

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
«Южно-Уральский государственный университет
(национальный исследовательский университет)»
Политехнический институт
Факультет «Механико-технологический»
Кафедра «Безопасность жизнедеятельности»

Рецензент, _____

« ____ » _____ 2017 г.

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ

Заведующий кафедрой БЖД

_____/А.И. Сидоров/

« ____ » _____ 2017 г.

Сравнительный анализ расчетных и экспериментальных методов определения
температуры вспышки и самовоспламенения

ПОЯСНИТЕЛЬНАЯ ЗАПИСКА
К МАГИСТЕРСКОЙ ДИССЕРТАЦИИ
ЮУрГУ– 20.04.01.2017.174 ПЗ МД

Научный руководитель, доцент

_____/М.Н. Боровик /

« ____ » _____ 2017 г.

Автор диссертации

студентка группы П–267

_____/А.Ю. Бредихина /

« ____ » _____ 2017 г.

Нормоконтролер, доцент

_____/А.В. Кудряшов /

« ____ » _____ 2017 г.

Челябинск 2017

РЕФЕРАТ

Бредихина А.Ю. – Челябинск:
ЮУрГУ, П–267, 2017. – 74 с.,
2 ил., 12 табл., библиограф.
список – 50 наим.

В ходе работы рассмотрены статистические данные о крупнейших производителях дизельного топлива в стране и на территории Челябинской области.

Изучены основные показатели пожаровзрывоопасности веществ и материалов, расчетные и экспериментальные методы определения пожаровзрывоопасных свойств дизельного топлива различных марок: температуры вспышки и самовоспламенения.

Изучен принцип действия установок по определению пожаровзрывоопасных свойств веществ и материалов.

Проведен сравнительный анализ экспериментального и расчетного метода по определению температуры вспышки и самовоспламенения дизельного топлива различных производителей.

SYNOPSIS

Bredihina A.Y. – Chelyabinsk:
SUSU, P-267, 2017. – 74 c.,
2 il., 12 tabl., bibliografy – 50.

Statistics on the largest producers of diesel fuel in the country and on the territory of the Chelyabinsk region have been considered in the course of work.

The main fire hazard qualities of combustible substances and materials, computational and experimental methods for determining fire and explosion hazard properties of diesel fuel of various grades: flash point and auto ignition have been studied.

The principle of the installation for determining the explosive and fire hazard qualities of combustible dusts has been studied.

A comparative analysis of the experimental and computational method for determining the main indicators of explosion risk of diesel fuel has neeb carried out.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	6
1 АНАЛИЗ СОСТОЯНИЯ ВОПРОСА.....	9
1.1 Взрывопожароопасные свойства горючих веществ и материалов.....	9
1.2 Экспериментальные методы определения температуры вспышки и стандартной температуры самовоспламенения.....	12
1.3 Расчетные методы определения температуры вспышки и стандартной температуры самовоспламенения.....	14
1.4 Объекты исследования.....	18
2 ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ВСПЫШКИ	20
2.1 Определение температуры вспышки экспериментальным путем.....	20
2.2 Определение температуры вспышки расчетным путем.....	22
2.3 Разработка методических указаний к лабораторной работе по определению температуры вспышки.....	26
3 ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТАНДАРТНОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ САМОВОСПЛАМЕНЕНИЯ.....	27
3.1 Определение стандартной температуры самовоспламенения экспериментальным путем.....	27
3.2 Определение стандартной температуры самовоспламенения расчетным путем.....	28
3.3 Разработка методических указаний к лабораторной работе по определению стандартной температуры самовоспламенения.....	30
4 СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ И РАСЧЕТНЫХ МЕТОДОВ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ ВСПЫШКИ И САМОВОСПЛАМЕНЕНИЯ.....	32
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	36
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК.....	38
ПРИЛОЖЕНИЯ.....	43

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы: В настоящее время дизельные двигатели занимают лидирующую позицию в обеспечении производственной транспортной мощности в России и в мире. Двигатели, работающие на дизельном топливе, отличаются экономичностью, долговечностью и меньшей токсичностью выбросов в атмосферу, относительно бензиновых [26, 27].

Топлива всех видов представляют собой легковоспламеняющиеся и горючие жидкости, относящиеся к категории огнеопасных [35]. Чем больше мы знаем о свойствах горючих веществ, чем глубже наше представление о поведении их в различных условиях, тем более предсказуемым и безопасным будет результат их эксплуатации. Для правильного применения дизельного топлива необходимо располагать сведениями о его основных показателях пожаровзрывоопасности [37].

Оценка взрывопожарной опасности веществ и материалов является важным этапом в обеспечении пожарной безопасности на производстве и заключается в выборе более точной методики определения показателей взрывопожарной опасности. Их определяют с целью получения исходных данных для разработки систем по обеспечению пожарной безопасности и взрывобезопасности [1, 32].

К важным показателям, характеризующим взрывопожароопасность веществ и материалов, относят температуру вспышки и самовоспламенения горючих жидкостей [6].

Взрывопожароопасные показатели горючих веществ определяют экспериментальными и расчетными методами.

Цель работы: сравнительный анализ расчетных и экспериментальных методов определения температуры вспышки и самовоспламенения.

Реализация цели требует постановки и решения следующих основных задач исследования:

- изучить пожаровзрывоопасные свойства дизельного топлива;
- изучить расчетные и экспериментальные методы определения температуры вспышки и стандартной температуры самовоспламенения;

– определить расчетным и экспериментальным путем температуру вспышки и стандартную температуру самовоспламенения для различных производителей дизельного топлива;

– дать оценку точности расчетному и экспериментальному методу;

– разработать методические указания к лабораторной работе по определению температуры вспышки и стандартной температуры самовоспламенения.

Объект исследования: дизельное топливо различных марок.

Предмет исследования: пожаровзрывоопасные свойства дизельного топлива различных марок.

Научная новизна состоит в установлении сходимости результатов, полученных расчетным и экспериментальным методами.

Апробация результатов исследования: результаты работы представлены на XXI Всероссийской студенческой научно-практической конференции с международным участием «Проблемы безопасности современного мира», ИрНИТУ г. Иркутск (апрель 2016 г.), XX аспирантско-магистерском семинаре, посвященном «Дню энергетика», КГЭУ г. Казань (декабрь 2016 г.), XXII Всероссийской студенческой научно-практической конференции с международным участием «Проблемы экологической и промышленной безопасности современного мира», ИрНИТУ г. Иркутск (апрель 2017 г.).

