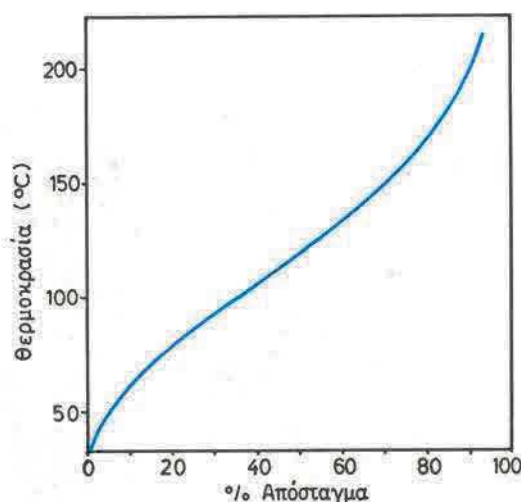


γραφές. Παρόμοια είναι η συσκευή που καθορίζεται από τη μέθοδο ASTM. Διαφέρει κυρίως κατά το ότι τα κύρια μέρη της περιβάλλονται από μεταλλικές θήκες και η θέρμανση του δείγματος γίνεται συνήθως με ηλεκτρικές αντιστάσεις.

Οι θερμοκρασίες στις οποίες συλλέγονται τα διάφορα κλάσματα καταχωρούνται σε πίνακα ή μεταφέρονται σε διάγραμμα θερμοκρασιών - κλασμάτων από το οποίο προκύπτει η **καμπύλη αποστάξεως**, που έχει ιδιαίτερη σημασία για την πτητικότητα της βενζίνης (παράγρ. 5.3). Μια τυπική καμπύλη αποστάξεως φαίνεται στο διάγραμμα του σχήματος 15.5β (Τυπική καμπύλη αποστάξεως βενζίνης).

Για ακριβείς μετρήσεις πρέπει να γίνεται διόρθωση της θερμοκρασίας ανάλογα με τη βαρομετρική πίεση, με βάση ειδικούς πίνακες.



Σχ. 15.5β.

Καμπύλη αποστάξεως βενζίνης.

15.6 Σημείο αναφλέξεως και σημείο καύσεως.

Σημείο αναφλέξεως είναι η κατώτατη θερμοκρασία στην οποία οι ατμοί που συγκεντρώνονται πάνω από την επιφάνεια ενός δείγματος καυσίμου, που θερμαίνεται κάτω από ορισμένες συνθήκες, αναφλέγονται **στιγμιαία** με την προσέγγιση μικρής φλόγας. Υπάρχουν δυο σημεία αναφλέξεως:

- 1) Σημείο Αναφλέξεως σε Κλειστό Δοχείο (ΣΑΚΔ) και
- 2) Σημείο Αναφλέξεως σε Ανοικτό Δοχείο (ΣΑΑΔ).

Το δεύτερο είναι 10-40°C πάνω από το πρώτο και εφαρμόζεται σε βαριά καύσιμα ή λιπαντικά, ενώ το κλειστό δοχείο (συσκευή Pensky-Martens) χρησιμοποιείται για ελαφρά καύσιμα με σχετικά χαμηλότερο σημείο αναφλέξεως (βενζίνες - Diesel - κεροζίνη).

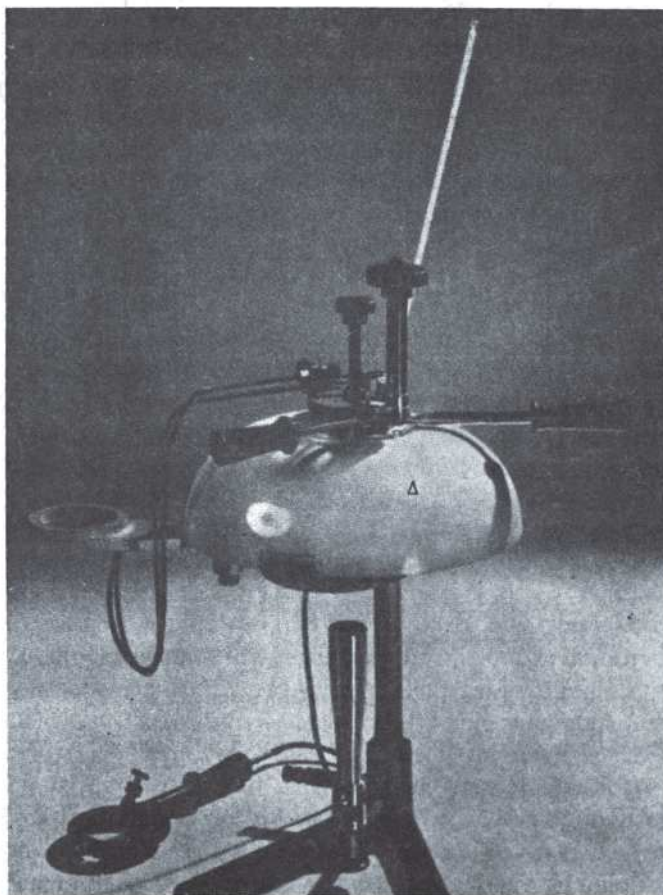
Σημείο καύσεως είναι η θερμοκρασία στην οποία το καύσιμο, που θερμαίνεται με τις ίδιες συνθήκες, αναφλέγεται, αλλά και εξακολουθεί να καίεται επί 5'' τουλάχιστον.

Το σημείο καύσεως είναι συνήθως 20-40°C πάνω από το σημείο αναφλέξεως σε ανοικτό δοχείο.

Ο προσδιορισμός του σημείου αναφλέξεως χρειάζεται για να ερευνηθεί αν υπάρχει μόλυνση ενός προϊόντος με πτητικά καύσιμα και για να ληφθούν τα πρό-ποντα μέτρα ασφάλειας κατά την αποθήκευση και διακίνηση κάθε προϊόντος.

