленот од лентата во соодветен сад. За да се обезбеди репрезентативен примерок јаглен за анализа пресекувањето треба да ги задоволи следните критериуми:

1. страните на пресекувачот треба да се помеѓу себе паралелни и да го сечат протокот под агол од 90 степени во однос на централната линија на лентата,
2. секачот треба да го пресекува целиот пресек на лентата во текот на едно сечење со еднолична брзина кој треба да е минимум 1,5 пати поголема од брзината на движењето на лентата,
3. отворот на секачот треба да биде најмалку трипати поголем од најголемата димензија на грутките јаглен,
4. заобленоста на секачот треба да биде слична со заобленоста на лентата за да може да се опфатат и ситните гранули на дното на лентата,

Постојат два типа пресекувачи кои најчесто се користат за земање примерок за анализа, а се разликуваат според тоа како секачот се движи во однос на лентата со јаглен (Сл. 9.10.). Едниот секач е така наречен „квадратен“ или „чекан“ секач (Сл. 9.10.a.) кој има страна која е квадратна во однос на лентата. „Закривениот секач“ (Сл. 9.10.b.) има страна која е сферна во однос на лентата со цел да се намали разместувањето на јагленот во текот на земање примерок. Двата типа секачи ротираат околу оска која е паралелна со лентата.



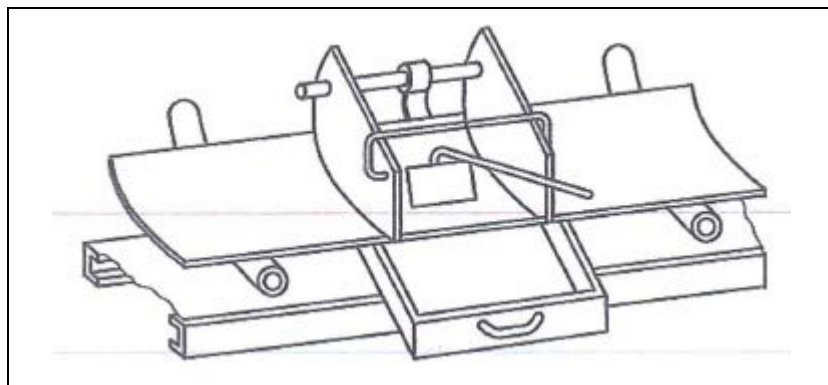
Сл. 9.10. Начини на земање на примерок за анализа од подвижна лента

### Земање примерок од сопрена лента

Овој метод на земање примерок се одвива откако целосно, периодично ќе се сопре движењето на лентата. Земањето примерок се врши преку целиот пресек на лентата. На Сл. 9.11. е прикажано земање примерок од сопрена лента. Ваквиот начина на земање примерок е макотрпен, трае долго и заради тоа поретко се применува. Секачот е во форма на рамка која треба да има широчина три пати поголема од наголемите грутки јаглен. Откако ќе се постави рамката од неа се собира целиот опфатен материјал.

#### 9.2.4.2.2 Земање примерок од јаглен кој е статичен

Земањето на примерок на јаглен кој е статичен, каков што е јаглен во складиште или во возила, е особено проблематичен, бидејќи во многу случаи не може да се има пристап до сите делови од материјалот и не постои иста веројатност секоја гранула од купот да биде дел од примерокот. Со стандардната опрема за земање примерок не може да се допре до секој дел од купот.



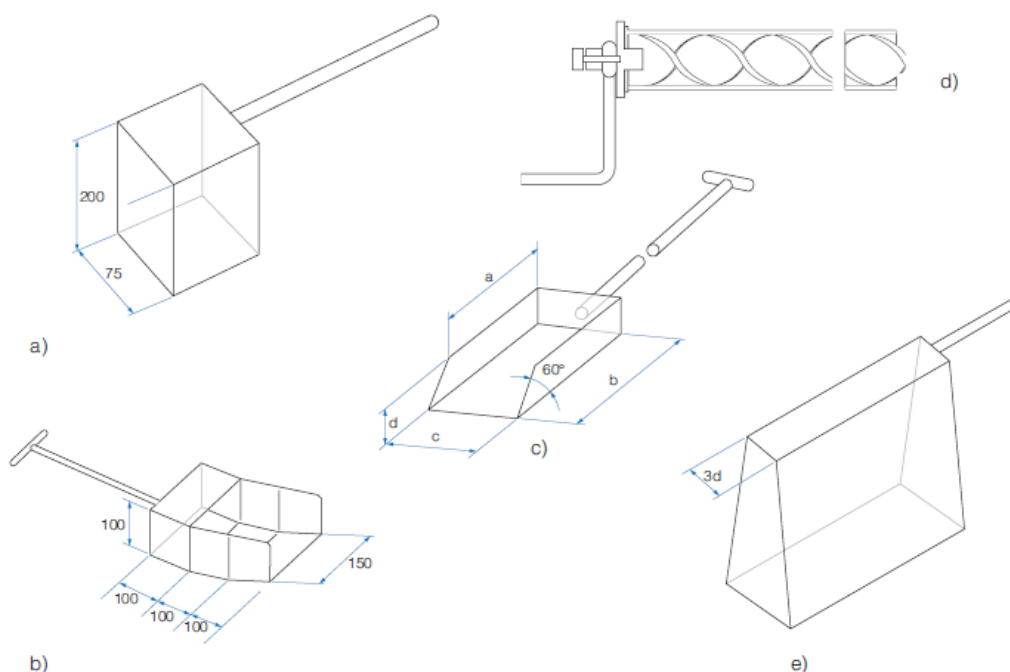
Сл.9.11. Земање примерок од сопрена лента

### Земање примерок од складиран јаглен

Земањето примерок од складиран материјал се врши рачно со помош на алатки (лажици, лопатки, сврдли и секачи) прикажани на Сл. 9.12. Дизајнот на алатките за земање примерок треба да ги исполнуваат следните барања:

- предниот дел од алатката треба да биде најмалку три пати поголем од најголемата грутка
- капацитетот на алатката треба да биде соодветен на минимално потребната маса.

Во текот на извлекување на примерок поголемите грутки не треба да се оставаат по страна и треба влажните примероци да се минимизираат.

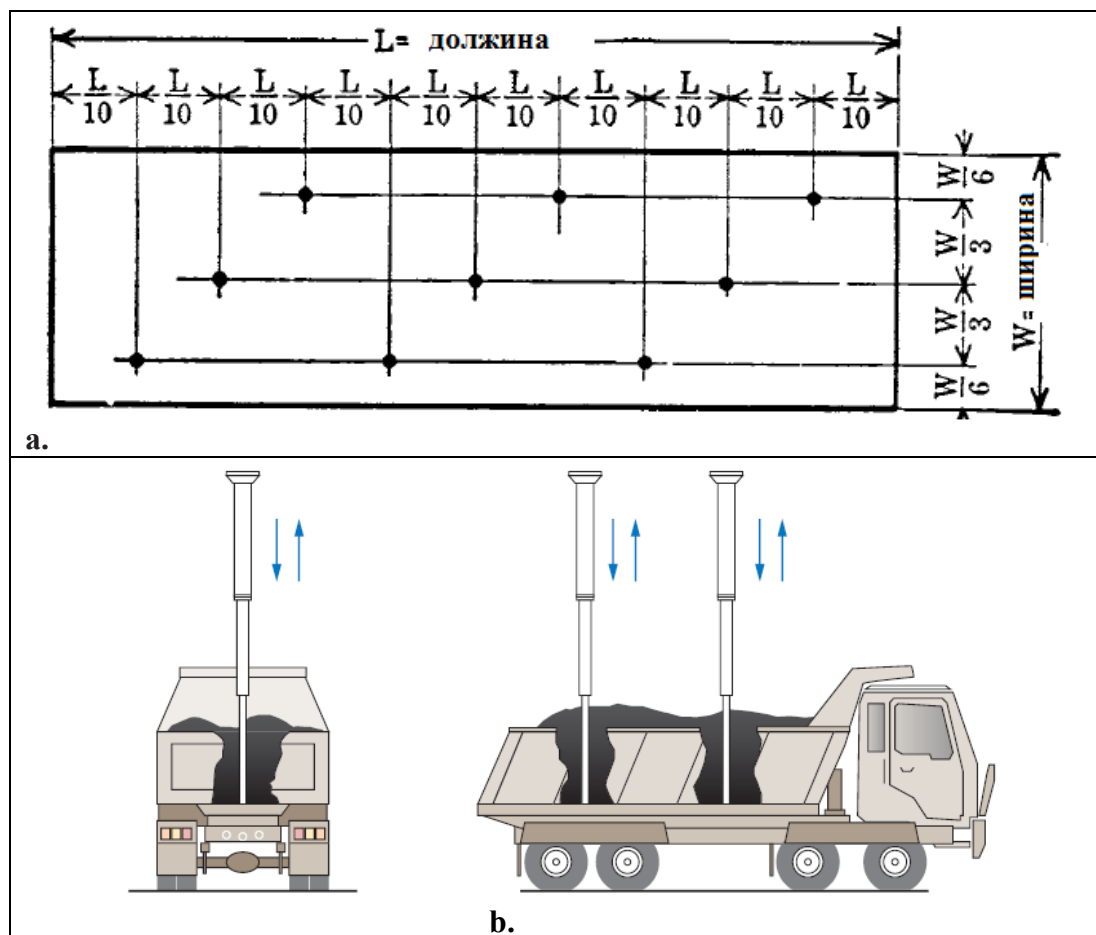


Сл. 9.12. Опрема за рачно земање примерок: а) лажица за гранули до 25 mm, б) лопатка за гранули до 50 mm, в) лопата, д) сврдел, е) рачен секач

При земање примерок од куп не се препорачува да се врши од површинскиот надворешен дел, бидејќи при складирањето доаѓа до сегрегација (раздвојување) и надворешниот дел е многу различен од внатрешноста. Заради ова, при земање на примерок од складиран јаглен треба да се врши со механизирани сврдли кои допираат до дното од купот, и притоа локацијата на земање примерок треба да бидат според претходно одбележана шема.

### Земање примерок од вагони, камиони и бродови

Кога јагленот се товари или истоварува од камиони, вагони или бродови може да се земе примерок од протокот при тие операции. Ако тоа не е можно, единствен начин да се извади репрезентативен примерок за анализа е длабинско вертикално дупчење со сврдел. На Сл. 9. 13. е прикажана локацијата на места за земање примерок за анализа од камион. Бројот на дупчења се одредува со договор помеѓу купувачот и продавачот на јаглен или по случаен избор. Количеството на примерок се одредува исклучиво според натоварената маса.



Сл. 9.13. а. Локација на места за земање примерок за анализа од камион; б. Пример за правилно земање примерок од возило.

#### 9.2.4.3 Припрема на примерокот за анализа

Масата на првите земени примероци (шаржи) за анализа на начините опишани претходно, најчесто е преголема за физички или хемиски испитувања. Затоа, првите примероци се комбинираат и се делат на помали делови кои потоа се користат за анализа. Треба да се напомене дека секоја грешка направена во текот на припремата на примерокот за анализа ќе се провлекува во крајниот примерок што се анализира. Заради тоа, треба внимателно да се одбере начинот на припрема на примерокот за анализа. Секогаш кога е можно треба да се применува механизирани припрема, а не рачна, за да се избегне субјективноста при операциите. Пред да се започне со припремата треба да се земат предвид природата на анализата. Неопходно е да се има резервни примероци за да може по потреба да се проверат резултатите. При припремата на примерокот за анализа треба особено внимание да се обрне на следното:

-собирањето, ракувањето, припремата на примерокот и сите операции треба да се изведуваат што побрзо за да се намали можноста на оксидација на јагленот и содржината на влагата,



- примерокот треба да се заштити од промена на влага во него и од контаминација со други материји,
- повеќето јаглени се оксидираат на воздух и затоа треба постапката на сушење на воздух да не биде подолго од неопходното време за сушење,
- кога примерокот е сушен на воздух при повишена температура, примерокот треба да се остави да ја добие амбиенталната (собна) температура и дури потоа да се вага и суши и слично,
- садот или ќесата во која се чува примерокот треба да биде доволно цврста и правилно да биде затворена.
- во текот на припремата на примерокот треба да се избегнува загуба на материјал.

Процесот на припрема на примерокот за анализа ги вклучува некои или сите од следниве операции: конституирање (формирање) на примерокот, ситнење, раздвојување на помали делови, мешање и сушење. Ваквата подготовка помага да се зголеми активната површина на примерокот, а со тоа се зголемува ефикасноста на хемиските реакции и помага за поголема хомогенизираност на примерокот. Количеството по маса на примерокот и неговата гранулација зависи од типот на анализата.

#### *9.2.4.3.1 Формирање на примерокот*

Откако се земени првичните примероци тие се комбинираат и се оформува (конституира) примерокот (конститут) за анализа. Поединечен примерок за анализа може да се формира со комбинирање на првичните примероци или од суб-шаржата (Сл. 9.14.a.) или од помалите делови од суб-шаржата (Сл. 9.14.b.). Кога почетните примероци се комбинираат масата на поодделните примероци треба да бидат директно пропорционални на масата јаглен од кого потекнуваат.

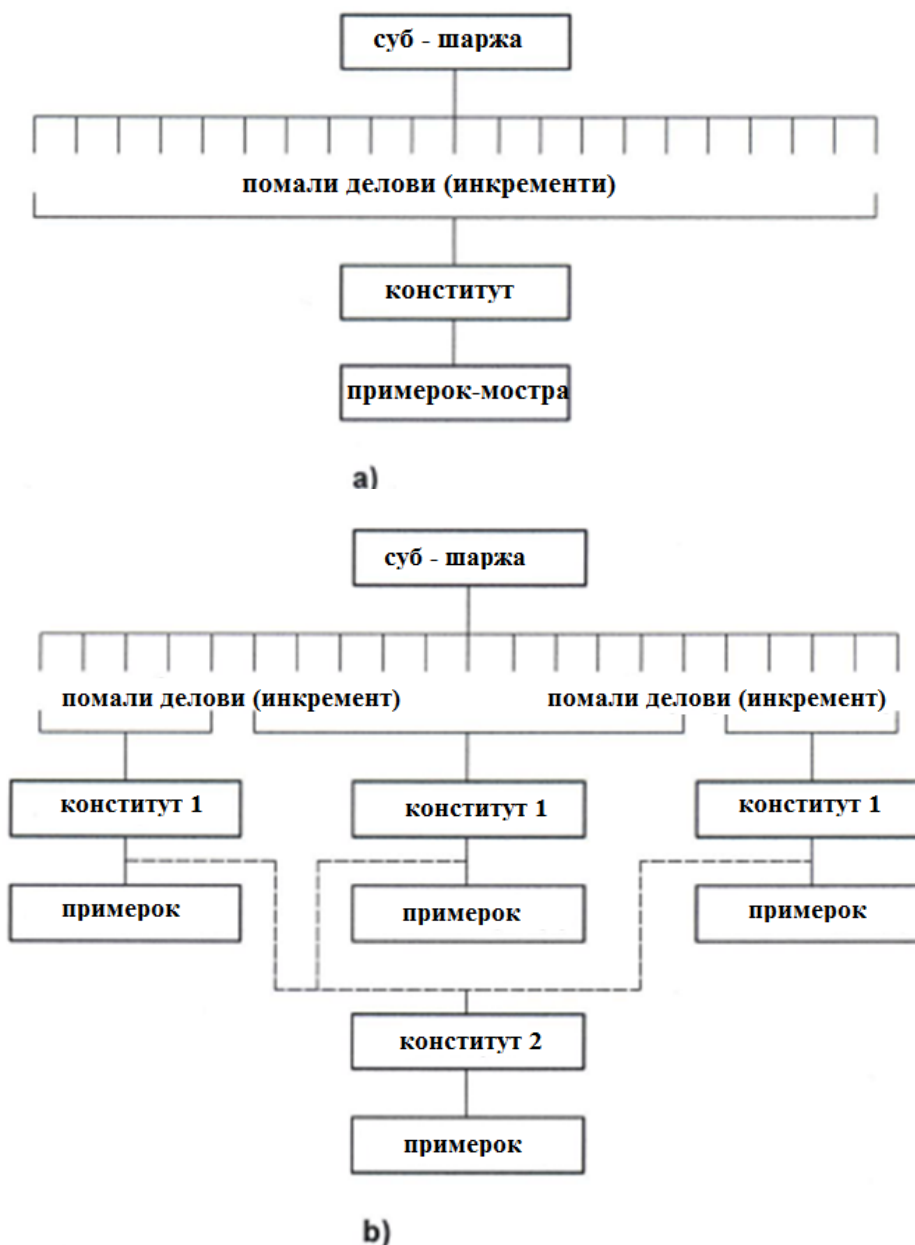
#### *9.2.4.3.2 Сушење на воздух*

Кога јагленот е видливо влажен тој не може слободно да се движи, груките се слепува помеѓу себе и врз опремата. Под вакви околности неопходно примероците да се сушат на воздух за да може правилно да се формира примерокот за анализа. Целта на сушење на воздух е да се доведе содржината на влагата во рамнотежа со влагата при температура на амбиенталниот воздух. Примерокот може да биде сушен на под или во сушница. Примерокот се простира на под со дебелина (височина) која е двапати поголема од гранулацијата на примерокот. Сушењето на под трае подолго отколку сушењето во сушница. Сушењето над 40 °C не се препорачува. При сушењето треба да се внимава на неколку работи за да се избегнат варијациите на резултатите од анализите. Да се избегне оксидацијата на јагленот за време на сушењето, при сушењето на под треба да се избегнува присуството на прашина во собата и да нема провев во собата.

#### *9.2.4.3.3. Ситнење на примерокот*

Ситнењето на примерокот е процес со која на јагленот му се намалува гранулацијата, а при тоа не се менува неговата тежина. Примерокот за анализа треба да има големина на честички соодветни на анализата која се изведува. Дробењето на јагленот се врши во механизирани мелници, притоа треба да се избегне загревањето на примерокот и вентилирање, особено кога на примерокот треба да се одреди вкупната влага, калориската вредност и тест за кокс.





Сл. 9.14. Примери на формирање (конституирање) на примерок за анализа. **а.** формиран од сите помали делови (инкременти), **б.** Формиран од поодделни помали делови.

#### 9.2.4.3.4. Раздвојување на примерокот на помали делови

Раздвојувањето на примерокот на помали по тежина делови се одвива без значителна промена на гранулацијата на примерокот. Оваа операција може да се одвива кога јагленот е во движење или стационарен преку механизирани постапка или рачно.

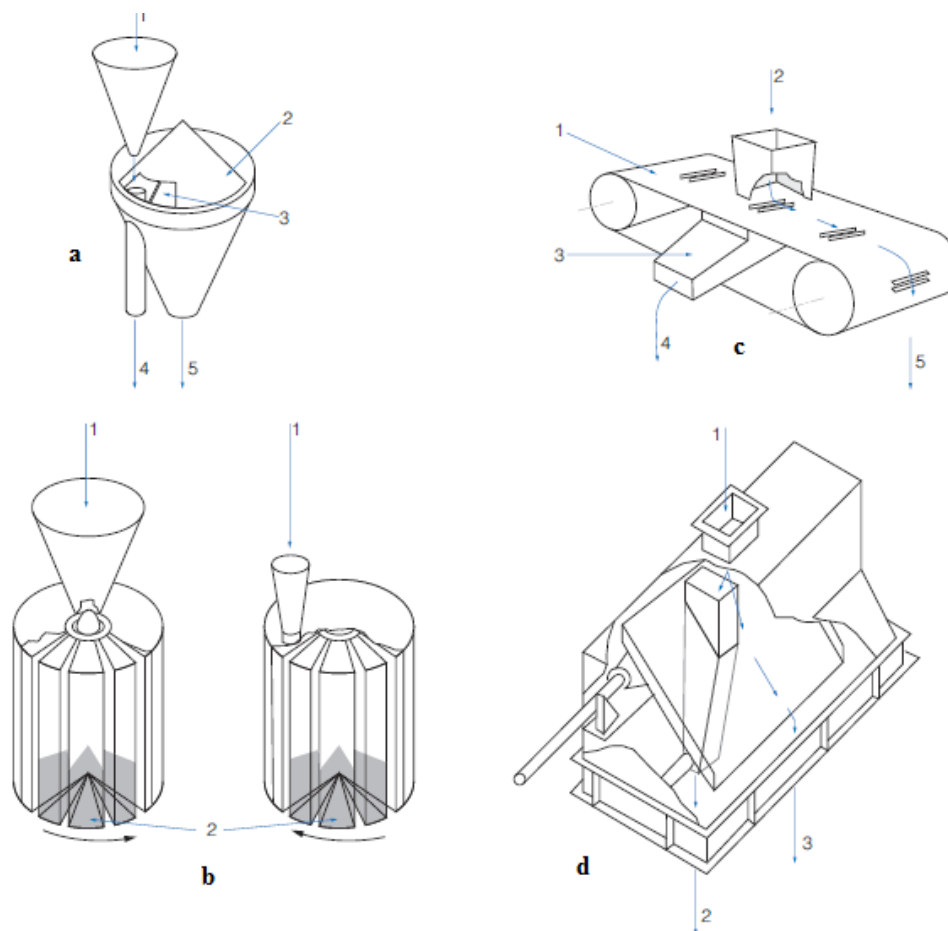
#### Механизирана постапка на раздвојување

Механизираните апарати за раздвојување се дизајнирани така што влезниот материјал го делат на повеќе помали, еднакви, делови. Од овие делови се издвојуваат еден или повеќе за понатамошна постапка. Постојат повеќе видови механизирани раздвојувачи на за јаглен прикажани на Сл. 9.15.

Разделувачите треба да ги исполнуваат критериумите наведени во релевантните стандарди.

Така, според стандардот ISO 13909:4 потребно е да бидат исполните следните спецификации:

кога се разделува првичниот примерок со фиксна маса, раздвојувањето мора да биде најмалку на 4 делови; истото се однесува и кога разделувањето е според фиксен однос. Раздвоениот примерок (или комбинираните примероци) треба да имаат минимална маса според Табелата 9. 5., во зависност од гранулацијата на примерокот. Ако масата на примерокот е помала од бараната маса, тогаш примерокот треба да се истини пред да се пристапи кон следната етапа.



**Сл. 9.15.** Механизиран разделувач на примерокот: **а. Ротационен конус** (1-влез, 2-ротационен конус, 3-променлив отвор, 4-одвоен примерок, 5-отфрлен дел); **б. Контејнер тип** (1-влез, 2-одвоен примерок во ротациониот приемник); **с. Лента со отвори** (1-лента со отвори, 2-влез, 3-фиока, 4-одвоен примерок, 5-отфрлен дел); **д. Секач со преклопник** (1-влез, 2-отфрлен дел, 3-одвоен примерок).

Според ISO препораките, раздвојувањето на конститутивниот примерок треба да биде најмалку на 60 делови. Целосниот систем на земање примерок, генерално, вклучува примарно земање примерок, секундарно земање примерок, дробење и понекогаш и трето земање примерок. Ова, исто така е познато како систем на дво степено и три степено земање на примерок.

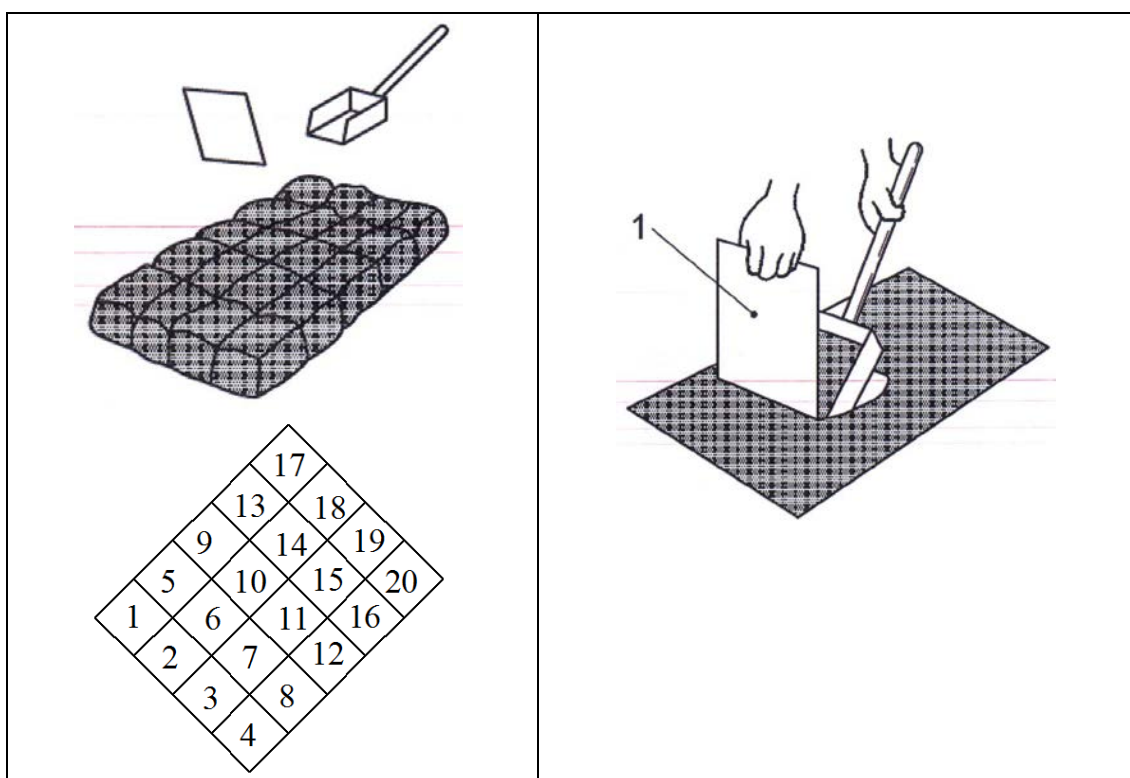
### Рачна постапка на разделување

Постапката за рачно раздвојување на примерокот е прикажана на Сл. 9.16. Прво, примерокот се меша (хомогенизира) и се простира на рамна површина во правоаголна форма со униформна дебелина. Површната под примерокот треба да биде равна, да не апсорбира и да не е контаминирана. Максималната дебелина на слојот треба да биде три пати поголема од

големината на гранулитите. Треба да се формира купче јаглен со димензии 2 m x 2,5 m , а ако примерокот не го собира во овие димензии, тогаш се формираат дополнителни купчиња. За влажни јаглени треба да се внимава во текот на постапката да не дојде преголемо губење на влагата во примерокот.

Врз купчето се означува шема од најмалку 4 x 5 еднакви делови. По случаен редослед од секој сегмент (или од неколку сегменти) се зема *еден дел* со лопатка придржувана од плочка. Лопатката треба да допре до дното на слојот. Ширината и висината на лопатката треба да биде најмалку три пати поголема од најголемите гранули. Земените примероци треба да имаат униформна маса. Потоа, земените делови се комбинираат во нов примерок. Минималната маса на примерокот се одредува според гранулацијата (Табела 9.5.). Целата манипулацијата при разделување треба да се одвива што побрза за да се спречи губењето на влага од примерокот.

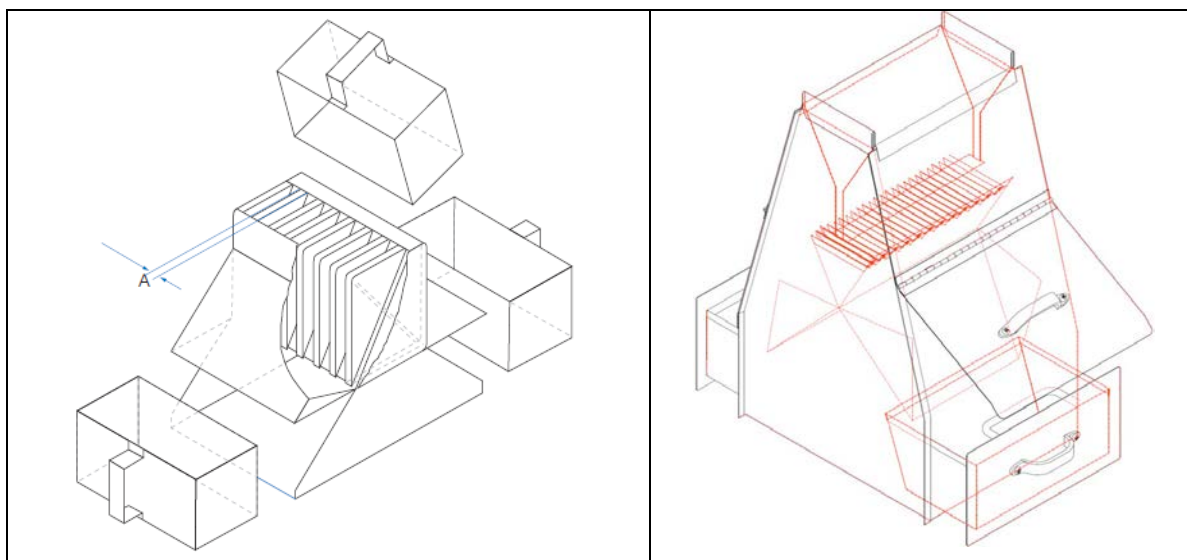
Земањето примерок со лопатката е потпомогнато со плочка која се поставува вертикално врз избраниот дел од купчето се додека плочката не го допре дното на купчето. Потоа, лопатката се вовлекува до дното од слојот јаглен, се движи хоризонтално се додека не ја допре плочката. Лопатката и плочката се подигнуваат заедно (истовремено), притоа внимавајќи да не дојде до истурање на материјалот.



Сл. 9.16. Постапката за рачно раздвојување на примерокот.

### Механичка постапка на разделување

За механичко разделување на примероците се користи направа прикажана на Сл. 9.17. Ваквиот разделувач го дели примерокот на два еднакви делови, од кои едниот се отстранува, а другиот се подвргнува на понатамошна обработка. Јагленот рачно со погоден сад се истура во горниот дел врз отворите кои треба да бидат пошироки најмалку три пати отколку гранулитите на јагленот. Разделувачот треба да има најмалку 8 отвори. Додавањето на јаглен треба да биде униформно со иста брзина и да ги покрива сите отвори. Површините под решетката кои го двојат примерокот треба да бидат под агол од 60°.



Сл. 9. 17. Разделувач на примерокот (riffle).

#### 9.2.4.3.5. Мешање на примерокот

Раздвоениот материјал од различните сегменти (Сл. 9.16.) темелно се мешаат за да се обезбеди хомогеност на материјалот. Теоретски, доброто мешање на примерокот пред раздвојувањето ги намалува грешките при анализата заради начинот на припрема на примерокот. При мешањето може да дојде до губење на влага од примерокот. Ако припремата на примерокот е механизирани, тогаш не е можно рачно мешање на примерокот. Примерокот може да се меша и преку повеќекратно пропуштање низ раздвојувач (Сл. 9. 17.).

9.2.5. Анализа на јаглените

За анализа на јаглените се користат специфични техники прилагодени за мерење на конкретни физички и хемиски карактеристики на јаглените. Овие методи се употребуваат пред се за да се одреди квалитетот на јагленот, а со тоа и за која примена јагленот е најсоодветен (на пример, за коксирање, за термоцентрали, за металургијата и сл.), а исто така и за класификација на јаглените. Јаглените воглавно се достапни во четири ранга: лигнит или кафен јаглен, битуминозен јаглен или црн јаглен, антрацит и графит. Секој тип на јаглен поседува специфични физичко-хемиски карактеристики какви што се влага, испарливи материи (во смисла алифатични или ароматични јаглеводороди) и содржина на јаглерод.

Според стандардот ISO 1170-2013, пред да се започне со лабораториска анализа на јаглените треба да се наведе во каква состојба е примерокот јаглен што се анализира и при какви услови се добиени резултатите. Во оваа смисла, при прикажување на добиените резултатите можни следните назнаки (Сл. 9.18.):

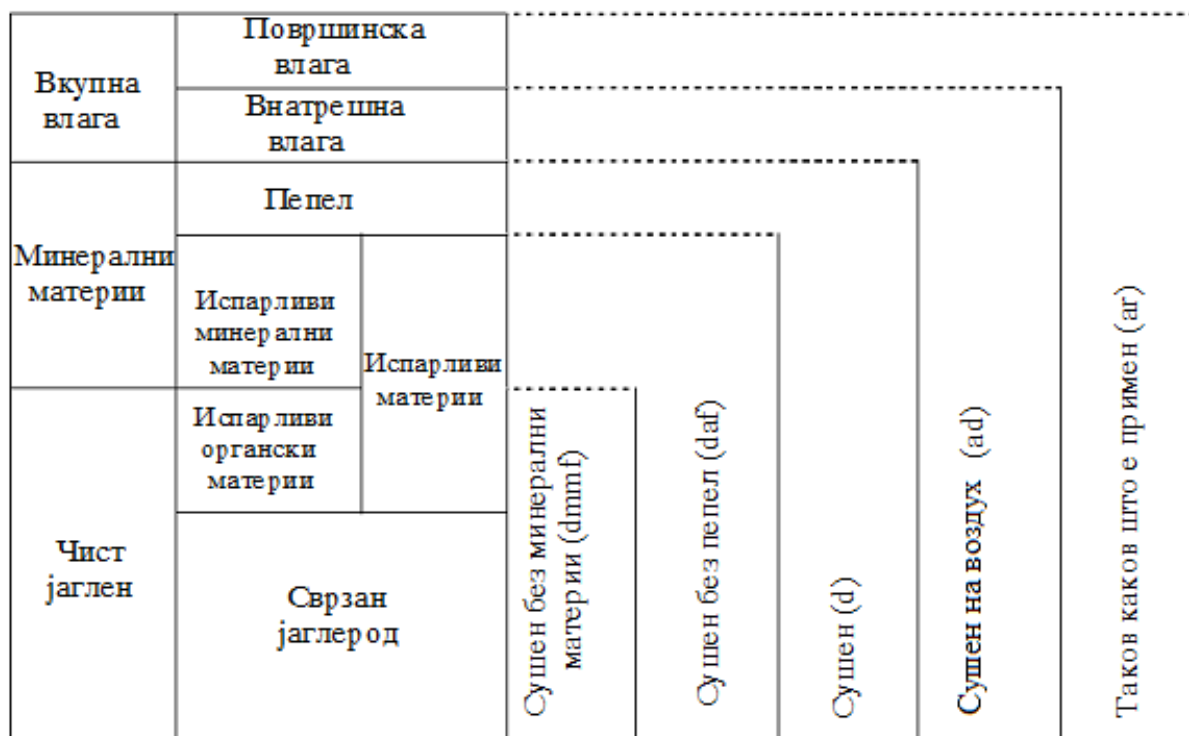
-таков каков што е примен ('As received'- ar) – резултатите од анализата се прикажуваат засновани со сета (вкупна) влага на примерокот јаглен, онака како што е земен примерокот.