Публикации: по результатам диссертации опубликованы пять статей в сборнике: «Проблемы безопасности современного мира» материалы XXI Всероссийской студенческой научно-практической конференции с международным участием, ИрНИТУ г. Иркутск (апрель 2016 г.), с. 223–225, материалы докладов XX аспирантско-магистерского семинара, посвященного «Дню энергетика», КГЭУ г. Казань (декабрь 2016 г.), с. 306–308, «Электроэнергетика, гидроэнергетика, надежность и безопасность» материалы Республиканской научно-практической конференции ТТУ им. М. Осими г. Душанбе (декабрь 2016 г.), с. 254–259, «Безопасность жизнедеятельности глазами молодежи» материалы IV Всероссийской студенческой конференции с международным участием, ЮУрГУ г. Челябинск (апрель 2017 г.) с. 179–182, «Проблемы экологической и промышленной безопас-

ности современного мира» материалы докладов XXII Всероссийской студенческой научно-практической конференции с международным участием, ИрНИТУ г. Иркутск (апрель 2017 г.), с. 235–236.

Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, библиографического списка и приложений.

Объем работы: содержит 74 страницы машинописного текста, 12 таблиц, 2 рисунка. Библиографический список включает 50 источников.

1 АНАЛИЗ СОСТОЯНИЯ ВОПРОСА

1.1 Взрывопожароопасные свойства горючих веществ и материалов

Знание пожаровзрывоопасных свойств горючих веществ и материалов лежит в основе инженерных методов обеспечения безопасности зданий и сооружений, технологических процессов и оборудования, безопасности людей. Эти данные являются основой для разработки мер предотвращения возникновения пожаров и взрывов, а также для оценки условий их развития и подавления [22, 31].

Пожароопасные вещества окружают человека практически во всех сферах деятельности: они являются постоянными участниками процессов в химической, нефтехимической, газовой и других отраслях промышленности, на транспорте, и в строительстве [14].

Вещества или материалы, свойства которых каким-либо образом способствуют возникновению горения с последующим взрывом или пожаром, относят к взрывопожароопасным [13]. Взрывопожароопасные вещества различны по своему происхождению и химической природе.

При определении пожаровзрывоопасности веществ и материалов различают следующие агрегатные состояния [12], представленные в таблице 1.

Таблица 1 – Характеристика агрегатных состояний веществ

Агрегатное состояние вещества	Характеристика
Газ	Давление насыщенных паров при температуре 25 °С и давлении 101,3 кПа превышает 101,3 кПа;
Жидкость	Давление насыщенных паров которых при температуре 25 °С и давлении 101,3 кПа меньше 101,3 кПа. Также относят твердые плавящиеся вещества, температура плавления или каплепадения которых меньше 50 °С;
Твердые вещества и материалы	Индивидуальные вещества и их смесевые композиции с температурой плавления или каплепадения больше 50 °С, а также вещества, не имеющие температуру плавления (например, древесина, ткани и т. п.);
Пыль	Диспергированные твердые вещества и материалы с размером частиц менее 850 мкм.

В соответствии с требованиями [1, 2, 40], норм технологического проектирования, для разработки мероприятий по обеспечению пожарной безопасности, определения категории помещений и наружных установок по взрывопожарной и пожарной опасности в соответствии с требованиями [6], определяют показатели взрывопожароопасности веществ и материалов. При проведении анализа пожарной опасности технологических процессов проводят сопоставление показателей пожарной опасности веществ и материалов, обращающихся в технологическом процессе, с параметрами технологического процесса [4, 25].

Следовательно, оценка взрывопожарной опасности веществ и материалов является важным этапом в обеспечении пожарной безопасности на производстве и заключается в выборе более точной методики определения показателей взрывопожарной опасности.

К важным показателям, характеризующим взрывопожароопасность веществ и материалов, относят температуру вспышки и самовоспламенения горючих жидкостей [29].

Температурой вспышки называется наименьшая температура горючей жидкости, при которой образовавшиеся над ее поверхностью пары и газы вспыхивают от источника зажигания, при этом сама жидкость не воспламеняется. При температуре вспышки не появляется непрерывное горение жидкости, потому что количество паров жидкости, выделяемых в единицу времени, меньше количества паров, сгораемых в это же время, а поэтому устойчивого горения при температуре вспышки не возникает [6].

Для индивидуальных углеводородов существует определенная количественная связь температуры вспышки и температуры кипения, выражаемая соотношением:

$$t_{всп} = 0,736 \cdot T_{кип}, \quad (1)$$

где $T_{кип}$ – температура кипения жидкости, К.

Для нефтепродуктов, которые имеют большой температурный интервал выкипания, такую взаимосвязь установить нельзя. В таком случае температура

вспышки нефтепродуктов связана с их средней температурой кипения, т. е. с испаряемостью. Чем легче фракция нефти, тем меньше ее температура вспышки [11, 50]. Так, бензиновые фракции имеют отрицательные (до $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$) температуры вспышки, керосиновые $28\text{--}60\text{ }^{\circ}\text{C}$, масляные $130\text{--}325\text{ }^{\circ}\text{C}$ [42, 43]. На величину температуры вспышки существенно влияют: присутствие влаги, продуктов распада в нефтепродукте. Этим пользуются в производственных условиях для заключения о чистоте получаемых при перегонке керосиновых и дизельных фракций [35, 46].

По температуре вспышки нефтепродукты делятся на легко воспламеняющиеся и горючие. К легко воспламеняющимся относятся нефтепродукты, имеющие температуру вспышки паров ниже $61\text{ }^{\circ}\text{C}$ в закрытом тигле (меньше $66\text{ }^{\circ}\text{C}$ для веществ, температура вспышки которых определяется в открытом тигле). К горючему классу относятся нефтепродукты с температурой вспышки выше $61\text{ }^{\circ}\text{C}$ в закрытом тигле (выше $66\text{ }^{\circ}\text{C}$ для веществ, температура вспышки которых определяется в открытом тигле) [19].