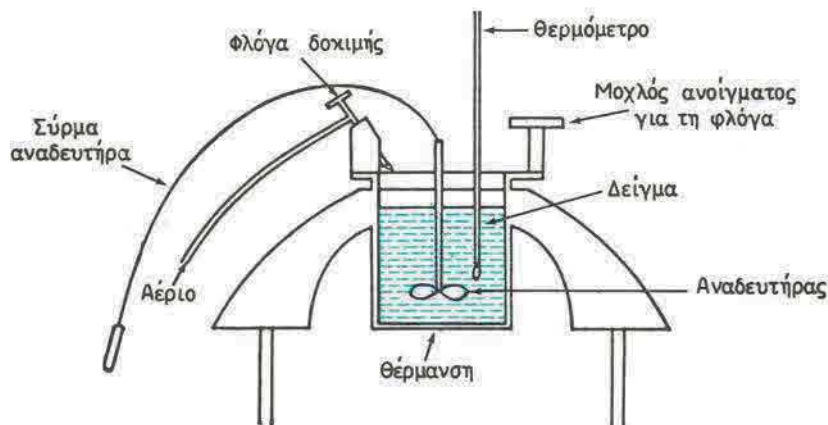
Η μέτρηση του σημείου αναφλέξεως γίνεται σε ειδική συσκευή, όπως αυτή που εικονίζεται στο σχήμα 15.6 α, γνωστή ως συσκευή Pensky-Martens.

Το δείγμα του καυσίμου θερμαίνεται στο κλειστό δοχείο Δ, με τρόπο ώστε η θερμοκρασία του να ανεβαίνει κατά 5°C ανά λεπτό. Περίπου 10°C πριν από το αναμενόμενο σημείο αναφλέξεως, από τον πλαϊνό σωλήνα Σ προσάγεται μικρή φλόγα διαμέτρου 4 mm, με την οποία δοκιμάζεται η ανάφλεξη των ατμών που έ-χουν συγκεντρωθεί στην επιφάνεια. Αυτό επαναλαμβάνεται κάθε 1°C ή 2°C ώ-



Σχ. 15.6α.
Συσκευή σημείου αναφλέξεως.

σπου να παρατηρηθεί στιγμιαία ανάφλεξη (Flash). Η κατώτατη θερμοκρασία στην οποία θα συμβεί η στιγμιαία ανάφλεξη είναι η θερμοκρασία αναφλέξεως του δείγματος. Για να βρούμε το σημείο καύσεως, η θέρμανση συνεχίζεται ώσπου η καύση να παραμένει σταθερή τουλάχιστον επί 5 δευτερόλεπτα. Σκαριφηματική τομή της συσκευής φαίνεται στο σχήμα 15.6β.



Σχ. 15.6β.

Συσκευή Pensky-Martens, για τον προσδιορισμό του Σ.Α. σε κλειστό δοχείο.

15.7 Θείο.

Η μέτρηση της περιεκτικότητας του καυσίμου σε θείο έχει ιδιαίτερη σημασία, αφού πάνω από ορισμένα όρια η παρουσία του είναι ανεπιθύμητη, γιατί τα προϊόντα καύσεως του θείου είναι ισχυροί διαβρωτικοί παράγοντες για τα μεταλλικά μέρη της μηχανής.

Η μέτρηση του θείου μπορεί να γίνει με δύο τρόπους:

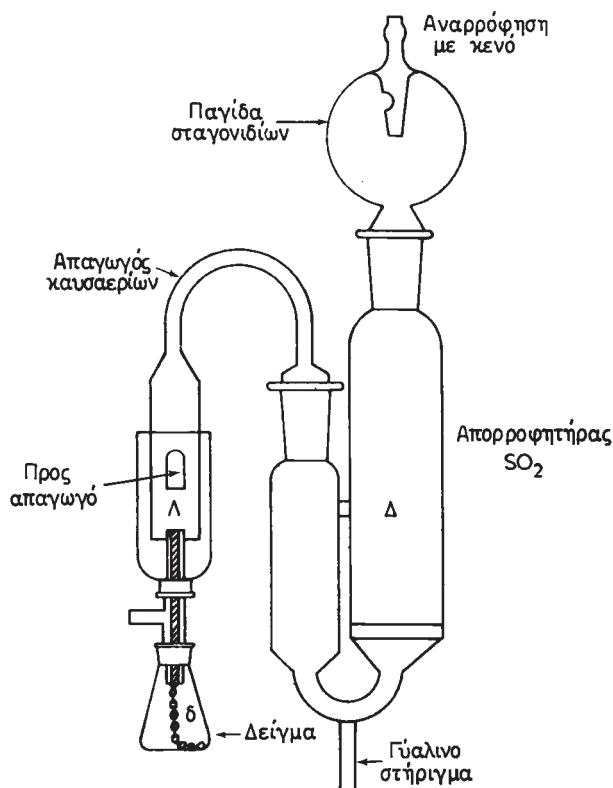
1) Άμεσος προσδιορισμός διά καύσεως.

Το δείγμα του καυσίμου υποβάλλεται σε καύση κατά την οποία το θείο μετατρέπεται τελικά σε θειικό οξύ, που εύκολα προσδιορίζεται με απλές μεθόδους της αναλυτικής Χημείας.

Για την καύση χρησιμοποιούνται δύο ειδών εργαστηριακές συσκευές:

α) Μέθοδος λάμπας.

Εφαρμόζεται μόνο για βενζίνη και φωτιστικό πετρέλαιο και γενικά για καύσιμα που μπορούν να καίονται με φυτίλι. Το δείγμα, που βρίσκεται στο δοχείο δ, ανεβαίνει με τη βοήθεια του φυτιλιού στο χώρο Λ όπου καίεται, σε ατμόσφαιρα που ρυθμίζεται να περιέχει 10% CO_2 και 30% οξυγόνο (σχ. 15.7). Το διοξείδιο του θείου SO_2 , που παράγεται κατά την καύση, απορροφάται στο δοχείο Δ, που περιέχει υπεροξείδιο του υδρογόνου H_2O_2 , με το οποίο οξειδώνεται προς τριοξείδιο του θείου SO_3 , που με το νερό μετατρέπεται σε θειικό οξύ H_2SO_4 . Το



Σχ. 15.7.

Λάμπα προσδιορισμού θείου.