-сушен на воздух ('Air Dry' - ad) – резултатите од анализата се прикажуваат засновани со содржина на влага на анализираниот примерок, откако примерокот воспоставил рамнотежа со влажноста во лабораторискиот амбиент.

-сушен ('Dry' - d) – извештајот за анализата се однесува како примерокот да е целосно ослободен од влага.

-сушен и без пепел ('Dry, Ash-Free Basis' - daf) – извештајот за анализата е базиран на хипотетички услови дека примерокот е целосно ослободен од влага и пепел. Со ова се овозможува процената за јагленот да се сведе само на неговите органски компоненти.

-сушен и без минерални материи (Dry, mineral mater Free - dmmf).



Сл. 9. 18. Приказ на видови аналитички мерења поврзани со анализа на различни компоненти од јагленот.

Стандардот ISO 1170-2013 дава формули кои овозможуваат добиените резултати од анализата на јаглените да се изразат на различни начини, во зависност од условите под кои тие се изведени. За да се претворат резултатите од анализата изведени под едни услови, во вредности кои одговараат за изведена анализа под други услови, измерениот резултат се множи со фактор пресметан според формулите зададени во Табелата 9.6. Најчесто анализата на јаглени се изведува на примерок сушен на воздух ("air-dried"). Меѓутоа, понекогаш неопходно е резултатите да се изразат или прикажат на друг начин на третман на примерокот. Најчести начини на изразување се: "air-dried", "as-received", "dry", "dry, ash-free" и "dry, mineral-matter-free" (за значењето на англиските изрази види во претходната страница). Ваквата претворба не е применливи при подредувањето на калориската вредност на јаглени (ISO 1928).

**Табела 9. 6.** Фактори на конверзија (претворба) на резултатите добиени од различни состојби на анализираниот јаглен\*

Измерено како ↓	Се бара да се изрази како				
	As analysed (air-dried) (ad)	As received <sup>a</sup> (ar)	Dry (d)	Dry, ash free (daf)	Dry, mineral matter free (dmmf)
As analysed (air-dried) (ad)	—	$\frac{100 - w_{H_2O,ar}}{100 - w_{H_2O,ad}}$	$\frac{100}{100 - w_{H_2O,ad}}$	$\frac{100}{100 - (w_{H_2O,ad} + w_{A,ad})}$	$\frac{100}{100 - (w_{H_2O,ad} + w_{MM,ad})}$
As received (ar)	$\frac{100 - w_{H_2O,ad}}{100 - w_{H_2O,ar}}$	—	$\frac{100}{100 - w_{H_2O,ar}}$	$\frac{100}{100 - (w_{H_2O,ar} + w_{A,ar})}$	$\frac{100}{100 - (w_{H_2O,ar} + w_{MM,ar})}$
Dry (d)	$\frac{100 - w_{H_2O,ad}}{100}$	$\frac{100 - w_{H_2O,ar}}{100}$	—	$\frac{100}{100 - w_{A,d}}$	$\frac{100}{100 - w_{MM,d}}$
Dry, ash-free (daf)	$\frac{100 - (w_{H_2O,ad} + w_{A,ad})}{100}$	$\frac{100 - (w_{H_2O,ar} + w_{A,ar})}{100}$	$\frac{100 - w_{A,d}}{100}$	—	$\frac{100 - w_{A,d}}{100 - w_{MM,d}}$
Dry, mineral-matter-free (dmmf)	$\frac{100 - (w_{H_2O,ad} + w_{MM,ad})}{100}$	$\frac{100 - (w_{H_2O,ar} + w_{MM,ar})}{100}$	$\frac{100 - w_{MM,d}}{100}$	$\frac{100 - w_{MM,d}}{100 - w_{A,d}}$	—

<sup>a</sup> Со дадените формули може резултатите да се изразат како „as received“ со примена на било која од измерените вредности.

\*  $w_{H_2O}$  – влага тежински %;  $w_A$  – пепел тежински %.  $w_{MM}$  – минерални материи тежински %. На пример, ако е зададена (измерена) вредноста како **ad**, а треба таа да се изрази како **ar**, тогаш се применува формулата:

$$ad \cdot \frac{100 - w_{H_2O,ar}}{100 - w_{H_2O,ad}}$$

**Табела 9.7.** Изведени податоци од првична анализа на јаглените

	Влага	Пепел	Испарливи материи	Фиксиран јаглерод
сушен на воздух (ad)	8,23	4,46	40,05	47,26
Сушен (d)	-	4,86	43,64	51,50
каков што е примен (ar)*	23,24	3,73	33,50	39,53

\* загуба при сушење на воздух изнесува 16,36 %.

### Хемиски анализи

Хемиските анализи на јагленот опфаќаат два типа анализи: 1) **првични анализи** (*Proximate analysis*, ISO 17246) со кои се одредува составот на јаглените како што се влага, испарливи материи, пепел и сврзан (фиксен) јаглород. Често пати и одредувањето на калориската вредност на јаглените се вбројува во првични анализи. 2) со **елементалните анализи** (*Ultimate analysis*, ISO 17247) се одредуваат хемиските елементи присутни во јаглените (C, H, N, S, O). Во Табела 9.1. и 9.2. се прикажани бројните вредности за првичните анализи и елементалните анализи на различни класи јаглени, односно јаглени од различен ранг.

#### Анализа 35. Одредување на влага во јаглените (ISO 579)

Влагата е важна карактеристика на јаглените, бидејќи сите јаглени уште при ископот се влажни. Подземните води и другите извори на влага се познати како надворешни извори на влага во јаглените која лесно испарува. Влагата која е во внатрешноста на јаглените е позната како внатрешна влага и може квантитативно да се анализира. Влагата во јаглените се појавува во четири форми:

-површинска влага; влага која е задржана на површината на честичките јаглен или мацералите,  
-хидроскопска влага; влага навлезена во микроструктурните капилари на јагленот,  
-декомпозициона влага; влага добиена од разложување на органските соединенија во јагленот и  
-минерална влага; влага која е дел од кристалната структура на хидратните силикати какви што се на пример, глините.

Вкупната влага се одредува како загуба на маса помеѓу не третиран примерок и анализиран примерок, кое се постигнува со следните методи:

1. Загревање на примерокот со толуен (Види: Анализа 5. Одредување на вода во нафтените деривати со дестилација - ASTM D 4006, страна 43)
2. Сушење во печка на 150 °C под атмосфера на азот,
3. Сушење на воздух при температура од 100 до 105 °C

Методите 1 и 2 се погодни за јаглени од низок ранг, а методот 3 за јаглени од повисок ранг

#### Анализа 36. Одредување на испарливи материи во јаглените (ISO 562)

Испарливи материи во јаглените се однесува на компонентите во јагленот (освен влагата) кои се ослободуваат на високи температури во отсуство на воздух. Испарливите материи вообичаено се смеса од јаглеводороди со кратка и долга низа, ароматични јаглеводороди и сулфур. Одредувањето на испарливи материи во јаглените се изведува под строго одредени процедури, на пример загревање на примерокот јаглен на  $900 \pm 5$  °C за време од 7 min.

#### Анализа 37. Одредување на пепел во јаглените (ISO 589, ISO 1171)

Содржината на пепел во јаглените претставува несогорлив остаток кој останува откако јагленот ќе согори. Пепелта од јагленот е минерална материја која останува откако јаглородот, кислородот, сулфурот и водата (вклучително и кристалната вода) ќе бидат отстранети по согорувањето. Анализата е јасна, откако јагленот ќе согори, пепелта се изразува како проценти од почетно изваганиот материјал. Резултатите се показател за квалитетот на јагленот.



### Анализа 38. Одредување на фиксиран (сврзан) јаглерод во јаглените (ASTM D5142, ISO 17246)

Содржината на фиксираниот јаглерод во јаглените е јаглерод најден во јаглените откако испарливите материи ќе го напуштат примерокот. Тој се разликува од вкупниот јаглерод, бидејќи дел од јаглеродот потекнува од јаглеводороди кои се испарливи. Фиксираниот јаглерод се одредува како количество кокс кој се добива од анализираниот примерок.

### Калориска (топлинска) вредност. (ISO 1928)

Според овој стандард се врши одредувањето на **брuto** калориската вредност на цврсти горива при константен волумен на температура од 25 °C со согорување во калориметриска бомба, а како стандардна супстанца се користи чиста бензоева киселина. На ваков начин се добива бруто калориска вредност на анализираниот примерок при константен волумен, а при согорувањето се добива вода како течност. Во практиката, горивото гори при константен атмосферски притисок, а добиената вода не се кондензира, туку се отстранува како пара заедно со гасовите на согорувањето. Вака ослободената топлина на согорувањето претставува **нето** калориска вредност; од бруто калориската вредност добиена со калориметриска бомба може да се пресмета нето калориската вредност. Во одделот Анализа 9, е опишано одредувањето на калориска вредност со калориметриска бомба.

### Анализа 39. Одредување на релативна густина на јаглените (ASTM D291, ISO 1013)

Релативната густина или специфичната тежина на јагленот зависи од рангот на јагленот и од минералните нечистотии. Познавањето на густината на секој јаглен е неопходна за одредување на особините и составот на прочистениот, односно мешани (blend) јаглени. Релативната густина се одредува преку насипување на издробен јаглен во сад (кутија) претходно извагана и со познат волумен; преку мерење на тежината на примерокот се одредува релативната густина на јагленот.

### Големина (гранулација) на честички на јаглените. (D293, ISO 728, ISO 1953)

Големината на честичките на сомелен јаглен зависи воглавно од рангот на јагленот. Секој ранг јаглен има своја карактеристична кршливост. Кога јаглените се употребуваат за согорување во печки тие треба да имаа зададена гранулација. Постојат различни начини на согорување на јаглените. Еден од начините на согорување се состои од пулверизирање на јагленот со мелење до ситни честички (околу 0,08 mm или поситни што би поминале низ сито #200 mesh) и притоа да согорува како лебдечки слој. Некои вообичаени групи јаглени според гранулацијата заедно со сликовитите имиња се дадени во Табела 9.8. (поподробно за гранулометрија види Секција 9.6.). Гранулометриска анализа.

### Анализа 40. Тест на пловење - тонење на јаглените. (ISO 7936)

Честичките во јаглените имаат различна релативна тежина, која зависи од количеството на витринит во јагленот, рангот на јагленот, пепел, содржина на минерални материи и порозноста. Јаглените најчесто се промиваат во бања во која има течност со позната густина. Со ова се отстрануваат честичките пепел, а со тоа се зголемува цената на јагленот и неговата енергетска вредност по единица волумен. Значи, суровиот јаглен во лабораторија треба да се подвргне на тест на пловење - тонење, со кој ќе се одреди оптималната големина на честички за промивање, густината на течната за промивање, со што ќе се отстрани поголемиот дел од пепелта.



Табела 9.8. Поделба според гранулацијата на јаглените\*

Име	Горна граница (mm)	Долна граница (mm)
Големи грутки	>150	75
Грутки	100-150	50-100
Тројни	63-100	38-63
Двојни	38-63	25-38
Единечни (Coarse Coal)	25-38	13-18
Мали зрна	25,0	3,0
Ситни зрна	< 3,00	
Ултра ситни зрна	< 0,15	

\* Детален опис за мерење на гранулацијата види во секцијата 9.6. Гранулометрија

**Порозност и структура на пори (ISO 1013)** (види во одделот 9.5 Активен јаглен - Одредување на порозност на активен јаглен.)

#### Анализа 41. Тест за абразивност на јаглените (ISO 12900)

Абразивноста е особина на јагленот која ја опишува способност кон абрање на машинеријата при процесот на ситнење. Карбонизируваниот материјал во јаглените е релативно мек, но кварцот и другите материјали кои се присутни во јаглените се силно абразивни. Овој тест се изведува во калибрирана мелница која има четири ножеви со позната маса. Јагленот се меле во мелницата при 1500 вртења за време од 8 минути. Индексот на абразивност се мери според загубата на маса на ножевите на мелницата.

#### Анализа 42. Одредување на Hardgrove-ов индекс на мелење (дробење) на јаглените. (ASTM D 409, ISO 5074)

Hardgrove Grindability Index (HGI) претставува мерка за тоа колку лесно или тешко се меле (ситни) еден јаглен. За HGI индексот се користат единици степени °H, означени, на пример, како "40°H" или "55°H". Помала вредност за HGI значи дека јагленот потешко се меле. Индексот на мелење е важен фактор за избор на мелница за мелење на даден тип на јаглен. Бидејќи мелливоста зависи од многу непознати фактори HGI се одредува емпириски според следната постапка: 50 g јаглен сушен на воздух со гранулација помеѓу 0,6 и 1,2 mm се става во стандардизирана мелница и се меле со 60 вртења. Потоа, материјалот се става врз стандардизирано сито и се вага количеството иситнет јаглен кое поминало низ ситото. Тежината на ова количество фракција се означува како фактор D. Пресметувањето на Hardgrove-ов индекс на мелење се пресметува според изразот:

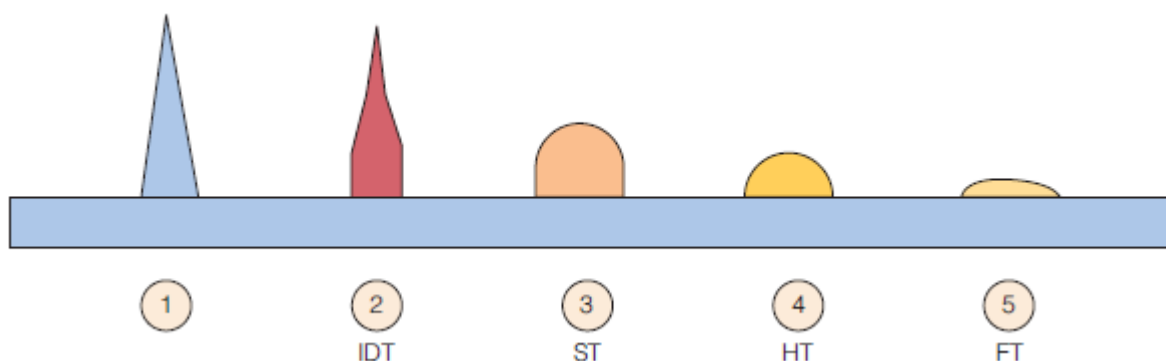
$$H = 13 + 6.93 \cdot D$$

Вака добиената вредност е релативна, бидејќи стандардната мелница е калибрирана употребувајќи референтен јаглен чија вредност за HGI е дефиниран како 100. Постапката за HGI е стандардизирана и прифатена во ASTM стандардот D 409 и ISO 5074.

### Анализа 43. Тест за слепување на пепелта од јаглените. (ISO 540, ASTM D 1857)

Однесувањето при високи температури на пепелта што се добива при согорувањето на јаглените е критичен параметар при селекцијата на јаглен за термоцентрали. Најголем дел од печките се дизајнирани за отстранување на прашлива пепел. Јаглени кои продуцираат пепел која се слепува во стаклена маса („шљака“), позната како клинкер, не се препорачливи заради тешкотиите при чистење на печките. Постојат печки во кои се отстранува пепелта во стопена состојба. Температурата на слепување на пепелта се одредува со следење на загреаниот примерок јагленов пепел (преку прозорче на печката) на високи температури. Пепелта во форма на конус, пирамида или коцка се загрева над 1000 °C, најчесто до 1600 °C, при тоа се запишуваат следните промени (Сл. А43.1.):

- температура на деформирање; тоа е температура кога пепелта при аглите почнува да станува заоблена,
- температура на омекнување; таа е постигната кога горниот дел од примерокот добива сферна форма,
- температура на полусфера; температура на која примерокот добива форма на полусфера,
- температура на втечнување; температура кога примерокот се втечнува.



#### Сл. А43. 1. Типични температурни точки при тестот за слепување на пепелта од јаглените.

1 – Конус пред загревање, 2 – почетна температура на деформација (DT - initial deformation temperature) (прва деформација на конусот), 3 – температура на сфера или омекнување (ST - softening or sphere temperature) (висината на конусот е еднаква на ширината на конусот), 4 – температура на полусфера (HT - hemispherical temperature) (висината на конусот е половина од ширината), 5 – температура на втечнување (FT - fluid or flow temperature) (висината на конусот изнесува = 1,6 mm).

За да се добие пепел за овој тест, според стандардите ISO 540, D1857, примерок јаглен со гранулација од 250 µm се загрева на температура од 800 до 900 °C за да се отстрани поголемиот дел од согорливиот материјал. Пепелта која при тоа се добива се ситни до 75 µm, се става во соодветен сад и се пали во проток од кислород за време од еден час на температура од 800 до 850 °C. Добиената пепел се навлажнува со неколку капки декстрин како врзивно средство за да се добие пластична маса. Потоа, масата се формира во форма на конус. Конусот се суши, се поставува на носач и се загрева со специфична брзина во услови на окидативна или редуktivна атмосфера. Промената на формата на примерокот се следи во интервал од 20 °C се до крајната температура. Правилната контрола на атмосферата во печката во текот на загревањето за тестот за слепување на пепелта од јаглените е од суштинско значење, особено ако се употребува редуцирачка атмосфера. Се препорачува блага редуцирачка атмосфера, што претставува симулирање на приближните услови кои владеат во

типичната опрема за согорување. Температурата на омекнување може да варира од 150 до 200 °C во зависност од атмосферата во која се изведува тестот. Во стандардот ASTM D1857 за да се постигне благо редуцирачка атмосфера во печката се препорачува смеса од 60 vol% CO и  $40 \pm 5$  vol% CO<sub>2</sub>, додека според стандардот ISO 540 се препорачува смеса од 55–65 vol% CO и 35–45 vol% CO<sub>2</sub>, или 45–55 vol% H<sub>2</sub> и 45–55 vol% CO<sub>2</sub>.

### **Анализите на јаглени за технолошки цели**

Анализите на јаглените за технолошки цели го опишуваат однесувањето на јаглените при нивното загревање во отсуство на воздух (кислород). Во практиката се применуваат пет вакви тестови: индекс на слободно бабрење (индекс на бабрење), индекс на пластичност, дилатометриски тест, Roga тест и Gray-King тест.

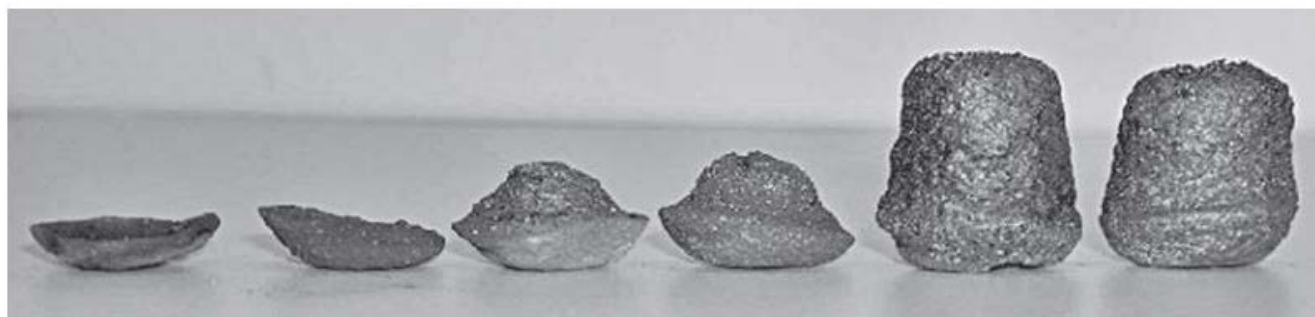
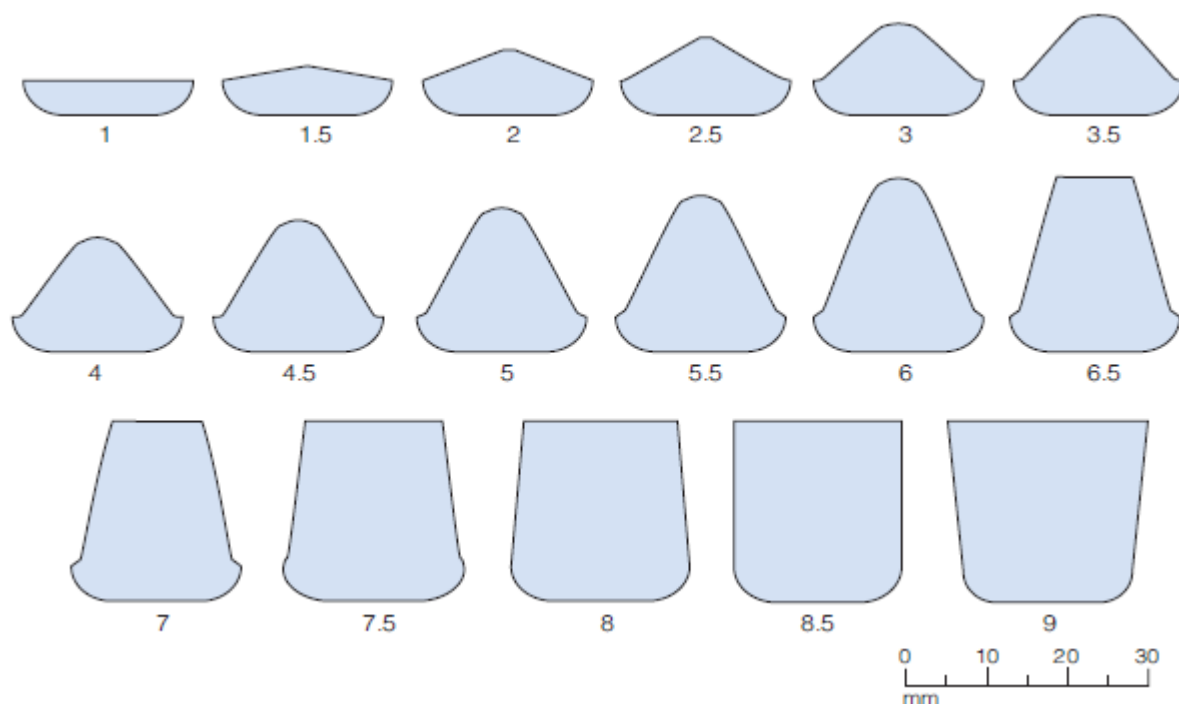
#### **Анализа 44. Одредување Roga индекс на јаглените (ISO 335)**

Roga индекс (RI) е тест со кој се одредува во колкав степен омекнат јаглен е способен да ги сврзе честичките од инертна супстанца во текот на загревањето за да се добие цврст кохерентен кокс. RI се оценува врз база на механичката цврстина на оформен кокс добиен со карбонизирање на смеса од 1 g јаглен и 5 g стандарден антрацит загреан на 850 °C во тек на 15 min под стандардни услови. Вредноста на RI се движи помеѓу 0 и 90; повисок индекс означува дека јагленот има повисока способност за коксирање. RI вредност многу зависи од рангот на јагленот и тој за антрацитот има вредност 0. Највисока способност за коксирање на јагленот (RI > 75) се забележува кај јаглени со содржина на испарливи материи помеѓу 25 и 30 % масени.

#### **Анализа 45. Одредување на индекс на слободно бабрење на јаглените (ISO 501)**

Едноставен тест за проценка дали примерокот јаглен е погоден за коксирање е тестот преку одредување на индексот на бабрење. Тестот се состои во загревање на мал примерок јаглен (1 g, со гранулација –100 –200 mesh) во стандардно по димензии садче на температура од 800 °C за време од најмалку две и пол минути, односно се додека трае излегувањето на испарливите материи. Потоа, се проценува колку е набабрен примерокот во споредба на почетниот волумен. Профилот на пресекот на примерокот по загревањето се споредува со стандардни профили преку кои се одредува степенот на бабрење (Сл. А44.1.).

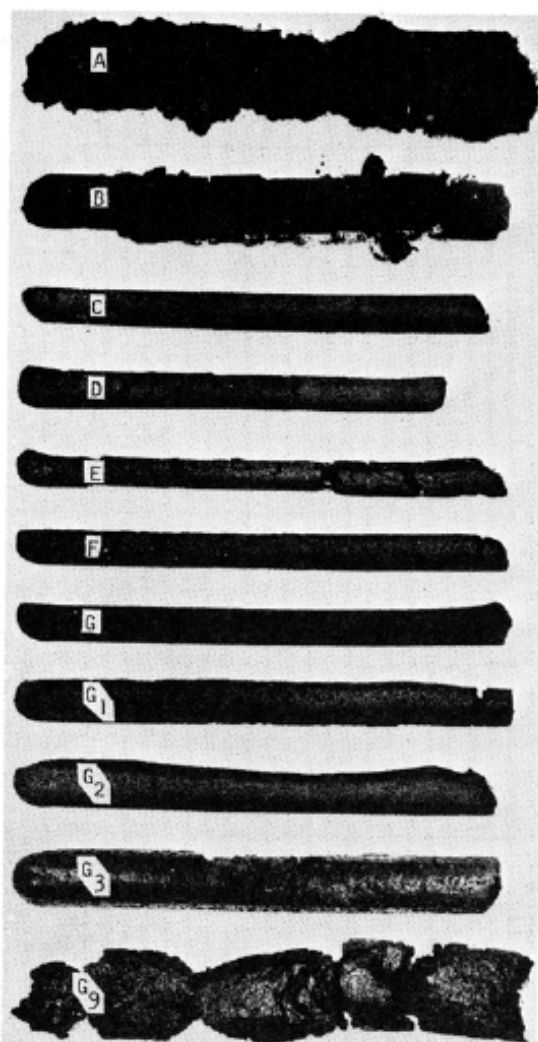
Причина за бабрењето се гасовите кои се формираат при термалното разложување на испарливите материи во јагленот. Колку ќе набабри јагленот зависи од дебелената на сидовите на меурчињата формирани од гасовите, како и од притисокот помеѓу течниот и цврстиот дел во јагленот за време на загревањето. Кога се формираат повеќе гасови, бабрењето е поголемо. Индексот на бабрење на битуменски јаглени генерално расте со растење на рангот на јагленот, но вредностите за индивидуалните јаглени во самиот ранг значително варираат. Вредностите за индексот на бабрење за јаглени од понизок ранг вообичаено се помали од тие на битуменските јаглени, додека антрацитните јаглени не се слепуваат и не покажуваат вредност за индексот на бабрење.



Сл. А44.1. Профил и број на соодветен индекс на бабрење.

#### Анализа 46. Gray-King тестот на јаглените (ISO 502)

Gray-King тестот се базира на споредба на цврстиот остаток на јаглен загреан во стандардна кварцна реторта до температура од  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$  при брзина на загревање од  $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . Стандардните примероци се означени со букви од А до G (Сл. А46.1.). Ако добиениот примерок по загревањето е растресит, тогаш загревањето се повторува со примерок кој е помешан со соодветно количество јаглен за електроди или друг соодветен материјал. Ваквиот примерок се означува како G1, G2 и т.н. во зависност од тоа колку делови електроден графит е помешан со 20 делови примерок.

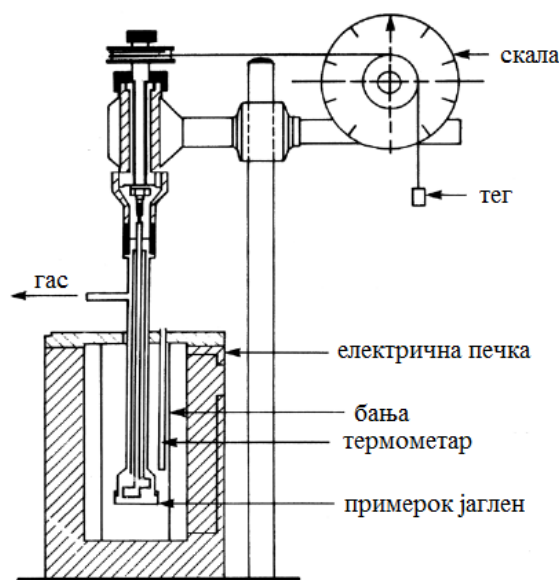


Сл. А46. 1. Класификација на Gray-King типови кокс.

#### Анализа 47. Одредување на пластични особини на јаглените (ISO 10329)

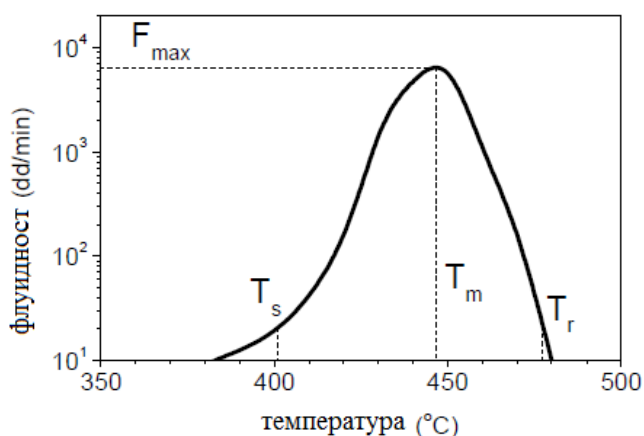
Однесувањето на јаглените кога тие се во пластична (омекнатата) состојба може директно да се процени со стандардни пластометриски и дилатометриски методи. Флуидитетот на пластифициран јаглен се одредува со Gieseler-ов пластомер прикажан на Сл. А47.1.

Овој инструмент ја мери ротацијата на мешалката која е поставена во компактен примерок на јаглен загреан без присуство на воздух на температура од 300-550 °C, со брзина на загревање од 3 °C/min. Кога јагленот е во цврста состојба, мешалката не ротира. На дадена температура мешалката почнува да ротира и неговата брзина на ротација се зголемува со зголемување на температурата, постигнувајќи максимум ( $F_{max}$ , dd/min). Потоа, брзината на ротација започнува да се намалува и на крај мешалката престанува да ротира. Gieseler-овиот пластомер ја регистрира флуидноста како број на вртежи во минута (dial division per minute - dd/min). Откако ќе заврши мерењето од кривата флуидност-температура (Сл. А47.2.) се отчитува температурата на омекнување ( $T_s$ ), температурата на која е постигната максималната флуидност ( $T_m$ ), максималната флуидност ( $F_{max}$ ) и температурата на која примерокот јаглен повторно се стврднува ( $T_r$ ).  $T_s$  и  $T_r$  најчесто соодветствуваат со температурата при која вртежите се околу 20 dd/min, а широчината на опсегот на пластичност се дефинира како разликата  $T_r - T_s$ . На Сл. А47. 2. е прикажана типична Gieseler-ова крива.



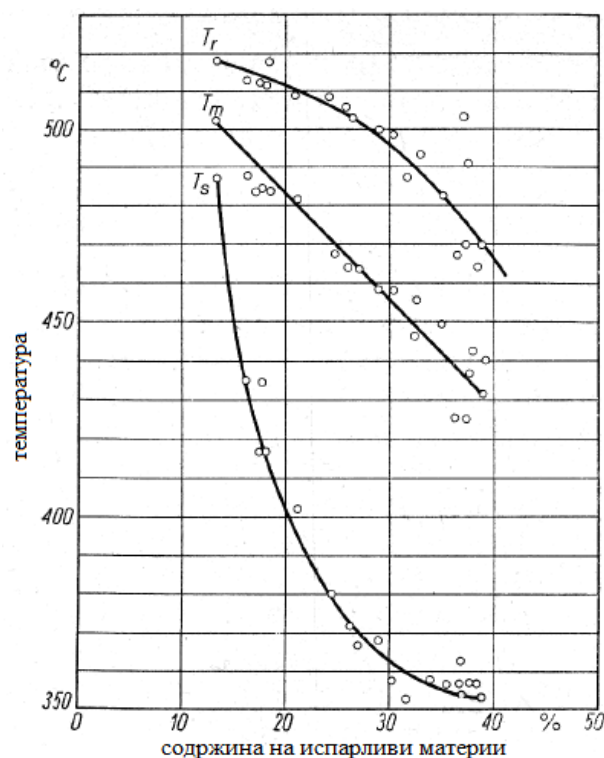
Сл. А47.1. Шематски приказ на Gieseler-ов пластомер (ISO 10329).

Од сликата се гледа дека ротацијата на мешалката започнала на околу 380 °C, ја постигнала својата максимум брзина од 6500 dd/min на 447 °C. Над оваа температура брзината на ротација на мешалката се намалува и примерокот јаглен почнува повторно да се стврднува на 480 °C. На оваа температура вискозноста на примерокот јаглен достигнува вредност која е доволна мешалката да престане да се врти.



Сл. А47.2. Типична Gieseler-ова крива на флуидност на јаглен.

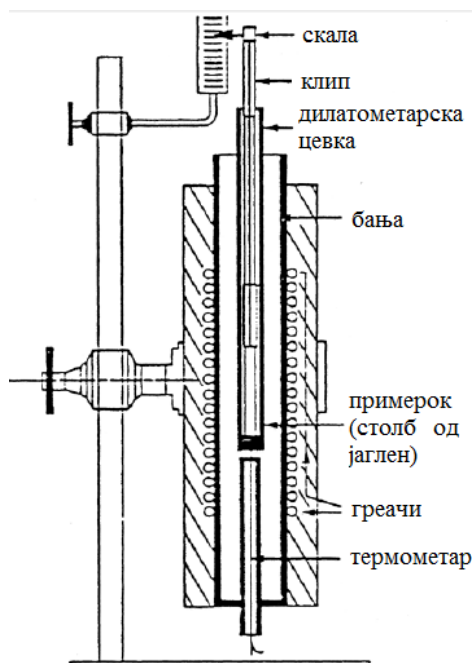
На Сл. А47.3. се прикажани карактеристични температури на пластичност ( $T_s$ ,  $T_m$  и  $T_r$ ) одредени со Gieseler-ов метод за битуменски јаглени со различна содржина на испарливи материи. Флуидност ја достигнува својата максимална вредност ( $F_{max}$ ) кога содржината на испарливи материи е во опсег од 27-33 % масени. Температурата на омекнување, максималната пластичност и повторното стврднување расте континуирано со растење на рангот на јаглените. Опсегот на пластичност ( $T_r - T_s$ ) на јаглените е показател за погодноста на јагленот за коксификација.