Температура вспышки нефтепродукта показывает возможность этого нефтепродукта образовывать с воздухом взрывоопасные концентрации. Смесь паров с воздухом становится взрывоопасной, когда концентрация паров горючего в ней достигает определенных значений [39, 18]. В соответствии с этим различают нижний и верхний пределы взрываемости смеси паров нефтепродукта с воздухом. Взрыв смеси не произойдет, если концентрация паров нефтепродукта меньше нижнего предела взрываемости, так как имеющийся избыток воздуха поглощает выделяющееся в исходной точке взрыва тепло и таким образом препятствует возгоранию остальных частей горючего. При концентрации паров горючего в воздухе выше верхнего предела взрыва не происходит из-за недостатка кислорода в смеси [10, 36].

Температурой самовоспламенения называется наименьшая температура вещества (материала, смеси), при которой происходит резкое увеличение скорости экзотермических реакций. Итогом самовоспламенения является пламенное горе-

ние вещества [34]. На этом свойстве нефтепродуктов основана работа дизельных двигателей внутреннего сгорания.

Температура самовоспламенения нефтепродуктов зависит и от фракционного состава и от преобладания углеводородов того или иного класса. Нефтяная фракция менее опасна с точки зрения самовоспламенения, если ее пределы кипения низкие. Температура самовоспламенения уменьшается с увеличением среднего молекулярного веса нефтепродукта. Тяжелые нефтяные остатки самовоспламеняются при 300–350 °С, а бензины только при температуре выше 500 °С. Но, как только появляется посторонний источник зажигания (пламя, огонь, искра), легкие нефтепродукты становятся взрывопожароопасными. [47, 49].

Оценка взрывопожарной опасности веществ и материалов является важным этапом в обеспечении пожарной безопасности на производстве и заключается в выборе более точной методики определения показателей взрывопожарной опасности. Их определяют с целью получения исходных данных для разработки систем по обеспечению пожарной безопасности и взрывобезопасности [6].

Взрывопожароопасные показатели горючих веществ определяют экспериментальными и расчетными методами.

1.2 Экспериментальные методы определения температуры вспышки и стандартной температуры самовоспламенения

При выборе между экспериментальным и расчетным методом предпочтение отдается экспериментальному. Экспериментальный метод является обязательным, если нет возможности воспользоваться расчетным методом (по причине его отсутствия), если точность и область применения расчетных методов неудовлетворительна.

Необходимо отметить, что в некоторых случаях расчетные методы позволяют получить данные, по точности не уступающие экспериментально определенным величинам.

Стандартизованы два метода определения температуры вспышки нефтепродуктов в открытом [8] и закрытом [3] тиглях. Первый метод представляет собой имитацию возгорания горючих веществ, обладающих низким давлением насыщенных паров, находящихся в открытых сосудах, в случае их разлива. Закрытый тигель моделирует состояние вещества, помещенного в закрытый сосуд, который затем открывают, и при этом в пространстве между поверхностью жидкости и крышкой скапливаются пары.

Показатели температуры вспышки, определенные в открытом и закрытом тигле, будут весьма отличаться друг от друга. В аппаратах для определения температуры вспышки в закрытом тигле пары горючей жидкости скапливаются быстрее, чем в аппаратах с открытым тиглем.

Помимо этого, в открытом тигле образовавшиеся пары свободно проникают в воздух. Разность показателей тем больше, чем выше температура вспышки нефтепродукта. Примесь бензина или других низкокипящих фракций в более тяжелых фракциях (при нечеткой ректификации) резко повышает различие в температурах их вспышки в открытом и закрытом тиглях [26, 32].

На сегодняшний день существуют автоматические и полуавтоматические приборы, определяющие данную характеристику, как в открытом, так и в закрытом тигле. Не смотря на большое разнообразие приборов, методика определения температуры вспышки остается неизменной.

Аппарат Пенски-Мартенса [3] для определения температуры вспышки, представленный на рисунке 1 приложения А, представляет собой прибор закрытого типа (закрытый тигель). Он состоит из следующих основных частей: 1 – воздушная нагревательная ванна; 2 – электронагреватель; 3 – мешалка с гибким валиком 7; 4 – латунный тигель; 5 – зажигательное приспособление; 6 – крышки тигля; 8 – термометр; 9 – фитиль. Методика определения температуры вспышки на Аппарате Пенски-Мартенса представлена в приложении А.

Прибор для определения температуры вспышки в открытом тигле, представленный на рисунке 2 приложения А, включает в себя следующие элементы: 1 – нагревательная ванна; 2 – кольцо из паронита; 3 – фарфоровый тигель; 4 – тер-

мометр; 5 – держатель термометра; 6 – штатив; 7 – подставка для горелки; 8 – газовая горелка; 9 – нагревательное устройство; 10 – асбестовая прокладка. Методика определения температуры вспышки в открытом тигле представлена в приложении А.

Для определения температуры самовоспламенения горючих газов и жидкостей разработано много методов. Наиболее распространенным из них является метод введения пробы в виде капель [9]. Этот метод применяют для определения температуры самовоспламенения жидкостей и легкоплавких твердых веществ. В нагретый до определенной температуры сосуд вводят по каплям горючую жидкость. Температура сосуда, при которой произойдет самовоспламенение жидкости, является ее температурой самовоспламенения.

Установка для определения стандартной температуры самовоспламенения представлена на рисунке 3 приложения А. Она включает в себя следующие элементы: 1 – термостат; 2– электрическая спираль нагревателя; 3– крыльчатка вентилятора; 4 – реакционный сосуд; 5 – крышка термостата; 6 – зеркало; 7 – термоэлектрические преобразователи. Методика определения стандартной температуры самовоспламенения горючих и легковоспламеняющихся жидкостей на установке для определения стандартной температуры самовоспламенения представлена в приложении А.

1.3 Расчетные методы определения температуры вспышки и стандартной температуры самовоспламенения

Помимо экспериментальных методов определения температуры вспышки и самовоспламенения в литературе предлагается ряд методов расчета этих показателей.

1). Для приближенного расчета температуры вспышки Орманди и Грэвеном [28] предложена наиболее простая формула:

$$t_{всп} = 0,736 \cdot T_{кин}, \quad (2)$$

где $T_{\text{кип}}$ – температура кипения жидкости, К.

2). Температуру вспышки в °С, имеющих виды связей [6], приведенных в таблице 4 приложения А, вычисляют по формуле:

$$t_{\text{всп}} = a_0 + a_1 \cdot t_{\text{кип}} + \sum_{i=2}^n a_i \cdot l_i, \quad (3)$$

где a_0 – размерный коэффициент, равный минус 73,14 °С;

a_1 – безразмерный коэффициент, равный 0,659;

$t_{\text{кип}}$ – температура кипения исследуемой жидкости, °С;

a_j – эмпирические коэффициенты, приведенные в таблице 4 приложения А;

l_j – количество связей вида j в молекуле исследуемой жидкости.