Θειικό οξύ προσδιορίζεται με δύο τρόπους:

- 1) **Ογκομετρικά**, με άλκαλι, δηλαδή με διάλυμα NaOH ή KOH γνωστής ισχύος, του οποίου κάθε cm^3 αντιστοιχεί σε ορισμένη ποσότητα θειικού οξέος.
- 2) **Σταθμικά**, με χλωριούχο βάριο (BaCl_2), που μετατρέπει το θειικό οξύ σε θειικό βάριο (BaSO_4), που είναι εντελώς αδιάλυτο. Το θειικό βάριο εύκολα απομονώνεται και ζυγίζεται. Από το βάρος του υπολογίζεται το θείο, που περιείχε το αρχικό δείγμα του καυσίμου, η ποσότητα του οποίου ήταν από την αρχή γνωστή.

β) **Θερμιδομετρική οβίδα.**

Χρησιμοποιείται για όλα τα είδη καυσίμων και είναι γνωστή ως **θερμιδομετρική οβίδα Mahler** (σχ. 15.8). Εδώ η καύση γίνεται με πολύ έντονες συνθήκες, ώστε να καίνονται τελείως και υλικά των οποίων η καύση δεν είναι εύκολη, όπως συμβαίνει με πολλές κατηγορίες στερεών καυσίμων. Η καύση γίνεται σε κλειστό χώρο, με καθαρό οξυγόνο και με πίεση περίπου 25 bar. Και εδώ το θείο μετατρέπεται σε θειικό οξύ, που τελικά προσδιορίζεται με την ίδια διαδικασία, όπως

και στη μέθοδο της λάμπας. Η θερμιδομετρική οβίδα χρησιμοποιείται περισσότερο για τη μέτρηση της θερμαντικής ικανότητας των καυσίμων, όπως περιγράφεται στην επόμενη παράγραφο (15.8).

2) Έμμεσος έλεγχος παρουσίας θείου.

Βασίζεται στη διαβρωτικότητα που προκαλούν οι θειούχες ενώσεις σε ελάσματα καθαρού χαλκού (Copper Strip Corrosion). Η διαβρωτικότητα αυτή εκδηλώνεται με την αμαύρωση του χαλκού, ο βαθμός της οποίας είναι ανάλογος προς την περιεκτικότητα θείου. Τα ελάσματα του χαλκού εμβαπίζονται στο δείγμα που εξετάζεται και διατηρούνται σ' αυτό επί 3 ώρες σε θερμοκρασία 50°. Η αμαύρωση του χαλκού συγκρίνεται με μια σειρά από πρότυπα δοκίμια χαλκού και βαθμολογείται ανάλογα. Μόνο μια ελαφρά αλλοίωση της αρχικής αποχρώσεως επιτρέπεται, που στην παραπάνω κλίμακα βαθμολογείται με ένα (1). Οι προδιαγραφές καθορίζουν όρια μόνο για τα αποστάγματα (βενζίνες, κεροζίνη, Γκαζόιλ). Για το μαζούτ δεν καθορίζονται όρια, άρα η δοκιμή αυτή δεν εφαρμόζεται για μαζούτ, γιατί, όπως είναι ευνόητο, η αμαύρωση καλύπτεται από το χρώμα του μαζούτ.

15.8 Θερμαντική ικανότητα ή θερμογόνος δύναμη.

Θερμαντική ικανότητα ενός καυσίμου είναι το ποσό της θερμότητας που παράγεται κατά την τέλεια καύση της μονάδας βάρους του καυσίμου αυτού υπό ορισμένες συνθήκες. Είναι ένα από τα σπουδαιότερα χαρακτηριστικά ενός καυσίμου, αφού από τη θερμαντική ικανότητα εξαρτάται το ποσό ενέργειας που θα παραχθεί κατά την καύση του καυσίμου στη μηχανή. Τη σημασία της θερμαντικής ικανότητας για τα υγρά καύσιμα, και κυρίως για τα πετρελαιοειδή, μειώνει το γεγονός ότι η τιμή της για τα καύσιμα αυτά κυμαίνεται σε περιορισμένα όρια (8500-11000 kcal/kg). Αντίθετα για τα στερεά καύσιμα ποικίλλει σε πολύ ευρέα όρια που κυμαίνονται από 1000-8800 kcal/kg και αποτελεί το σπουδαιότερο χαρακτηριστικό τους.

Για τα αέρια καύσιμα η θερμογόνος δύναμη εκφράζεται και σε kcal/m³. Η μετατροπή από kcal/kg σε kcal/m³, μπορεί εύκολα να γίνει, πολλαπλασιάζοντας κάθε φορά την τιμή kcal/kg επί το ειδικό βάρος του καυσίμου, όπως παρουσιάζει ο παρακάτω πίνακας:

Θερμογόνος δύναμη διαφόρων καυσίμων

Είδος καυσίμου	QA kcal/kg	Ειδικό βάρος kg/m ³	QA kcal/m ³
Υδρογόνο	34400	0,089	3071
Μεθάνιο (CH ₄)	13100	0,714	9355
Αιθάνιο (C ₂ H ₆)	12300	1,34	16470
Προπάνιο (C ₃ H ₈)	11900	1,96	23345
Βουτάνιο (C ₄ H ₁₀)	11700	2,58	30290
Ασετυλίνη	12000	1,176	13990
Μονοξ. άνθρακα (CO)	2430	1,25	3038

Η μέτρηση της θερμαντικής ικανότητας γίνεται με **τέλεια καύση** ορισμένης ποσότητας δείγματος του καυσίμου με καθαρό οξυγόνο σε πίεση 25 bar υπό καθορισμένες συνθήκες. Η συσκευή που χρησιμοποιείται για την καύση αυτή είναι γνωστή ως **θερμιδομετρική οβίδα** ή **θερμιδομετρικός όλμος**. Τοποθετείται μέσα στο θερμιδόμετρο μαζί με ορισμένη ποσότητα νερού (σχ. 15.8).

Ο υπολογισμός της θερμότητας Q που παράγεται κατά την καύση γίνεται με τη γνωστή από τη θερμιδομετρία σχέση (1). Η θερμότητα αυτή ανάγεται ανά μονάδα βάρους του καυσίμου (συνήθως kg), πράγμα που αντιστοιχεί στην έννοια της θερμαντικής ικανότητας.