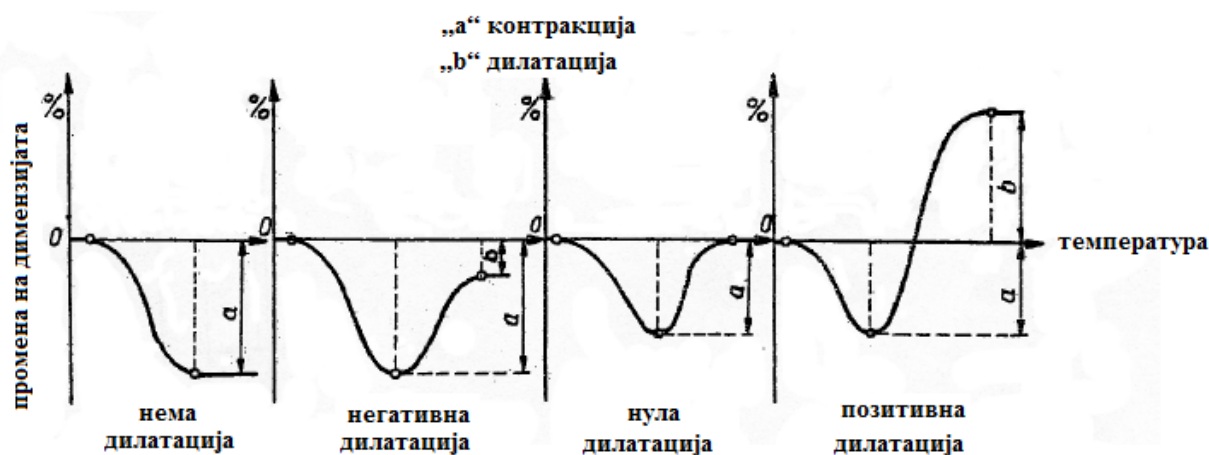
Сл. А47.3. Карактеристични температури на пластичност ( $T_s$ ,  $T_m$  и  $T_r$ ) одредени со Gieseler-ов метод за јаглени со различна содржина на испарливи материи.

#### Анализа 48. Одредување на дилатометриски индекс на јаглените (ISO 349)

Промената на волуменот на јагленот во опсегот на неговата пластичност се мери со примена на Audibert-Arnu-ов дилатометар (Сл. А48.1.). Инструментот го забележува вертикалното поместување на клипот кој е поставен врз компактен слој од јаглен. Промената на димензијата на слојот се мери како функција од температурата, која расте со константна брзина од  $3\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  во опсег од  $330$  до  $500\text{ }^\circ\text{C}$ . Под овие услови се забележуваат промени кои го карактеризираат јагленот преку степенот (изразен во проценти) на контракција (a), дилатација (b) како и температурата при која процесот започнува и температурата на која процесот завршува. Класификацијата на типични дилатометриски криви е прикажана на Сл. А48.2. Деталната процедура за одредувањето на дилатометрискиот индекс е опишана во стандардот ISO 349.



Сл. А48.1. Шематски приказ на Audibert-Arnu-ов дилатометар.



Сл. А48.2. Типови на дилатометриски криви за јаглените

### Петрографски анализи

Од оваа група анализи ќе го споменеме одредувањето на светлинска рефлектанца на главната петрографска компонента (витринит) според која се одредува рангот на јаглените. На сличен начин се врши петрографско одредување на различни конституенти на јагленот наречени мацерали. Овие анализи се аналогни на одредување на минералите во неорганските стени. Мацералите се оптички хомогени органски материи во јаглените. Можат да се идентификуваат три групи мацерали: витринит, липтинит (ексинит) и инертинит, кои од своја страна вклучуваат 14 други мацерали (Табела 9.4.).



## Анализа 49. Одредување на витринит рефлектанца на јаглените (ISO 7404)

Одредувањето на рефлектанцата на витринитот се врши со цел да се одреди степенот на зрелост на јагленот и неговиот ранг. Одредувањето на рефлектанцата на витринитот е најточен параметар за одредување на рангот на јагленот бидејќи (за разлика од мерењето на испарливите материи) неговото мерење не зависи од оксидацијата или од присутните минерални материи.

За да се одреди рефлектанцата на примерок јаглен, најпрво се изработува пелета од јагленот во епоксидна смола, потоа се полира и се остава преку ноќ во ексикатор за да се отстрани влагата. Витринит рефлектанцата се мери во проценти (%VR<sub>0</sub>) на рефлектирана светлина на витринит мацералот при микроскопско зголемување од 500 пати (500X).

Рефлектанцата на витринитот е директна мерка за рангот на јагленот, а претставува количество светлина која се рефлектира од витринитот присутен во полирана површина на примерок јаглен поставен во епоксиден носач. Мерењето се изведува во фотометарски микроскоп, при што мерното поле во микроскопот се фокусира по случаен (random) избор на ориентацијата. Рефлектанцата се изразува на повеќе начини:

-средна вредност од случајна витринит рефлектанца ( $\bar{R}_{v,r}$  или  $R_o$ ) измерена со *не поларизирана* светлина без ротирање на примерокот.

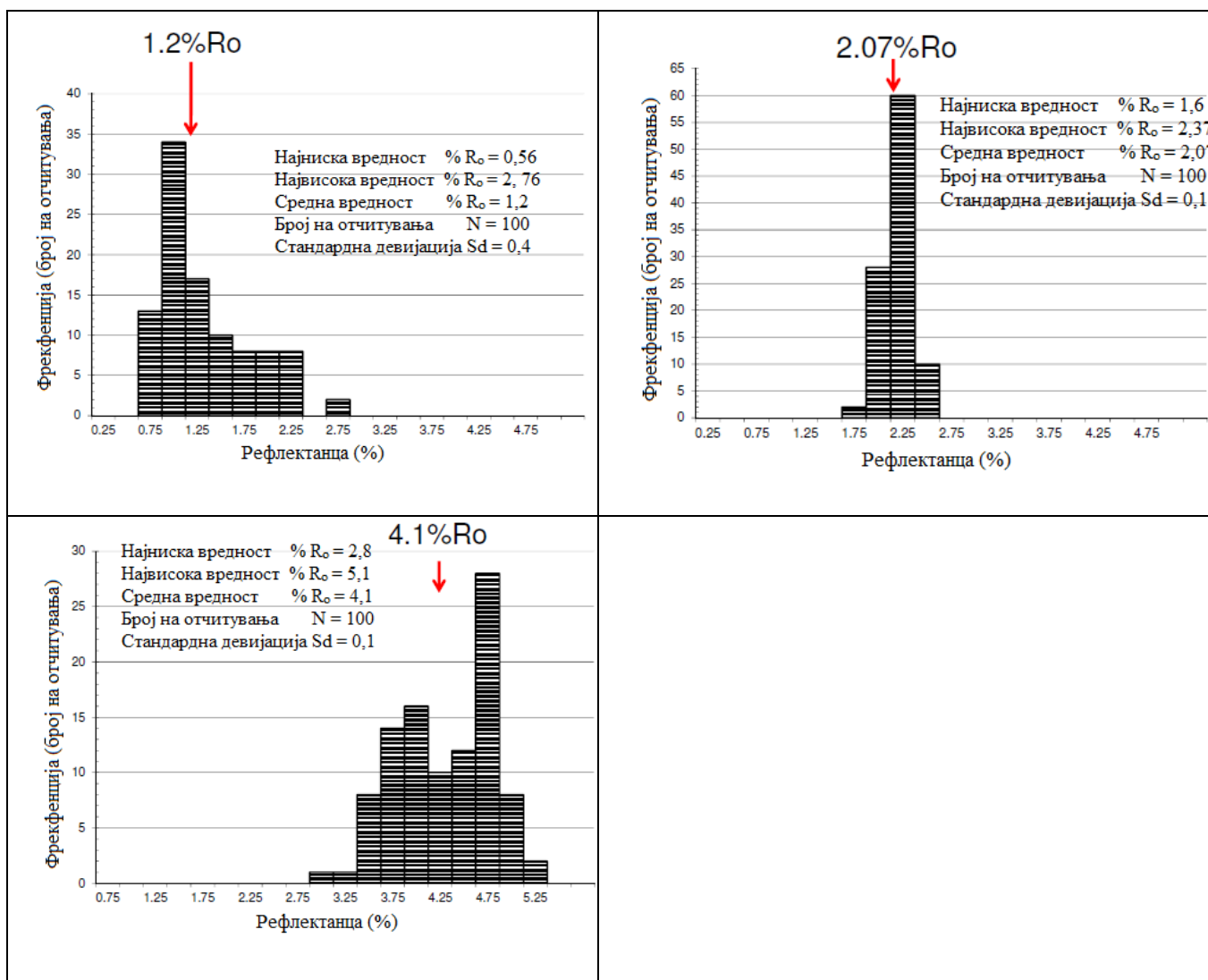
-средна вредност од случајна витринит максималната рефлектанца  $\bar{R}_{v,max}$ , која е највисоката вредност добиена за рефлектанцата со *поларизирана светлина*. При ова мерење платформата од микроскопот на која е поставен полираниот дел од зрното јаглен се ротира така што неговата оска се совпадне со оската на рамнината на поларизираната светлина, а со тоа се добива најсјајната (максимална) рефлектанца.

Современите микроскопи за одредување на витринит рефлектанцата имаа можност за мерење на двете величини за рефлектанцата. Одредувањето на  $\bar{R}_{v,max}$  е подолготраен процес, и затоа постои поврзаност помеѓу  $\bar{R}_{v,max}$  и  $\bar{R}_{v,r}$  рефлектанците кои се прикажани со равенките дадени подолу:

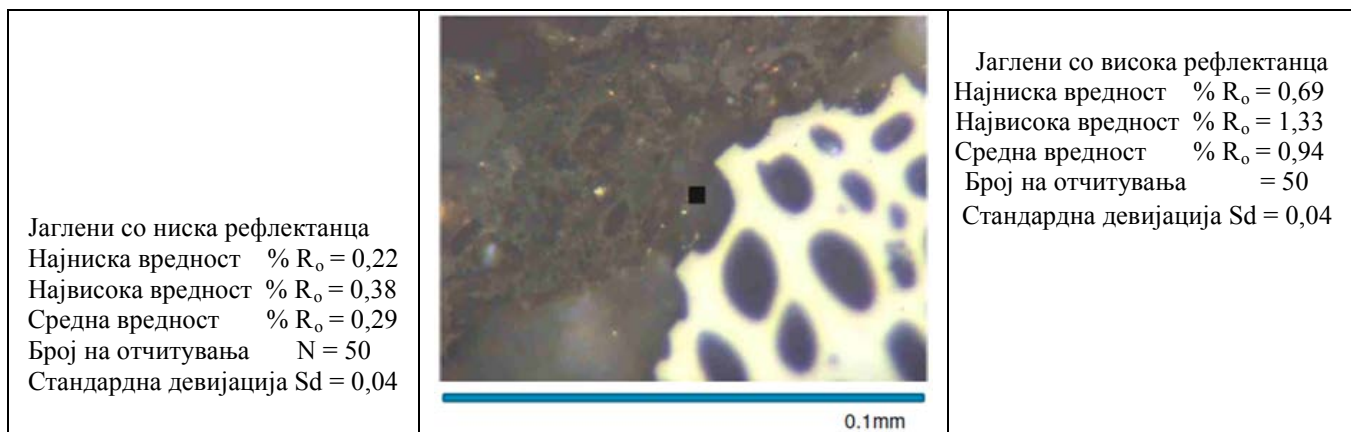
$$\% \bar{R}_{v,max} = 1,106 \cdot \% \bar{R}_{v,r} - 0,024 \quad \text{или} \quad \% \bar{R}_{v,max} = 1,07 \cdot \% \bar{R}_{v,r} - 0,01$$

За осветлување на примерокот се користи поларизирана светлина, а максималната рефлектанца се одредува од 100 витринит честички преку монохроматска светлина, најчесто со бранова должина од 546 nm. Резултатите се прикажуваат преку хистограм (рефлектограм), заедно со нумерички запис од мерењето и статистика на рефлектанцата на витринит распределбата.

Заедно со резултатите се прикажува  $\bar{R}_r$  и/или  $\bar{R}_{v,max}$  и нивната стандардна девијација (Сл. А49.1.). На Сл. А49.2. е прикажан изгледот на микроскопското поле на јаглени со ниска и висока рефлектанца.



Сл. А49. 1. Приказ на хистограм (рефлектрограм) на јаглени со различна средна вредност од случајна витринит рефлектанца ( $\bar{R}_v$ , односно  $R_o$ )



Сл. А49. 2. Изглед на микроскопското поле на јаглени со ниска и висока рефлектанца.

### 9.2.6. Класификација на јаглените

#### 9.2.6.1. Вовед

Постојат различни класификации на јаглените; во рамките на секој ранг на јаглени, според нивните слични особини, се дефинираат класи. Рангот на јагленот ја претставува неговата геолошка зрелост, класата на јагленот го одразува онечистувањето со минерални материи, а типот на јагленот неговиот органски состав. Рангот на јагленот може да биде одреден преку одредување на хемиските (јаглеводородни) параметри или преку микроскопски параметри. Работата врз класификацијата на јаглените е поделена помеѓу две контрадикторни, но разбирливи тенденции:

1. Тенденција кон прецизност, која бара класите на јаглен јасно да ги искажуваат особините на јаглените, особено карактеристиките кон коксирање. Ваквиот приод води до мноштво од класи и подкласи, за што е неопходно спроведување на многу комплексни мерења на јаглените какви што се рефлектанца, петрографски состав, индекси на коксирање и др.
2. Тенденција кон едноставност, со која се бара класификација на јаглените во неколку класи, што може да се дефинираат преку мерења (анализи) по ниска цена. Бидејќи примената на јагленот воглавно е за горење, значи не е неопходно особено познавање на јагленот, затоа се бара колку што е можна поедноставна класификацијата.

Разбирливо е дека ваквата класификација не може да ги дефинира сите особини на јаглените, па затоа се применува класификација во зависност од намената на јаглените. Различните класификации генерално ги користат следните параметри:

1. Параметар за рангот на јагленот, е скоро секогаш процентот на испарливи материи, бидејќи тој лесно се мери; калориската вредност на јаглените со низок ранг не може да направи разлика помеѓу нив, како што може тие да се разликуваат според процентот на испарливи материи. Ако се бара поголема прецизност во одредувањето на рангот на јаглените се применува мерење на рефлектанцата на витринитот.
2. Други, еден или два параметри, се однесуваат на особините при коксирањето: индексот на бабрење, Roga-индексот, одредување на Gray-King-ов тип на коксирање, дилатацијата и др.

Секоја земја има своја национална специфична класификација на јаглените, според тоа каков тип на јаглен најчесто кај нив се употребува.

#### 9.2.6.2. ASTM D 388 класификација на јаглените

Со овој стандард е опфатена класификација на јаглените според нивниот ранг, односно според степенот на метаморфоза во опсег од лигнит до антрацит, кој се одразува на физичките и хемиските особини на јаглените. Класификација е применлива ако јаглените се воглавно составени од витринит.

Јаглени кои содржат големо количество инертинит или липтинит (ексинит) не можат правилно да се класифицираат, бидејќи во нивните мацерали особините кои го дефинираат рангот (калориска вредност, испарливи материи и агломерациските карактеристики) значително се разликуваат од тие на јаглени кои содржат витринит. За овие јаглени степенот на метаморфоза може да се одреди според рефлектанцата на витринитот и други особини кои се поврзани со рангот на јаглените како што се реологија, согорливост, тврдина и други.

Прецизноста на класификацијата на нечисти јаглени е отежната заради големото присуство на минерални материи, кои го попречуваат одредувањето на испарливите материи и калориската вредност и затоа нивно пресметување се означува како „без присуство на минерални материи (dmmf)“

Јаглените со висок ранг се класифицирани според фиксираниот јаглерод, а јаглените од низок ранг според калориската вредност. Агломерациските карактеристики се применуваат за да се направи разлика внатре во дадена група (Табела 9.9.).

**Табела 9.9.** ASTM D 388 класификација на јаглените

Ранг на јагленот		Рефлектанца на витринит	Испарливи материи* (% мас.)	Влага (% мас.)	Калориска вредност (MJ/kg)	Фиксиран јаглерод*	Главна примена
Класа	Група						
Антрацит	Мета антрацит	2,5	2			98	Греење, Добивање хемиски продукти
	Антрацит		8			92-98	
	Семи антрацит	1,92	14			86-92	
Битуменски јаглени	Ниско испарливи	1,51	22	8-10	32,6	78-86	Металургија, Добивање хемиски продукти, Термо центри
	Средно испарливи	1,12	31			69-78	
	Високо испарливи А	0,75				69	
	Високо испарливи В	0,75					
	Високо испарливи С	0,5					
Суб битуменски јаглени	Суб битуменски А	0,42		25	26,8 24,4		Термо центри, Конверзија во течни и гасни деривати
	Суб битуменски В						
	Суб битуменски С						
Лигнит	Лигнит А				19,3 14,7		Греење, Термо центри, кокс.
	Лигнит В						
	Тресет						

\* dry, mineral-matter-free basis (види Сл. 9.18.)

### 9.2.6.3. Меѓународна класификација на јаглените

Европската економска комисија при Обединетите Нации вовеле унифициран систем на класификација на јаглените. Според овој систем, класификацијата на јаглените се изразува преку код од три броеви:

1. Првиот број од кодот ја означува **класата** на јагленот според процентот на испарливи материи до 35%, без разлика на калориската вредност, а кога испарливите материи надминуваат 35%, класата се утврдува и со дополнителна назнака на калориската вредност на јагленот (Табела 9.13).

2. Вториот број е **групата** во која припаѓа јагленот според индекс на бабрење, алтернативно според Roга индексот. Ваквите карактеристики се важни за однесување на јаглените при коксификација (Табела 9.13).

3. Третиот број е **подгрупата** во која припаѓа јагленот според капацитетот на загревање, одреден со дилатометриско мерење или со така наречениот Gray-King тест (Табела 9.13).

Првиот број од троцифрениот код (Класата на јагленот) вклучува 10 класи означени со броеви од 0 до 10. Во границите на овие класи постојат четири групи од 0 до 3 и шест подгрупи од 0 до 5. Овие класи не ги опфаќаат параметрите на јаглените какви што се големина на честичките (гранулацијата), влагата, содржина на сулфур, pepел, температура на фузирање на pepелта и др. (Табела 9.13.).

За комерцијални цели оваа класификација е упростена во седум категории, прикажани со римски броеви од I до VII на Сл. 9.19.

Во Табле 9.10. е прикажана споредба помеѓу меѓународната класификација на јаглените и ASTM D 388 класификацијата на јаглените. Проблемот со класификацијата на јаглените сеуште не е затворен. Предложени се нови критериуми за класификација на јаглените кои допрва треба да се елаборираат.

**Табела 9.10.** Споредба помеѓу меѓународната класификација на јаглените и ASTM D 388 класификацијата на јаглените

Класа број	Меѓународна класификација		САД класификација
	Параметри		
	Испарливи материи (%)	Калориска вредност (kcal/kg)	
0	0-3		Мета антрацит
1A	3 – 6,5		Антрацит
1B	6,5 - 10		-
2	10 -14		Семи антрацит
3	14 -20		Ниско испарливи битуменски јаглени
4	20-29		Средно испарливи битуменски јаглени
5	29 - 33		Високо испарлив битуминозен јаглен А
6	> 33 (33 – 40)	8450 - 7750	Високо испарлив битуминозен јаглен В
7	> 33 (34 – 44)	7750 - 7200	
8	> 33 (34 – 46)	7200 - 6100	Високо испарлив битуминозен јаглен С
9	> 33 (36 – 48)	< 6100	Суб битуменски јаглен

#### 9.2.6.3. ISO 11760:2005 класификација

Како што напомниме, јагленот е фосилно гориво кое претставува согорлива седиментна органска карпа. Јагленот претежно е составен од јаглерод, водород и кислород, формиран од растителен материјал кој бил заробен од други карпи и подложен, во подолг временски период, на комбиниран ефект од бактерии, притисок и топлина.

Јаглените, генерално, се класираат според нивниот ранг. Рангот укажува на степенот на „метаморфоза“ или степен на јагленосување т.е. до кој степен тој созрел од лигнит, суб битуменски јаглени, битуменски јаглени до антрацит. Ваквото созревање на јагленот е проследен со соодветни физички и хемиски особини.

Постоечкиот стандард ISO 11760-2005 година за класификација на јаглените опфаќа ранг на јаглените (кој се заснова на петрографски состав) и класа на јаглените. Стандардот има за цел:

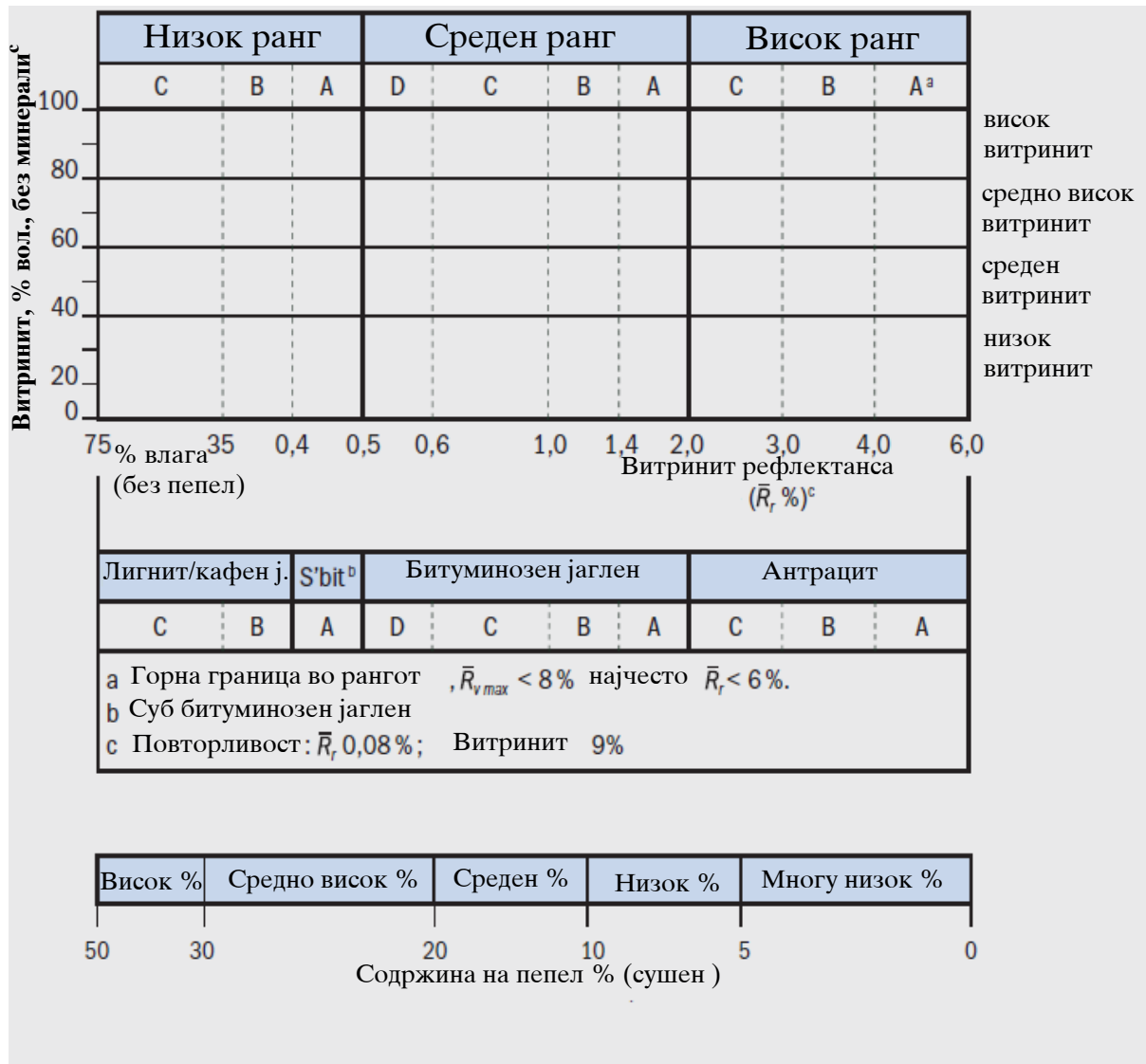
- a) воспоставување класификација на јаглените со која ги стандардизира и термилошки ги дефинира сите аспекти на јаглените, со кое се олеснува меѓународната размена на информации за јаглените.
- b) ISO класификацијата на јаглените ги опфаќа јаглените од секој ранг, а класификацијата сепак е едноставна.
- c) го дефинира поимот „јаглен“ и прави дескриптивна категоризација на јаглените.
- d) параметрите селектирани како основа за ISO класификацијата на јаглените се соодветни на ISO стандардите за анализа на јаглените. Со класификацијата може да се одреди рангот на јагленот, топлинската (калориската) вредност, особини при загревање и степенот на нечистотиите.
- e) Класификацијата е самостојна, базирана само според рангот на јагленот, без други компликации и таа не е во колизија со стандардот ASTM D 388. Класификацијата се базира според рангот на јаглените, а за одредувањето на рангот по потреба се употребува и петрографскиот состав на јаглените.

Структурата на класификациониот систем ISO 11760 е прикажан графички во Табела 9.11. Се гледа поврзаност помеѓу дескриптивниот ранг на јагленот, средната случајна рефлектанца на витринитот ( $\bar{R}_r$ ) и процентот на витринит, преку кој се дефинирани четири витринит категории. Категориите според содржината на пепел се прикажани одделно.

Степенот на рангот е основа на ISO класификацијата. Во нормална дводимензионална презентација на класификацијата, рангот ја формира X-оската, а на Y-оската е прикажан процентот на витринит, кој е употребен како мерка на петрографскиот состав на јагленот. Ова може да се прошири со вклучување на содржината на пепел како дополнителен критериум за класификација.

ISO класификациониот систем е дизајниран да овозможи оценка на широк опсег јаглени. Скалата за ранг на јаглените е базирана на рефлектанцата на витринитот се до лигнитот и кафениот јаглен кои се со најнизок ранг и со најмногу влага. За да нема конфузија со многу други класификации, ISO класификацијата генерално користи изрази „низок“, „среден“ и „висок“ ранг на јаглени. Во секоја од овие категории се користат дополнителни букви за попрецизна поделба, каде што буквата „А“ го означува највисокиот ранг во групата (Табела 9.11. и 9.12.).

Табела 9.11. ISO 11760 класификација на јаглените



Табела 9.12. Критериуми за ранг на јаглените според просечна случајна рефлектанца на витринит

Ранг	$\bar{R}_r$ - Просечна случајна рефлектанца на витринит
<b>Низок ранг</b> (лигнит и суб битуменски јаглени) Влажност при ископ < 75%	$\bar{R}_r < 0,5\%$
<b>Среден ранг</b> (битуменски јаглени)	$\bar{R}_r > 0,5\%$ и $\bar{R}_r < 2,0\%$
Среден ранг <b>А</b> (битуминозен јаглен А)	$\bar{R}_r > 1,4\%$ и $\bar{R}_r < 2,0\%$
Среден ранг <b>В</b> (битуминозен јаглен В)	$\bar{R}_r > 1,0\%$ и $\bar{R}_r < 1,4\%$
Среден ранг <b>С</b> (битуминозен јаглен С)	$\bar{R}_r > 0,6\%$ и $\bar{R}_r < 1,0\%$
Среден ранг <b>Д</b> (битуминозен јаглен Д)	$\bar{R}_r > 0,5\%$ и $\bar{R}_r < 0,6\%$
<b>Висок ранг</b> (антрацит)	$> 2,0\%$ и $> 6,0\%$ [или $\bar{R}_{r\max} > 8,0\%$ ]

Табела 9.13.

## МЕЃУНАРОДНА КЛАСИФИКАЦИЈА НА ТВРДИ ТИПОВИ ЈАГЛЕН

ГРУПИ според особините за коксирање			БРОЈ НА КОД									ПОДГРУПИ според особините за коксирање					
Број на група ↓	Алтернативни параметри за групата		Првиот број од <b>тро цифрениот код</b> ја покажува класата на јаглен одредена според содржината на испарливи материи до 33% V.M и додатно според калориската вредност за јаглени со над 33% V.M.									Број на под-групата ↓	Алтернативни параметри за подгрупата				
	Индекс на бабрење	Roga индекс	Вториот број од кодот ја покажува групата на јаглен според особините кон коксирање.										Дилатометар	Gray-King есеј			
			Третиот број од кодот ја покажува подгрупата на јаглен според особините кон коксирање.														
3	>4	>45					435	535	635				5	>140	>G8		
						334	434	534	634				4	>50-140	G5-G8		
						333	433	533	633	733				3	>0-50	G1-G4	
						332a	332b	432	532	632	732	832		2	≤ 0	E-G	
2	2½-4	>20-45				323	423	523	623	723	823		3	>0-50	G1-G4		
						322	422	522	622	722	822		2	≤ 0	E-G		
						321	421	521	621	721	821		1	контракција само	B-D		
1	1-2	>5-20			212	312	412	512	612	712	812		2	≤ 0	E-G		
					211	311	411	511	611	711	811		1	контракција само	B-D		
0	0-½	0-5															
Број за класите →			0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	Според Табелава, приближната содржина на испарливи материи во следните класи е:				
Параметри за класите	Испарливи материи (d.a.f)	0-3			>3-10	>10-14	>14-20	>20-28	>28-33	>33	>33	>33	>33	Класа 6 ..... 33 - 41%			
	Калориски параметар <sup>a</sup>	-	-	-	-	-	-	-	>7750	>7200 - 7750	>6100 - 7200	>5700 - 6100	Класа 7 ..... 22 - 44%				
													Класа 8 ..... 35 - 50%				
													Класа 9 ..... 42 - 50%				
<b>КЛАСИ (0 – 9)</b>																	
Според испарливи материи до 33% V.M и додатно според калориска вредност за јаглени со 33% V.M.																	

забелешка – (i) каде што содржината на пепел во јагленот е превисока за да се класира јагленот според овој систем, таа мора да се намали лабораториски преку методот плива-и-тоне (или друг соодветен метод). Селектираната специфичната тежина за флотацијата треба да овозможи максимален принос на јаглен со 5 до 10% пепел. (ii) 332a > 14-16% V.M / 332b > 16-20% V.M. <sup>a</sup> Бруто калориска вредност (на база без влага и пепел, 30°C, 96% релативна влажност) во kcal/kg.



ГРУПИ според особините за коксирање			БРОЈ НА КОД									ПОДГРУПИ според особините за коксирање								
Број на група	Алтернативни параметри за групата		Првиот број од три цифрениот код ја покажува класата на јаглен одредена според содржината на испарливи материји до 33% V.M и додатно според калориската вредност за јаглени со над 33% V.M. Вториот број од кодот ја покажува групата на јаглен според особините кон коксирање. Третиот број од кодот ја покажува подгрупата на јаглен според особините кон коксирање.											Број на подгрупата	Алтернативни параметри за подгрупата					
	Индекс на бабрење	Roga индекс													Дијаметар	Gray-King есеј				
3	>4	>45				435	535	635				5	>140	>G8						
						334	434	534	634				4	>50-140	G5-G8					
						333	433	533	633	733				3	>0-50	G1-G4				
						332 <sub>a</sub>	332 <sub>b</sub>	432	532	632	732	832				2	≤0	E-G		
2	2½-4	>20-45				323	423	523	623	723	823				3	>0-50	G1-G4			
						322	422	522	622	722	822				2	≤0	E-G			
						321	421	521	621	721	821				1	контракција само	B-D			
1	1-2	>5-20				212	312	412	512	612	712	812				2	≤0	E-G		
						211	311	411	511	611	711	811				1		B-D		
0	0-½	0-5				100	200	300	400	500	600	700	800	900				0	Не омекнува	A
Број за класите →			0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	Според Табелата, приближната содржина на испарливи материји во следните класи е:							
Параметри за класите	Испарливи материји (d.a.f) →		0-3	>3-10	>10-14	>14-20	>20-28	>28-33	>33	>33	>33	>33	Класа 6 ... 33-41%							
	Калориски параметар →		-	>3 >6.5 -6.5 -10	-	-	-	-	-	>7 750	>7 200 -7 750	>6 100 -7 200	>5 700 -6 100	Класа 7 ... 33-44%						
													Класа 8 ... 35-50%							
													Класа 9 ... 42-50%							

Сл. 9.19. Статистички групи (од I до VII) за тврди јаглени (јаглени со калориска вредност над 5 700 kcal/kg без влага и пепел). Каде што содржината на пепел во јагленот е превисока за да се класира според овој систем, таа мора да се намали лабораториски преку методот плива-и-тоне (или друг соодветен метод). Селектираната специфичната тежина за флотацијата треба да овозможи максимален принос на јаглен со 5 до 10% пепел. 332a >14-16% V.M/332b >16-20%V.M. \*Бруто калориска вредност (на база без влага и пепел, 30°C, 96% релативна влажност) во kcal/kg.

### 9.2.7. Сулфур во јаглените

#### 9.2.7.1. Вовед

Органските материи во јагленот се составени од пет глави хемиски елементи: јаглород, водород, кислород, азот и сулфур. Елементалниот состав на јаглените од различен ранг се дадени во Табела 9.1. Јаглородниот атом го формира скелетот на јагленовата маса, поврзан воглавно со водород. Во структурата на јагленот може да се препознаат ароматични и алифатични СН групи. Преостанатиот празен простор е пополнет со атоми од кислород, азот и сулфур. Постојат исто така јаглородни атоми кои се составен дел на кондензирани ароматични јадра со помала молекулска маса. Со растење на рангот уделот на ваквиот јаглород се зголемува.

Кислородните функционални групи во јагленот се поделени во две групи: реактивни и не реактивни. Реактивни групи се метокси групите (-OCH<sub>3</sub>), карбоксилни (-COOH), хидроксилни (-OH) и карбонилни групи (-C=O). Метокси групите се присутни само во тресетот и кафениот јаглен. Не реактивните кислородни групи се појавуваат во форма на етерски групи и хетероциклични врски, како на пример во форма на фурански соединенија. Со растење на рангот на јаглените уделот на реактивните кислородни форми се намалува, пропратено со зголемување на не реактивните форми на кислород.

Азотот во тврдите јаглени се појавува воглавно во форма на хетероциклични молекули од типот на пирол, пиридин и азот сврзан во форма кватернарни соединенија. Амински и амидни форми на азот се присутни во тресетот и кафениот јаглен, додека во јаглените од повисок ранг се појавува во мали количества.

Со растење на рангот на јаглените ароматичноста  $f_a$  на јаглените (односно содржината на јаглородни атоми од ароматичен тип) расте од 0,66 кај лигнитот, 0,82 кај средно испарливи битуменски јаглени до околу 0,95 кај антрацитот.  $f_a$  претставува дел од вкупниот јаглород кој има ароматичен карактер. Ароматичниот јаглород во јаглените се одредува со помош на <sup>13</sup>C NMR спектроскопија. Созревањето на јаглените е пропратено со елиминирање на вода, кислородни функционални групи и не ароматични СН групи, проследено со прогресивно растење на ароматичните прстени.