3). Для классов веществ, представленных в таблице 5 приложения А, температуру вспышки в °С вычисляют по формуле [6]:

$$t_{\text{всп}} = a + b \cdot t_{\text{кип}}, \quad (4)$$

где a , b – эмпирические коэффициенты, приведенные в таблице 5 приложения А, вместе со среднеквадратическими погрешностями расчета δ .

4). Если для исследуемой жидкости известна зависимость давления насыщенного пара от температуры, то температуру вспышки в °С вычисляют по формуле Блинова [6]:

$$t_{\text{всп}} = \frac{A_B}{P_{\text{всп}} \cdot D_0 \cdot \beta}, \quad (5)$$

где A_B – константа, равная 280 кПа·см²·с⁻¹·К;

$P_{\text{всп}}$ – парциальное давление пара исследуемой жидкости при температуре вспышки, кПа, рассчитывается по формуле:

$$\lg P_{\text{всп}} = A - \frac{B}{t + C_a}, \quad (6)$$

где A , B , C_a – константы Антуана.

D_0 – коэффициент диффузии пара в воздухе, см²·с⁻¹, рассчитываемый по формуле:

$$D_0 = \frac{1}{\sqrt{(25 + m_c) \cdot m_c + m_H - 17 \cdot m_o}}, \quad (7)$$

где m_c, m_H, m_o – число атомов соответственно углерода, водорода, кислорода в молекуле жидкости;

β – стехиометрический коэффициент кислорода в реакции горения, определяемый по формуле:

$$\beta = m_C + m_S + 0,25 \cdot (m_H - m_X) - 0,5 \cdot m_O + 2,5 \cdot m_P, \quad (8)$$

где $m_C, m_S, m_H, m_X, m_O, m_P$ – число атомов соответственно углерода, серы, водорода, галоида, кислорода и фосфора в молекуле жидкости.

Среднеквадратическая погрешность расчета по формуле (8) составляет 13 °С.

5). Менее точным, но более простым, чем расчет по формуле Блинова, является расчет температуры вспышки в закрытом тигле по формуле Элея [38]:

$$t_{всп} = t_K - 18 \cdot \sqrt{K}, \quad (9)$$

где t_K – температура кипения, °С;

K – коэффициент горючести, вычисляемый по формуле:

$$K = 4 \cdot m_C + m_H + 4 \cdot m_S + m_N - 2 \cdot m_O - 2 \cdot m_{Cl} - 3 \cdot m_F - 5 \cdot m_{Br}, \quad (10)$$

где $m_C, m_H, m_S, m_N, m_O, m_{Cl}, m_F, m_{Br}$ – число атомов соответствующих элементов, входящих в состав молекулы жидкости.

б). Для жидкостей с неопределенным химическим составом температуру вспышки приблизительно определяют по формуле [6]:

$$t_{всп} = 0,82t_K - 86, \quad (11)$$

где t_K – температура кипения данной жидкости, °С.

7). Температуру вспышки в открытом тигле вычисляют по формуле (2), используя величины эмпирических коэффициентов приведенных в таблице 6 приложения А [6].

Коэффициенты a_0 и a_1 при расчете температуры вспышки в открытом тигле равны соответственно минус 73 °С и 0,409.

Среднеквадратическая погрешность расчета составляет 10 °С.

Если для исследуемой жидкости известна зависимость давления насыщенного пара от температуры, то температуру вспышки в открытом тигле вычисляют по формуле (4), где $A_B = 427 \text{ кПа} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{К}$.

Среднеквадратическая погрешность расчета составляет 13 °С.

Метод расчета стандартной температуры самовоспламенения $T_{\text{св}}$ основан на эмпирической зависимости $T_{\text{св}}$ от средней длины углеродной цепи $T_{\text{св}}$. Установлено, что в пределах гомологического ряда величина $T_{\text{св}}$ является функцией длины углеродной цепи в молекуле. Чем длиннее цепь, тем ниже температура самовоспламенения [13].

Метод пригоден для расчета $T_{\text{св}}$ алифатических углеводородов, алифатических спиртов и ароматических углеводородов.

Задача состоит в том, чтобы по структурной формуле химического соединения найти для него среднюю длину углеродных цепей.

Углеродная цепь – это цепочка атомов углерода от одного конца молекулы до другого. Длина цепи – это число атомов углерода в такой цепи [49].

В молекуле химического соединения со сложной структурой иногда бывает трудно сразу найти все углеродные цепи. Поэтому для определения числа цепей используют формулу:

$$m = \frac{M_p \cdot (M_p - 1)}{2}, \quad (12)$$

где M_p – число концевых функциональных групп, таких как: $-\text{CH}_3$, $-\text{OH}$ и бензольных колец.

Средняя длина углеродной цепи определяется по формуле:

$$l_{\text{ср}} = \frac{\sum_{i=1}^n l_i}{m}, \quad (13)$$

где l_i – длина углеродной цепи.

Определив среднюю длину цепи, далее по таблицам 1, 2, 3, представленным в приложении А, находят $T_{св}$ [13].

1.4 Объект исследования

Почти 100 лет назад очередная модификация дизельного двигателя внутреннего сгорания нашла свое признание в качестве основного силового агрегата для грузового и общественного транспорта. Позднее, в 70-х годах XX-го века, после резкого роста цен на топливо, на него обратили внимание и ведущие европейские производители недорогих маленьких легковых автомобилей. На сегодня дизельные двигатели с их экономичностью, долговечностью и меньшей токсичностью выбросов в атмосферу, относительно бензиновых, занимают лидирующую позицию в обеспечении производственной транспортной мощности в России и в мире [23, 48].

Крупнейший производитель дизельного топлива в стране – АО НК «Роснефть». Эта компания выпустила 22 % производимого в России дизельного топлива. Второе место по объему выпуска дизельного топлива заняло ОАО «Лукойл» (18 %), третье место – ОАО «Газпромнефть» (15 %).

АО НК «Лукойл» и АО НА «Башнефть» входят в пятерку самых популярных автозаправочных станций на территории Челябинской области [30].