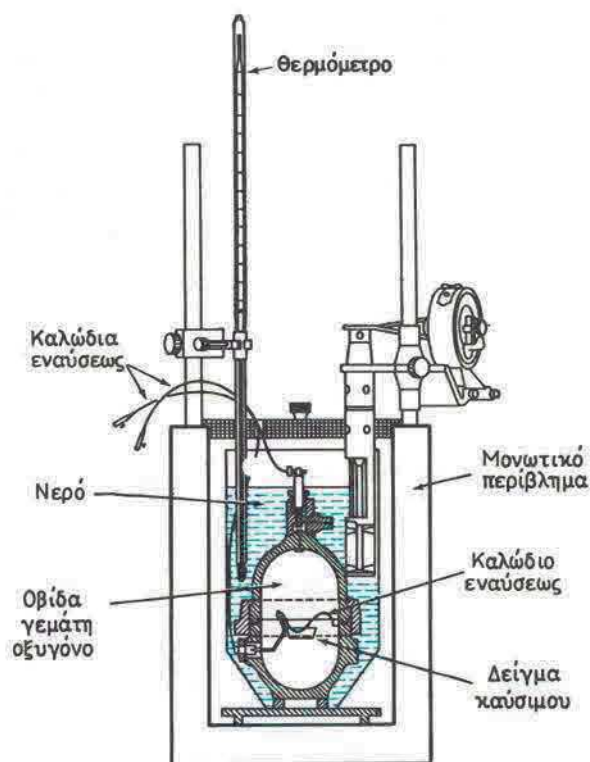
$$Q = c (\theta_2 - \theta_1) \quad (1)$$

όπου Q η θερμότητα που παράγεται από την καύση ορισμένης γνωστής ποσότητας καυσίμου.

θ_1 η αρχική θερμοκρασία του νερού στο θερμιδόμετρο (πριν την καύση).

θ_2 η τελική θερμοκρασία του νερού στο θερμιδόμετρο (μετά την καύση).

c η σταθερά του θερμιδομέτρου, ανά βαθμό θερμοκρασίας, που υπολογί-



Σχ. 15.8.
Θερμιδομετρική οβίδα.

ζεται αν η θερμιδομέτρηση γίνει με καύσιμο γνωστής θερμαντικής ικανότητας, οπότε η εξίσωση (1) λύνεται ως προς c .

Η εξίσωση (1) βασίζεται στην απλή σκέψη ότι το ποσό της θερμότητας που παράγεται κατά την καύση του δείγματος καυσίμου, είναι αυτό που απορροφά το θερμιδόμετρο. Η μόνωση της συσκευής περιορίζει τις απώλειες της θερμότητας σε όρια αμελητέα. Για πιο ακριβή αποτελέσματα θερμιδομετρήσεων πρέπει να γίνονται διορθώσεις:

- α) Για το περιεχόμενο θείο, που μέσα στο θερμιδόμετρο μετατρέπεται σε θειικό οξύ.
- β) Για το άζωτο, που στο θερμιδόμετρο μετά την καύση μετατρέπεται σε νιτρικό οξύ.
- γ) Για τις απώλειες θερμότητας στο περιβάλλον.

Παράδειγμα.

Σε θερμιδόμετρο καίεται ποσότητα 0,96 g μαζούτ, οπότε παρατηρείται αύξηση της θερμοκρασίας του νερού του θερμιδομέτρου από 14,45°C σε 16,55°C. Ζητείται η θερμαντική ικανότητα του μαζούτ, αν η σταθερά του θερμιδομέτρου είναι $c = 4,92$.

Λύση.

$$Q = 4,92 (16,55 - 14,45) = 4,92 \times 2,10 = 10,332 \text{ kcal}$$

Ώστε: από 0,96 g μαζούτ παράγονται 10,332 kcal

από 1000 g (1 kg) x ;

$$x = \frac{10,332 \times 1000}{0,96} = 10762 \text{ kcal}$$

Άρα η θερμαντική ικανότητα του δείγματος του μαζούτ είναι:

$$10762 \frac{\text{kcal}}{\text{kg}}$$

Έμμεσοι τρόποι υπολογισμού της θερμαντικής ικανότητας.

Τη θερμαντική ικανότητα του καυσίμου μπορούμε με αρκετή προσέγγιση να υπολογίσουμε έμμεσα με διάφορους τρόπους από τους οποίους αναφέρονται δύο:

1) Από τη χημική σύσταση του καυσίμου.

Η μέθοδος αυτή βασίζεται στη διαπίστωση ότι τα στοιχεία, από τα οποία αποτελείται το καύσιμο, αποδίδουν κατά την τέλεια καύση τους το ίδιο ποσό θερμότητας, είτε καίνονται μόνα τους, δηλαδή το καθένα χωριστά, είτε καίνονται υπό τη μορφή των χημικών ενώσεων που αποτελούν το καύσιμο.

Οι επί μέρους θερμαντικές ικανότητες των βασικών συστατικών των καυσίμων είναι:

- Για τον άνθρακα (C) = 8100 kcal/kg (33800 kJ/kg)
- Για το υδρογόνο (H) = 34400 kcal/kg (144000 kJ/kg)
- Για το θείο (S) = 2500 kcal/kg (10400 kJ/kg)

Το οξυγόνο όχι μόνο δεν δίνει θερμότητα κατά την καύση του καυσίμου, αλλά,

αντίθετα θεωρείται ότι έχει δεσμεύσει στο μόριο του καυσίμου υδρογόνο ίσο με το $\frac{1}{8}$ του βάρους του, γιατί μ' αυτή την αναλογία ενώνονται τα δύο αυτά στοιχεία μεταξύ τους. Η δέσμευση αυτή του υδρογόνου πρέπει να αφαιρείται κατά τον υπολογισμό της θερμαντικής ικανότητας του καυσίμου. Έτσι καταλήγουμε στη σχέση:

$$Q_A = 8100 C + 34400 \left(H - \frac{O}{8} \right) + 2500 S \frac{\text{kcal}}{\text{kg}} \quad (2)$$

όπου: C η περιεκτικότητα του καυσίμου σε άνθρακα σε kg/kg καυσίμου.

H η περιεκτικότητα του καυσίμου σε υδρογόνο σε kg/kg καυσίμου.

S η περιεκτικότητα του καυσίμου σε θείο σε kg/kg καυσίμου.