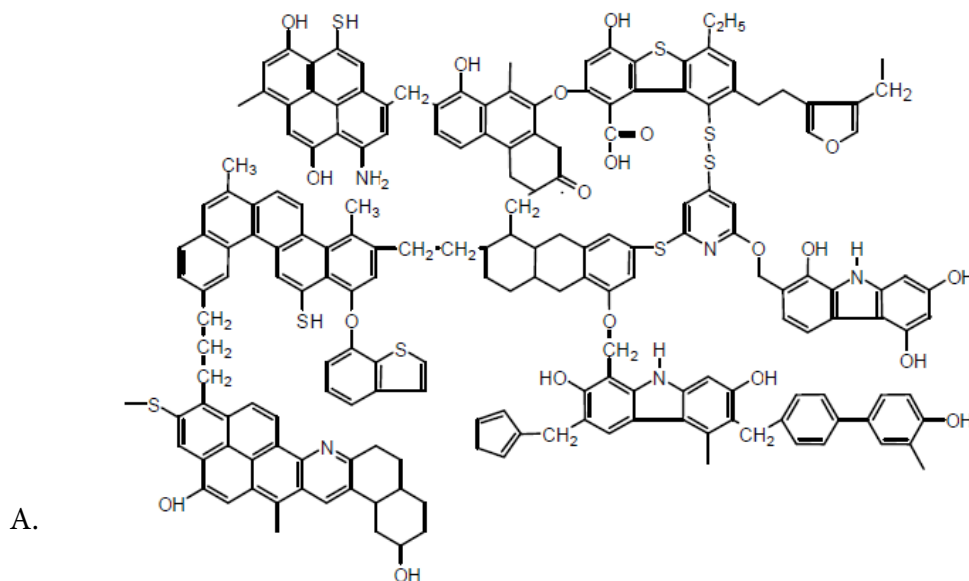
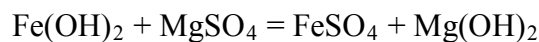
Комплексноста и хетерогеноста на јаглените го прават невозможно одредувањето на структурата на јагленовата молекула. Најчесто споменуван модел за структурата на јаглените е Wisser-овиот (1975 година) и Spiro-Kosky-овиот модел (1982 година) прикажани на Сл. 9.20.

#### 9.2.7.2. Застапеност на сулфурот во јаглените

Содржината на сулфурот во јаглените варира во широки граници од 0,5 % масени до дури 11 % тежински, но вообичаено не надминува 4 % масени. Јаглените со содржина на сулфур под 1 % се класираат како јаглени со ниска содржина на сулфур. Содржината на сулфурот во јаглените е важен параметар во користењето т.е. употребата и цената на јагленот. Јагленот и другите фосилни горива се одговорни за над 60 % од емисијата на сулфур во животната средина. Главен извор на SO<sub>2</sub> се: термоцентрали, рафинерии, домаќинствата и металната индустрија. Вкупната светска емисија на SO<sub>2</sub> од термоцентралите расте за околу 55 милиони метрички тони годишно. При согорувањето на јаглените емисијата на SO<sub>2</sub> е пропорционална на количеството на молекулите сулфур во јагленот.

Содржината на сулфур во јаглените зависи од околината на наслaгите јаглен. Суштински фактор е дали почетно лежиште на тресет, кој се трансформирал во јагленово лежиште, бил во контакт

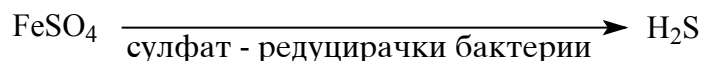
со морска вода. Морската вода е богата со сулфати, во главно магнезиум сулфат. Сулфатите се сметаат како примарен извор на сулфур во јаглените. Железото е втора компонента неопходна за формирање на пирит. Железото било транспортирано од слатки води во различен период од формирањето на јаглените. Сулфатите од морската вода и железото од слатките води стапуваат во следната реакција:



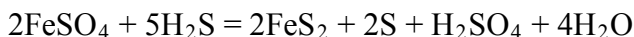
Б. Суббитуминозен јаглен	В. Битуминозен јаглен	Г. Антрацит

Сл. 9.20. Молекулска структура на јаглени од различен ранг. А – битуминозен јаглен – Wisner-ов модел, Б, В, Г – Spiro-Kosky-ов модел.

Во следниот чекор железно(II)сулфатот се трансформира во водороден сулфид под дејство на сулфат редуцирачки бактерии. Оваа реакција најповолно се одвива во алкална средина во редуцирачка атмосфера.



На крајот,  $\text{H}_2\text{S}$  реагира со железно(II)сулфатот и се формира пирит ( $\text{FeS}_2$ ) и елементарен сулфур според следната реакција:



Елементарниот сулфур може да реагира со супстанците од тресетот и продуцира различни видови органски соединенија на сулфурот. Ова значи дека елементарниот сулфур кој е спореден продукт од формирање на пиритот игра важна улога во формирањето на органскиот сулфур во јаглените. Така, сулфурот во јаглените со голема содржина на сулфур потекнува воглавно од бактериската редукција на сулфатите кои се содржат во морската вода, а која навлегла во раниот период на дијагенезата на тресетот. Ако јагленот е формиран во околина на слатка вода, сулфурот потекнува од растенијата кои го формирале тресетот. Растенијата и микро организмите имаат аминокиселини кои содржат сулфур, какви што се метионин и цистеин. Како резултат на ова јаглените ќе содржат мало количество на сулфур од вакво потекло.

Пиритот кој се формирал истовремено со јагленот во мочуришниот тресет се нарекува сингенетски, а тоа се случувало пред 300 милиони години во ерата на Карбон. Сулфидите кои се формирале во јагленовото лежиште во првиот период од јагленосувањето се нарекуваат епигенетски. Најчести форми на епигенетски железен сулфид во јаглените се пиритните наслаги на краевите од јагленовите лежишта.

### 9.2.7.3. Форми на сулфур во јаглените

Присутниот сулфур во јаглените е класиран како неоргански и органски сулфур. Во неоргански сулфур спаѓаат пиритски сулфур, сулфати и елементарен сулфур. Пиритскиот и органскиот сулфур заедно го сочинуваат најголемиот дел од вкупниот сулфур во јаглените. Вообичаено во јаглените е доминантен пиритскиот сулфур.

#### 9.2.7.3.1 Неоргански сулфур

**Пиритен сулфур.** Неорганскиот сулфур кој се наоѓа во јаглените воглавно е во форма на слободен пирит. Железо сулфидот ( $\text{FeS}_2$ ) освен како пирит може да се појави и во форма на минералот марказит. Пиритот и марказитот се диморфи, т.е. тие се идентични по хемиски состав, но имаат различна кристална форма. Марказитот при загревање на околу  $450\text{ }^\circ\text{C}$  поминува во пирит кој е постабилна форма. Во некои јаглени застапени се во значително количество и други сулфиди какви што се галенит ( $\text{PbS}$ ), халкопирит ( $\text{CuFeS}_2$ ), арсенопирит ( $\text{FeAsS}$ ) и сфалерит ( $\text{ZnS}$ ).

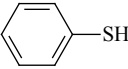
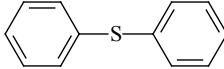
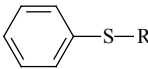
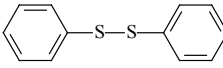
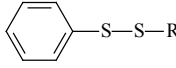

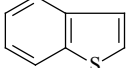
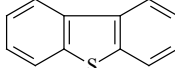
**Сулфати.** Сулфатниот сулфур во јаглените се појавува помалку од 0,1 % масени, најчесто во форма на гипс ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) и железно сулфат. Железно сулфатот е резултат на оксидација на пиритот во текот на складирањето на јагленот. Пиритот и марказитот брзо се оксидираат кога се изложени на влага и воздух, формирајќи различни форми на феро и фери сулфати (сомонолките  $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , мелантерит  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  и јарозит ( $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ). Количеството на железни сулфати може да биде употребено како индикатор за временската изложеност на јаглените.

**Елементарен сулфур.** Содржината на елементарен сулфур во јаглените е многу мало, помалку од 0,001 % масени. Кога јагленот е изложен на атмосферски влијанија се формира елементарен сулфур со оксидација на присутниот пирит, при што концентрацијата на елементарен сулфур може да се искачи и до 0,3 % масени. Елементарниот сулфур исто така може да биде формиран и под дејство на бактерии.

#### 9.2.7.3.2. Органски сулфур во јаглените

Под органски сулфур во јаглените се подразбира сулфурот кој е сврзан во органската матрица на јагленот. Тој се појавува во форма на четири функционални групи прикажани во Табела 9.20.

**Табела 9. 14.** Типови органски сулфур во јаглените\*

Алкил и ароматични тиоли	$R-SH$ , 
Алкил, ароматични и мешани сулфиди	$R-S-R'$ ,  , 
Алкил, ароматични и мешани дисулфиди	$R-S-S-R'$ ,  , 
Тиофени	 ,  , 

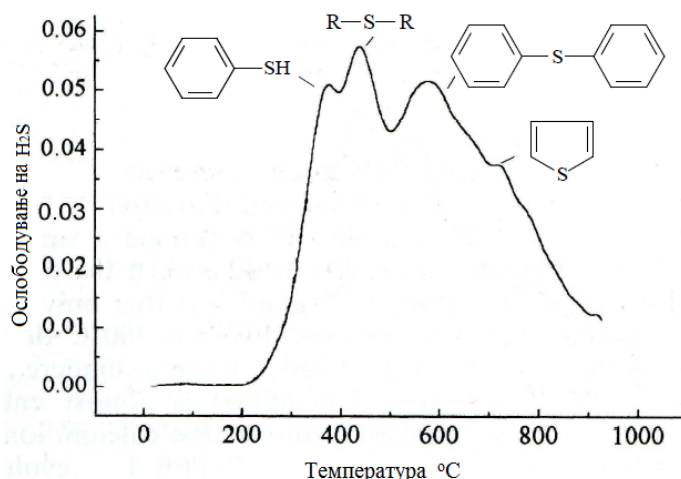
\* R и R' означува алкил групи.

Сознанијата за органскиот сулфур во јаглените воглавно се добиени врз основа на анализите на деградационите продукти на јагленот во текот на пиролизата и втечнувањето на јаглените. Застапеноста на одделни функционални групи на органскиот сулфур во матрицата на јаглените зависи од рангот на јагленот. Поголемиот дел од органскиот сулфур во јаглените од понизок ранг е во форма на тиоли и сулфиди, додека во јаглените со повисок ранг е застапен тиофенскиот тип органски сулфур.

Најпогодна метода за одредување на типот на функционалната група во органскиот сулфур во јаглените е температурно програмираната редуција при атмосферски притисок (AP-TPR-atmospheric pressure-temperature programmed reduction). Техниката се базира на фактот дека секоја форма на функционална група на органскиот сулфур се редуцира во проток на водород до  $H_2S$  при специфична температура. На Сл. 9.21. е прикажано ослободување на  $H_2S$  од различни функционални групи на органскиот сулфур од лигнит.

#### 9.2.7.4. Однесување на сулфурот во текот на обработката на јагленот

Присуството на сулфур во јаглените е непожелно без разлика дали јагленот се користи во сурова состојба или се подложува на понатамошна обработка. Најрелевантни конверзии на јагленот се согорувањето и коксирањето. Скоро целото количество на кафен јаглен се употребува во термоцентралите. Околу 10 % од светското производство на јаглените со повисок ранг се користи за добивање на кокс, а остатокот за загревање и во термоцентралите. Во последниве години се зголемува примената на гасификација на јаглените при што се добива метан и синтетички гас.



Сл. 9.21. AP-TPR кинетограм на лигнит.

**Согорување.** Во текот на согорувањето сите форми на сулфур во јаглените допринесуваат во емисијата на сулфур. Според тоа, познавањето на вкупното количество на сулфур во јаглените овозможува процена на потенцијалната опасност за животната средина. Кога јагленот согорува тој емитува сулфурни оксиди (воглавно  $\text{SO}_2$  и мали количества на  $\text{SO}_3$ ) и азотни оксиди ( $\text{NO}_x$ ). Овие гасови се прекурзори на киселите дождови, кои имаат штетни ефекти врз човековото здравје, слатките води и вегетацијата. Сулфурните оксиди доведуваат до корозија на металните делови од бојлерите. Ако температурата на согорување е пониска од  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  дел од  $\text{SO}_x$  може да останат во пепелта како калциум минерали во форма на калциум сулфат.

**Коксирање.** Сулфурните соединенија почетно присутни во јаглените при загревањето на јагленот се разложуваат и може да реагираат со продуктите добиени со пиролиза на јагленот. Како резултат на ова дел (45-65%) од сулфурот останува во коксот, додека остатокот поминува во катранот и гасот. Содржината на сулфур во гасот изнесува околу  $5\text{-}7\text{ g/m}^3$ , од кои 95-98% сулфур е во форма на  $\text{H}_2\text{S}$ , а остатокот се гасовити сулфурни соединенија  $\text{CS}_2$ ,  $\text{COS}$  и алкил тиоли. Гасот понатаму се десулфуризира до содржина на сулфур помала од  $0,5\text{ g/m}^3$  и се употребува за индустриски цели. Во катранот од јаглените сулфурот е во форма на тиофен и неговите деривати. Распределбата на сулфурот откако ќе заврши пиролизата на јагленот зависи од рангот на јагленот, типот и содржината на сулфурните форми и на крајот од типот и содржината на неорганските конститuentи во јагленот. Отстранување на сулфурот од јаглени со низок ранг во текот на пиролизата е поедноставно, отколку од јаглени со повисок ранг заради помалата концентрација на тиофенски структури во органската матрица на јаглените.

Без разлика на рангот на јагленот пиритот на температура помеѓу  $350$  и  $600\text{ }^\circ\text{C}$  се разложува до не стехиометрискиот пиротит ( $\text{FeS}_{1+x}$ ) и елементарен сулфур. Насцентниот елементарен сулфур може да се инкорпорира во јагленовата скелетна мрежа преку реакција со јаглеводородната матрица формирајќи стабилни органско-сулфурни групи. На температура од  $700\text{ }^\circ\text{C}$  конверзијата на пиритот до троилит ( $\text{FeS}$ ) е скоро целосна.

Во текот на пиролизата органските сулфурни функционални групи во јаглените се разложуваат воглавно до  $\text{H}_2\text{S}$  и други испарливи сулфурни соединенија. Термално стабилните органски сулфурни групи, какви што се арил сулфидите и тиофените, заедно со  $\text{FeS}$ , остануваат во високо температурните коксови. Имајќи го предвид приносот на кокс при процесот на коксирање, содржината на сулфур во коксот е малку пониска отколку содржината на сулфур во почетниот јаглен. Присуството на сулфур во коксот не е пожелно во сите процеси во кои се применува кокс. Кога во високите печки се употребува кокс со висока содржина на сулфур,

квалитетот на леаното железо се намалува. Заради тоа во високите печки се додава варовник и повеќе кокс за да се намали содржината на сулфур во леаното железо, со тоа се зголемува количество на згура.

#### 9.2.7.5. Отстранување на сулфурот од јаглените

Во јаглените постојат две главни форми на сулфур: пиритен и органски сулфур. Сулфатите и елементарниот сулфур имаат многу мал удел во вкупното количество сулфур во јаглените. Пиритот може да се отстрани од јаглените по механички пат, без да се наруши на структурата на јагленот. Со ова се зачувуваат хемиските, физичките и технолошките особини на јаглените. Од друга страна, отстранувањето на органскиот сулфур од јаглените повлекува деградацијата на органската структура на јаглените, а како последица на тоа и промена на особините на јагленот.

Во случај кога јагленот се користи во термоцентралите, постојат два начини да се контролира емисијата на сулфур во околината. Првата опција е да се отстрани сулфурот од јагленот пред тој да се спали (*пред согорување*). Алтернативниот начин е сулфурните оксиди кои се добиваат при согорувањето на јагленот да се апсорбираат во „скрубер“ (*по согорување*). Исто така, сулфурот кој се ослободува во текот на согорувањето на јагленот може да се апсорбира ако во јагленот се додадат неоргански апсорбенти на сулфурни гасови.

*Десулфуризирање на јаглените пред согорувањето.* Оваа постапка вклучува примена на физички и хемиски методи. Во индустријата за отстранување на пиритот се користи методот кој се базира на различната густина на пиритот и јагленот. Специфичната тежина на јагленот е околу 1,5, додека на пиритот изнесува 5,0. Според тоа, гравитационата сила ќе го спушти пиритот на дното во контејнерот со јаглен. Гравитационото раздвојување на пиритот и јагленот вклучува различни типови сита, спирали и базени кои се полнат со суспендиран иситнет јаглен во вода. Големината на честичките на пиритот треба да бидат поголеми од 10  $\mu\text{m}$ . Покрај во вода, јагленот може да биде суспендиран и во други течности со поголема густина.

Отстранувањето на органскиот сулфур од јаглените бара хемиски десулфуризациски техники со кои употребата на некои од нив овозможува отстранување и на пиритот. Хемиските методи се применуваат исклучиво за лабораториски цели. Хемиската десулфуризација предизвикува извесно нарушување на структурата на јагленот, бидејќи дел од јагленот се отстранува заедно со органскиот сулфур. Повеќето од постоечките успешни процеси на отстранување на органскиот сулфур од јагленот употребуваат реакции на оксидација и супституција при алкални услови.

*Десулфуризирање на јаглените по согорувањето.* При согорувањето на јагленот постојат две форми на сулфур: согорлив сулфур и не согорлив сулфур. Согорливиот сулфур го сочинува вкупното количество испарлив сулфур. Овој сулфур се отстранува како SO<sub>x</sub> во текот на целосното согорување на јагленот. Несогорливиот сулфур е сулфурот кој останува во пепелта по согорувањето на јагленот, воглавно во форма на калциум сулфат. Сумата од согорлив и несогорлив сулфур го дава вкупното количество на сулфур во јагленот. При десулфурирањето на јаглените по нивното согорување, сулфур диоксидот кој се формира во текот на согорувањето на јагленот се отстранува од гасовите на согорувањето со помош на апсорбенти каков што е CaO. Апсорбираниот сулфур поминува во цврста состојба што е погодна за ракување како отпад. Постојат два пристапи на отстранување на сулфурните оксиди од гасови добиени со согорување на јагленот. Првиот е со помош на скрубери кои се надвор од печките.



Низ скрубелот минуваат гасовите од согорувањето од кои селективно се апсорбираат сулфурот. Најчести апсорбери се варно млеко (гасена вар -  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) и варовник ( $\text{CaCO}_3$ ). Втората техника се базира на директно инјектирање на апсорбент заедно со јагленот во пламеникот. Сулфурот се апсорбира откако ќе достигне гасна фаза. Во термоцентралите инсталациите за десулфуризација на согорливите гасови количеството на отстранет сулфур изнесува 72–90 % од вкупниот сулфур.



Методи за анализа на сулфурот во јаглените

Анализата на сулфур во јаглените е потребна за одредување на квалитетот на самиот јаглен и продуктите кои се добиваат од јагленот. Дизајнирањето на процесите на десулфуризација за конкретен јаглен бара познавање на содржината на сулфур како и хемиските форми на сулфурот. При анализираните јаглени се разликуваат следните форми на сулфур:

Согорлив сулфур $S_c$	Вкупен сулфур $S_T$	Неоргански сулфур $S_{inorg}$	Пиритен сулфур $S_p$
Не согорлив сулфур $S_A$			Сулфатен сулфур $S_{SO_4}$
			Елементарен сулфур $S_{el}$
		Органски сулфур $S_o$	

Постапките за одредувањето на формите на сулфур во јаглените се опишани во ISO 157 и ASTM D-2492 стандардите. Според овие стандарди сулфатниот и пиритниот сулфур во јаглените се одредува директно, додека органскиот сулфур се пресметува како разлика од вкупниот сулфур и сумата од сулфатен и пиритен сулфур. Одредувањето на пиритниот и сулфатниот сулфур се базира на фактот дека за разлика од сулфатите, пиритот не е растворлив во хлороводородна киселина, туку во азотна киселина.

За анализата на сулфурни форми во коксот не се одредени посебни стандарди. Во коксот се појавуваат следните форми на сулфур:

Вкупен сулфур $S_T$	Неоргански сулфур $S_{inorg}$	Сулфиден сулфур $S_s$
		Сулфатен сулфур $S_{SO_4}$
	Органски сулфур $S_o$	

**Анализа 50. Одредување на вкупен сулфур во јаглените.**  
(ISO 334, ISO 351, ASTM D-3177)

Вообичаен метод за одредување на вкупниот сулфур во јаглените е метод на согорување. Според ISO и ASTM стандардите постојат неколку мерни техники за одредување на вкупниот сулфур: гравиметриски методи (Eschka-ов метод и метод на калориметриска бомба) и метод на спалување на високи температури.

*Eschka-ов метод.* Постапката се состои во мешање на јаглен со Eschka-ова смеша (1 дел  $Na_2CO_3$  и 2 дела  $MgO$  калциниран) и загревање во порцеланско садче во печка на температура од 800 °C (ISO 334, ISO 351, ASTM D-3177). Садчето се остава на таа температура се додека оксидацијата не биде целосна. Сулфурните соединенија кои се ослободуваат во текот на загревањето реагираат со  $MgO$  и  $Na_2CO_3$  формирајќи сулфити и сулфати. Откако ќе се изврши

оксидацијата на сулфитите со водороден пероксид ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), вкупните сулфати се таложат со бариум хлорид ( $\text{BaCl}_2$ ) во жежок раствор како бариум сулфат ( $\text{BaSO}_4$ ). Откако ќе се филтрира и промие, талогот од  $\text{BaSO}_4$  се жари на  $815\text{ }^\circ\text{C}$  до константна маса. Вкупната содржина на сулфур во јагленот се пресметува од масата на  $\text{BaSO}_4$ .

*Метод на калориметриска бомба.* Овој метод се применува во лаборатории кои често одредуваат калориската вредност на јаглените, применувајќи калориметриска бомба (ASTM D-2015, ASTM D-3286). Откако примерокот на јаглен во калориметриската бомба ќе согори во атмосфера на кислород, бомбата се лади, се изедначува притисокот и темелно се мие внатрешноста на бомбата со вода и растворот се собира. Потоа растворот се третира со амониум хидроксид за да се исталожат железните јони во форма на железо оксид ( $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ) кој се отстранува со филтрирање. Во растворот се додава  $\text{BaCl}_2$  за да се исталожат сулфатите кои се одредуваат гравиметриски.

*Метод на спалување на високи температури.* Според овие методи (ISO 352, ISO 587, ASTM D-2361, ASTM D-4208), јагленот прво се спалува во атмосфера на кислород на  $1350\text{ }^\circ\text{C}$ , при што сулфурот целосно поминува во оксиди на сулфурот во гасна фаза. Количеството на сулфурните оксиди добиени со спалување на примерокот може да биде одредено со различни алтернативни методи какви што се кисело-базна титрација, јодометриска титрација и инфрацрвена апсорпција. Најприменувана метода од овие е кисело-базната титрација. Во оваа процедура сулфурните гасови се спроведуваат во апсорпциона цевка во која има раствор од  $\text{H}_2\text{O}_2$ . При тоа настанува реакција помеѓу сулфурните оксиди и пероксидот и се добива сулфурна киселина која се титрира со стандарден раствор.

Гравиметриските методи се подолготрајни и потребно е искуство. Методот на спалување на високи температури е побрз. Во последно време се во употреба автоматизирани анализатори на сулфур кои се базираат на методот на спалување на високи температури, при што истовремено покрај сулфурот се одредуваат и јаглерод, водород и азот. Целата анализа трае помалку од 20 минути, но при анализирањето потребни се стандардни референтни материјали.

### **Анализа 51. Одредување на различни форми на сулфурот во јаглените**

За да се одреди сулфатниот сулфур примерокот јаглен се третира со 20%  $\text{HCl}$ , се врие за време од 20 минути. Откако ќе се исфилтрира и промие, не растворениот јаглен се чува за одредување на пиритниот сулфур. Екстрахираните сулфати се таложат како  $\text{BaSO}_4$  за гравиметриско одредување.

*Пиритен сулфур.* Јагленот заостанат од одредувањето на сулфатен сулфур се промива со 18%  $\text{HNO}_3$  на  $65\text{ }^\circ\text{C}$  во период од еден час, при што се раствора пиритот. Со овој третман сите форми на железо поминуваат во  $\text{Fe}(\text{III})$ , а пиритниот сулфур поминува во сулфат. Откако ќе се исфилтрира, филтратот се концентрира и најчесто железото се одредува со атомска апсорпциона спектроскопија. Главна примена на одредувањето на пиритен сулфур е поврзана со чистење (отстранувањето) на сулфурот од јагленот, бидејќи пиритот се отстранува од јагленот преку гравитациони сепаративни техники. Затоа одредувањето на концентрацијата на пиритниот сулфур може да се употреби за оценка колку добро сулфур е отстранет од јагленот.

*Елементарен сулфур.* Бидејќи елементарниот сулфур е оксидационен продукт на пониско валентен сулфур, тој не е важен фактор во не обработениот јаглен. Заради тоа, според ISO и ASTM методите за анализа на сулфурни форми во јаглените се смета дека во јаглените се присутни само три форми на сулфур. Како последица на ова, постојат стандардни аналитички постапки за одредување на пиритен, сулфатен и органски сулфур. Органскиот сулфур се

одредува на индиректен начин т.е. со одземање на пиритниот и сулфатниот сулфур од вкупниот сулфур. Значи, ако елементарниот сулфур е присутен во јаглените, тој е вклучен во така наречениот органски сулфур. Ова повлекува дека во некои случаи количеството на органски сулфур реално е зголемено. Постои не стандарден метод за одредување на елементарен сулфур преку екстракција на јагленот со циклохексан и квантитативна анализа на екстрактот со GC-MS.

*Органски сулфур.* Директното одредување на органскиот сулфур е тешко, бидејќи тој е присутен во различни функционални групи и е дисперзиран во органската матрица на јагленот. Затоа тој се одредува индиректно. Според ASTM D2492 стандардот органскиот сулфур  $S_o$  се одредува според следната разлика:

$$S_o = S_T - (S_p + S_{SO_4})$$

Каде ( $S_T$ ) претставува вкупен сулфур, ( $S_p$ ) пиритен сулфур и ( $S_{SO_4}$ ) сулфатен сулфур кои директно се одредуваат според ISO и ASTM методите. Точноста на одредувањето зависи од точноста на одредувањето на  $S_T$ ,  $S_p$  и  $S_{SO_4}$ . Вкупната грешка при одредувањето на органскиот сулфур може да биде значајна ако грешките потекнуваат од поодделните одредувања се акумулираат.

*Сулфиден сулфур.* Сулфидниот сулфур е присутен во кумурот и коксот. Тој се формира при разложување на пиритот во текот на пиролизата на јагленот. За одредување на пиритниот сулфур примерокот јаглен се третира со раствор од 20% HCl. Ослободениот  $H_2S$  гас се спроведува во раствор  $(CH_3COO)_2Cd$ , при што сулфидниот сулфур се таложи како кадмиум сулфид (CdS). Количеството на исталожениот кадмиум сулфид се одредува јодометриски со титрација со 0,1 M раствор натриум тиосулфат ( $Na_2S_2O_3$ ).

### 9.3. Кокс

#### 9.3.1. Вовед

Коксот претставува вештачки јаглен добиен преку втора (секундарна) карбонизација на јаглен од понизок ранг, при што добиениот кокс е јаглен со повисок ранг од почетниот јаглен. Коксот е јаглен кој според скалата на созреаност (јагленосување) зазема средишна положба во рангот на јаглените. Според ISO класификацијата коксот поседува рефлектанца помеѓу 0,6 до 1,7%.

Коксот може да се дефинира и како цврст карбонизиран остаток од битуменски јаглени со ниско количество пепел и сулфур. За да се добие кокс битуменскиот јаглен се загрева на температура од 1000 °C во печки без присуство на кислород при што се отстрануваат испарливите материји, а фиксираниот јаглерод и пепелта се фузираат. Коксот се користи како гориво и како редуцирачко средство во металургијата. Коксот од јаглен е сив, цврст и порозен; топлинската вредност изнесува 29,6 MJ/kg. Споредни продукти при добивањето на кокс од јаглен се: битумен (асфалт), амонијак, лесни масла и „јагленов гас“.

#### 9.3.2. Добивање

Коксот се добива кога битуменскиот јаглен се пече за да се отстранат испарливите материји, при што тој се трансформира во сунѓереста супстанца наречена кокс (некои од ослободените гасови, како метанот на пример, може да се употребат како гориво). Коксот се употребува во високите печки при топење на железната руда, бидејќи развива високи температури и гасови кои се потребни при процесот на топење, а исто така ја спречува оксидацијата на елементарното стопено железо. тој се користи и при добивањето на цемент.

Во технологијата на јаглените позната е класификацијата во однос на употребата. Првата група се јаглен за добивање параа (за производство на енергија), а втората група се јаглени за добивање кокс.

Битуменскиот јаглен за да може да се употреби за добивање на кокс мора да исполнува повеќе критериуми какви што се: содржина на влага, пепел, сулфур, испарливи материји, катран и соодветна пластичност. Јаглените за коксирање се разликуваат од јаглените за горење, но разликата не е во начинот на нивното формирање туку во содржината на различните мацерали. Овие параметри се важни за да се добие кокс со задоволителна цврстина. Друга карактеристика на јагленот за добивање на кокс е тој да не набабрува премногу во текот на процесот, а со тоа да се избегне оштетување на печката. Ако јагленот содржи поголемо количество испарливи материји при коксирањето ќе се добијат поголеми количества на споредни продукти. Се препорачува за добивање на кокс јагленот да содржи 26-29% испарлива материји.

Кога јагленот се загрева со постепено покачување на температурата во отсуство на воздух тој се разложува испуштајќи вода, хемиски комплексен катран, смеша од гасови и останува цврст остаток. Составот и особините на цврстиот остаток зависат од максималната температура на која јагленот е загреан. Ако процесот е спроведен до конечна температура под 700 °C (ниска температура на карбонизирање) се добива кумур или полу кокс, а ако температурата се зголеми на околу 900 °C (висока температура на карбонизирање) се добива цврст остаток наречен кокс. Во текот на загревањето, јагленот прво поминува во пластична состојба, а потоа се добива цврст и порозен кокс со неправилна форма.

Коксот се употребува во големи количества како гориво и како реактант во високите печки при добивање на метали.

Параметрите при процесот на коксирањето се местат на таков начин што ќе доведе до висок принос на кокс со механичка цврстина и посакувана реактивност. Покрај брзината на згревање, крајната температура и времето на киснење (soaking time), рангот на јагленот кој се употребува при добивањето на кокс има клучна улога за квалитетот на добиениот кокс. Во практиката се користат помешани јаглени од различен ранг (блендиран јаглен) наместо јаглен од еден ранг. Јаглените од висок ранг во блендираниот јаглен за добивање на кокс учествуваат со околу 5-10 % масени како адитив за да се намали количеството на испарливи материи и да се добие кокс со подобри механички особини. Содржината на испарливи материи во јагленот за добивање на кокс се движи од 25-27 % масени. Исто така содржината на пепел на јагленот влијае врз квалитетот на добиениот кокс. Ако јагленот содржи повеќе од 10-12 % минерални материи, тој не е подобен за добивање на кокс.

Термалното разложување на јагленот е многу комплексно. Упростена шема на процесот на коксирање е прикажана на Сл. 9.22. Во етапата пред да започне омекнувањето на јагленот, влагата, заробените гасови  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{S}$  го напуштаат јагленот, а исто така околу јагленот се појавуваат и мали количества катран и јаглеводороди. Јагленот поминува во пластична состојба на околу 350 °C и почнува да набабрува како резултат на ослободување на гасови кои се генерираат од процесот на крекирање. Ширењето на примерокот е ограничено од сидовите на печката и зголемениот притисок во печката. Зголемениот притисок помага да се пополни целиот простор со високо вискозната пластична фаза и да ги сврзе заедно не омекнатите честички. Меѓутоа, процесот на бабрење мора да се контролира преку составот на блендираниот јаглен, за да се спречи оштетувањето на печката. Кога ќе се постигне температура околу 500 °C, започнува процес на полимеризација и вмрежување што предизвикува зголемување на вискозоста и на крај повторно стврднување на пластичната маса. Од заробените гасови во полу коксот се формира примарната порозна текстура. На температура над 500 °C процесот се одвива понатаму до цврста состојба. На температура од 670 до 720 °C примерокот јаглен се смалува и ваквата форма се нарекува семи-кокс. Во етапата на секундарното карбонизирање се одвива втор процес на ослободување на гасови – водород и метан. Ваквото ослободување на гасови од цврстата состојба предизвикува механички промени кои водат до мрежа од пукнатини во коксот. Процесите на смалување и напукнување се до извесна мера пожелни, бидејќи овозможуваат полесно извлекување на коксот од печката.

При процесот на коксирање може да се разграничат три етапи:

- I. Ослободување на влага помеѓу 100 и 150 °C.
- II. Примарно разложување на јагленот помеѓу 350 и 500 °C, проследено со формирање на катран. Се забележува омекнување на јагленот и негово пластифицирање.
- III. Секундарното разложување се одвива на максимум околу 700 °C, проследено со ослободување на водород.



Сл. 9.22. Карактеристични температури на карбонизирање и етапи во текот на процесот на формирање на кокс

Процесот на коксирање може да се разгледува и од петролошки аспект, односно какви промени се одвиваат во мацералите на јагленот од кој се произведува кокс. Според очекувањата, сите мацерали не се однесуваат подеднакво во процесот на коксирање. Витринитот во текот на коксирањето се однесува како врзувач (binder), додека инертинит мацералите ги агрегираат и ги зајакнуваат сидовите на ќелиите на коксот. Значи, за да се добие цврст кокс, почетниот јаглен треба да има ранг во кој витринитот треба да биде придружен со соодветно ниво на инертинит.

*Индустриско добивање на кокс.* Индустриското производство на кокс се одвива во стандардни печки. Печката е со димензии 12-18 m должина, 4-8 m височина и 0,4-0,5 m ширина, со врати на горниот и долниот дел, 80 вакви поединечни печки се редат една до друга во батерија. Топлинската енергија за процесот на коксирање се добива од согорувањето на коксовиот гас. Постојат два системи на полнење на печките. Најчесто печките се полнат од горниот дел според гравитационен принцип. Другиот систем на полнење е хоризонтално полнење при кое јагленот е поставен во метални кутии. Процесот на коксирање се одвива во целосно затворени метални кутии. Кога процесот на коксирање ќе заврши, вратите на печката се отвораат и жешкиот кокс се истура во вагончиња. Потоа, коксот се лади и се суши. Споредните продукти од коксирањето (течности и гасови) се собираат и одделно се процесираат.