Широкое распространение дизелей обусловлено их преимуществами перед бензиновыми двигателями: высокая экономичность (удельный расход топлива на 30–40 % ниже), отсутствие системы зажигания, возможность использования более тяжелых видов топлива, меньшая пожарная опасность. Работа дизельного двигателя основана на самовоспламенении топлива [24]. Топливо для дизелей должно легко воспламеняться при температуре, развиваемой при сжатии воздуха в камере сгорания. Бензин, например, для этих целей не годится. Температура его самовоспламенения слишком высока. В пожарном отношении дизельные топлива менее опасны, чем бензины, по причине более низкой испаряемости [45]. Однако дизельные топлива способны образовывать устойчивые аэрозоли (туманы), и даже

случайное образование искры или открытого пламени (от спички, зажигалки и т.п.) может привести к взрыву [21, 44].

Для правильного применения дизельного топлива необходимо располагать сведениями о его основных показателях пожаровзрывоопасности – температуре вспышки и самовоспламенения.

Данные показатели определялись для дизельного топлива разных производителей: Лукойл Евро, летнее, сорт С, вид III, экологического класса К5 (ДТ–Л–К5), паспорт топлива представлен в таблице 7 приложения А; Башнефть Евро, летнее, сорт С, экологического класса К5 (ДТ–Л–К5), паспорт топлива представлен в таблице 8 приложения А.

Оценка взрывопожарной опасности веществ и материалов является важным этапом в обеспечении пожарной безопасности на производстве и заключается в выборе более точной методики определения показателей взрывопожарной опасности. Взрывопожароопасные показатели горючих веществ определяют экспериментальными и расчетными методами.

Метод экспериментального определения предпочтителен и является обязательным, если отсутствует расчетный метод, а также, если точность или область применения расчетных методов неудовлетворительна. Следует подчеркнуть, что в ряде случаев расчетные методы позволяют получить данные, по точности, не уступающие экспериментально определенным величинам [20].

2 ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ВСПЫШКИ

2.1 Определение температуры вспышки экспериментальным путем

Для определения температуры вспышки в закрытом тигле использовался аппарат Пенски-Мартенса, представленный на рисунке 1.



Рисунок 1 – Аппарат Пенски-Мартенса для определения температуры вспышки

Испытания проводились по методу А в соответствии с методикой [3]. Испытательный тигель заполнили дизельным топливом до уровня, указанного соответствующей меткой. Тигель закрыли крышкой и поместили в нагревательную камеру, установили термометр. Зажгли запальное пламя и регулировали таким образом, чтобы его диаметр был в пределах от 3 до 4 мм. Включили электрический нагреватель и нагревали с такой скоростью, чтобы температура испытуемой жидкости, фиксируемая термометром, повышалась на 5–6 °С в минуту, эту скорость нагревания поддерживали в течение всего испытания. Источник зажигания опускали через равномерные интервалы времени через отверстие в крышке тигля.

Самую низкую температуру, при которой источник зажигания вызывал возгорание паров дизельного топлива, а пламя распространялось по поверхности жидкости, регистрировали как температуру вспышки при фактическом баромет-

рическом давлении. Испытания проводились на 3-х образцах дизельного топлива каждой марки. Результаты представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Температуры вспышки дизельного топлива в закрытом тигле без поправки на атмосферное давление

Марка дизельного топлива	Температура вспышки, °С			Среднее арифметическое значение T_0 , °С
	1	2	3	
Летнее, Лукойл Евро	66	63	65	64,6
Летнее, Башнефть Евро	67	65	67,5	66,5

Эту температуру привели к стандартному атмосферному давлению, используя формулу (2) приложения А. Температуру вспышки, скорректированную по стандартному атмосферному давлению, округляем до 0,5 °С:

$$t_{всп}(\text{Лукойл}) = 64,6 + 0,25 \cdot (101,3 - 98,1) = 65,3 \text{ °С} \approx 65,5 \text{ °С},$$

$$t_{всп}(\text{Башнефть}) = 66,5 + 0,25 \cdot (101,3 - 98,1) = 67,4 \text{ °С} \approx 67,5 \text{ °С}.$$

В таблице 3 представлены значения справочных величин температуры вспышки для различных марок дизельного топлива и фактических величин температуры вспышки, определенных нами экспериментально в закрытом тигле.

Таблица 3 – Справочные и экспериментальные данные температуры вспышки дизельного топлива (в закрытом тигле)

Марка дизельного топлива	Температура вспышки, °С (справочная)	Температура вспышки, °С (экспериментальная)
Летнее, Лукойл Евро	66 (55 норма по ГОСТ)	65,5
Летнее, Башнефть Евро	61 (55 норма по ГОСТ)	67,5

Определение температуры вспышки в открытом тигле проводили в соответствии с методикой [6]. При определении температуры вспышки дизельное топливо нагревали со скоростью 5–6 °С/мин. до тех пор, пока не произошла вспышка

паров (температура вспышки) топлива над его поверхностью от зажигательного устройства.

Испытание на вспышку проводили на 3-х образцах дизельного топлива различных марок, начинали эксперимент при достижении температуры образца на 28 °С ниже предполагаемой температуры вспышки и повторяли через каждые 2 °С повышения температуры. Результаты представлены в таблице 4.

Таблица 4 – Температуры вспышки дизельного топлива в открытом тигле без поправки на атмосферное давление

Марка дизельного топлива	Температура вспышки, °С			Среднее арифметическое значение T_0 , °С
	1	2	3	
Летнее, Лукойл Евро	71	69	73	71
Летнее, Башнефть Евро	77	79	78	78

Эту температуру привели к стандартному атмосферному давлению, используя формулу (2)–(3) приложения А. Температуру вспышки, скорректированную по стандартному атмосферному давлению, округляем до 0,5 °С:

$$\Delta t = 0,27 \cdot (101,3 - 98,1) = 0,864,$$

$$t_{есн} (\text{Лукойл}) = 71 + 0,864 = 71,864 \text{ °С} \approx 72 \text{ °С},$$

$$t_{есн} (\text{Башнефть}) = 78 + 0,864 = 78,864 \text{ °С} \approx 79 \text{ °С}.$$

В справочных материалах отсутствуют сведения о температуре вспышки, определяемой в открытом тигле.

2.2 Определение температуры вспышки расчетным путем

Помимо экспериментальных методов определения температуры вспышки, нами были проведены теоретические расчеты данного показателя. Температура вспышки рассчитывалась по методу Орманди и Грэвена, по формуле Блинова,

формуле Элея, а так же исходя от вида связи между атомами в молекуле углеводородов. Для расчетов использовались данные, представленные в таблице 5.