O η περιεκτικότητα του καυσίμου σε οξυγόνο σε kg/kg καυσίμου.

Ο συμβολισμός Q_A παριστάνει την **ανώτερη θερμογόνο δύναμη** ή **ανώτερη θερμαντική ικανότητα** του καυσίμου, δηλαδή το ποσό της θερμότητας που παράγεται υπό καθορισμένες συνθήκες κατά την τέλεια καύση του. Η θερμότητα αυτή αντιστοιχεί σ' αυτήν που μετράται με τη θερμιδομετρική οβίδα σε 25°C, οπότε το παραγόμενο νερό είναι σε υγρή κατάσταση. Το εκμεταλλεύσιμο όμως ποσό θερμότητας, που ονομάζεται **κατώτερη θερμαντική ικανότητα** (ή **θερμογόνος δύναμη**) είναι μικρότερο, γιατί μέρος της παραγόμενης θερμότητας κρατεί ο υδρατμός που υπάρχει στα προϊόντα της καύσεως. Ο υδρατμός αυτός προέρχεται από την εξάτμιση της υγρασίας ή του νερού που το καύσιμο περιέχει, και από την καύση του υδρογόνου.

Αν ληφθεί υπόψη ότι:

α) Από H kg υδρογόνου παράγονται κατά την καύση 9H kg νερού.

β) Κάθε kg νερού δεσμεύει 600 περίπου θερμίδες (kcal) για να παραμείνει σε κατάσταση υδρατμού, τότε η κατά προσέγγιση σχέση που συνδέει την ανώτερη θερμαντική ικανότητα Q_A με την κατώτερη θερμαντική ικανότητα Q_K θα είναι:

$$Q_K = Q_A - 600 (9H + Y) \quad (3)$$

όπου: Y η περιεκτικότητα του καυσίμου σε νερό (kg νερού/kg καυσίμου).

Την κατώτερη θερμαντική ικανότητα μπορούμε και κατευθείαν να υπολογίζουμε με τη σχέση:

$$Q_K = 8100C + 29000 \left(H - \frac{O}{8} \right) + 2500 S - 600 Y \quad (4)$$

που προκύπτει από το συνδυασμό των εξισώσεων (2) και (3).

(29000 kcal/kg είναι η κατώτερη θερμαντική ικανότητα του υδρογόνου).

Παράδειγμα.

Η χημική σύσταση πετρελαίου είναι:

C = 82%, H = 12%, O = 0,08%, S = 1,2% και νερό = 4%. Να ευρεθούν η ανώτερη και η κατώτερη θερμαντική ικανότητά του.

Λύση.

$$\alpha) Q_A = 8100 \times 0,82 + 34400 \left[0,12 - \left(\frac{0,008}{8} \right) \right] + 0,012 \times 2500$$

$$Q_A = 6642 + 4093,6 + 30 = \mathbf{10765,6 \text{ kcal/kg καυσίμου.}}$$

$$\beta) Q_K = Q_A - 600 (9 H + Y)$$

$$Q_K = 10765,6 - 600 (9 \times 0,12 + 0,04)$$

$$Q_K = 10765,6 - (600 \times 1,12)$$

$$Q_K = \mathbf{10083,6 \text{ kcal/kg καυσίμου.}}$$

Οι παραπάνω τύποι (3) και (4) ισχύουν με την παραδοχή ότι τα συστατικά των καυσίμων (άνθρακας, υδρογόνο, θείο) είναι ελεύθερα, επομένως δεν λαμβάνεται υπόψη η **ενέργεια σχηματισμού**, δηλαδή η θερμότητα που έχει δαπανηθεί για το σχηματισμό του καυσίμου που αποτελούν.

Ονομάζεται, λοιπόν, **ενέργεια σχηματισμού** το ποσό θερμότητας, που απαιτείται για το σχηματισμό μιας χημικής ενώσεως. Το ποσό αυτό άλλοτε είναι θετικό, δηλαδή η θερμότητα εκλύεται κατά το σχηματισμό της ενώσεως, όπως π.χ. συμβαίνει με το μεθάνιο (εξώθερμη αντίδραση) και άλλοτε είναι αρνητικό, δηλαδή η θερμότητα απορροφάται κατά το σχηματισμό της ενώσεως, όπως συμβαίνει π.χ. με το ακετυλένιο (ενδόθερμη αντίδραση). Φυσικό, είναι, λοιπόν κατά την καύση να υπολογίζεται και η θερμότητα σχηματισμού, αφού τόση θερμότητα απαιτείται για τη διάσπαση του καυσίμου στα συστατικά του, ώστε ελεύθερα πλέον να μπορούν να ενωθούν με το οξυγόνο για την καύση.

Για το λόγο αυτό, όταν απαιτείται ακριβής προσδιορισμός της θερμαντικής ικανότητας ενός καυσίμου, αντί του υπολογισμού με τις παραπάνω εξισώσεις (3) και (4), είναι προτιμότερος ο πειραματικός προσδιορισμός με τη θερμιδομετρική οβίδα, όπως περιγράφεται παραπάνω.

2) Από το ειδικό βάρος ή πυκνότητα d του καυσίμου στους 15°C .

Ισχύει μόνο για τα υγρά καύσιμα και μάλιστα για τα πετρελαιοειδή, στα οποία έχει παρατηρηθεί ότι η θερμαντική ικανότητα είναι μικρότερη στα βαρύτερα καύσιμα. Αυτό εξηγείται από το γεγονός ότι τα βαρύτερα καύσιμα, όπως το μαζούτ, έχουν σχέση C/H μεγαλύτερη απ' όσο τα ελαφρότερα κλάσματα, και επομένως αποδίδουν λιγότερες θερμίδες, αφού η θερμαντική ικανότητα του άνθρακα είναι περίπου το $\frac{1}{4}$ της θερμαντικής ικανότητας του υδρογόνου.

Για τον υπολογισμό της θερμαντικής ικανότητας με βάση το ειδικό βάρος ή την πυκνότητα d του καυσίμου εφαρμόζεται ο εμπειρικός τύπος:

$$Q = 12400 - 2100 d^2$$

(βλέπε παράγρ. 15.2 όπου και παράδειγμα).