Заради ширината на печката и слабата термална спроводливост на полнењето, при процесот на коксирање внатре во печката се појавува голем температурен градиент. Основните процеси (етапи) на коксирањето (омекнување, бабрење, повторно стврднување итн.) се одвиваат постепено во одредени зони кои се движат од надворешниот долен дел кон внатрешниот горен дел на печката. Крајната температура во горниот дел е околу 1000 °C, што овозможува да се добие кокс со посакуваниот квалитет. Целиот процес трае помеѓу 12-24 часа. Приносот од процесот на коксирање многу зависи од рангот на јагленот, но најчесто приносот е во опсег од 75-80%.

*Методи за одредување на погодноста на јагленот за коксирање.* Погодноста на јагленот или блендирани јаглени за процесот на коксирање може да се оцени лабораториски преку неговите карактеристики за коксирање, какви што се одредување на пластичноста, особини при жарење и способноста кон бабрење (види Анализа А44, А47, А48).

### 9.3.3. Примена на коксот

Како што напоменаваме, коксот се применува како гориво и како редукично средство при добивање на железо во високите печки и добивањето на други метали во металургијата. Металуршкиот кокс се внесува во високите печки заедно со железната руда (железен оксид, најчесто магнетит или хематит) и варовник. Низ високата печка се пропушта топол воздух и железната руда се редуцира до течно метално железо, кое паѓа на дното од печката, каде периодично се излева во калапи. Во високите печки коксот има четири функции: **1.** тој е гориво кој обезбедува топлина за одвивање на хемиските реакции; **2.** тој со жешкиот воздухот реагира и формира јаглероден моноксид, кој од своја страна ги редуцира железните оксиди и формира железо метал; **3.** коксот ја одржува пермеабилноста на високата печка; и **4.** како единствен цврст материјал во реакционата зона коксот го држи товарот во високата печка. За успешно да ја извршува улогата на потпора коксот мора да поседува доволна цврстина за да се избегне рушење на полнењето во печката. Значи, цврстината на металуршкиот кокс е најважна негова карактеристика.

Исто така, коксот се користи при добивање на синтетички гасови, кои се смеша од јаглероден моноксид и водород.

#### 9.3.4. Особини на коксот

Специфичната тежина на коксот изнесува околу 0,77. Тој е многу порозен. Важна карактеристика за коксот е содржината на пепел и сулфур, која што директно зависи од употребениот јаглен за неговото добивање. Коксот со помалку пепел и сулфур има повисока цена на пазарот. Големината и цврстината на честичките на коксот во високите печки е важна, бидејќи ако коксот е премногу ситен ќе го спречи движењето на гасовите низ високата печка.

Содржината на вода во коксот по коксирањето практички е нула, но често во него има заробено вода кој може да помине во високите печки. Порозната структура на коксот апсорбира извесно количество вода, најчесто околу 3-6% од неговата маса. Во современите коксари порите на коксот се пополнуваат со воздух.

**Типови кокс.** Во комуникациите поврзани со коксот вообичаено се прави разлика помеѓу неколку поважни типови кокс:

*Обичен кокс (Coke Oven Coke).* Обичниот кокс е цврст продукт добиен со карбонизација на јаглен на висока температура. Тој има ниско количество влага и испарливи материи и има механичка цврсти погодна за примена во високите печки. Се употребува воглавно во металургијата како извор на топлина и како хемиски реагенс.

*Гасен кокс (Gas Coke).* Гасниот кокс е спореден продукт при карбонизацијата на јаглен за добивање на гас. Тој се применува воглавно за загревање.

*Ситен кокс (Coke Breeze)* е кокс чии честички се помали од 10 mm. Ситниот кокс е остаток од сеењето на коксот добиен од битуминозен или кафен јаглен.

*Полу кокс (Semi Cokes).* Кокс добиен со карбонизација на ниски температури.

*Кокс од кафен јаглен (Brown Coal Coke).* Цврст продукт добиен со карбонизација на ниски температури на кафен јаглен. Најчесто се пакува во форма на брикети.

*Петрол кокс (Petroleum coke).* За разлика од коксот добиен од јаглен, петрол коксот претставува цврстиот остаток добиен во рафинериите за сурова нафта кој личи на кокс, но содржи многу нечистотии и не се користи во металургијата.

## Анализа 52. Одредување на Micum индекс на коксот

Главна особина на коксот е неговата јачина и цврстина. За одредување на овие карактеристики на коксот најважен и најстар тест е тестот за одредување на индексот на кршливост (Micum index), односно јачината на честичките на коксот со зададената гранулација. Овој тест се изведува на следниот начин: 50 kg примерок кокс се става во специјално дизајниран метален цилиндер со димензии 1 m должина и 1 m дијаметар, и цилиндарот се ротира околу хоризонталната оска со 25 вртежи во минута за време од 4 минути (100 вртежи вкупно). Ваквата ротација има комбиниран ефект на абразија и кршливост врз коксот. Гранулацијата (распределбата на честичките по големина) на примерокот по изведбата на овој тест се одредува со сито анализа (гранулометриски). Добиените резултати се изразуваат како тежински процент на честички кокс поголеми од +40 mm, означени како mesh M40 (или M<sub>40</sub>) и проценти масени на честички со големина (гранулација) на кокс помали од -10 mm (M<sub>10</sub>). Поголеми вредности за M40, односно помали вредности за M10 укажуваат на цврст кокс. (British Standard BS1016).

## Анализа 53. IRSID тест за коксот

Овој тест е воведен од францускиот истражувачки центар за железо (Institut de recherche de la sidérurgie). IRSID тестот се изведува во истата апаратура како и micum тестот, а се разликува во следното:

1. Примерокот што се анализира се сее со сито со кружни отвори од 20 mm, наместо 63 mm.
2. Примерокот во барабанот се ротира со 500 вртежи, наместо 100.
3. Се изведуваат два индекси: остаток над 20 mm, наречен I20 индекс, и поминато низ сито од 10 mm, наречен I10 индекс.

Постои корелација помеѓу M10-I10, но нема корелација со M40. Во практиката дозволено е да се пресмета M10 со грешка  $\pm 0,5$  од I10; и да се пресмета I10  $\pm 1$  од M10. IRSID тестот во суштина е тест на кохезивноста на коксот. Параметрите I 10 и I 20 имаат исто значење.

## Анализа 54. Комбиниран Micum / Irsid тест за коксот

Овој тест се базира на ISO 556 стандардот. Се изведува на следниот начин: 25 kg репрезентативен примерок кокс со гранулација +20 mm, се поставува во специфичен барабан и барабанот со примерокот се врти 100 пати. Примерокот од коксот се вади од барабанот, се сее, остатокот од сеењето се враќа во барабанот и се врти уште 400 пати. Резултатот се изразува на следниот начин:

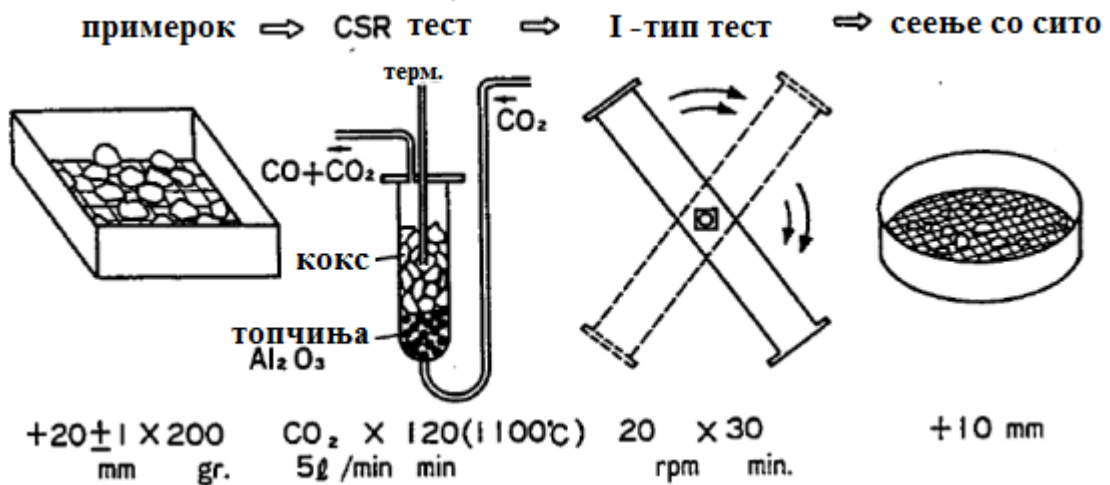
- (a) M40 – проценти материјал кој останува врз сито со кружни отвори +40 mm по 100 вртежи.
- (б) M10 – проценти материјал кој поминува низ сито со кружни отвори -10 mm по 100 вртежи.
- (в) I20 – проценти материјал кој останува врз сито со кружни отвори +20 mm по 500 вртежи.
- (г) I10 – проценти материјал кој поминува низ сито со кружни отвори -10 mm по 500 вртежи

Поголеми вредности за M40 и I20, односно помали вредности за M10 и I10 укажуваат на цврст кокс.



## Анализа 55. Одредување на CSR индекс за коксот

Слична карактеристика на коксот е и така наречениот *индексот на цврстината на коксот после реакцијата* (Coke Strength After Reaction) - CSR индексот; тој ја прикажува способноста на коксот да ги издржи условите кои владеат во високите печки пред коксот да помине во ситни честички. CSR индексот се однесува на квалитетот на коксот изведен при симулација на негова реакција во висока печка. Тестот се состои во следното (Сл. А55.1): 200 g примерок кокс со гранулација помеѓу  $-21\text{ mm}$  до  $+19\text{ mm}$  се загрева на  $1100\text{ }^\circ\text{C}$  под притисок од 1 атмосфера во присуство на јаглероден двооксид за време од 2 часа. Потоа, коксот се лади под азот и се мери загуба на масата во текот на реакцијата; ова се нарекува реактивност (CRI). Изреагираниот кокс се поставува во барабан, барабанот со примерокот се подвргнува на 20 вртежи во минута за време од 30 мин (вкупно 600 вртежи). Процентот на јаглероден материјал од барабанот со големина на честички  $+10\text{ mm}$  претставува CSR индекс.



Сл. А55.1. Приказ на одредување на *индексот на цврстината на коксот после реакцијата* CSR (Coke Strength After Reaction).

## 9.4. Петрол кокс

### 9.4.1 Вовед

При обработката на суровата нафта остатокот од дестилациите претставува проблем за рафинериите, особено при обработка на тешка сурова нафта, бидејќи потребите за ваквиот остаток на пазарот се мали, а произведеното количество е огромно. Денес кај нас тешкиот остаток при рафинирањето (мазут) се користел како гориво во топлификацискиот систем и во термоцентралите. Но, проблемот со загадувањето на животната средина ја ограничува неговата примена и тенденцијата е мазутот да се замени со природен гас. Постројките во рафинериите наменети за коксирање, тешките фракции ги преведуваат во цврст кокс и јаглеводороди со пониска температура на вриење, кои понатаму се вклучуваат во рафинериските процеси.

Од гледна точка на хемиски реакции, коксирањето може да се смета како силен термички крекинг процес при кој како краен производ е јаглен (кокс). Всушност, формираните петрол кокс содржи извесно количество испарливи материи, односно јаглеводороди со висока температура на вриење. За да се елиминира севкупното количество испарливи материи од петрол коксот тој мора да се калцинира на околу 1095 до 1260 °C. Дури и после калцинирањето во петрол коксот останува мало количество од водород, што ја поткрепува теоријата дека коксот е всушност полимер на јаглеродот.

За разлика од коксот добиен од јаглен, петрол коксот (Petroleum coke) претставува цврстиот остаток добие во рафинериите за сурова нафта кој личи на кокс, но содржи многу нечистотии и не се користи во металургијата како коксот добиен од јаглен. Цврстиот остаток кој се формира при рафинирањето на суровата нафта, преку крекинг процесите, претставува чист јаглен и е наречен петролкокс. Покрај употребата на петрол коксот како гориво во термоцентралите, се употребува и во цементната индустрија, за добивање на суви батериски ќелии и електроди во металургијата, како и за добивање на јагленови влакна. Ако се прави споредба на јагленот наспрема петрол коксот може да се констатира дека тие се слични, но не се исти.

**Табела 9.15.** Споредба на некои карактеристики помеѓу петрол коксот и јаглени

Компоненти (%)	Петрол кокс	Кокс од јаглен	Јаглен	Лигнит
Испарливи материи	13,97		37,31	51,64
Фиксиран јаглерод	85,64		52,96	
Пепел	0,39		9,73	17,85
Водород	2,80			4,6
Сулфур	5,21		2,50	7,5
cal/g	8611		7519	533
Hardgrove-ов индекс мелење (HGI)	102		56	

Како што напомниме, петрол коксот претставува остаток од дестилацијата на суровата нафта, која се одвива на температура од 482 °C, при што остатокот од дестилациите се крекираат (раскинуваат) до тешки масла, нафта и бензин. Откако процесот на крекирање ќе заврши, остатокот е скоро чист јаглен (кокс). Потоа коксот се прочистува и е спремен за употреба. Петрол коксот на прв поглед изгледа како отпад при рафинирањето на суровата нафта, но со неговата примена се зголемува рентабилноста на рафинериите.

Петрол коксот претставува тип на јаглен, но е поголем загадувач од јагленот, односно при согорување има поголема емисија на јаглеродни оксиди во атмосферата. Ако се пресметува според енергетска единица, петрол коксот емитува во атмосферата 5-10% повеќе јаглероден

двооксид отколку јагленот. Рафинериите петрол коксот го продаваат по цена пониска за 25% од цената на јагленот, бидејќи петрол коксот е еколошки неподобен. Покрај тоа што тој има висока содржина на јаглерод (над 90 %), многу од нечистотиите кои постојат во суровата нафта или битуменските шкрилци се концентрираат во петрол коксот кој е добиен од нив. Големо количество од не испарливиот сулфур присутен во суровата нафта останува во петрол коксот во форма на не испарливи неоргански соединенија и тешки метали како што се никел и ванадиум. Главната опасност по животната средина од петрол коксот произлегува од неговото согорување, при што во атмосферата се испушта големо количество сулфур двооксид, а во пепелта остануваат тешки метали кои поминуваат во подземните води.

Петрол коксот е присутен од почетокот на воведувањето на рафинериите, но неговото енормно зголемено производство во последниве години се должи на примената во рафинериите на нафтени шкрилци и други тешки нафти како суровина. Денес, петрол коксот е извор на енергија, меѓутоа и извор на загадување на животната средина.

Бидејќи во хемиска смисла петрол коксот претставува скоро чист јаглерод, тој може да се складира и на отворен простор.

#### 9.4.2. Типови, особини и употреба на петрол коксот

Суровиот петрол кокс кој се добива во рафинериите се нарекува *зелен кокс*. Тој може да се користи директно (без понатамошна обработка) како гориво, најчесто помешан со јаглен, во термоцентралите. Исто така, зелениот петрол кокс се користи за индустриско загревање, во цементарите, фабриките за стакло и хартија.

Високата топлинска вредност и ниската содржина на пепел го прават петрол коксот погоден како гориво во термоцентралите, додека високата содржина на сулфур и малото количество на испарливи материи во петрол коксот се неповолни во еколошка и техничка смисла. За да се постигнат современите еколошки стандарди во термоцентралите се инсталираат постројки за прифаќање или отстранување на сулфурните гасови. Ако во термоцентралите се користи чист (ситно сомелен) петрол кокс, тогаш неговото согорување се изведува со така наречената техника на лебдечки слој.

Користењето на петрол коксот како гориво, историски, бил употребуван во цементната индустрија и производството на вар. За производството на цемент потребна е висока температура и висока содржина на енергија, па затоа евтениот петрол кокс е атрактивен за ваков тип на индустрии. Но, со процесирањето на битумен и битуменски шкрилци во последниве години, особено во рафинериите на САД и Канада, резервите на петрол коксот ги надминува потребите на цементната и слични индустрии. Заради тоа, расположливиот петрол кокс е пренасочен како гориво во термоцентралите, но со неизбежни последици на емисијата на штетни гасови во атмосферата. Покрај еколошките недостатоци, петрол коксот како гориво има и други недостатоци. Особено што петрол коксот има мало количество испарливи материи што го прави непогоден за запалување, и затоа често се прави смеса со јаглен за да овозможи да се запали петрол коксот и да се одржи неговото согорување. Друг недостаток на петрол коксот како горива е негова тврдина. Како и јагленот, петрол коксот треба да се иситни до мали парчиња пред да биде запален. Меѓутоа, петрол коксот е многу потврд отколку јагленот, а според тоа тешко се меле. Мелењето на петрол коксот го намалува векот на мелниците, што ја наметнува потребата од пософистицирана опрема за мелење отколку опремата за мелење на јагленот. Сепак, покрај сите недостатоци предноста на петрол коксот е во неговата цена. Како спореден продукт на рафинериите петрол коксот е тој кој што ја диктира неговата примена. Цената на петрол коксот зависи пред се од содржината на сулфур, од неговата тврдина и од

енергетската вредност по единица тежина. Вообичаено цената на петрол коксот е за 25 % пониска од цената на јагленот. Во термоцентралите петрол коксот се меша со јагленот во однос 20-30 % петрол кокс со 80-70% јаглен, што значи намалување на трошоците за производство на електрична енергија се над 35 %.

Меѓутоа, високата содржина на сулфур, тешки метали и помалку испарливи материи во петрол коксот како гориво, доведува до редуktivна корозија од водородниот сулфид и високо температурна оксидативна корозија, што предизвикува тешкотии за стабилното согорување и одржување на опремата. Заради сето ова, петрол коксот е класиран како гориво со лош квалитет, кој има цена пониска од битуменскиот јаглен. Од аспект на производство на електрична енергија во термоцентралите, согорувањето на петрол коксот е значително конкурентен во однос на битуменските јаглени

При производството на петрол кокс се добиваат неколку видови петрол кокс:

*Суровиот петрол кокс* (класа за гориво) претставува релативно чист јаглерод (со висока содржина на сулфур и тешки метали). Суровиот петрол кокс кој излегува од коксарите исто така се нарекува зелен кокс. Во овој контекст под „зелен“ се подразбира суров, не процесирани. Со понатамошно процесирање зелениот кокс се калцинира во ротациони печки, при што се отстрануваат испарливите јаглеводородни материи. Околу 75 % од производството на петрол кокс се користи како гориво, а остатокот во главно се преведува во калциниран кокс. Релативно мало количество се преведува во графитни електроди и други графитни производи.

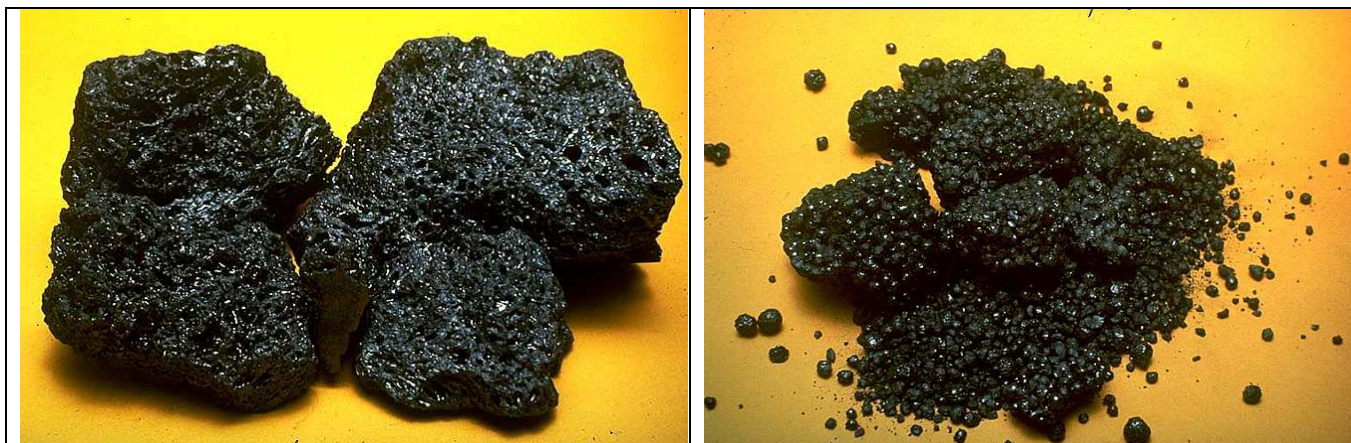
*Калциниран петрол кокс* (Calcined petroleum coke - CPC). Со обработка на зелениот петрол кокс може да се добие така наречен *калциниран кокс*. Калцинирањето се врши во печки на висока температури околу 1200-1350 °C, при што од зелениот петрол кокс се отстранува влагата, се намалуваат испарливите материи и се зголемува неговата густина. Калцинираниот кокс е скоро чист јаглерод и има висока електрична спроводливост. CPC се користи за добивање на аноди во металургиската индустрија за топење на алуминиум, челик и титан.

*Аноден петрол кокс* или петрол кокс со анодна чистота (ниска содржина на сулфур и тешки метали) се користи за добивање на суви батериски ќелии, електроди со соодветна форма и физички особини. Анодниот кокс се применува во металургијата.

*Игличен кокс*, исто така наречен ситно игличен петрол кокс, претставува кристален петрол кокс кој се применува за производство на електроди.

*Каталитичен петрол кокс* е кокс кој се таложи на катализаторите кои се применуваат во рафинериите за флуиден каталитички крекинг. Овој кокс е нечист и се применува само како гориво.

Морфолошки коксот за горење може да биде сунѓерест и кокс во форма на ловциски сачми, (Shot Coke), односно ситни тркалезни пелети со големина од 1,5 до 4 или 5 mm (Сл. 9.23). Рафинериите произведуваат кокс над 100 години, но механизмот според кој се добива сунѓерест или пелети кокс не е добро разјаснет и не може да се предвиди. Констатирано е дека на пониски температури и високи притисоци се формира сунѓерест кокс, покрај тоа, во постројките за коксирање присутни се лесни јаглеводородни фракции и материи кои не се раствора во хептан.



Сл. 9.23. Изглед на сунѓерест петрол кокс и петрол кокс во форма на топчести пелети

#### *Десулфуризирање на петрол коксот*

Во минатото, петролкоксот бил споредни продукт или отпад при рафинирањето на суровата нафта. Денес, петролкоксот се употребува за различни цели, но за тоа неопходно е негово прочистување, особено од присутниот сулфур заради загадувањето на животната средина. Цената на петролкоксот на пазарот зависи од содржината на сулфур во него. Десулфурирањето на петролкоксот вклучува, генерално, десорпција на неорганскиот сулфур присутен во порите или на површината на коксот и отстранување на органскиот сулфур присутен како сулфурни хетероциклични ароматичните соединенија. Десулфурирањето на петрол коксот се одвива преку следните операции:

1. Екстракција со растворувачи
2. Хемиски третман
3. Термално десулфуризирање
4. Десулфуризирање во оксидирачка атмосфера
5. Десулфуризирање во атмосфера на апсорбери на сулфурни гасови
6. Десулфуризирање во атмосфера на јаглеводородни гасови
7. Хидродесулфурирање

#### 9.4.3. Процеси на добивање на петрол кокс.

Како што беше кажано, петрол коксот е карбонизиран цврст продукт добиен како краен производ при процесот на рафинирање на суровата нафта преку постапката на коксирање или други постапки на крекирање. Процесите на коксирање можат да бидат: 1. постапка на пролонгирано коксирање, 2. флуидно коксирање и 3. флексибилно петрохемиско коксирање.

Квалитетот на суровата нафта која се обработува во рафинериите значително влијае на односот на добиените различни нафтени деривати. Меѓутоа, во рафинериите се применуваат специфични постапки со кои се насочува рафинирањето кон пожелни нафтени деривати. Една од ваквите најприменувани постапки за процесирање на остатоците од тешките фракции е пролонгираното коксирање. Во постојките за пролонгирано коксирање се одвива процес на преведување на тешките остатоци од рафинирањето во лесни фракции и цврст петрол кокс. Во почетниот рафинериски процес (дестилација под атмосферски притисок) околу една половина

од почетниот битумен останува не дестилиран. Понатаму тој се подвргнува на вакуум дестилација, а потоа се спроведува во постројки за пролонгирано коксирање. За да се изведе коксирањето потребна е висока температура и затоа коксирањето е енергетски интензивен процес. Но, ова не е крајна етапа на овој процес. На течноста која притоа се добива потребна е да се изврши понатамошна дестилација, за да се добијат употребливи нафтени деривати. Понатаму, во овој процес се воведува водород за десулфуризирање и хидрогенирање. По сите овие процеси 15% останува цврст продукт – петрол кокс.

При процесот на коксирање зелениот петрол кокс се третира со пара на температура од околу 480 °C и се задржува во печките извесно време за да се одвива реакција. Притоа се добива дополнително количество течено гориво, но останува значително количество (околу 30 %) кокс. Вообичаено, при пролонгирано коксирање од 50 000 барели дневно се добиваат 3 000 тони петрол кокс.

Постројките за пролонгирано коксирање се тип на коксери; процесот се состои во загревање на тешки остатоци од рафинирањето на температура на термално крекирање во специјални печки. При ова крекирање влезната суровина, која се состои од тешки јаглеводородни молекули со долга низа, се раскинува до помали испарливи молекули, а остатокот претставува петрол кокс. Постројките за пролонгирано коксирање се дел од севкупниот рафинериски систем. Постојат и постројки со 2, 4 и со повеќе кули, од кои секоја од нив може да има димензија со дијаметар 10 и висина до 40 метри. Приносот на петрол кокс од овие коксари е во опсег од 18 до 30 %, во зависност од составот на суровината. Многу рафинерии во светот произведуваат од 2 000 до 3 000 тони петрол кокс на ден.

Една од најчесто применуваните постапки е пролонгираното коксирање (Сл. 9.24. и 9.25.).

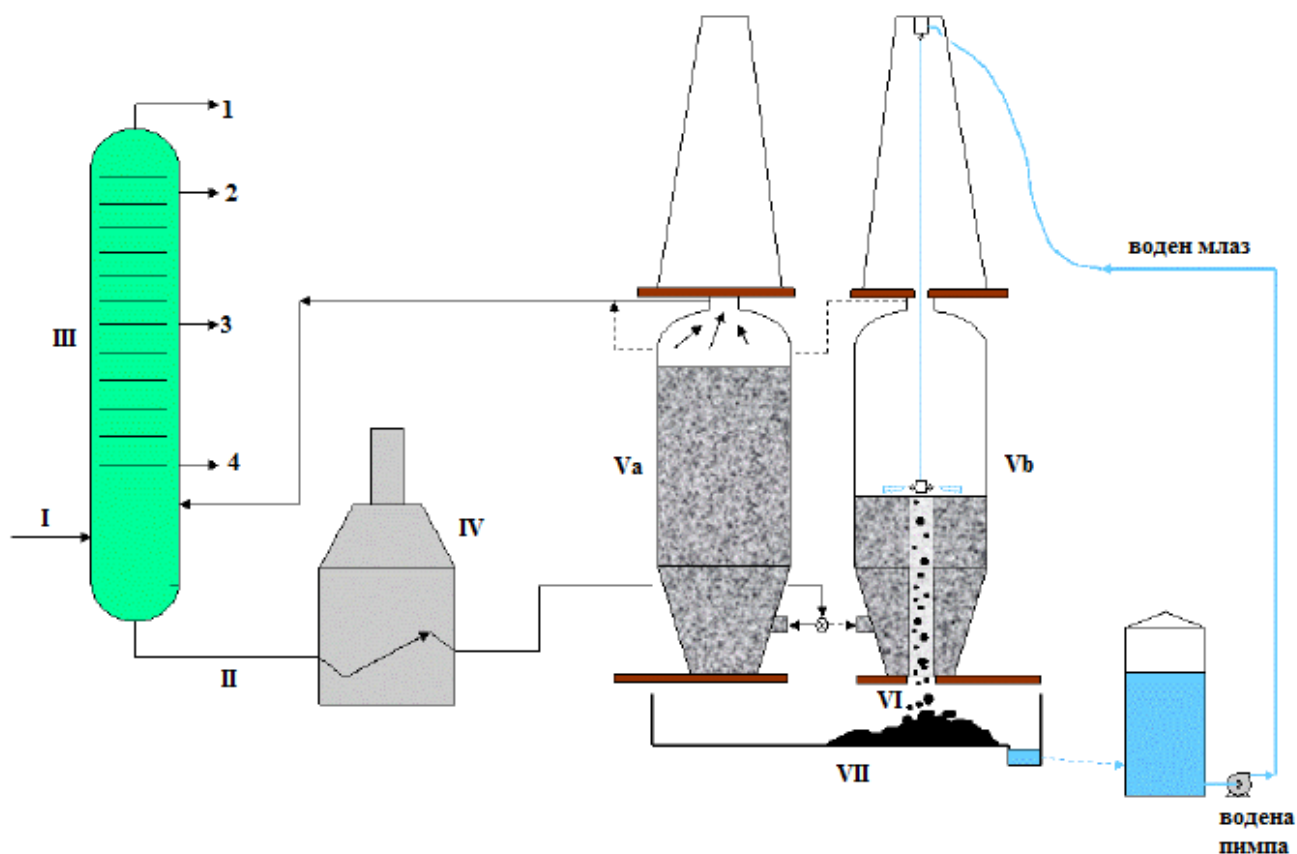
I и II. *Влезен материјал.* Како влезен материјал за пролонгираното коксирање се користи остатокот од рафинериското вакуум дестилирање, кое инаку се користи и како асфалт за патишта. При процесот на коксирање овој материјал се трансформира во нафтени деривати какви што се бензин, дизел гориво, LPG и петрол кокс.

III. *Фракциона колона.* При одвивање на процесот на пролонгираното коксирање, кое се изведува во печката за коксирање и во кулите за коксирање, формираните испарливи супстанции (LPG, бензин, дизел гориво, LCGO и HCGO) се спроведуваат во фракциона колона за нивно раздвојување.

IV. *Грејач (печка)* за влезниот материјал за коксирање. Во печката тешките фракции од фракционерот се загреваат на температура од 482 до 507 °C. Со ова загревање материјалот од тешката фракција се раскинува (крекинг) во различни помали гасни и течни молекули. Се воведува пара и крекирањето продолжува во барабанот за коксирање.

V. *Барабани за коксирање.* Коксарници вообичаено имаат по два барабани за коксирање кои работат во пар како полу дисконтинуиран процес. Во оперативниот барабан (Va) материјалот од печката на висока температура и низок притисок се инјектира во неговиот долен дел, кој понатаму материјалот се крекира во гасовити продукти кои се спроведуваат во фракционата колона. Во барабанот означен како (Vб) на Сл. 9.24. се врши доработка на петрол коксот со водена пара, потоа се лади и се отвора горниот дел за да се изедначи внатрешниот со атмосферски притисок. Со помош на пумпата за вода, која предизвикува висок притисок на водата под млаз го раздвојува (одлепува) и го дроби петрол коксот од ѕидовите на барабанот. Преку отворот VI на барабан се испуштање готов петрол кокс во собирниот дел VII.





Сл. 9. 14. Шематски приказ на процесот на пролонгирано коксирање (delayed coking). I и II – влезен материјал, III - Фракциона колона (1 – гасови и LPG, 2- лесна фракција, 3- средна фракција, 4- тешка фракција), IV - Грејач (печка), Va - оперативниот барабан, Vб – барабан со финален продукт, VI - отворот на барабанот за испуштање на готов петрол кокс, VII - собирен дел)



Сл. 9. 25. Постројка со четири кули за рафинериско пролонгирано коксирање

Во Табелата 9.16 е прикажан широк опсег на составот на суровиот петрол кокс (зелен кокс) добиен со процесот на пролонгирано коксирање и соодветниот состав по калцинирањето на температура од 1302 °C, а во Табела 9.17. се дадени карактеристики на различни типови петрол кокс.

**Табела 16.** Состав на петрол кокс добиен со пролонгирано коксирање

Компонента (wt %)	Зелен (суров) петрол кокс	Калциниран (на 1302 °C) петрол кокс
Фиксиран јаглерод	80 – 95	98,0 – 99,5
Водород	3,0 – 4,5	0,1
Азот	0,1 – 0,5	-
Сулфур	0,2 – 6,0	-
Испарливи материи	5 – 15	0,2 – 0,8
Влага	0,5 – 10	0,1
Пепел	0,1 – 1,0	0,02 – 0,7
Густина ( $g/cm^3$ )	1,2 – 1,6	1,9 – 2,1

Содржината на помалку застапените компоненти во петрол коксот варира во зависност од потеклото на крајниот производ. Полицикличните ароматични јаглеводороди (3-7 прстени) каков што е бензо(а)пиренот се присутни во ниски концентрации (<0.1%).



Табела 9.23. Карактеристики на различни типови петрол кокс.

Процес на коксирање	Тип на петрол кокс	Карактеристики
Пролонгирано	Сунѓерест	Сунѓерест изглед Поголема активна површина Ниско ниво на онечистување Повисока содржина на испарливи материи Повисок HGI* (~100) Типична големина (0–15 cm)
	Топчести пелети	Сферен изглед Помала активна површина Помала содржина на испарливи материи Помал HGI* (< 50) Тенденција на агломирање
	Игличен	Форма на иглички Мала содржина на испарливи материи Висока содржина на јаглерод
Флуидно	Флуиден	Црни честички како песок Мала содржина на испарливи материи Повисоко ниво на онечистување Ниска HGI* (< 40)
Флексибилно	Флексибилен	Највисока содржина на метали 80% < 200 mesh

\*Hardgrove –ов индекс на мелење

## 9.5. Активен јаглен и адсорпција

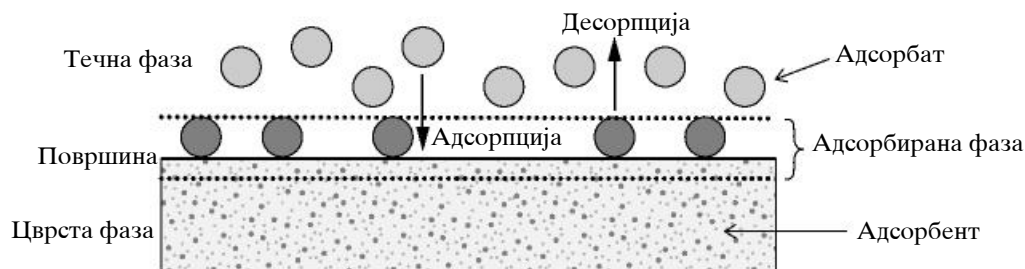
### 9.5.1. Вовед

Технологијата на адсорпцијата е важна за раздвојувањето и прочистувањето на продуктите, кој често е значаен чекор во индустриските процеси. Исто така, адсорпцијата е важна при отстранувањето на нежелните компоненти од водите и воздухот. Постојат многу материјали, природни и синтетички, кои имаат способност да адсорбираат. Најважни комерцијални адсорбенти се активен јаглен, молекуларни сита, зеолити, силикагел и активиран силициум оксид. Примената на овие адсорбенти зависи од нивните специфични сорптивни особини. Апликативната употреба на активниот јаглен, покрај другото, се состои во прочистување на воздухот, отстранување на етен од метан и водород, отстранување на мирисот од гасовите, во гас маски и прочистување на водите, вклучително отстранување на фенол, халогенирани соединенија, пестициди, капролактами и хлор.