Таблица 5 – Свойства дизельного топлива [16, 33, 41]

	ДТ Лукойл, летнее	ДТ Башнефть, летнее
Температура кипения, °С (К)	265 (538)	248 (521)
Химическая формула [17]	$C_{13}H_{28} - C_{19}H_{40}$ ($C_{14,511}H_{29,129}$)	
Класс веществ	Алкан	
Константы уравнения Антуана	$A = 5,00109$ $B = 1314,04$ $C_a = 192,473$	

1) Метод Орманди и Грэвена.

Для расчета температуры вспышки данным методом использовалась формула (2):

$$t_{всп} (\text{Лукойл}) = 0,736 \cdot 538 = 396 \text{ К} = 122 \text{ °С},$$

$$t_{всп} (\text{Башнефть}) = 0,736 \cdot 521 = 383 \text{ К} = 110 \text{ °С}.$$

2) Температуру вспышки в зависимости от вида связей определяли по формуле (3).

Коэффициент a_j приведен в таблице 4 приложения А.

Дизельное топливо является сложной смесью парафиновых (10–40 %), нафтеновых (20–60 %) и ароматических (14–30 %) углеводородов и их производных [5, 17], поэтому не представляется возможным назвать точную химическую формулу дизельного топлива. Молекулы дизельного топлива имеют цепи с C_{13} до C_{19} [41].

ДТ Лукойл:

$$t_{всп} = -73,14 + 0,659 \cdot 265 + (28 \cdot 1,105 - 12 \cdot 2,03) = 108,1 \text{ °С} (C_{13}H_{28}),$$

$$t_{всп} = -73,14 + 0,659 \cdot 265 + (40 \cdot 1,105 - 18 \cdot 2,03) = 109,2 \text{ °С} (C_{19}H_{40}).$$

ДТ Башнефть:

$$t_{всп} = -73,14 + 0,659 \cdot 248 + (28 \cdot 1,105 - 12 \cdot 2,03) = 96,8 \text{ °С} (C_{13}H_{28}),$$

$$t_{всп} = -73,14 + 0,659 \cdot 248 + (40 \cdot 1,105 - 18 \cdot 2,03) = 97,9 \text{ °С} (C_{19}H_{40}).$$

3) Температуру вспышки в зависимости от класса вещества определяли по формуле (4):

$$t_{всп}(\text{Лукойл}) = -73,22 + 0,693 \cdot 265 = 110,4 \text{ }^\circ\text{C},$$

$$t_{всп}(\text{Башнефть}) = -73,22 + 0,693 \cdot 248 = 98,6 \text{ }^\circ\text{C}.$$

4) Расчет температуры вспышки по формуле Блинова (5).

Константы Антуана приведены в таблице 5.

Парциальное давление пара дизельного топлива при температуре вспышки рассчитывали по формуле (6):

$$\lg P_{всп}(\text{Лукойл}) = 5,00109 - \frac{1314,040}{122 + 192,473} = 0,8225,$$

$$P_{всп}(\text{Лукойл}) = 6,645 \text{ кПа},$$

$$\lg P_{всп}(\text{Башнефть}) = 5,00109 - \frac{1314,04}{110 + 192,473} = 0,6567,$$

$$P_{всп}(\text{Башнефть}) = 4,536 \text{ кПа}.$$

Коэффициент диффузии пара в воздухе рассчитывали по формуле (7):

$$D_0 = \frac{1}{\sqrt{(25 + 14,511) \cdot 14,511 + 29,120}} = 0,0407.$$

Стехиометрический коэффициент кислорода в реакции горения определяли по формуле (8):

$$\beta = 14,511 + 0,25 \cdot 29,120 = 21,791,$$

$$t_{всп}(\text{Лукойл}) = \frac{280}{6,645 \cdot 0,0407 \cdot 21,791} = 47,5 \text{ }^\circ\text{C},$$

$$t_{всп}(\text{Башнефть}) = \frac{280}{4,536 \cdot 0,0407 \cdot 21,791} = 69,6 \text{ }^\circ\text{C}.$$

5) Расчет температуры вспышки в закрытом тигле по формуле Элея (9).

Коэффициент горючести вычисляли по формуле (10):

$$K(\text{C}_{14,511}\text{H}_{29,120}) = 4 \cdot 14,511 + 29,120 = 87,164,$$

$$t_{всп}(\text{Лукойл}) = 265 - 18 \cdot \sqrt{87,164} = 96,9 \text{ }^\circ\text{C},$$

$$t_{всп}(\text{Башнефть}) = 248 - 18 \cdot \sqrt{87,164} = 79,9 \text{ }^\circ\text{C}.$$

б) Для жидкостей с неопределенным химическим составом температуру вспышки приблизительно определяли по формуле (11):

$$t_{всп}(\text{Лукойл}) = 0,82 \cdot 265 - 86 = 142 \text{ } ^\circ\text{C},$$

$$t_{всп}(\text{Башнефть}) = 0,82 \cdot 248 - 86 = 117 \text{ } ^\circ\text{C}.$$

7) Расчет температуры вспышки в открытом тигле производили по формуле (3), используя величины эмпирических коэффициентов приведенных в таблице 6 приложения А:

ДТ Лукойл:

$$t_{всп} = -73,14 + 0,659 \cdot 265 + (28 \cdot 0,35 + 12 \cdot 3,63) = 173,4 \text{ } ^\circ\text{C} (\text{C}_{13}\text{H}_{28}),$$

$$t_{всп} = -73,14 + 0,659 \cdot 265 + (40 \cdot 0,35 + 18 \cdot 3,63) = 180,8 \text{ } ^\circ\text{C} (\text{C}_{19}\text{H}_{40}).$$

ДТ Башнефть:

$$t_{всп} = -73,14 + 0,659 \cdot 248 + (28 \cdot 0,35 + 12 \cdot 3,63) = 162,2 \text{ } ^\circ\text{C} (\text{C}_{13}\text{H}_{28}),$$

$$t_{всп} = -73,14 + 0,659 \cdot 248 + (40 \cdot 0,35 + 18 \cdot 3,63) = 169,6 \text{ } ^\circ\text{C} (\text{C}_{19}\text{H}_{40}).$$

Результаты расчетов температуры вспышки представлены в сводной таблице 6.