Τα λαμβανόμενα αποτελέσματα είναι λίγο μεγαλύτερα από τα πραγματικά. Η θερμαντική ικανότητα με βάση την τιμή του ειδικού βάρους για τα καύσιμα των πετρελαιομηχανών μπορεί να βρεθεί και από πίνακες, όπως ο πίνακας του παραρτήματος Α, που βασίζεται στην παραπάνω σχέση.

Ένας άλλος τρόπος διακρίσεως της θερμογόνου δυνάμεως ενός καυσίμου είναι ο τρόπος με τον οποίο γίνεται η καύση, δηλαδή:

α) Θερμογόνος δύναμη υπό σταθερή πίεση (Q_p), όταν η καύση γίνεται υπό σταθερή πίεση.

β) Θερμογόνος δύναμη υπό σταθερό όγκο (Q_v), όταν η καύση γίνεται υπό σταθερό όγκο.

Είναι φανερό ότι η Q_p είναι μεγαλύτερη της Q_v διότι, όταν η καύση γίνεται υπό σταθερή πίεση και το σχηματιζόμενο νερό είναι σε υγρή κατάσταση τότε παράγεται από την ατμόσφαιρα έργο W_a , που αποδίδεται στο σύστημα, δηλαδή

$$Q_p = Q_v + W_a$$

Ευνόητο είναι ότι η παραπάνω διάκριση αφορά τόσο την ανώτερη όσο και την κατώτερη Θ.Δ, δηλαδή θα έχουμε:

$$Q_{A(p)} = Q_{A(v)} + W_a$$

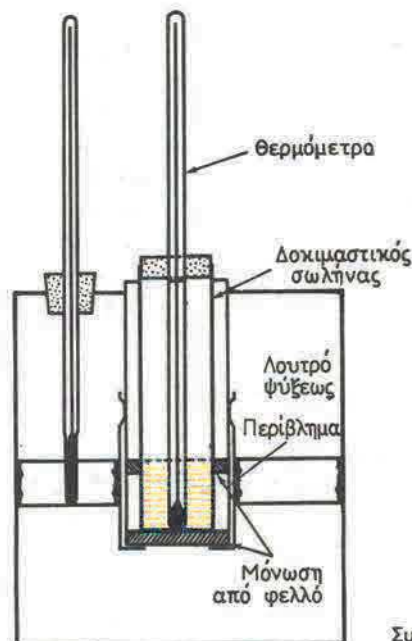
$$Q_{k(p)} = Q_{k(v)} + W_a$$

Οι τιμές του έργου W_a ή W'_a εξαρτώνται από την περιεκτικότητα του καυσίμου σε H και O (εκτός H και O που υπάρχουν στο νερό που το καύσιμο περιέχει) και δίδονται κατά προσέγγιση με τον τύπο.

$$W_a = 1,5H - 0,20 \text{ kcal/kg}$$

15.9 Σημείο ροής.

Σημείο ροής (Pour point) είναι η κατώτατη θερμοκρασία μέχρι την οποία το καύσιμο διατηρεί τη ρευστότητά του, μπορεί δηλαδή να ρέει κάτω από ορισμένες συνθήκες.



Σχ. 15.9.

Συσκευή προσδιορισμού σημείου ροής.

Για τη μέτρηση χρησιμοποιείται απλή συσκευή, όπως αυτή που εικονίζεται στο σχήμα 15.9. Το δείγμα ψύχεται με ορισμένη ταχύτητα σε δοκιμαστικό σωλήνα ορισμένων διαστάσεων που φέρεται σε ψυκτικό θάλαμο. Δοκιμή για διαπίστωση ροής ή όχι γίνεται κάθε 3°C πτώση της θερμοκρασίας (δοκιμάζεται κατά πόσο το δείγμα διατηρεί τη ρευστότητά του). Καταγράφεται η θερμοκρασία εκείνη στην οποία η ελεύθερη επιφάνεια του δείγματος δεν παρουσιάζει πλέον κύρτωση, όταν ο δοκιμαστικός σωλήνας τοποθετηθεί σε οριζόντια θέση επί 5 s. Η θερμοκρασία αυτή ονομάζεται **θερμοκρασία ψύξεως ή ακινησίας** (Freezing point).

Το σημείο ροής ορίζεται συμβατικά 3°C πάνω από τη θερμοκρασία ψύξεως (ή ακινησίας).

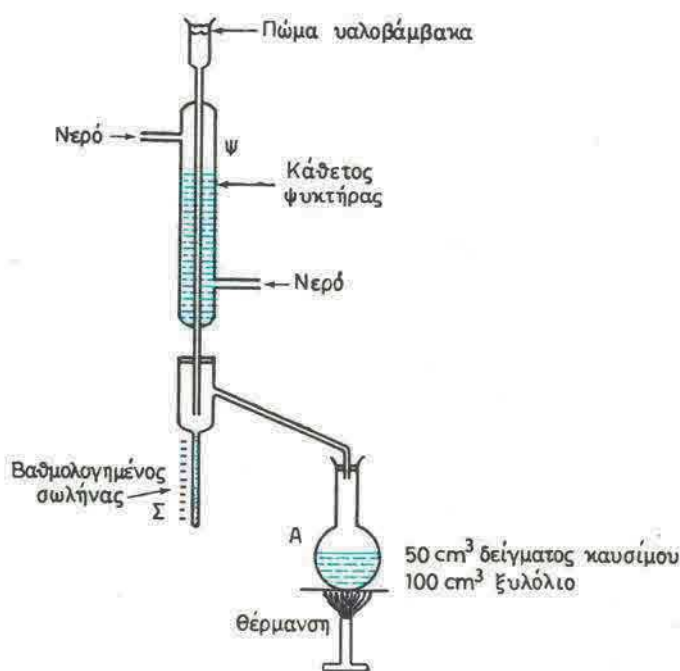
Αν π.χ. ένα πετρέλαιο δίνει με την παραπάνω μέθοδο σημείο ακινησίας -10°C , τότε το σημείο ροής θα είναι:

$$\Sigma.P. = -10 + 3 = -7^{\circ}\text{C}$$

15.10 Μέτρηση του νερού.