Заедно со развојот на нови материјали, како што се зеолити и микропорозни мембрани е наметната потребата од подобро разбирање на процесите на адсорпција. Ефикасноста на адсорбентот се мери преку квантитативно одредување на концентрацијата на онечистувањето во гасот или течност пред и после третманот со адсорбентот. Ефикасноста на овој процес на адсорпцијата може да се прикаже со формула или графички со така наречените адсорпциона изотерма на различни температури.

### 9.5.2. Процес на адсорпција

Феноменот на адсорпција познат е од многу одамна и се користел за раздвојување и прочистување. Суштината на процесот на адсорпција лежи во порозноста на цврстиот адсорбент кој поседува голема активна површина и висок микропорен волумен, со што се постигнува висок адсорпционен капацитет. Порозноста на адсорбентот овозможуваат молекулите на онечистувањето да навлезат (да продраат) во внатрешноста на микропорите. Молекулите на онечистувањето за да навлезат во микропорите тоа значи да го совладаат дифузиониот отпор на протокот на молекулите.



Сл. 9.26. Основни термини за процесот на адсорпција.

Привлекување на сорбентот кон површината на адсорбентот се објаснува со три механизми.

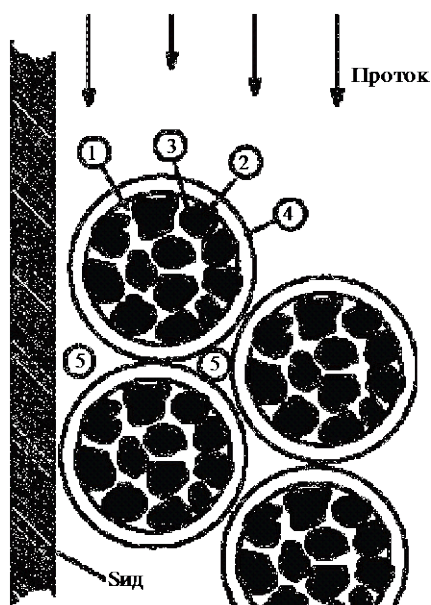
(а) физичко привлекување (van der Waals-ови сили), (б) електростатски сили (интеракција со полнежот од површината и (в) со хемиски сили ( $\pi$ -врски и водородни врски)

#### 9.5.2.1 Адсорпција наспрема абсорпција

Како што се гледа од Сл. 9.26., терминот адсорпција опишува збогатување на површината на адсорбентот со адсорбати. За разлика од ова, абсорпцијата е дефинирана како пренос на супстанца од една фаза во друга фаза, притоа супстанцата е распределена низ целата фаза, а не само на површината. Растворувањето на гасови во течност е типичен пример на абсорпција. Во природните системи, некои материјали со комплексна структура можат да сврзат супстанции од

водената фаза врз нивната површина, но исто така и во внатрешноста на материјалот. Сврзувањето на органски супстанции со органската фаза на почвата, седиментите или водени материјали е типичен пример за ваков комплексен механизам на сврзување. Значи, поопштиот израз *сорпција* е посоодветен за опишување на пренос на супстанции од една во друга фаза во природните системи. Изразот сорпција ги содржи и двата термини – адсорпција и абсорпција. Ваквиот општ термин исто така се користи и јоноизменувачките процеси врз површината на минералите.

За да се разбере адсорптивниот капацитет треба да се познава рамнотежниот процес кој се одвива, а за да се разбере дифузиониот отпор треба да се познава кинетиката на процесот. Значи, за правилно да се разберат адсорптивните процеси неопходно е да се познава нивната рамнотежа и кинетика. За процесот на адсорптивно раздвојување покрај механизмот на рамнотежа и кинетика, исто толку важен е и стерниот (просторниот) механизам. При стерниот механизам на раздвојување порозните адсорбенти имаат пори со димензии кои овозможуваат само на малите молекули да навлезат, додека големите молекули не можат да навлезат. На Сл. 9.27. е прикажана општа шема на адсорбирање на честички врз адсорбентот.



Сл. 9.27. Генерална шема на адсорбирани честички врз адсорбентот на која е прикажана локацијата на пренос на маса и дисперзивен механизам. 1. Дифузија низ порите; 2. Цврста дифузија; 3. Реакциона кинетика на границата на фазите; 4. Надворешен трансфер на маса; 5. Мешање на флуидот.

#### 9.5.2.2. Изотермни равенки

Кога адсорбентот е во контакт со околната течност со определен состав, започнува адсорпција и по одредено време адсорбентот и течноста воспоставуваат рамнотежа. Ваквата состојба за опишување на количеството од компонентата адсорбирана врз површината на адсорбентот (воглавно во микропорите) графички се прикажува како на Сл. 9.28. Релацијата помеѓу адсорбираното количество ( $q$ ) и неговата концентрација (или за гасови, релативен притисок  $p/p^0$ ) во течната фаза ( $c$ ) при зададена константна температура  $T$  се нарекува **адсорпциона изотерма** (Табела 9.18., Сл. 9.28).

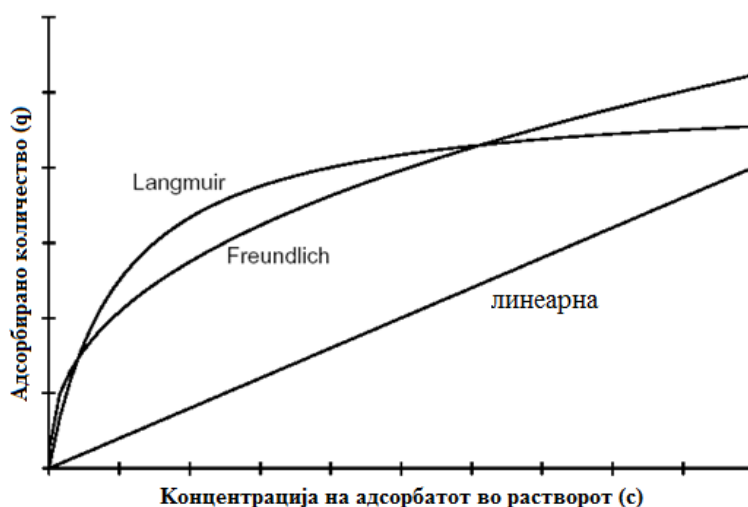
Адсорпционите изотерми може да се опишат со различни математички формули, некои од нив се базираат на упростена физичка слика на процесот адсорпција-десорпција, а други се чисто емпириски со намера да ги корелираат експерименталните податоци со едноставни равенки со

два или најмногу три емпириски параметри. Колку повеќе параметри се вклучени, толку подобро усогласување има помеѓу експерименталните резултати и емпириските равенки. Во Табела 9.18. се дадени најупотребуваните равенки за процесот адсорпција-десорпција, а на Сл. 9.28. е даден соодветниот графички приказ. На Сл. 9.29 и 9.30. се дадени карактеристиките на равенките според Langmuir и Freundlich.

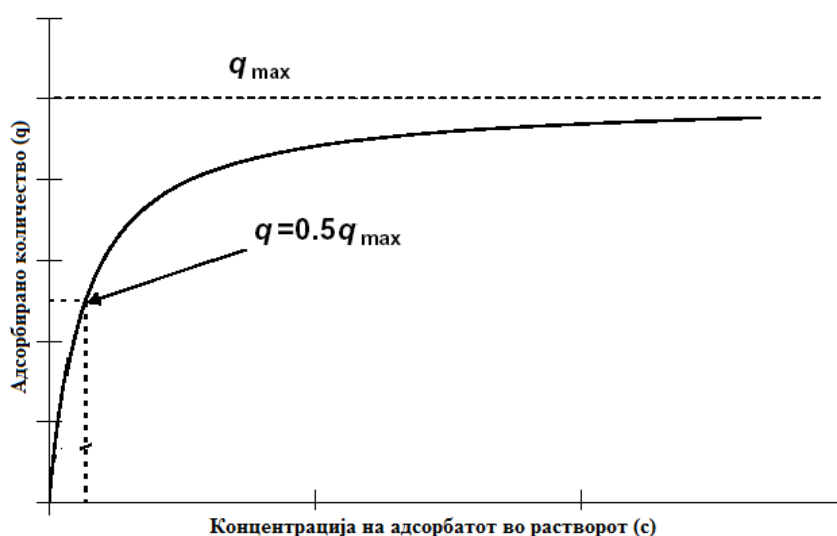
Табела 9.18. Равенки за процесот адсорпција - десорпција

Линеарна	Langmuir	Freundlich
$q = k_{lin}c$	$q = q_{max} \frac{K_L c}{1 + K_L c}$	$q = k_f c^n$

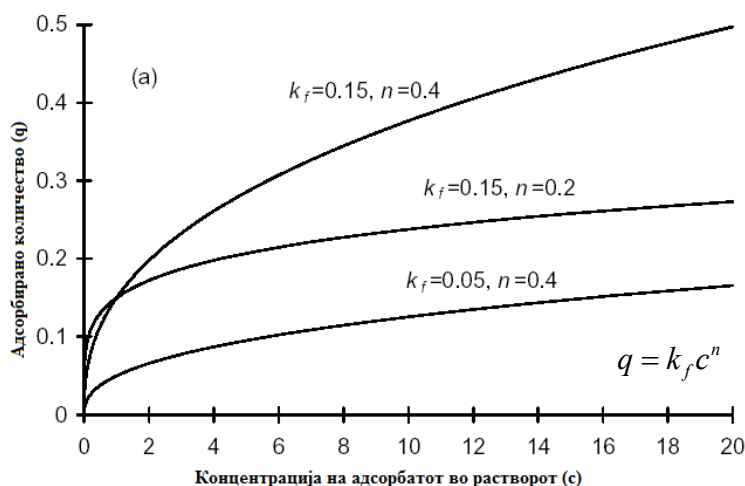
q - адсорбирано количество, c - концентрација на адсорбатот во растворот,  $k_{lin}$  - линеарна константа,  $K_L$  - Langmuir константа,  $k_f$  - Freundlich константа



Сл. 9.28. Три облици на изотерми



Сл. 9. 29. Облик на Langmuir изотерма



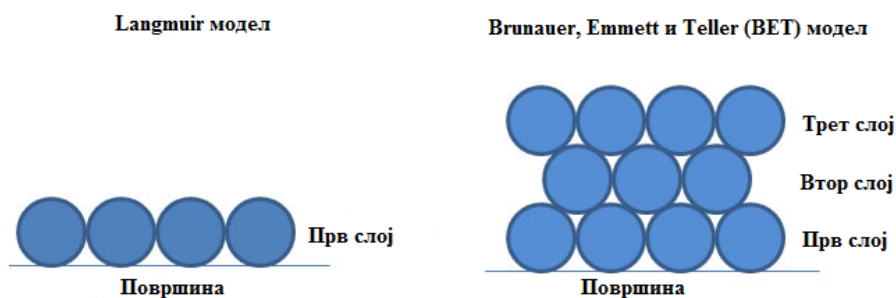
Сл. 9.30. Облик на Freundlich изотерема.

#### 9.5.2.2.1. Класификација на адсорпционите изотерми

Податоците за рамнотежата при адсорпцијата се најважен дел од информации за разбирање на процесот на адсорпцијата.

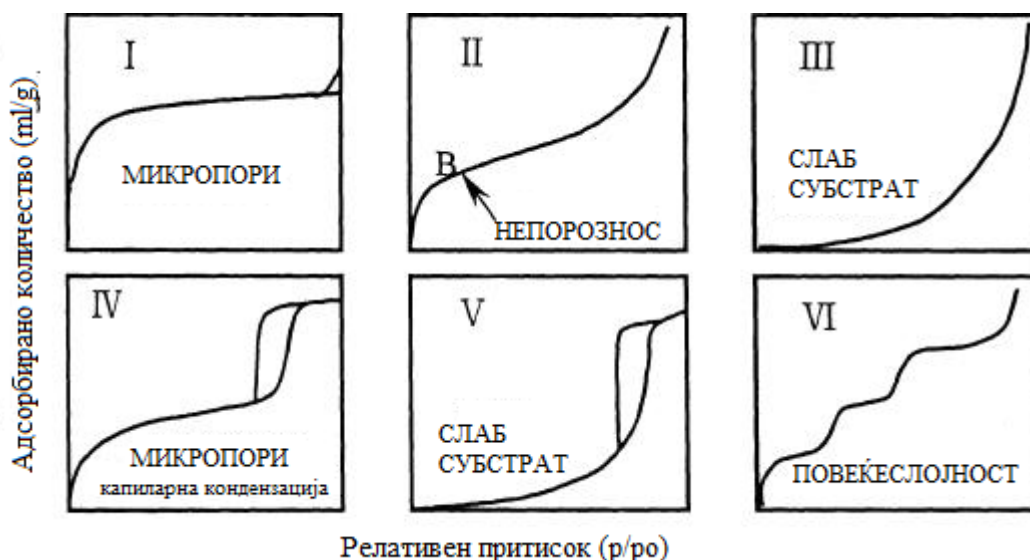
Прв чекор во интерпретацијата на адсорпцијата е идентификувањето на изотермниот тип на адсорпција, преку што може да се одреди природата на адсорпциониот процес. На овој начин може да се добијат корисни информации за типот и структурата на порите што е неопходно за понатамошната анализа на процесот адсорпција-десорпција.

Поголемиот дел на адсорпционите изотерми може да се групираат, според Brunauer, Deming, Deming и Teller (BDDT), во 6 типа (Сл. 9.32.) и повеќе подтипови (Сл. 9.33.). Типот I (Langmuir изотерма) се однесува на микропорозен адсорбент (на пример активен јаглен) кој што има релативно мала надворешна површина. За разлика од него, типот II адсорпциона изотерма (Brunauer, Emmett и Teller - BET изотерма) претставува непречена монослојна-повеќеслојна адсорпција на непорозен или макропорозен адсорбент (Сл. 9.31.).

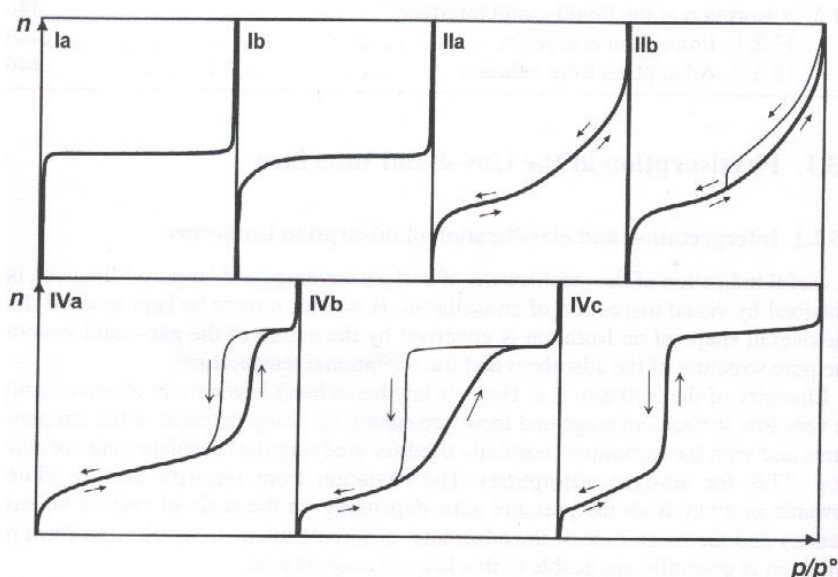


Сл. 9.31. Langmuir-ов модел и модел според Brunauer, Emmett и Teller - BET

Карактеристична форма има типот IV изотерма со хистерезисна клучка и ограничено адсорбирање на високи  $p/p^0$ . Оваа карактеристика е поврзана со капиларна кондензација која се одвива во мезопорите. Останатите адсорпциони изотерми поретко се среќаваат. Типот VI покажува скалеста повеќеслојна адсорпција на униформна непорозна површина, додека типот III и V се однесуваат на слаба адсорбент-адсорбат интеракција.



Сл. 9.32. Пет типови адсорпциони изотерми (I – V) според класификацијата на (BDDT) и типот VI – скалеста повеќеслојна изотерма.



Сл. 9. 33. Подтипови адсорпциони изотерми (стрелките од лево на десно покажуваат адсорпција, додека обратните стрелки – десорпција)

#### 9.5.2.2.2. Карактеристики на адсорпционите изотерми

**Типот I** – е карактеристичен за порозни материјали со микро пори (каков што е активниот јаглен) со ефективна површина скоро исклучително во внатрешноста на микропорите, кои кога еднаш ќе се пополнат со адсорбат не останува екстерна површина за адсорпција (пример, адсорпција на амонијак врз активен јаглен на 273 K, азот врз микропорозен јаглен на 77 K). За разлика од останатите типови, тој е чист Langmuir-ов монослоен тип.

**Типот II** – се однесува на непорозен материјал или прашкаст материјал со дијаметар што е поголем од оној на микропорите. Тој претставува повеќеслојна физичка адсорпција со сигмоидна форма изотерма (Brunauer, Emmett и Teller - BET изотерма). Превојната точка се појавува блиску до целосното адсорбирање на монослојот. Овој тип на изотерма се појавува кога постои повеќе од една страна за адсорпција. Заситување се појавува кога првата страна е

пополнета. Втората нагорнина на кривата се појавува кога втората страна се пополнува (на пример, азот врз силикагел на 77 K). Втората страна може да биде вториот монослој на површината на адсорбентот. За порозни материјали типот II може да биде втор тип на пори. За вакви адсорбенти точката *B* означува формирање на адсорбиран монослој.

**Типот III** – порозен материјал со кохезивни сили помеѓу адсорбатните молекули кои се поголеми од адхезивните сили помеѓу адсорбат молекулите и адсорбентот т.е. топлината на адсорпција е помала од топлината на втечнување на адсорбатот. Типот III се појавува кога постои силна привлечна интеракција која води до кондензација. На почетокот, кај овој тип на изотерма адсорпцијата е слаба (на пример бром врз силикагел на 352 K). Овој тип на адсорпција е редок.

**Типот IV** – постапна адсорпција (прво монослојна адсорпција, а потоа наредни слоеви). Се јавува кај порозни адсорбенти со големина на пори во опсег до 1,5 – 100 nm. На повисоки притисоци како што порите се пополнуваат се забележува пораст на адсорпцијата. Преодната точка се појавува типично блиску до целосно заситување на првиот монослој. Исто така, може да се појави при многуслојна адсорпција кога адсорпцијата на вториот слој започнува пред првиот слој да се засити (на пример, бензен врз железо(III)оксиден гел на 320 K). Горната граница на адсорпционо заситување воглавно зависи од вкупниот волумен на порите.

#### *Капиларна кондензација*

Најголем дел од цврстите супстанции повеќе или помалку се порозни. Парниот притисок над конвексната течна површина е поголем отколку тој над соодветна равна површина. Течноста која ги навлажнува сидовите на капиларите имаат конкавна течно-парна граница и според тоа има помал парен притисок во капиларите, отколку тој над равна површина. Според ова, ќе се појави кондензација во малите капилари на притисок кој е помал од нормалниот заситен парен притисок. Капиларите кои се појавуваат во порите на адсорбентот се толку долги што порите имаат тенденција да бидат целосно полни од капиларно кондензираната течност или целосно празни. Во идеален случај, на даден притисок под нормалниот кондензационен притисок сите пори со дадена големина (ефективниот дијаметар на порите најчесто започнува помеѓу 2 nm и 20 nm) ќе бидат пополнети со течност, а остатокот ќе останат празни. По реално е да се смета дека адсорбируваниот мономолекуларен филм постои на сидовите од порите пред кондензацијата во капиларите да започне.

**Типот V** - порозен материјал со кохезивни сили помеѓу адсорбатните молекули и адсорбентот кои се поголеми отколку помеѓу адсорбат молекулите. Се јавува кога постои мал адсорбат-адсорбент потенцијал (слично на тип III) и исто така се појавува кога порите се во опсег од 1,5 – 100 nm. Го опфаќа заситувањето кога нема повеќе простор за да се задржи адсорбатот (на пример, водена параа врз јаглен на 373 K). Типот V се појавува кога постои повеќе фазен премин заради мешани привлечно-одбивни интеракции.

#### **Типот VI**

Овој тип на изотерма со каскаден тренд се однесува на повеќеслојна адсорпција на униформна непорозна површина.

#### 9.5.2.2.3. Адсорпционен-десорпционен хистерезис

Појавата на хистерезис при физичко-хемиските процеси се должи на зависноста на системот во даден момент од претходната состојба на системот т.е. од историјата на системот. На пример, магнетизирањето на материјалот (на пр., железо) не зависи само од магнетното поле на кое е подложено, туку и од претходната експонираност на магнетно поле. Како што видовме, процесот

на сорпција опфаќа адсорпција и десорпција, така што начинот на десорпција зависи од начинот на адсорпција и затоа некои типови адсорпциони изотерми кои се однесуваат на адсорбенти со мезопори покажуваат особини на хистерезис. Хистерезисниот јазол има необични особини со карактеристични точки кои се нарекуваат „пресек“ или „конвергенција“ или „повратна точка“. Распределбата на големината на порите може да се пресмета од сорпционата гранка на изотермата, но повообичаено е тоа да се направи од десорпционата гранка.

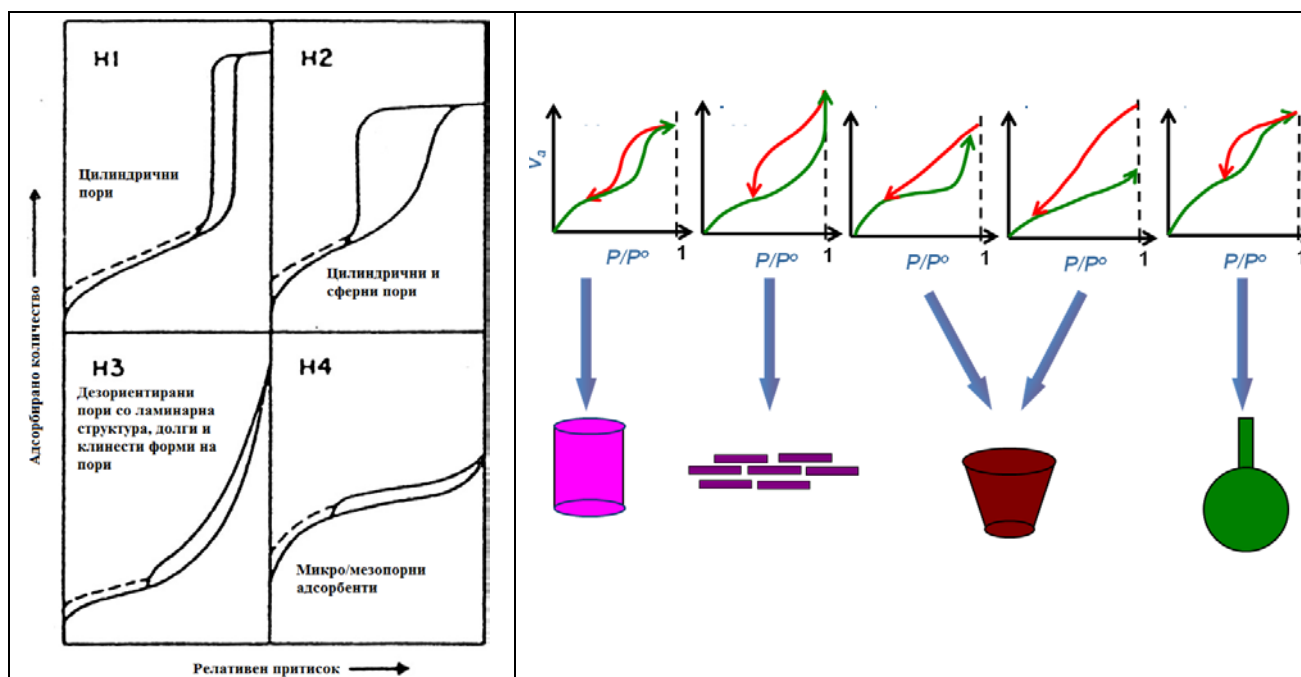
При процесот на адсорпција-десорпција, во зависност од хистерезисниот тип на јазол, можни се четири видови на хистерезис (Сл. 9.34.).

H1 – тесна распределба на мезопорите. Овој тип на хистерезисно однесување се одвива во единечни цилиндрични мезопори и ги одразува внатрешните особини на пренесување на фазите во порите и е одраз на метастабилност на флуидот во порите.

H2 – комплексна структура на порите со ефект на вмреженост (типичен за активен јаглен). Присутно при постоење на цилиндрични и сферни пори.

Комбинација на хистерезис тип H1 и H2 се појавува при неподреден порозен материјал кој предизвикува кинетички и термодинамички ефекти

H3 и H4 – хистерезис без плато, заради недоволно дефинирана структура на мезопорите. H3 е типична за глини.



Сл. 9.34. Типови хистерезис при адсорпционо-десорпционите процеси, кои се последица на различните облици на порите (стрелките од лево на десно покажуваат адсорпција, додека обратните стрелки – десорпција).



## 9.5.3. Адсорбенти

Адсорбентите претставуваат порозни материјали (Сл. 9.35.) кои најчесто се употребуваат во форма на сферни палети, гранули, прашоци и сл. и имаат дијаметар од 0,5-10 mm. Тие поседуваат висока абразивна отпорност, висока температурна стабилност и мал дијаметар на пори која резултира со голема активна површина со што се постигнува голем капацитет на адсорпција.

Индустриски адсорбенти се поделени во три класи:

1. *Материјали кои содржат кислород.* Тие содржат типични хидрофилни и поларни молекули, како на пример, силикагел, алуминиум оксид и зеолити.

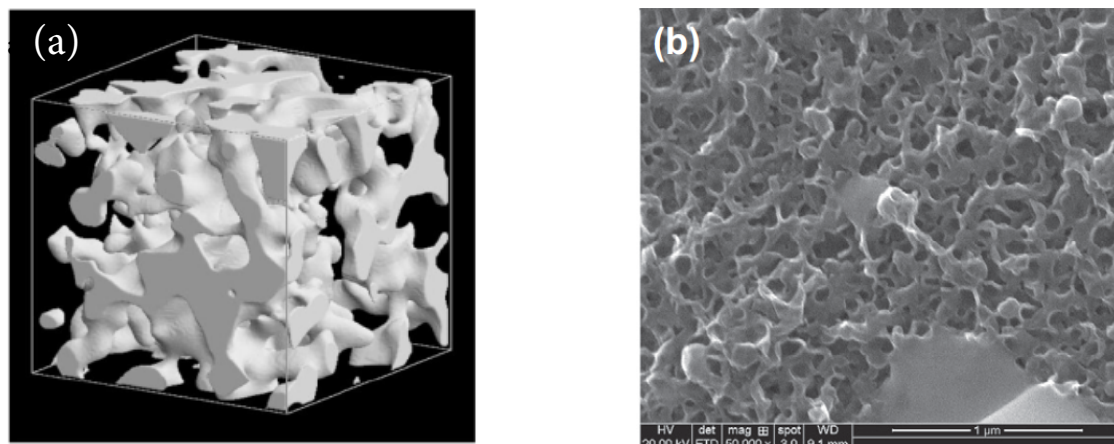
**Силикагелот** е хемиски инертен, нетоксичен, поларен и димензионално стабилна (< 400 °C) аморфна форма на SiO<sub>2</sub>. Тој се добива при реакција на натриум силикат со оцетна киселина, проследен со серија последователни процеси на обработка. Ваквиот третман резултира со различна распределба на големината на порите. Силикагелот се користи во процесот на сушење (на пр. кислород, природен гас и др.) и адсорпција на тешки поларни јаглеводороди од природен гас.

**Алуминиум оксидот** има неколку кристални форми. Активниот (порозниот) алуминиум оксид кој се употребува како адсорбент претставува  $\gamma$ -кристална форма. Порозни честички од алуминиум оксид се добиваат со дехидратација на алуминиум оксид три хидрат (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O) под контролирани температурни услови. Се употребува како средство за сушење и отстранување на гасови од јаглеводородна пара.

**Зеолитите** претставуваат природни или синтетички кристални алумосиликати, кои имаат повторлива мрежа на пори и на високи температури ослободуваат вода. Зеолитите по природа се поларни. Тие се добиваат со хидротермална синтеза на натриум алумосиликати или други силициумови соединенија во автоклав. Дијаметарот на каналите во зеолитниот кафез е во опсег од 200-900 pm. Зеолитите се користат за сушење на воздух, отстранување на CO<sub>2</sub> и CO од природен гас и др.

2. *Полимерни соединенија.* Во полимерната матрица се содржат поларни или неполарни функционални групи

3. *Соединенија на база на јаглерод.* Содржат типични хидрофобни и неполарни групи. Претставници на оваа група се **активниот јаглен** и графитот. Овие адсорбенти ќе бидат детално разгледани подолу.



Сл. 9.35. (a). 3D приказ на структурата на порозен материјал (големината на коцката е 100 nm), (b). Слика добиена со електронски микроскоп.

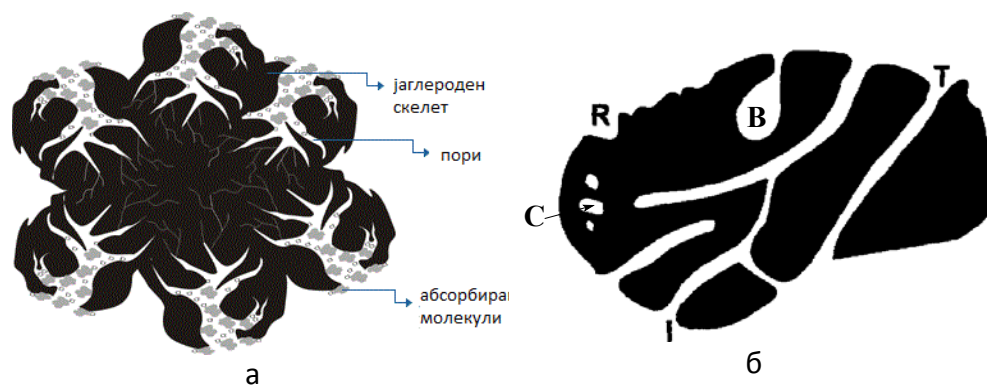
## 9.5.3.1. Карактеристики на адсорбентите

Порозноста на даден адсорбент за даден процес на адсорпција е специфичен параметар. Успешноста на процесот на адсорпција зависи од тоа како адсорбентот ќе се однесува кон процесите на рамнотежа и кинетика. Адсорбент со добар капацитет, но со спора кинетика не е добар избор, бидејќи навлегувањето (адсорбирањето) на молекулите во порите трае предолго. Од друга страна, адсорбенти со брза кинетика, но со мал капацитет, исто така не е добар избор, бидејќи потребно е поголемо количество адсорбент. За да се направи добар избор на адсорбент мора да се задоволат два критериуми: (а) да има голема активна површина или микропорен волумен; (б) разгранета мрежа на пори за подобар транспорт на молекулите до внатрешноста.

За да биде задоволено првото барање, порите на адсорбентот треба да се со мали димензии со соодветна порозност. Ова значи дека добар адсорбент треба да има комбинација на пори со два опсега: микропори и макропори. Класификацијата на големина на порите е дадена подолу

Микропори	$d < 2 \text{ nm}$
Мезопори	$2 < d < 50 \text{ nm}$
Макропори	$d > 50 \text{ nm}$

Оваа класификација е арбитрарна и е развиена на база на адсорпција на азот на негова нормална температура на вриење за различни видови порозни супстанции.



Сл. 9.36. (а). Шематски приказ на гранула од активен јаглен; (б) Пресек на хипотетична порозна гранула на која се прикажани различни типови пори: С - затворена, В – „слепа“, Т - грло, I - мрежеста и R - рапавост

Табела 9. 19. Типови интеракции за различна порозност

	Микропори ( $< 2 \text{ nm}$ )	Мезопори ( $2- 50 \text{ nm}$ )	Макропори ( $> 50 \text{ nm}$ )
Силна интеракција	Тип I изотерма (активен јаглен, зеолити)	Тип IV изотерма (оксидни гелови, зеолити)	Тип II изотерма (глини, пигменти цемент)
Слаба интеракција		Тип V (Вода врз активен јаглен)	Тип III (бром врз силикагел)

#### 9.5.4. Активен јаглен

Помеѓу адсорбентите кои се употребуваат во индустријата, активниот јаглен е еден од најкомплексните, но и најпогоден заради неговата голема активна површина и микропорен волумен. Исто така, тој има е бимодална (понекогаш тримодална) распределба на големината на порите што овозможува добра достапност на малите молекули до внатрешноста. Структурата на активниот јаглен е комплексна и таа во основа е аморфна структура и микро кристална структура на графит. Графитната структура е важна од аспект на адсорптивниот капацитет, бидејќи овозможува простор за адсорбатите меѓу слоевите на графитната структура. Заради ваквата структура активниот јаглен е деклариран како адсорбент со средно широки микропори со растојание од 0,335 nm и растојание меѓу соседните јаглериоди од 0,142 nm.

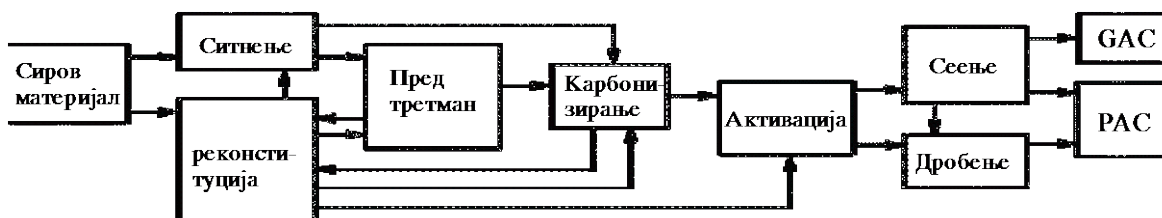
Графитните единици на активниот јаглен најчесто се состојат од 6-7 слоја со вкупен дијаметар од 10 nm. Големината на единицата може да се зголеми со т.н. графитизирање кое се изведува на високи температури (над 1000 °C) и во инертна атмосфера. Поврзувањето на графитните единици овозможува формирање на мрежа од пори со димензии на мезопори и макропори.