Таблица 6 – Результаты расчетов температуры вспышки различными методами

Исслед. в-во	Расчетная температура вспышки, °С						Температура вспышки в открытом тигле
	Метод Орманди и Грэвена	В зав-ти от вида связей	В зав-ти от класса в-ва	Формула Блинова	Формула Эля	Метод для жидкостей с неопределенным хим. составом	
ДТ Лукойл	122	108,1–109,2	110,4	47,5	96,6	142	173,4–180,8
ДТ Башнефть	110	96,8–97,9	98,6	69,6	79,9	117	162,2–169,6

2.3 Разработка методических указаний к лабораторной работе по определению температуры вспышки

Для изучения пожаровзрывоопасных свойств ЛВЖ и ГЖ целесообразно проведение лабораторных работ. На основе изученных расчетных и экспериментальных методов были разработаны методические указания к лабораторным работам по определению температуры вспышки.

Структура методических указаний:

- основные положения;
- расчетные методы определения температуры вспышки;
- экспериментальные методы определения температуры вспышки;
- требования безопасности;
- порядок измерения температуры вспышки горючей жидкости;
- порядок выполнения работы;
- контрольные вопросы;
- библиографический список.

Разработанные методические указания представлены в приложении Б.

Выводы по главе: определение температуры вспышки осуществлялось экспериментальными и расчетными методами. Для нахождения фактической температуры вспышки использовался аппарат Пенски-Мартенса. Теоретические расчеты данного показателя выполнялись по методу Орманди и Грэвена, по формуле Блинова, формуле Элея, а так же исходя от вида связи между атомами в молекуле углеводородов. Разработанные методические указания, представленные в приложении Б, позволяют определить фактические показатели температуры вспышки.

3 ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТАНДАРТНОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ САМОВОСПЛАМЕНЕНИЯ

3.1 Определение стандартной температуры самовоспламенения экспериментальным путем

Для определения температуры самовоспламенения дизельного топлива использовалась установка, представленная на рисунке 2, предназначенная для определения стандартной температуры самовоспламенения газов, жидкостей и легкоплавких твердых веществ (температура плавления до 50 °С) при температуре от 50 °С до 600 °С.



Рисунок 2 – Прибор для определения стандартной температуры самовоспламенения

При определении стандартной температуры самовоспламенения дизельного топлива установили чистую сухую коническую колбу в прибор так, чтобы прижимные устройства плотно обхватывали дно колбы. Установили термопреобразователи так, чтобы их горячие спаи были плотно прижаты к стенкам конической колбы. Включили вентилятор, нагреватель и установите требуемый режим нагрева. При установлении требуемой температуры ввели в колбу требуемое количество вещества и включили секундомер. Наблюдали за поведением вещества внут-

ри колбы с помощью зеркала. При появлении пламени в колбе остановили секундомер и считаем, что произошло самовоспламенение. Если пламя не появляется в течение 5 мин – опыт считаем «отказом». Записали время (показания секундомера) и температуру (показания потенциометра). Продули колбу воздухом. Повторяем испытания на самовоспламенение с таким же количеством вещества до тех пор (при различных температурах), пока не найдем такую минимальную температуру, при которой происходит самовоспламенение данного количества вещества, а при температуре на 5 °С ниже минимальной, наблюдается «отказ». Найденную температуру принимаем за температуру самовоспламенения данного количества вещества.

Результаты определения стандартной температуры самовоспламенения дизельного топлива разных марок представлены в таблице 7.

Таблица 7 – Экспериментальные и справочные данные стандартной температуры самовоспламенения дизельного топлива

Марка дизельного топлива	Температура самовоспламенения, °С (справочная) [9, 34]	Температура самовоспламенения, °С (экспериментальная)
Летнее, Лукойл Евро	310	323
Летнее, Башнефть Евро		338

3.2 Определение стандартной температуры самовоспламенения расчетным путем

Расчетный показатель температуры самовоспламенения зависит от разветвленности и длины углеродной цепи, от числа концевых функциональных групп.

Дизельное топливо является сложной смесью парафиновых (10–40 %) [48], нафтеновых (20–60 %) и ароматических (14–30 %) углеводородов и их производных [7, 17]. Поэтому не представляется возможным назвать точную химическую, а, следовательно, и структурную формулу углеводородов в составе дизельного топлива.

Таблица 8 – Расчетные и экспериментальные данные температуры самовоспламенения дизельного топлива

Марка дизельного топлива	Температура самовоспламенения, °С (расчетная)	Температура самовоспламенения, °С (экспериментальная)
Летнее, Лукойл Евро	268	323
Летнее, Башнефть Евро		338

3.3 Разработка методических указаний к лабораторной работе по определению температуры самовоспламенения

Для изучения пожаровзрывоопасных свойств ЛВЖ и ГЖ целесообразно проведение лабораторных работ. На основе изученных расчетных и экспериментальных методов были разработаны методические указания к лабораторным работам по определению температуры самовоспламенения.

Структура методических указаний:

- основные положения;
- экспериментальные методы определения стандартной температуры самовоспламенения;
- требования безопасности;
- порядок измерения стандартной температуры самовоспламенения горючей жидкости;
- порядок выполнения работы;
- контрольные вопросы;
- библиографический список.

Разработанные методические указания представлены в приложении В.

Выводы по главе: определение температуры самовоспламенения осуществлялось экспериментальными и расчетными методами. Для нахождения фактической температуры самовоспламенения использовался прибор для определения стандартной температуры самовоспламенения. Теоретические расчеты данного

показателя определялись в зависимости от разветвленности и длины углеродной цепи, от числа концевых функциональных групп. Разработанные методические указания, представленные в приложении В, позволят определить фактические показатели стандартной температуры самовоспламенения.

4 СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ И РАСЧЕТНЫХ МЕТОДОВ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ ВСПЫШКИ И САМОВОСПЛАМЕНЕНИЯ

Результаты испытаний и справочные данные по температуре вспышки в закрытом тигле представлены в таблице 9.

Таблица 9 – Справочные и экспериментальные показатели температуры вспышки дизельного топлива

Марка дизельного топлива	Температура вспышки, °С			Температура кипения, °С
	Справочная	Экспериментальная	Паспорт продукции	
ДТ Лукойл Евро	55	65,5	66	265
ДТ Башнефть Евро		67,5	61	248

Результаты расчетов температуры вспышки представлены в таблице 10.