Η παρουσία του νερού στα καύσιμα είναι γενικά ανεπιθύμητη, για τρεις κυρίως λόγους:

- Προκαλεί διαβρώσεις.
- Είναι δυνατόν σε χαμηλές θερμοκρασίες να προκαλέσει απόφραξη του δικτύου από τον πάγο που μπορεί να σχηματισθεί.



Σχ. 15.10.

Συσκευή προσδιορισμού νερού στα καύσιμα (Dean and Stark).

γ) Μπορεί να διαχωρισθεί κατά την προθέρμανση και να προκαλέσει στους καυστήρες σβήσιμο της φλόγας από τον παραγόμενο υδρατμό.

Η παρουσία του νερού στα αποστάγματα (βενζίνες, κεροζίνη, πετρέλαιο Diesel) προδίνεται κατά τη μακροσκοπική εξέταση (παράγρ. 15.2). Άλλωστε τα καύσιμα αυτά δεν συγκρατούν νερό ή το αποβάλλουν εύκολα με απλή καθίζηση.

Αντίθετα, για τα βαρύτερα καύσιμα (μαζούτ), η μέτρηση της περιεκτικότητας του νερού μπορεί να γίνει με δυο τρόπους:

- α) Με φυγοκέντρωση, οπότε συμποσδιορίζονται και οι άλλες ξένες ύλες που το καύσιμο περιέχει. Το σύνολο του νερού και των ξένων υλών εκφράζεται ως **αριθμός κατακρημνίσεως** ή ως **ξένες ύλες διά φυγοκεντρίσεως (BSW)**.
- β) Με τη συσκευή του σχήματος 15.10 (μέθοδος Dean and Stark). Το δείγμα θερμαίνεται στη σφαιρική φιάλη Α με ξυλόλιο ή με άλλο διαλυτικό, που κατά το βρασμό παρασύρει τους υδρατμούς στον κάθετο ψυκτήρα Ψ, όπου και συμπυκνώνονται. Το συμπύκνωμα συλλέγεται στο βαθμολογημένο σωλήνα Σ, στον πυθμένα του οποίου συγκεντρώνεται το νερό, όπου και μετράται με απλή ανάγνωση του όγκου του.

15.11 Εξανθράκωμα.

Εξανθράκωμα (Carbon residue) είναι το ανθρακούχο υπόλειμμα που παραμένει μετά την ατελή καύση δείγματος πετρελαίου κάτω από ορισμένες συνθήκες. Κύριο γνώρισμα των συνθηκών αυτών είναι η έλλειψη επαρκούς αέρα και η σχετικά υψηλή θερμοκρασία στην οποία γίνεται η εξανθράκωση. Μ' αυτόν τον τρόπο εξασφαλίζονται συνθήκες κάτω από τις οποίες θα μπορούσε ίσως να βρεθεί το πετρέλαιο κατά την καύση του. Η τιμή του εξανθρακώματος εκφράζει την τάση του πετρελαίου να σχηματίζει ανθρακούχα κατάλοιπα κατά την καύση του.

Υπάρχουν δυο μέθοδοι για τη μέτρηση του εξανθρακώματος:

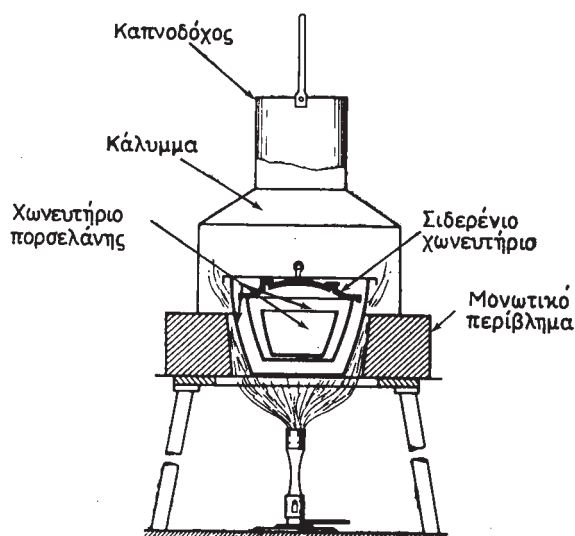
α) Μέθοδος Conradson.

Το δείγμα του πετρελαίου θερμαίνεται σε ειδικό χωνευτήριο πορσελάνης ή χαλαζίου, που τοποθετείται σε δεύτερο μεταλλικό χωνευτήριο όπως φαίνεται στο σχήμα 15.11. Και τα δυο χωνευτήρια σκεπάζονται με κάλυμμα που αφήνει λίγο αέρα να περνάει στο δείγμα για την καύση του. Και τα δυο χωνευτήρια περιβάλλονται από ένα εξωτερικό περίβλημα που καταλήγει σε είδος καπνοδόχου εξασφαλίζοντας φυσικό ελκυσμό του αέρα που απαιτείται για την καύση. Έτσι η καύση γίνεται με ελεγχόμενες συνθήκες, ώστε τα αποτελέσματα του προσδιορισμού να είναι συγκρίσιμα.

Το δείγμα θερμαίνεται στην αρχή έντονα με λύχνο Bunsen επί $10 \pm 1,5$ min, οπότε οι σχηματιζόμενοι ατμοί αναφλέγονται και η καύση συνεχίζεται επί 13 ± 1 min ακόμα, μετά το πέρας της οποίας η πύρωση με το λύχνο συνεχίζεται για 7 min ακριβώς, έτσι ώστε η όλη διαδικασία εξανθρακώσεως να διαρκεί γύρω στα 30 min. Κατόπιν το δείγμα αφού ψυχθεί επί 15 min, ζυγίζεται και προσδιορίζεται το ανθρακούχο υπόλειμμα, αναγόμενο σε % του αρχικού δείγματος.

β) Μέθοδος Ramsbottom.

Η συσκευή που χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό του εξανθρακώματος



Σχ. 15.11.
Συσκευή Conradson.

διαφέρει από την προηγούμενη, κυρίως κατά το ότι η απανθράκωση δεν γίνεται σε προοδευτικά αυξανόμενη θερμοκρασία, αλλά σε σταθερή θερμοκρασία και σε κλειστό δοχείο που απολήγει στο άνω μέρος σε τριχοειδή σωλήνα, διά του οποίου διαφεύγουν οι παραγόμενοι ατμοί του καυσίμου. Η διάρκεια της εξανθράκωσης δοκιμής είναι 20+2 min και η θερμοκρασία διατηρείται σταθερή στους 550°C.