Хемиската природа на површината на активниот јаглен е покомплексна отколку мрежата на пори. Овие особини зависат од многу фактори, на пример од потеклото на јагленот како и од тоа на кој начин е извршена активацијата. Ако активниот јаглен потекнува од материјал кој што е богат со кислород, тогаш многу од функционалните групи на активниот јаглен ќе содржат кислород. Исто така, кислород се внесува и во текот на обработката, на пример активирање на јагленот со воздух или гасифицирање со водена пареа. Функционалните групи кои што содржат кислород можат да се класифицираат во два главни типови: кисели групи и базни групи. Бројот на функционалните групи во активниот јаглен можат да биде зголемен со некои оксидациони агенси или намален преку третирање под вакуум на високи температури. Во зависност од намената особините на активниот јаглен се различни. На пример, ако активниот јаглен се употребува за раздвојување на гасови порите се со помали димензии, а ако се употребува во водена фаза, тогаш треба активниот јаглен да има поголем мезопорен волумен и поголем радиус на порите за да биде олеснета дифузијата на молекулите во внатрешноста.

##### 9.5.4.1. Добивање на активен јаглен

Комерцијалниот активен јаглен се добива од материјали кои содржат јаглериод како што се јаглен (антрацит или кафеав јаглен), лигнит, дрво, луспи од јаткасти (кошчести) плодови, битумени и понекогаш од синтетички полимери. Овие материјали прво се карбонизираат на високи температури. Во текот на овој процес испарливите фракции и ниско молекуларните продукти на пиролизата се отстрануваат, а остатокот од карбонизираните материјал се подвргнува на процес на активирање со примена на оксидирачки гасови, како на пример пареа на 800 °C или јаглериоден двооксид на високи температури (Сл. 9.37.). Во текот на процесот на активирање се формираат микропори. Приносот на активен јаглен од сировиот материјал во најголем број случаи изнесува околу 50%, а понекогаш само 10%.

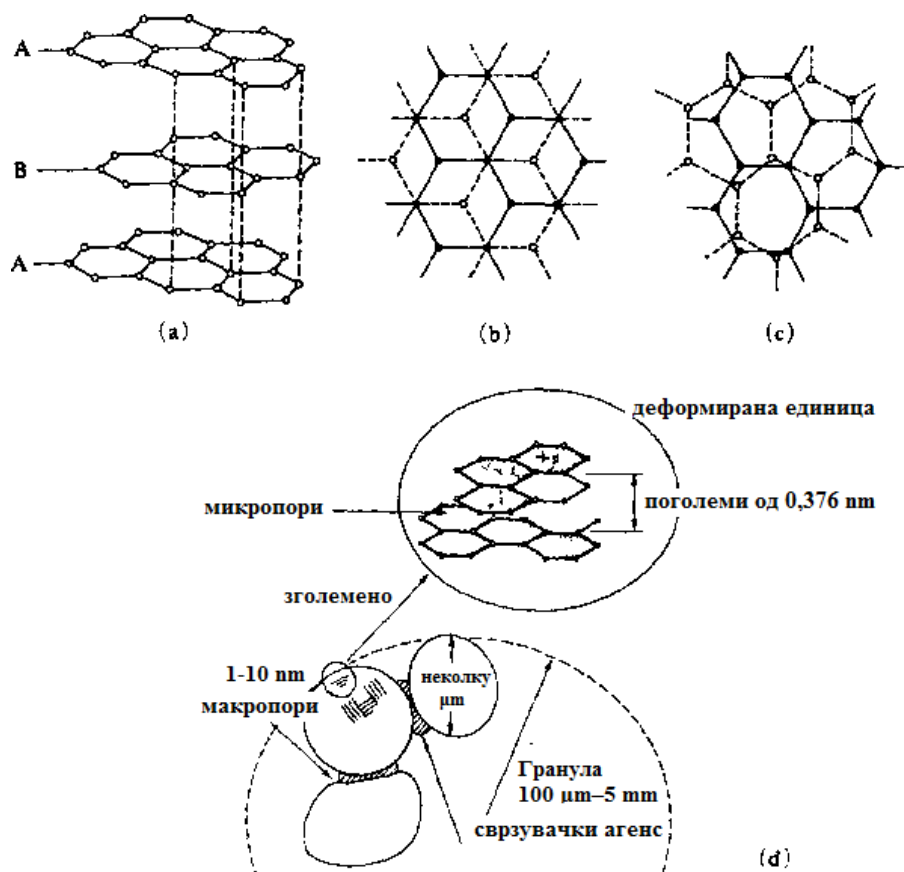
Карбонизирањето и активирањето можат да се изведат и со употреба на неоргански хемикалии како што се цинк хлорид или фосфорна киселина, кои што имаат и каталитички ефект на пиролитичката кондензација на јаглеводородите. Ваквиот процес се одвива на пониска температура и се зголемува приносот во текот на карбонизирањето. Во овој процес прекурзорите на микропорите се формираат кога карбонизацијата се одвива околу фините кристали на неорганската сол, а промивањето со киселина после карбонизацијата продуцира микропори кои се поголеми по дијаметар отколку оние формирани со гасна фаза на активација. Со овој метод се добиваат поголеми микропори кои можат да се употребат за адсорпција на поголеми молекули.



Сл. 9.37. Шематски приказ на добивање на активен јаглен. (GAC, PAC- гранулиран и прашкаст активен јаглен, соодветно).

#### 9.5.4.1.1. Карактеристики на активниот јаглен

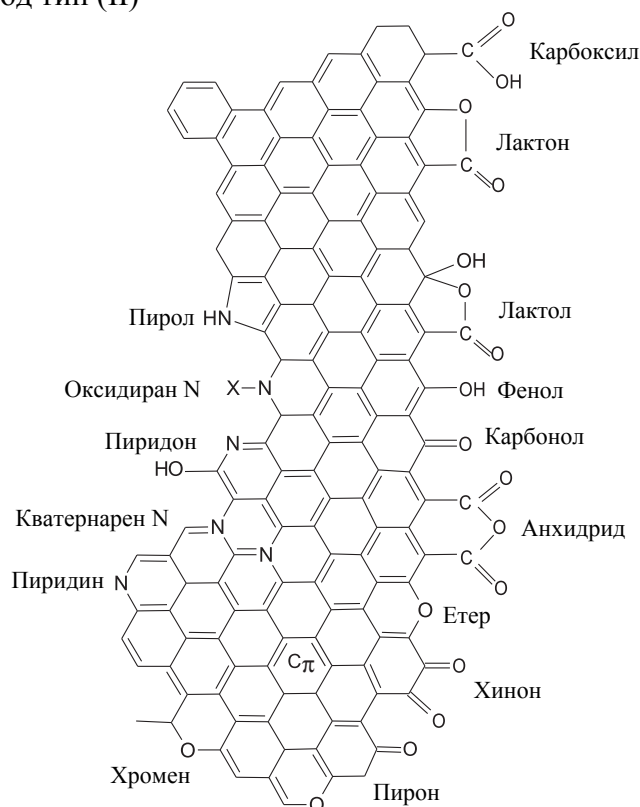
А). **Микропори.** Во микропорите се одвива најголемиот дел на адсорпцијата и го претставуваат дводимензионалниот простор помеѓу два графитни зида и дводимензионалната рамнина помеѓу јаглеродните атоми. Растојанието помеѓу две соседни рамнини на графитната структура изнесува  $0,376 \text{ nm}$ , а за активен јаглен со деформирана кристална структура ова растојание може да е поголемо (Сл. 9.38.).



Сл. 9.38. Графитна структура (a и b), и деформирана структура (c). Концептуална илустрација на гранулиран активен јаглен (d).

Б). **Површински кислородни групи.** Повеќето типови активен јаглен содржат кислородно комплексни соединенија кои произлегуваат или од почетниот материјал за добивање или од процесот на адсорпција на кислород (оксидација) во текот на процесот на активација или во текот на складирањето. Површинските кислородни соединенија го прават активниот јаглен поларен т.е. хидрофилна киселост.

Кислородните комплекси на површината на активниот јаглен постојат во главно во форма на четири различни кисели површински оксиди (Сл. 9.39.). (I) јаки карбоксилни групи, (II) слаби карбоксилни групи кои постојат како лактонски групи, комбинирани со соседни карбонил групи, (III) фенолни групи и (IV) карбонилни групи кои формираат лактонски групи со карбонилна група од тип (II)



Сл. 9.39. Азотни и кислородни групи на површината од активниот јаглен.

#### 9.5.4.1.2. Прашкест активен јаглен

Активниот јаглен што се користи комерцијално во главно доаѓа во две форми: прашкест и гранулиран т.е. пелетизиран. Прашкестиот активен јаглен (Powdered Activated Carbon - PAC) најчесто се добива од дрво во форма на дрвена прашина. Средната големина на честичките на PAC се во опсег од 15-25  $\mu\text{m}$ . Ваквата големина на честичките овозможува слободна дифузија на течнота меѓу честичките, а со тоа и адсорпција; овозможува мешање на PAC со течнота, раздвојување на PAC после операцијата и отстранување или регенерирање ако е можно.

Главната индустриска примена на PAC е обезбојување во прехранбената индустрија, како при рафинирање на шеќер, производство на зејтин и натриум глутамат како и добивање на вино. Секако, PAC се употребува за третман на води и отпадни води. Во водена фаза површината на PAC честичките е наелектризирана, што е значаен фактор кој влијае врз коагулативната седиментација и филтрирањето на PAC после адсорпцијата. После употребата PAC ја губи ваквата наелектризираност и затоа регенерирањето на PAC е отежнато и во најголем број случаи тој е за една употреба.

#### 9.5.4.1.3. Гранулиран активен јаглен

Гранулираниот активен јаглен (Granular Activated Carbon - GAC) е во форма на неправилни гранули или во форма на пелети добиени со гранулирање на пулверизиран (спрашен) јаглен помешан со сврзувач како на пример нафтен катран и сл. Пелетите можат да бидат во форма на цилиндри со димензија од 0,8-130  $\text{mm}$ . Битуменски GAC се добива со активација на сферни гранули од нафтен катран. Големината на гранулите зависи од нивната примена. За адсорпција на гасови се користат цилиндрични пелети со димензии околу 4-6  $\text{mm}$  или искршени и просекани гранули со димензии 8×20, 20×40, или 8×30 mesh за адсорпција во течна фаза и 4×6, 4×8 или 4×10 mesh за адсорпција во гасна фаза. U.S. Standard Mesh Size No. 20 сита означува гранули со димензии 0,84  $\text{mm}$ , U.S. Standard Mesh Size No. 40 сите означува големина од 0,42  $\text{mm}$ . Се користат за прочистување на воздухот, прочистување на гасови, десулфуризирање на гасови и др. За

адсорпција во течна фаза големината на честичките изнесува 12/42 mesh. Главна примена е при рафинирање на шеќер, отстранување на органски супстанции, мирис и трагови на онечистување од водата за пиење и отпадните води. Употребениот ГАС во повеќето примени може да се регенерира со термална постапка. При процесот на сорпција се употребуваат и други типови активен јаглен како јаглородни молекуларни сита, активно јаглородно влакно и др.

#### 9.5.4.1.4. Пепел во активниот јаглен

Активниот јаглен исто така содржи извесно количество пепел кој потекнува од почетниот материјал. Количеството на пепел може да се движи од 10-12%. Пепелта воглавно се состои од силициум, алуминиум оксид, железо и алкални и земноалкални елементи. Функцијата на пепелта не е квантитативно дефинирана, но некои од функциите се следните: (а) пепелта ја зголемува хидрофилноста на активниот јаглен, што е предност за РАС кога се употребува за третман на води, (б) алкалните, земноалкалните и некои други елементи, како железото имаа каталитички ефект во текот на активацијата или регенерирањето модифицирајќи ја распределбата на големината на порите. Кисело растворливиот пепел може да се отстрани преку плакнење со слаби киселини.

#### 9.5.5. Регенерација и реактивација на адсорбенти

Процесот на адсорпција не е економичен ако не е можно да се изврши регенерирање т.е. реактивирање на адсорбентот. Примарната цел на регенерирањето е да се поврати адсорпциониот капацитет на еднаш веќе употребениот адсорбент, а втората цел е ако постојат корисни компоненти присутни (адсорбирани) во адсорбентот тие да се извлечат. Бидејќи адсорпциониот процес е цикличен процес кој се состои од адсорпционен чекор и регенерирачки чекор, ефикасноста и чинењето на регенерирањето има важна улога во севкупниот адсорпционен процес.

Има неколку алтернативни процеси за регенерирање на употребениот адсорбент.

- (1) десорпција со инертен проток или низок притисок,
- (2) десорпција на висока температура кога адсорпционата изотерма е погодна за тоа,
- (3) десорпција со промена на афинитетот помеѓу адсорбатот и адсорбентот со хемиски реагенс,
- (4) десорпција со екстракција на адсорбатот со силен растворувач и
- (5) отстранување на адсорбатот со термално или биохемиско разложување.

Првите два методи се користат при адсорпција во гасна фаза. Методите 3 и 4 се специфични за адсорпција во течна фаза, а особено се ефективни кога адсорбатот е употреблив. Десорпција со алкални раствори често се користи се извлекување на органски киселини адсорбирани на активен јаглен. При третманот на отпадните води најчесто употребуван адсорбент е гранулираниот активен јаглен (ГАС), со кој се третираат и течната и гасната фаза (испарливите органски соединенија и органските загадувачи). Времетраењето на слојот активен јаглен зависи од концентрацијата на загадувачот и се движи од часови до месеци. Како што напомниме, реактивирањето т.е. регенерирањето на активниот јаглен подразбира враќање на адсорптивниот капацитет на заситениот активен јаглен со десорпција на адсорбираните онечистувања од површината на активниот јаглен. Најчесто употребувана техника во индустриските процеси е термалното реактивирање. Термалниот регенеративен процес опфаќа три чекори. (1) Сушење на адсорбентот на 105 °C, (2) десорпција и разложување на висока температура (500–900 °C) под инертна атмосфера и (3) третман со оксидациони гас (пареа или јаглороден двооксид) на висока температура (800 °C). Термалното регенерирање е високо енергетски процес заради потребните високи температури што го прави овој процес неекономичен. Заради ова постојат алтернативни процеси на регенерирање кои се поевтини и помалку ја загадуваат животната средина. Такви методи се хемиска регенерација со растворувачи, микробиолошка, електрохемиска, регенерирање со ултразвук, оксидација со влажен воздух и др.

### 9.5.6. Контрола на квалитетот на активен јаглен

Примената на активниот јаглен во многу индустриски процеси налага прецизно познавање на неговите физичките и адсорптивните особини. Најголем дел од овие методи се развиени и потврдени во соодветните ASTM и ISO стандарди. Во многу компании кои произведуваат активен јаглен овие методи се малку модифицирани, но во суштина се исти.

Активниот јаглен физички ги сврзува материите преку van der Waals-ови или London-ови дисперзивни сили. Еден грам активен јаглен има активна површина која се движи од 500 до 1500 m<sup>2</sup>. Одредувањето на адсорпционите способности на активниот јаглен најчесто се изведува со гас азот на температура од 77 K под висок вакуум, но поедноставен начин е мерењето на способноста активниот јаглен да адсорбира водена пара на температура од 100 °C под длабок вакуум.

Од гледна точка на производител и корисник на активниот јаглен неопходно е познавање на физичко хемиските особини кои се одредуваат преку релевантни тестови (анализи) набројани подолу.

**Насипна густина (Bulk density):** е дефинирана како маса на единица волумен на примерокот во воздух, вклучително системот на пори и празнините помеѓу честичките. Овој параметар е многу корисен при процената на волуменот за складирање или за одредување на класата на активниот јаглен. Прашкастиот активен јаглен (PAC) кој се применува за обезбојување на онечистени течности, најчесто има насипна густина во опсег од 0,25 до 0,75 g·cm<sup>-3</sup>, додека гранулираниот активен јаглен (GAC) кој се користи за адсорпција на гасови има насипна густина околу 0,40 до 0,50 g·cm<sup>-3</sup> за овој тест се користи стандардот ASTM D 2854.

**Реална (вистинска) густина (Real density):** ова се нарекува, исто така, апсолутна и/или хелиумска густина, која е дефинирана како маса на единица волумен од цврстиот јагленороден скелет, кој не е достапен на хелиумот при мерењето со „хелиумски пикнометар“ (види Анализа 4). Со овој метод се претпоставува дека хелиумот (како едноатомски гас) навлегува и во најмалите присутни пори во активниот јаглен, без да биде адсорбиран. Сепак, хелиумот може да биде делумно адсорбиран во микропорите и затоа ова треба да се има предвид при ваквото одредување. Овој тест не е рутински.

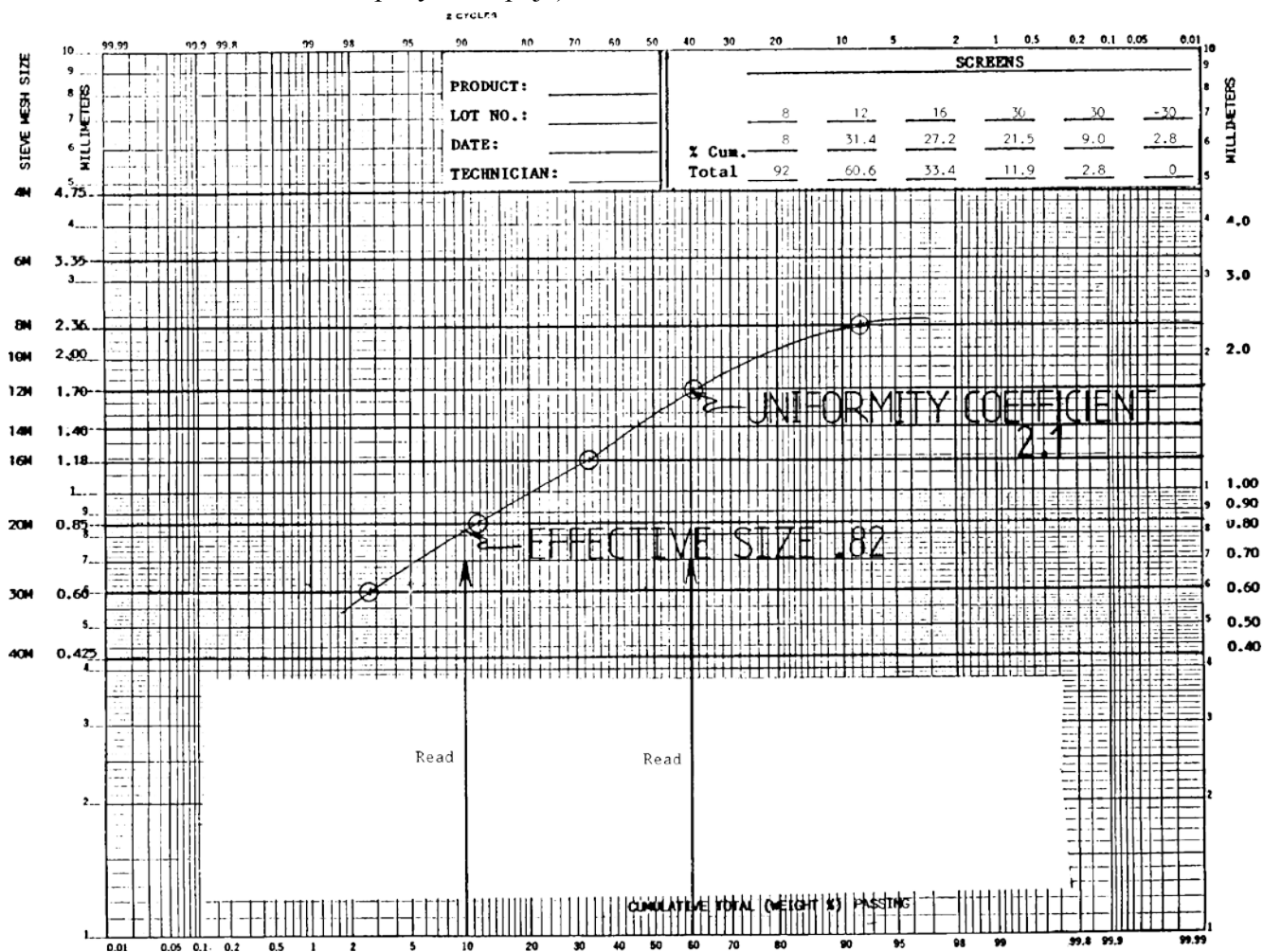
**Густина на честичките (Apparent density - A. D.):** е дефинирана како маса на единица волумен на јагленовите честички, вклучително и неговиот систем на пори. Оваа густина исто така ова е позната е и како „живина густина“ (ASTM D 2854), бидејќи при мерењето по принципот на пикнометар како течност се користи жива. Познавајќи ја оваа величина може да се одреди и така наречениот „празен волумен“, кој е важна величина во контекст на насипните карактеристики на активниот јаглен. Ако се познати реалната густина и густината на честичките, тогаш од нив може да се пресмета вкупниот волумен на порите.

Густината на цврстиот дел од активниот јаглен т.е. густината на скелетот кај повеќето примероци се движи во опсег од 2,0-2,1 g/cm<sup>3</sup>, но ова не укажува на големината на активната површина ниту на адсорпциониот капацитет на активниот јаглен. За GAC многу по практична е густината на честичките или масата за даден волумен на адсорпционите честички. Ваквата густина е значително пониска од густината на скелетот. За повеќето комерцијални GAC густината на честичките се движи помеѓу 0,4 и 0,5 g/cm<sup>3</sup>. Повисока густина овозможува повисок активен волумен, а со тоа и повисок квалитет на активниот јаглен.

**Големина на честичките (Particle size):** е важна особина, бидејќи таа влијае на проточните карактеристики, филтрабилноста, адсорпционата кинетика и други особини на активниот јаглен. Брзината на адсорпција на активниот јаглен зависи обратно од големината на честичките: кај



малите честички има подобар пристап кон активната површина, а со тоа и поголема брзина на адсорпција. Да напоменеме дека активниот јаглен се смета дека е прашкаст, ако димензиите на преобладавајќиот дел на честичките се *помали* од 80 mesh (околу 0,18 mm), а активниот јаглен е гранулиран ако димензиите на преобладавајќиот дел на честичките се *поголеми* од 80 mesh. Големината на честичките на активниот јаглен се одредува според стандардот ASTM D 2862. Од податоците добиени со ваквото мерење може да се пресмета и среден дијаметар на честичките, ефективната димензија на честичките и коефициентот на униформност. На Сл. 9. 40 е прикажан график со пример за одредување на ефективната димензија (големина) на честичките и одредувањето на коефициентот на униформност, преку одредување на распределбата на големината на честичките на активниот јаглен. (Повеќе за одредувањето на големина на честичките види Оддел 9.6. Гранулометрија).



Сл. 9. 40. Графички приказ за одредување на ефективна димензија (големина) на честичките и одредување на коефициентот на униформност, користејќи го одредувањето на распределбата на големината на честичките на активниот јаглен.

**Механичка цврстина** (Mechanical strength): за повеќето технички примени на активниот јаглен неговата механичка цврстина е важен фактор. Механичката тврдина (абразивен број) се одредува за да се симулира отпорот кон абразија (трошење при триење) или отпорот кон дробење, изведено при практични услови. При овие тестови се одредува промената на распределбата на големината на честичките на активниот јаглен пред и по дробењето. Со овие тестови се одредуваат различните аспекти на механичката цврстина на честичките кои математички не се во корелација. Во зависност од практичните барања, постојат повеќе различни методи за одредување на механичката цврстина на активниот јаглен. Најчесто употребувана постапка е методот ASTM D 3802 – метод на тава со топчиња.



Активниот јаглен со позната гранулација се става во специјална тава и се меша 30 min (со ротација и протресување) заедно со одреден број челични топчиња со познат дијаметар. На крајот од овој период, се одредува распределбата по големина на честичките од активниот јаглен, односно количеството на здробен активен јаглен. Во практиката, се користи бронзена тава со димензии: дијаметар 203 mm и висина од 52 mm; за мелење се користат 15 челични топчиња со дијаметар од 9,5 mm и 15 топчиња со дијаметар од 12,7 mm (Сл. 9. 41). Потоа, во тавата се става 100 mL изваган активен јаглен со позната гранулација и тавата се поставува на дното од специјален вибратор кој има опции за регулирање на времетраењето на ротациите и можност за протресување (Сл. А56.1. А, Ro-Tap Sieve Shaker). Откако ќе заврши дробењето, од тавата се отстрануваат топчињата и примерокот се пренесува во тест сито. Отпорот кон дробење, односно бројната вредност на „тврдината“ на активниот јаглен се одредува како однос помеѓу количеството примерок останато на тест ситото и количеството примерок кое поминало низ ситото, помножено со 100.

Треба да се напомене дека при процената (одредувањето) на бројната вредност на тврдината на активниот јаглен, оваа тврдина не е во релација со скалата на тврдина која се применува за пластика, метали или минерали.



Сл. 9. 41. Тава со топчиња. Димензии: тава - дијаметар 203 mm, висина од 52 mm; 15 челични топчиња со дијаметар од 9,5 mm и 15 топчиња со дијаметар од 12,7 mm.

#### *Други релевантни хемиски и физичко хемиски тестови за активен јаглен.*

**Содржина на влага (Moisture content):** се одредува на вообичаен начин, со вагање пред и по загревањето на 100 °C (ASTM D 2867).

**Содржина на пепел (Ash content):** со овој тест се одредува вкупната содржина на пепел, но понекогаш потребна е и подетална анализа на пепелта. Содржината на пепел расте пропорционално со степенот на активација, а исто така може да биде показател за материјалот од кој активниот јаглен е произведен. На пример, активниот јаглен добиен од кокосов орех содржи 1-3 масени % пепел, додека активниот јаглен добиен од обичен јаглен содржи 6-20 масени % пепел. Одредувањето се изведува според стандардот ASTM D 2866. Дел од вкупната содржина на пепел може да биде растворлива во вода; вообичаено поголем дел од пепелта е растворлива во киселина, а остатокот од пепелта е вграден длабоко во скелетната структура на јагленот и останува нерастворлив. Пепелта која е продуцирана од активен јаглен добиен од дрво и коштести плодови се богати со алкални метали, додека пепелта од активен јаглен добиен од јаглен содржи оксиди на алуминиум, силициум и железо. Односот на пепел растворлива во вода и во киселини е поважен параметар отколку содржината на вкупната пепел во активниот јаглен. Природната пепел вообичаено не е штетна за адсорпционите процеси и во стандардните тестови за ефикасноста на гранулираниот активен јаглен вклучена е и тежината на пепелта. Сепак, кај регенерираниот активен јаглен пепелта која е останата од претходната

примена може да ги блокира некои или сите микро пори и со тоа да ја намали ефикасноста на активниот јаглен.

**Температура на палење** (Ignition temperature - kindling point): температурата на палење е критичен параметар за активни јаглени кои се користат за прочистување на растворувачи или секаде каде се користи топол воздух за нивно сушење. Температурата на палење многу зависи од начинот на кој јагленот е активиран, а особено е потребно е таа да се знае ако активацијата на јагленот е изведена со водена пара. Температурата на палење се одредува според методот ASTM D 3466. Имено, примерокот од активен јаглен се изложува на проток од жежок воздух чија температура постепено се зголемува се додека јагленот не се запали. Се запишува температурата на топлиот воздух и температурата на слојот јаглен, а како температура на палење се смета таа кога температурата на слојот јаглен одеднаш се зголемува над температурата на внесениот жежок воздух.

**Тест на samozапалување** (Self-ignition test): тестот на samozапалување е особено важен за прашкаст активен јаглен, бидејќи тој претставува потенцијална опасност за време на транспортот на покачена амбиентална температура. Со тестот се проверува дали примерок од јаглен, под специјални услови, ќе се запали на 140 °C, односно тестот е негативен ако температурата на примерокот сама од себе во текот на 12 часа ќе се зголеми над 400 °C.

**pH вредност** (pH value): како што видовме, активниот јаглен на површината поседува неорганички и органички функционални групи (Сл. 9.37.) кои би влијаеле на течностите во кои активниот јаглен се додаваат. Одредувањето на pH вредноста на активниот јаглен се врши преку екстракција со вода. Активниот јаглен добиен од јаглен типично има неутрално pH, додека активниот јаглен добиен од дрво и кошести луспи се поалкални. Кај гранулираниот активен јаглен вредностите на pH се движат во опсег од 6-10.

**Содржина на растворливи материи во вода** (Water-soluble content): со овој тест се одредува чистотата на активниот јаглен во однос на растворливи материи во вода. Од сите тестови за адсорпција за карактеризирањето на активните јаглени тестот за одредување на растворливи во вода материи е најупотребуван. Тестот се изведува на следниот начин: 10 g сув и спрашен (< 0,1 mm) примерок се става во колба и се додава 100 mL вода, се меша и се рефлуксира на водена бања еден час. Потоа, смесата се филтрира додека е топла, талогот на филтерот се плакне, филтратот се префрла во одмерна колба од 250 mL и се дополнува со дестилирана вода до марката. Од филтратот се земаат 50 mL, се ставаат во претходно изваган сад, садот се поставува на водена бања и се отпарува до суво, а потоа се суши на 150 °C за време од три часа и се вага. Резултатот од содржината на растворливи во вода материи кај активниот јаглен се пресметува според равенката.

$$\% W_s = 100 (B - G)/2$$

каде:

- %  $W_s$  – растворливи во вода материи кај активниот јаглен,
- B – маса на садот и растворливите во вода материи,
- G – маса на празен сад.

**Активност кон јагентетрахлорид** (Carbon tetrachloride activity): ова мерење има за цел да го одреди нивото на активација на активниот јаглен. Активноста се одредува преку пропуштање на воздух заситен со  $CCl_4$  низ активен јаглен со позната маса. Пропуштањето на смеса воздух+  $CCl_4$  се врши под специфични услови и специфична апаратура, се додека нема покачување на масата на примерокот и потоа се одредува масата на адсорбираниот  $CCl_4$ .

Постапката за одредување на активноста кон јаглентетрахлорид на активниот јаглен детално е опишана со стандардот ASTM D 3467.

**Адсорпција на бензен (Benzene adsorption):** овој тест се употребува воглавно за гранулиран активен јаглен. Со тестот за адсорпција на бензен се добиваат релевантни информации за адсорптивниот капацитет на гасови. Во многу случаи адсорпционо-десорпционата изотерма се одредува за да се добие распределбата на големината на порите во активниот јаглен. За ова одредување нема стандардна постапка, но се изведува за првични информации за особините на активниот јаглен.

**Адсорпција на јод или јоден број (Iodine adsorption, Iodine number):** јодниот број претставува фундаментален параметар за карактеризирање на активниот јаглен. Јодниот број е едноставен и брз тест кој укажува на внатрешната активна површина на примерокот. Кај повеќето активни јаглени јодниот број (изразен како милиграми јод на грам примерок) е близок до Brunauer-Emmett-Teller (BET) вредноста за активната површина, односно до вредноста на волуменот на порите. Типични вредност за јодниот број кај активниот јаглен се движи во опсег од 500–1200 mg/g, што е еквивалентно на 900 m<sup>2</sup>/g и 1100 m<sup>2</sup>/g. Постапката за одредување на јодниот број на активен јаглен е следната: примерокот се врие со 5% HCl, потоа се лади, се додава 0,1 N раствор од јод, се меша 30 s, се филтрира и филтратот се титрира со 0,1 N раствор од натриум тиосулфат во присуство на скроб како индикатор (ASTM D 28). Јодниот број на активниот јаглен го изразува степенот на активност на примерокот, односно повисок број укажува на повисок степен на активност. Меѓутоа, при одредувањето на јодниот број треба да се внимава количеството на потрошен јод да не потекнува од хемиски реакции на јодот, тука само како адсорбиран јод во порите на активниот јаглен. Јодниот број на активниот јаглен не е во врска со јодниот број на триглицеридите, кај кои јодниот број е мерка за степенот на незаситеност (број на двојни и тројни врски) на вишите масни киселини застапени во триглицеридите.

**Адсорпција на метиленско сино (Methylene blue adsorption):** овој тест укажува на адсорпциониот капацитет на активниот јаглен кон поголеми молекули, слични по димензии на метиленското сино; тестот на адсорпција на метиленско сино е брз тест за медицински и други препарати наменети за адсорпција на поголеми молекули. Вредноста за адсорпција на метиленско сино се дефинира како број на милилитри стандарден раствор на метиленско сино кој е обезбоен од 0,1 g сув активен јаглен. Активни јаглени со димензии на мезопорите од 20 Å до 50 Å (од 2 до 5 nm) адсорбираат метиленско сино; резултатот се изразува како g/100g и има вредност во опсег од 11–28 g/100g.

**Адсорпција на фенол (Phenol adsorption):** со овој тест се добиваат информации за адсорпционите особини на активниот јаглен за примена во процесот на прочистување на водите за пиење. Со тестот се мери тежинското количество на активен јаглен неопходно за намалување на почетната концентрација на фенол од 10 mg L<sup>-1</sup> до 1 mg L<sup>-1</sup>.

**Обезбојување на меласа (Molasses decolorization):** овој тест е наменет за активен јаглен кој се користи во индустријата на шеќер и глукоза, а вклучува активен јаглен со предоминантно средна големина на пори (мезо пори – поголеми од 2 nm). За овој тест се мери одредено количество активен јаглен, се меша со раствор од меласа 30 min на водена бања и се филтрира при стриктно контролирани услови. На филтратот се мери оптичката пропустливост и се споредува добиената оптичка пропустливост со пропустливоста на филтратот добиен на ист начин применувајќи стандарден активен јаглен. Резултатот се изразува како број на милиграми активен јаглен кој дава исто ефект на обезбојување како и масата на стандардниот активен јаглен. Меласа бројот или ефикасноста на активниот јаглен кон обезбојување на меласата е мерка за количеството на мезопори во активниот јаглен. Висок меласа број укажува на висока адсорпција на големи молекули. Ефикасноста на активниот јаглен кон меласа се прикажува

како проценти (во опсег 40%–185%) и како паралелен меласа број (600 = 185%, 425 = 85%). Европскиот меласа број (во опсег 525–110) е обратен од меласа бројот на САД.

**Адсорпција на бутан** (Butane adsorption, Butane Activity): со оваа метода се одредува способноста на активниот јаглен да адсорбира од сув воздух *n*-бутан при амбиентална температура. Во автомобилската индустрија ваквото мерење се изведува преку зададен број на циклуси. Активноста кон бутан е индикатор за волуменот на микро порите на активниот јаглен. Мерењето се одвива на таков начин што активниот јаглен со позната маса се заситува со пари од бутан. Адсорбираната маса се изразува како бутан на единица маса активен јаглен (ASTM D 5742).

**Адсорпција на феназон** (Phenazone adsorption): со овој тест се проценува адсорпциониот капацитет на активниот јаглен наменет за фармацевтската индустрија.

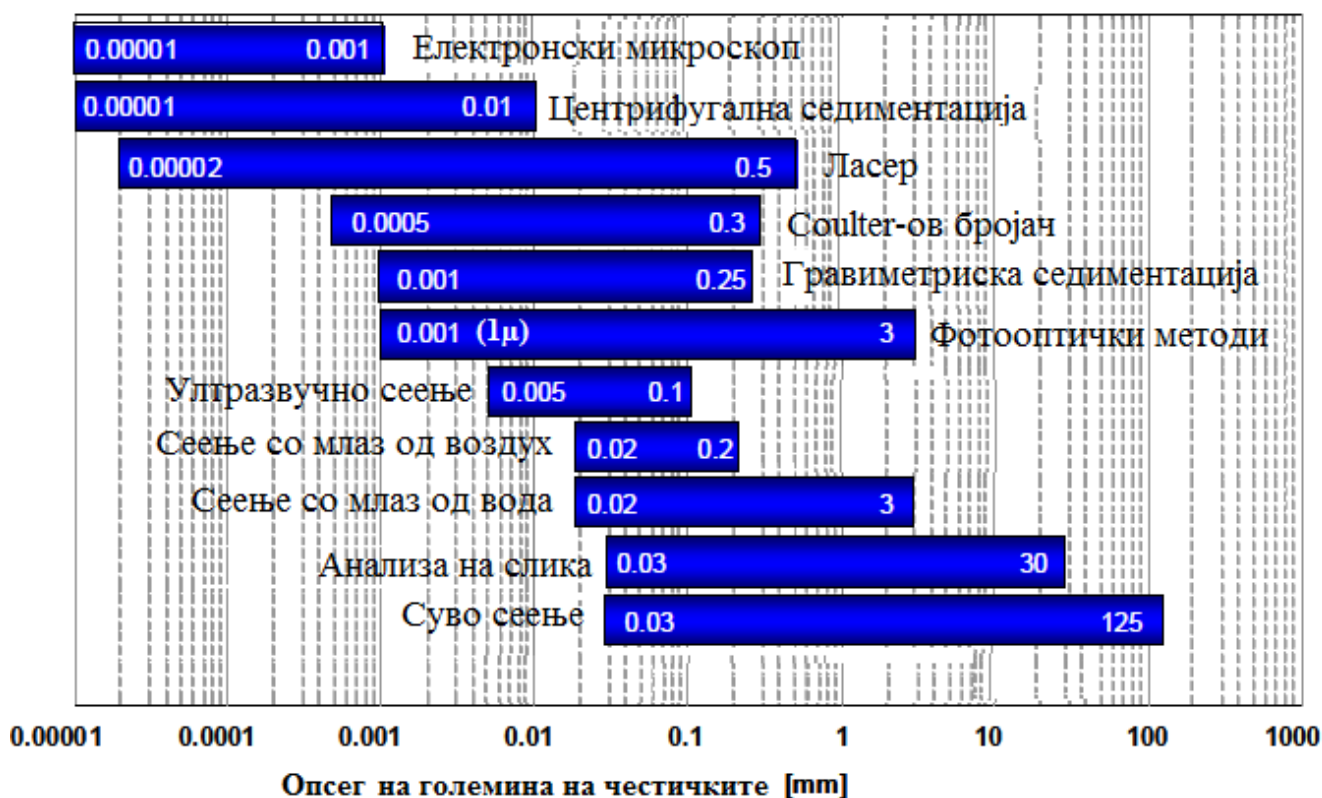
За да може потрошувачите да имаат максимални податоци за активниот јаглен, некои производители приложуваат и дополнителни податоци. Најчест е податокот за активната површина изведена од примената на BET равенката (Brunauer, Emmett и Teller изотерма) преку мерење на адсорпцијата на азот на температура од 77 K (истото може да се изведе и за други гасови и пари на различни температури). Покрај другото, BET активната површина во микропорозните цврсти тела се користи и за одредување на адсорптивниот капацитет на активниот јаглен.

## 9.6. Гранулометрија

### 9.6.1. Вовед

Многу природни и индустриски материјали се појавуваа како цврсти честички во различна форма и големина (гранулација). Застапеноста (распределбата) на честичките по големина, односно количеството (на пример во %) на честички со одредена големина во вкупната маса е важен параметар за особините на материја какви што се: механичко однесување на целата материја, површинска реакција, вкус, мешливост, спроводливост, филтрабилност и др. Ако големината на честичките (particle size) се менува во текот на индустрискиот процес тоа ќе се одрази и на квалитетот на крајниот производ. Одредувањето на количеството на честички со различна димензија застапени во една прашкаста материја се нарекува гранулометрија

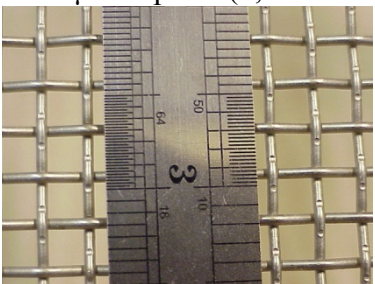
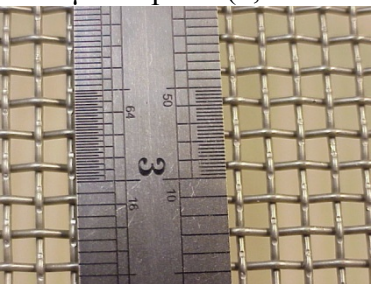
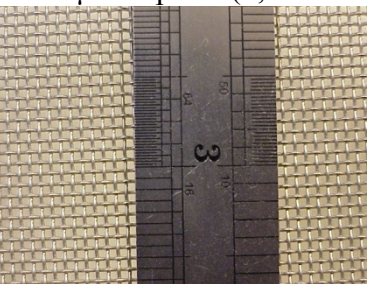
Постојат различни методи за одредување на распределбата на честичките по големина во дадена прашкаста материја. Изборот на методот зависи од опсегот на големината на честичките (Сл. 9.42.).



Сл. 9.42. Методи за одредување на распределба според големината на честичките. Опсег на големина на честичките е прикажан со логаритамска скала.

Распределбата на честичките може да се дефинира преку нивната маса или волумен. Материјал со релативно поголеми гранулација на честичките за анализата на распределбата по големина на неговите честичките се изведува со сита (се нарекува и „сито“ анализа), мерејки ја масата на гранулите што останале на ситото кое има соодветна големина на отворите (Сл. А56.2.А.).

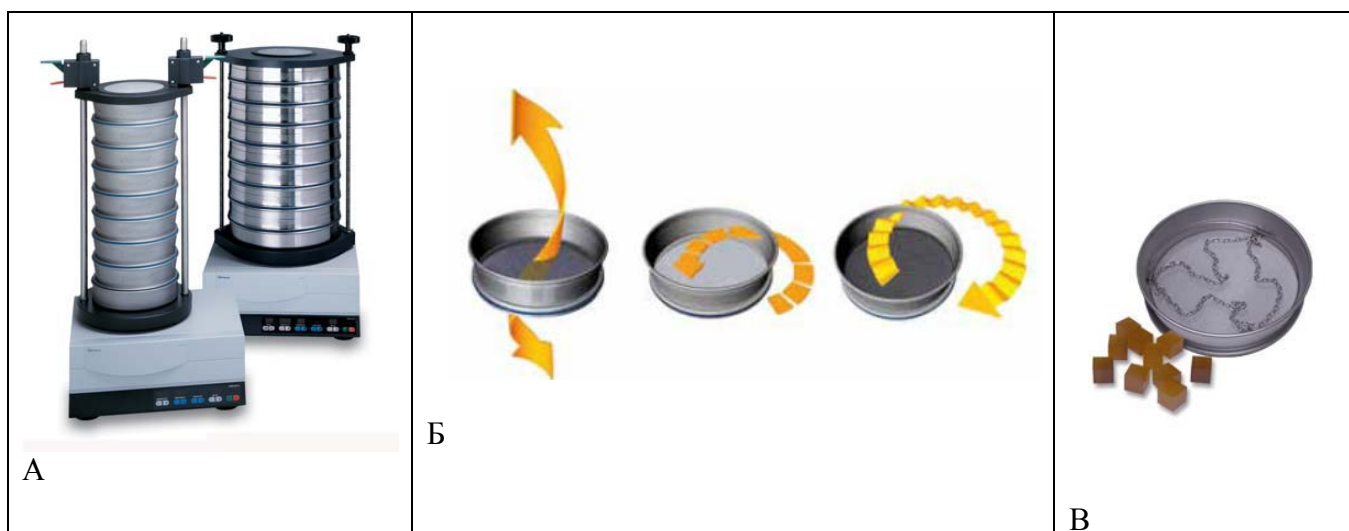
Постојат сита со различен дијаметар и со различна големина на отвори и кои се направени од различни материјали. Главна карактеристика на ситата е нивната големина на отворите на мрежестото сито. Постојат повеќе стандарди за означување на големината на отворите на ситата. Во употреба се така наречената меш ("mesh") ознака, ознаки во инчи, ознаки во милиметри и микрони (Сл. 9.43.). Во Табела А56.1. компаративно се наведени ваквите ознаки и димензии. Треба да се напомене дека при меш нотацијата помал број означува покрупни отвори на ситата, а поголем број означува помали отвори на истата (Сл. 9.43.).

<p><b>3 Mesh</b> 0,2650 Inches 6,730 mm (0,006730 m) 6730 <math>\mu</math> микрони (0,006730 m)</p> 	<p><b>6 Mesh</b> 0,132 Inches 3,36 mm (0,00336 0 m) 3360 <math>\mu</math> микрони (0,00336 0 m)</p> 	<p><b>16 Mesh</b> 0.0469 Inches 1,190 mm (0,001190 m) 1190 <math>\mu</math> микрони (0,001190 m)</p> 
---	---	--

Сл. 9.43. Големина отвори кај ситата и нивните ознаки.

### Анализа 56. Гранулометрија.

За да се изврши гранулометриско мерење се употребува столб од повеќе сита со различна големина на отвори, при што на врвот се поставува сито со најголеми отвори, а последното сито е со најмали отвори. Под последното сито е садот за собирање на остатокот. За порамномерно сеење ситата се поставени врз вибратор кој го прави сеењето порамномерно. Протресувањето на примерокот во текот на сеењето може да биде хоризонтално и/или вертикално (Сл. А56.1.) во согласност со избраниот метод.



Сл. А56.1. А. Столб од сита; Б. Принципи на 3-димензионално движења: продувување (лево), хоризонтално сеење (во средина) вибрирање (десно); В. помошни тела против слепување

Протресувањето предизвикува релативно движење помеѓу честичките и ситото, при што во зависност од големината на честичките некои од нив ќе поминат низ ситото, а дел од нив ќе останат врз површината на ситото. Поминувањето или не поминувањето на честичките низ ситото зависи и од начинот на движење на ситото и од времетраењето на сеењето. Во зависност од материјалот и барањата од сито анализата се применуваат различни методи за одредување на големината на честичките и нивната по големина распределба. Рачното сеење се користи само за теренска и ориентационо испитување. Во лабораториите се користат сеалки чии механички карактеристики како време и амплитуда или брзина претходно се задаваат, што овозможува

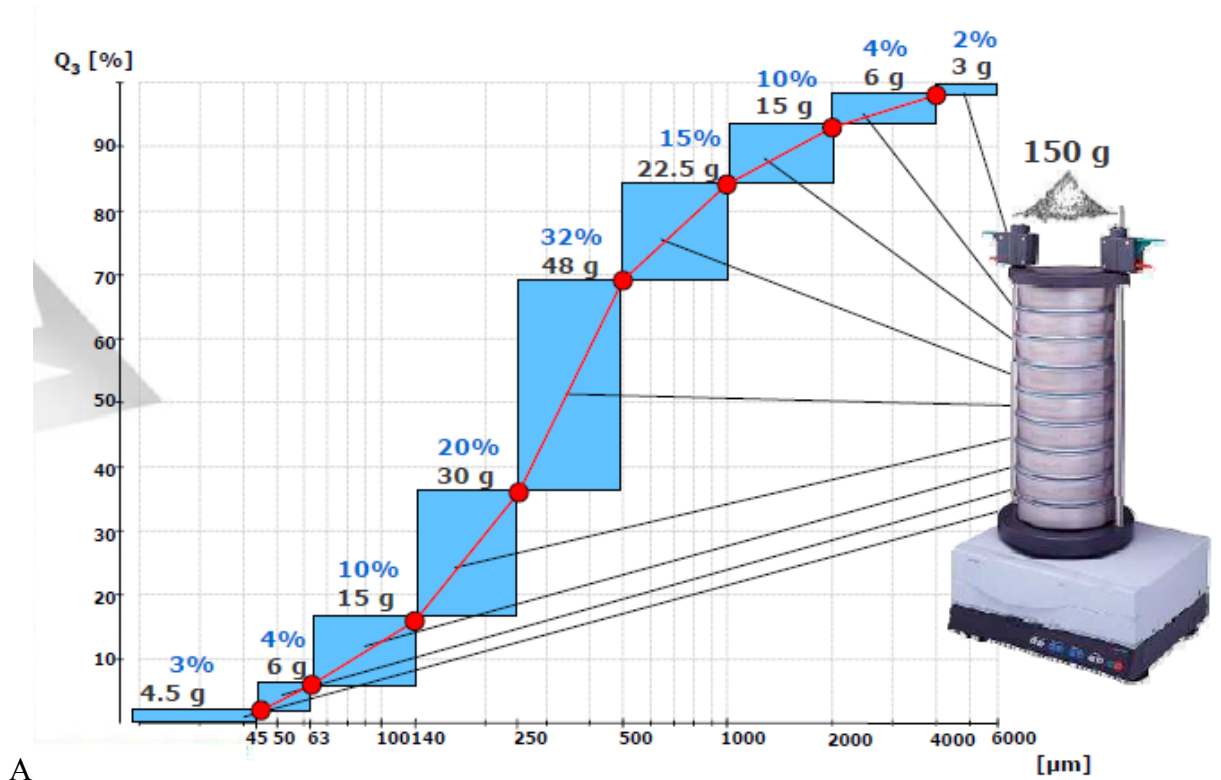
Табела А56.1. Димензии и ознаки на гранулометриски сита со отвори од 0,005 mm до 25,4 mm.

Ознака на ситото		Големина на отворите во ситото		
Стандард (mm)	Mesh	Inches	mm	Microns ( $\mu$ )
25,4mm	1 in.	1,00	25,4	25400
22,6mm	7/8 in.	0,875	22,6	22600
19,0mm	3/4 in.	0,750	19,0	19000
16,0mm	5/8 in.	0,625	16,0	16000
13,5mm	0,530 in.	0,530	13,5	13500
12,7mm	1/2 in.	0,500	12,7	12700
11,2mm	7/16 in.	0,438	11,2	11200
9,51mm	3/8 in.	0,375	9,51	9510
8,00mm	5/16 in.	0,312	8,00	8000
6,73mm	0,265 in.	0,265	6,73	6730
6,35mm	1/4 in.	0,250	6,35	6350
5,66mm	No. 3 1/2	0,223	5,66	5660
4,76mm	No. 4	0,187	4,76	4760
4,00mm	No. 5	0,157	4,00	4000
3,36mm	No. 6	0,132	3,36	3360
2,83mm	No. 7	0,111	2,83	2830
2,38mm	No. 8	0,0937	2,38	2880
2,00mm	No. 10	0,0787	2,00	2000
1,68mm	No. 12	0,0661	1,68	1680
1,41mm	No. 14	0,0555	1,41	1410
1,19mm	No. 16	0,0496	1,19	1190
1,00mm	No. 18	0,0394	1,00	1000
841 $\mu$ m	No. 20	0,0331	0,841	841
707 $\mu$ m	No. 25	0,0278	0,707	707
595 $\mu$ m	No. 30	0,0234	0,595	595
500 $\mu$ m	No. 35	0,0197	0,500	500
420 $\mu$ m	No. 40	0,0165	0,420	420
345 $\mu$ m	No. 45	0,0139	0,354	354
297 $\mu$ m	No. 50	0,0117	0,297	297
250 $\mu$ m	No. 60	0,0098	0,250	250
210 $\mu$ m	No. 70	0,0083	0,210	210
177 $\mu$ m	No. 80	0,0070	0,177	177
149 $\mu$ m	No. 100	0,0059	0,149	149
125 $\mu$ m	No. 120	0,0049	0,125	125
105 $\mu$ m	No. 140	0,0041	0,105	105
88 $\mu$ m	No. 170	0,0035	0,088	88
74 $\mu$ m	No. 200	0,0029	0,074	74
63 $\mu$ m	No. 230	0,0025	0,063	63
53 $\mu$ m	No. 270	0,0021	0,053	53
44 $\mu$ m	No. 325	0,0017	0,044	44
37 $\mu$ m	No. 400	0,0015	0,037	37
36 $\mu$ m	-	0,0014	0,036	36
32 $\mu$ m	-	0,0013	0,032	32
28 $\mu$ m	-	0,0011	0,028	28
25 $\mu$ m	No. 500	0,00098	0,025	25
22 $\mu$ m	-	0,00087	0,022	22
20 $\mu$ m	No. 625	0,00079	0,020	20
15 $\mu$ m	No. 800	0,00059	0,015	15
10 $\mu$ m	No. 1250	0,00039	0,010	10
5 $\mu$ m	No. 2500	0,000197	0,005	5

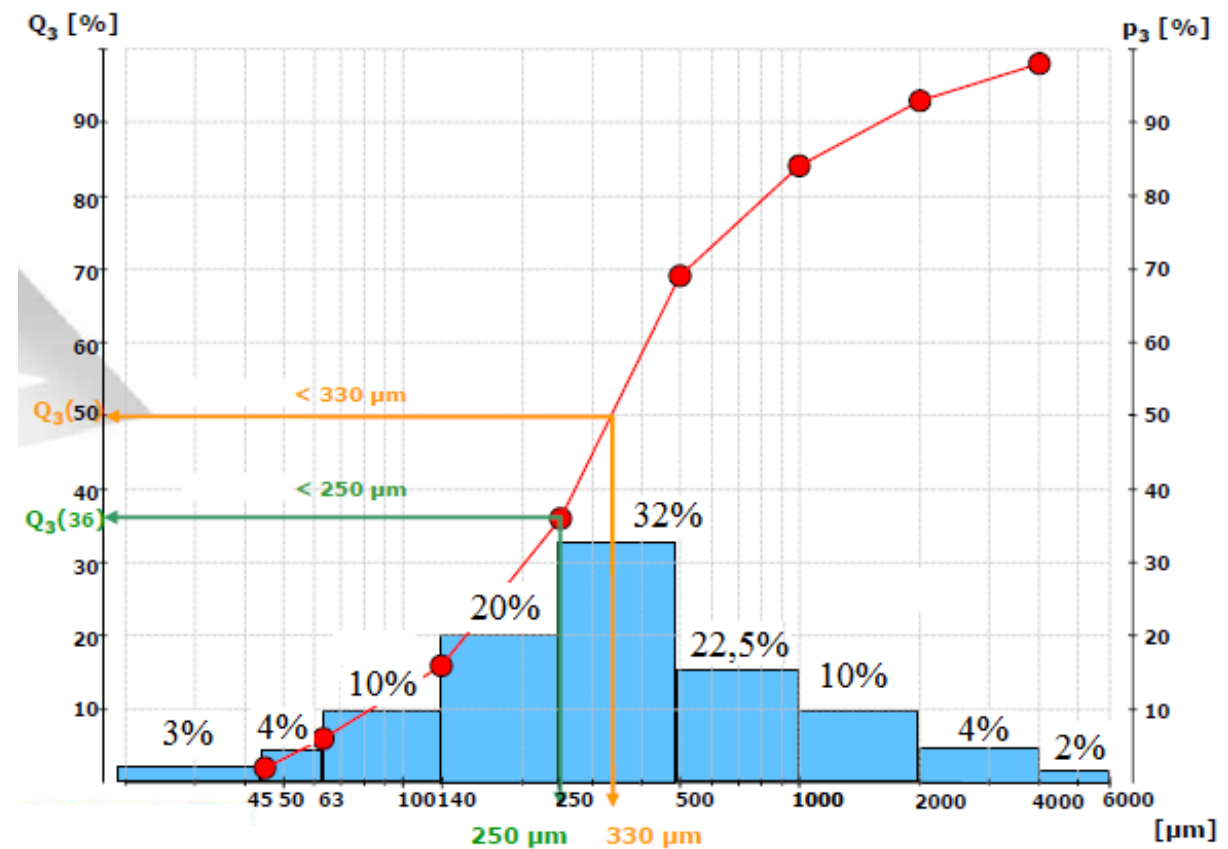
Забелешка: Сита со големи отвори од 1 инч до  $\frac{1}{4}$  инч имаат mesh големина која одговара на големина на отворот во инчи. Сита со помала големина меш отвори од 3  $\frac{1}{2}$  до меш 2500 одговара на број на отвор по линеарен инч.

Знакот "+" пред бројот на ситото означува дека честичките **не поминале (останале) на ситото**, а знакот "-" пред бројот на ситото означува дека честичките **поминале низ ситото**.





А



Б.

Сл. А56.2. А. Визуелизација на кумулативна распределба на честичките.

Б. Застапеност на фракциите во %. (Скалата за големината на честичките е логаритамска.)



репродуцибилност на мерењата. Покрај ова, кога честичките се ситни и се конгломерираат се користи сеење со помош на млаз од воздух или се применува ултразвук. Во некои случај кога примерокот е влажен се применува просејување со вода (ако материјалот не е растворлив во вода). Кога се врши просејување на материјал чии честички имаат тенденција да се слепуваат, тогаш кон примерокот се додаваат помошни предмети како гумени коцки, четки, топчиња или синцирче, со што се елиминираат молекулските адхезивни сили (Сл. А56.1.В.).

Кога сеењето ќе заврши се пристапува кон вагање на она што се задржало на секое сито и во садот за собирање на остатокот. Изваганото количество за секоја фракција се прикажува како % од почетната маса на примерокот (Сл. А56.2.А.). Разликата помеѓу почетната маса на примерокот и сумата од сите фракции се нарекува загуба при сеењето. Ако загубата е поголем од 1% мерењето треба да се повтори.

Резултатите од мерењето се прикажуваат табеларно и/или графички. Од Сл. А56.2. А и Б се гледа дека фракциите ( $p_3$ ) се прикажува со хистограм (график со столбови), а кумулативно процентите од масени фракции ( $Q_3$ ) се прикажани со кумулативна фреквенциона крива, наспрема големината на отворите на ситата. Оската ( $x$ ) т.е. приказот за големината на честичките (димензиите на отворите на ситата) можат да бидат прикажани со логаритамска скала (Сл. А56.2. А и Б) или со линеарна скала (Сл. А56.3.).

Нотацијата  $D_{10}$ ,  $D_{50}$ ,  $D_{90}$  [понекогаш  $D(v_{0,1})$ ,  $D(v_{0,5})$ ,  $D(v_{0,9})$  или  $Q_3(10)$ ,  $Q_3(50)$ ,  $Q_3(90)$ ] означува големина на честички која опфаќа 10%, 50% и 90% од вкупното количество под таа големина. На пример,  $D_{10}$  од  $735 \mu m$  означува дека 10% од примерокот има големина на честичките помала од  $735 \mu m$  (Сл. А56.3.). Од графиконот на Сл. А56.2. А и Б се гледа дека 50% од просеаниот материјал има големина на честички помала од  $330 \mu m$ .



Сл. А56.3. Приказ на кумулативна распределба на честичките (прикажана со линија) и застапеност на фракциите во % (прикажана со столбови). Скалата за големината на честичките е линеарна.

## 10. ЛИТЕРАТУРА

Наведената литература во PDF формат е достапна на Веб страницата на Институтот за хемија: <http://hemija.pmf.ukim.edu.mk/>. Се подразбира дека покрај долу наведените книги како материјал за учебникот се користени и соодветните ISO и ASTM стандарди како и неизбежниот интернет.

1. Ahmad, M.; Khan, M. A.; Zafar, M.; Sultana, S., *Practical Handbook on Biodiesel Production and Properties*. CRC Press: 2013.
2. Ancheyta, J., *Modeling of Processes and Reactors for Upgrading of Heavy Petroleum*. CRC Press: 2013.
3. Antos, G. J.; Aitani, A. M., *Catalytic Naphtha Reforming, Revised and Expanded*. CRC Press: 2004.
4. Ash, M.; Ash, I., *Handbook of Lubricants*. 2nd ed.; Synapse Information Resources Inc.: 2012.
5. Bahadori, A.; Nwaoha, C.; Clark, M. W., *Dictionary of Oil, Gas, and Petrochemical Processing*. CRC Press: Boca Raton, Florida, 2013.
6. Bari, S., *Diesel Engine - Combustion, Emissions, Condition and Monitoring*. InTech: 2013.
7. Bart, J. C. J.; Cavallaro, S.; Gucciardi, E., *Biolubricants - Science and Technology*. 1<sup>st</sup> ed.; Woodhead Publishing: Cambridge, United Kingdom, 2013.
8. Bart, J. C. J.; Palmeri, N.; Cavallaro, S., *Biodiesel Science and Technology: From Soil to Oil*. CRC Press: Boca Raton, Florida, 2010.
9. Berkowitz, N., *Fossil Hydrocarbons - Chemistry and Technology*. Academic Press: San Diego, California, 1997.
10. Bhushan, B., *Introduction to Tribology*. 2<sup>nd</sup> ed.; John Wiley & Sons: New York, USA, 2013.
11. Chaudhuri, U. R., *Fundamentals of Petroleum and Petrochemical Engineering*. CRC Press: Boca Raton, Florida, 2011.
12. Curley, R., *Fossil Fuels: Energy Past, Present, and Future*. The Rosen Publishing Group: New York, USA, 2011.
13. Davis, B. H.; Ocelli, M. L., *Advances in Fischer-Tropsch Synthesis, Catalysts, and Catalysis*. CRC Press: Boca Raton, Florida, 2009.
14. de Souza-Santos, M. L., *Solid Fuels Combustion and Gasification: Modeling, Simulation, and Equipment Operations*. 2<sup>nd</sup> ed.; CRR Press: Boca Raton, Florida, 2010.
15. Demirbas, A., *Biodiesel - a Realistic Fuel Alternative for Diesel Engines*. Springer-Verlag: London, 2008.
16. dos Santos Bernardes, M. A., *Biofuel Production: Recent Developments and Prospects*. InTech: 2011.
17. Drews, A. W., *Manual on Hydrocarbon Analysis-ASTM Manual Series*. 6<sup>th</sup> ed.; ASTM International: 1998.
18. Fahim, M. A., *Fundamentals of Petroleum Refining*. Elsevier Science: Amsterdam, 2010.

19. Fitzer, E., Recommended Terminology for the Description of Carbon as a Solid. *Pure and Applied Chemistry* **1995**, 67, (3), 473-506.
20. Freudenberger, R., *Alcohol Fuel: A Guide to Making and Using Ethanol as a Renewable Fuel*. New Society Publishers: Gabriola Island, Canada, 2009.
21. Freund, M.; Mozes, G., *Paraffin Products: Properties, Technologies, Applications*. Akadémiai Kiadó: Budapest, Hungary, 1982.
22. Gallagher, J. E., *Natural Gas Measurement Handbook*. Gulf Publishing: Houston, Texas, 2006.
23. Gryglewicz, G., *Chemical Technology: Raw Materials and Energy Carriers*. Wroclaw University of Technology, PRINTPAP: Wroclaw, Poland, 2011.
24. Gupta, R. B.; Demirbas, A., *Gasoline, Diesel, and Ethanol Biofuels from Grasses and Plants*. Cambridge University Press: New York, USA, 2010.
25. Gupta, S. V., *Viscometry for Liquids: Calibration of Viscometers*. Springer: New York, USA, 2014.
26. Gupta, V. K.; Tuohy, M. G., *Biofuel Technologies: Recent Developments*. Springer-Verlag: Berlin, 2013.
27. Haggerty, A. P., *Biomass Crops - Production, Energy, and the Environment* Nova Science Publishers: New York, USA, 2011.
28. Hamid, H.; Ali, M. A., *Handbook of MTBE and Other Gasoline Oxygenates*. Marcel Dekker: New York, 2004.
29. Honary, L. A. T.; Richter, E. W., *Biobased Lubricants and Greases: Technology, and Products*. Wiley: Hoboken, New Jersey, 2011.
30. Ishchuk, Y. L., *Lubricating Grease Manufacturing Technology*. New Age International: New Delhi, 2005.
31. Jones, J. C., *Dictionary of Oil and Gas Production*. Whittles Publishing: Caithness, Scotland, 2012.
32. Karr, C., *Analytical Methods for Coal and Coal Products Vol.1-3*. Academic Press: New York, USA, 1978.
33. Knothe, G.; Van Gerpen, J., *The Biodiesel Handbook*. 2<sup>nd</sup> ed.; Taylor & Francis: 2010.
34. Krušaravska, N., *Master thesis, Razработка na metoda za opredeluvanje na avtentičnost na mlečni proizvodi preku odreduvanje na masno kiselinskiot profil*. UKIM, PMF-Institute of Chemistry: Skopje, Macedonia, 2013.
35. Lansdown, A. R., *Lubrication and Lubricant Selection: A Practical Guide*. 3<sup>rd</sup> ed.; ASME Press: New York, 2004.
36. Lugt, P. M., *Grease Lubrication in Rolling Bearings*. Wiley: Chichester, West Sussex, UK, 2013.
37. Mang, T., *Encyclopedia of Lubricants and Lubrication*. Springer: Berlin, 2014.
38. Mang, T.; Dresel, W., *Lubricants and Lubrication*. John Wiley & Sons: New York, USA, 2007.
39. Matar, S.; Hatch, L. F., *Chemistry of Petrochemical Processes*. Gulf Publishing Company: Houston, 2000.

40. Micevska, T., *Master thesis, Razработка na model za presmetuvanje na oktanski broj na benzini preku eksperimentalni deskriptori*. UKIM, PMF-Institute of Chemistry: Skopje, Macedonia, 2013.
41. Mokhatab, S.; Mak, J.; Valappil, J. V.; Wood, D. A., *Handbook of Liquefied Natural Gas*. Elsevier: Amsterdam, 2014.
42. Mortier, R. M.; Fox, M. F.; Orszulik, S. T., *Chemistry and Technology of Lubricants*. 3<sup>rd</sup> ed.; Springer: Dordrecht, 2010.
43. Mudhoo, A., *Biogas Production: Pretreatment Methods in Anaerobic Digestion*. Wiley: Hoboken, New Jersey, 2012.
44. Patel, V., *Advances in Petrochemicals*. InTech: 2015.
45. Pedersen, K. S.; Fredenslund, A.; Thomassen, P., *Properties of Oils and Natural Gases*. Gulf Publishing Co.: Houston, 1989.
46. Rand, S. J., *Manual on Significance of Tests for Petroleum Products*. 7<sup>th</sup> ed.; ASTM International: West Conshohocken, PA, 2003.
47. Riazi, M. R., *Characterization and Properties of Petroleum fractions*. ASTM International: West Conshohocken, PA, 2005.
48. Riley, J. T., *Routine Coal and Coke Analysis: Collection, Interpretation, and Use of Analytical Data*. ASTM International: West Conshohocken, PA, 2007.
49. Rudnick, L. R., *Lubricant Additives: Chemistry and Applications*. 2<sup>nd</sup> ed.; CRC Press: Boca Raton, Florida, 2009.
50. Rudnick, L. R., *Synthetics, Mineral Oils, and Bio-Based Lubricants: Chemistry and Technology*. 2<sup>nd</sup> ed.; CRC Press: Boca Raton, 2013.
51. Sarin, A., *Biodiesel Production and Properties*. RSC Publishing: Cambridge, UK, 2012.
52. Schobert, H. H., *Chemistry of Fossil Fuels and Biofuels*. Cambridge University Press: Cambridge, NY, 2013.
53. Simanzhenkov, V.; Idem, R., *Crude Oil Chemistry*. Marcel Dekker: New York, 2003.
54. Speight, J. G., *The Chemistry and Technology of Coal*. Marcel Dekker: New York, 1983.
55. Speight, J. G., *Handbook of Petroleum Product Analysis*. John Wiley & Sons: Hoboken, New Jersey, 2002.
56. Speight, J. G., *Handbook of Coal Analysis*. Wiley-Interscience: Hoboken, New Jersey, 2005.
57. Speight, J. G., *Natural Gas: A Basic Handbook*. Gulf Publishing Co.: Houston, Texas, 2007.
58. Speight, J. G., *Synthetic Fuels Handbook: Properties, Process, and Performance*. McGraw-Hill: New York, 2008.
59. Speight, J. G., *The Chemistry and Technology of Coal*. 3<sup>rd</sup> ed.; CRC Press: Boca Raton, Florida, 2013.
60. Speight, J. G., *The Chemistry and Technology of Petroleum*. 5<sup>th</sup> ed.; CRC Press: Boca Raton, Florida, 2014.

61. Tillman, D. A.; Duong, D.; Harding, N. S., *Solid Fuel Blending: Principles, Practices, and Problems*. 1<sup>st</sup> ed.; Elsevier: Amsterdam, 2012.
62. Treese, S. A.; Pujadó, P. R.; Jones, D. S. J., *Handbook of Petroleum Processing*. Springer: Berlin, 2015.
63. Tung, S.; Kinker, B.; Woydt, M.; International, A., *Automotive Lubricant Testing and Advanced Additive Development*. ASTM: West Conshohocken, PA, 2008.
62. Viswanath, D. S.; Ghosh, T.; Prasad, D. H. L.; Dutt, N. V. K.; Rani, K. Y., *Viscosity of Liquids: Theory, Estimation, Experiment and Data*. Springer: Dordrecht, The Netherlands, 2007.
64. *Wiley Critical Content: Petroleum Technology Vol. 1-2*. Wiley-Interscience: Hoboken, New Jersey, 2007.
65. Zhu, Q., *Coal Sampling and Analysis standards*. IEA Clean Coal Centre: London, United Kingdom, 2014.