Πρέπει να σημειωθεί ότι για τα βαριά καύσιμα (μαζούτ) το εξανθράκωμα προσδιορίζεται στο δείγμα όπως είναι, ενώ στα αποστάγματα (Diesel) μετράται στο 10% του υπολείμματος που απομένει μετά την απόσταξη των ελαφροτέρων κλάσμάτων. Και αυτό γιατί η τάση σχηματισμού εξανθράκωμάτων στα ελαφρά κλάσματα, όπως το πετρέλαιο Diesel, συνδέεται προς τα βαρύτερα συστατικά τους, που περιέχονται στο 10% του υπολείμματος, ενώ τα ελαφρότερα συστατικά είναι πτητικότερα και καίονται συνήθως προτού προλάβουν να αφήσουν εξανθράκωματα.

15.12 Σημείο ανιλίνης.

Σημείο ανιλίνης είναι η κατώτερη θερμοκρασία πάνω από την οποία μίγμα ίσων όγκων καυσίμου και ανιλίνης αναμιγνύεται πλήρως, σχηματίζοντας ομογενές μίγμα.

Πράγματι αν αναμίξουμε ίσους όγκους πετρελαίου και ανιλίνης θα παρατηρήσουμε ότι τα δυο υγρά στη συνηθισμένη θερμοκρασία δεν αναμιγνύονται πλήρως, αλλά σχηματίζουν γαλάκτωμα, που διαυγάζει από μια θερμοκρασία και πάνω. Αυτή τη θερμοκρασία ονομάζουμε **σημείο ανιλίνης**. Η μέτρηση του σημείου ανιλίνης γίνεται σε γυάλινο κυλινδρικό δοχείο στο οποίο το μίγμα του καυσίμου με την ανιλίνη

θερμαίνεται με ορισμένο ρυθμό, υπό συνεχή ανάδευση, ώσπου να διαυγάσει εντελώς. Κατόπιν αφήνεται να ψυχθεί σιγά-σιγά και καταγράφεται η θερμοκρασία στην οποία το μίγμα χάνει την αναμιξιμότητά του, οπότε εμφανίζεται θόλωμα. Η θερμοκρασία αυτή είναι το **σημείο ανιλίνης** και εξαρτάται από τη μοριακή δομή των υδρογονανθράκων που αποτελούν το καύσιμο. Γι' αυτό το λόγο η τιμή του σημείου ανιλίνης παρέχει ενδείξεις ή χρησιμοποιείται έμμεσα για ορισμένες ιδιότητες που εξαρτώνται από το είδος των υδρογονανθράκων που περιέχονται στο καύσιμο. Το σημείο ανιλίνης είναι υψηλό για τους παραφινικούς υδρογονάνθρακες και χαμηλό για τους αρωματικούς υδρογονάνθρακες. Κυρίως χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό του Δείκτη Ντήζελ (D.I.) βάσει της σχέσεως:

$$DI = \frac{(AP) \times (API)}{100}$$

όπου: DI ο δείκτης Diesel.

AP το σημείο ανιλίνης (aniline point) σε °F.

API το ειδικό βάρος (σε κλίμακα API).

Ο δείκτης Diesel σχετίζεται με την ταχύτητα αναφλέξεως του καυσίμου, δηλαδή με τον **αριθμό κετανίου** (παράγρ. 6.3.2).

15.13 Βανάδιο.

Ο ακριβής προσδιορισμός της περιεκτικότητας των καυσίμων σε βανάδιο, έχει για τα καύσιμα των πετρελαιομηχανών, αλλά και για το πετρέλαιο λεβήτων, ιδιαίτερη σημασία, γιατί το στοιχείο αυτό είναι εξαιρετικά επιβλαβές, όταν η παρουσία του υπερβαίνει ορισμένα όρια (παράγρ. 8.5.4).

Ο προσδιορισμός του βαναδίου γίνεται με χρωματομετρικές μεθόδους. Βασίζεται δηλαδή, σε χρωστικές αντιδράσεις που το στοιχείο αυτό δίνει με ορισμένα χημικά αντιδραστήρια. Η ένταση του χρώματος που οι αντιδράσεις αυτές προκαλούν είναι ανάλογη προς την περιεκτικότητα σε βανάδιο. Η σύγκριση γίνεται με πρότυπα διαλύματα γνωστής περιεκτικότητας σε βανάδιο ή με πρότυπες χρωματιστές πλάκες που αντιστοιχούν σε ορισμένη περιεκτικότητα βαναδίου.

Μια τέτοια συσκευή την οποία διαθέτουν πολλά πλοία, εικονίζεται στο σχήμα 15.13 και επιτρέπει ένα γρήγορο και ακριβή προσδιορισμό του βαναδίου από το προσωπικό του πλοίου. Από τα αποτελέσματα της μετρήσεως αυτής καθορίζεται η δόση των χημικών ουσιών που πρέπει να προστεθούν στο πετρέλαιο για την εξουδετέρωση των δυσμενών επιδράσεων του βαναδίου (παράγρ. 8.5.4).

Το δείγμα ζυγίζεται με ακρίβεια (10g) σε κάψα πορσελάνης όπου και στην αρχή μεν καίεται κατόπιν δε αποτεφρώνεται με πύρωση σε 525°C μέσα στον κλίβανο που είναι βασικό εξάρτημα της συσκευής. Στην τέφρα που περιέχει το βανάδιο ως οξείδιο, προστίθεται πυκνό οξύ που το διαλύει και μετά από διήθηση, προστίθεται στο διαυγές διήθημα το αντιδραστήριο Β που προκαλεί τη χρωστική αντίδραση. Από τη σύγκριση του χρώματος αυτού με το χρώμα προτύπων διαλυμάτων βρίσκεται η περιεκτικότητα του βαναδίου.

Ο ακριβής προσδιορισμός του βαναδίου, αλλά και των άλλων μεταλλικών προσμίξεων που τα καύσιμα περιέχουν, γίνεται σήμερα με φασματομετρικές μεθόδους.