Таблица 10 – Результаты расчетов температуры вспышки различными методами

Исслед. в-во	Расчетная температура вспышки, °С						
	Метод Орманди и Грэвена	В зав-ти от вида связей	В зав-ти от класса в-ва	Формула Блинова	Формула Элея	Метод для жидкостей с неопределенным хим. составом	Температура вспышки в открытом тигле
ДТ Лукойл	122	108,1–109,2	110,4	47,5	96,6	142	173,4–180,8
ДТ Башнефть	110	96,8–97,9	98,6	69,6	79,9	117	162,2–169,6
Погрешность (%)	74,1	54,1	57,5	20,5	32,5	94,5	122,7

Т.к. расчетный анализ проводился с использованием различных методик, то сравнение полученных расчетных данных с экспериментальными необходимо проводить для каждого метода.

Сравнение фактических и расчетных показателей представлено в сводной таблице 11.

Таблица 11 – Погрешность расчетных методов определения температуры вспышки

Дизельное топливо	Процентное соотношение расчетной и фактической температуры вспышки, %						
	Метод Орманди и Грэвена	В зав-ти от вида связей	В зав-ти от класса в-ва	Формула Блинова	Формула Элея	Метод для жидкостей с неопределенным хим. составом	Температура вспышки в открытом тигле
ДТ Лукойл летнее	86,2	65,1–66,7	68,5	38	47	116	140,1–151,4
ДТ Башнефть	62	43,1–45,6	46,6	3	18	73	105,3–114,7

Экспериментальные и паспортные показатели температуры вспышки близки по значению, что подтверждает достоверность проведенного нами эксперимента. При сравнении близких по значению экспериментальных и паспортных показателей температуры вспышки со справочными данными была выявлена разница примерно в 10 °С.

В ходе диссертационной работы были изучены 7 расчетных методов определения температуры вспышки. Сравнение полученных расчетных данных с экспериментальными проводилось для каждого метода. Результаты сравнения показали, что погрешность расчетных методов варьирует от 20,5 до 122,7 %.

Наиболее близкими к экспериментальным значениям температуры вспышки стали показатели, определенные по формуле Блинова. Значение температуры вспышки, рассчитанной по данной формуле, зависит от числа атомов соответст-

вующих элементов, входящих в состав молекулы жидкости и от парциального давления пара исследуемой жидкости.

Наименее точным был метод определения температуры вспышки для жидкостей с неопределенным химическим составом. Значение температуры вспышки, рассчитанной по данной формуле, зависит только от значения температуры кипения исследуемого образца. Расчетный показатель, определенный по данной формуле, отличается от фактического более чем в 2 раза, что является существенным расхождением данных.

Результаты определения стандартной температуры самовоспламенения дизельного топлива разных марок и расчетные данные представлены в таблице 12.

Таблица 12 – Экспериментальные и справочные данные стандартной температуры самовоспламенения дизельного топлива

Марка дизельного топлива	Температура самовоспламенения, °С (справочная)	Температура самовоспламенения, °С (расчетная)	Температура самовоспламенения, °С (экспериментальная)
ДТ Лукойл летнее	310	268	323
ДТ Башнефть летнее			338

На этом свойстве (самовоспламенении) дизельного топлива основана работа дизельных двигателей внутреннего сгорания.

Температура самовоспламенения нефтепродуктов зависит от фракционного состава, от преобладания углеводородов того или иного класса. Поэтому справочная и экспериментальная температуры самовоспламенения имеют расхождение от 4,1 до 9 %.

Расчетный показатель значительно отличается от справочного, погрешность расчета составляет 13,6 %, т.к. расчетный показатель температуры самовоспламенения зависит от разветвленности и длины углеродной цепи, от числа концевых функциональных групп, а дизельное топливо является сложной смесью углеводо-

родов и их производных, поэтому не представляется возможным назвать точную химическую и структурную формулу углеводородов в составе дизельного топлива.

Дизельные топлива производителей Лукойл и Башнефть имеют различия по целому ряду показателей: цетановое число, цетановый индекс, плотность, содержание полициклических, ароматических углеводородов, серы, коксуемость, зольность, содержание воды, общее загрязнение, окислительная стабильность, смазывающая способность, кинематическая вязкость, фракционный состав топлива, предельная температура фильтруемости. Все эти свойства влияют на пожароопасность топлива, а следовательно, такие показатели как температура кипения, самовоспламенения и вспышки у различных топлив будут отличаться.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе магистерской диссертации рассмотрены статистические данные о крупнейших производителях дизельного топлива в стране и на территории Челябинской области.

Изучены основные показатели пожаровзрывоопасности веществ и материалов, расчетные и экспериментальные методы определения пожаровзрывоопасных свойств дизельного топлива различных марок: температуры вспышки и самовоспламенения. Изучен принцип действия установок по определению пожаровзрывоопасных свойств веществ и материалов.

Рассмотрены основные характеристики дизельного топлива различных марок (Лукойл Евро, Башнефть Евро) и описаны основные методики проведения эксперимента.

С помощью экспериментального и расчетного метода определены основные пожаровзрывоопасные показатели дизельного топлива: температура вспышки и самовоспламенения.

Выявлено, что расчетные методы чаще не соответствуют показателям, определенным экспериментальным методом, погрешность расчета составляет 20,5–122,7 %. Расчет температуры вспышки по формуле Блинова оказался ближе всех к экспериментальным показателям. Расчетный показатель температуры самовоспламенения зависит от разветвленности и длины углеродной цепи, от числа концевых функциональных групп, а дизельное топливо является сложной смесью углеводородов и их производных, поэтому не представляется возможным назвать точную химическую и структурную формулу углеводородов в составе дизельного топлива.

Таким образом не представляется возможным достоверно оценить взрывопожарную опасность веществ, руководствуясь только расчетными данными.

Сходимость экспериментальных и паспортных показателей температуры вспышки и самовоспламенения подтверждает достоверность проведенных нами экспериментов.

Руководствуясь проведенными экспериментами, нами было установлено, что наиболее пожароопасным является ДТ Лукойл по сравнению с ДТ Башнефть, т.к. оно имеет наиболее низкие показатели температуры вспышки и самовоспламенения.

На основе изученных расчетных и экспериментальных методов были разработаны методические указания к лабораторным работам по определению температуры вспышки и самовоспламенения для студентов, обучающихся по направлению «Техносферная безопасность». Лабораторные работы представлены в приложении к диссертационной работе.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Федеральный закон от 21.12.1994 № 69–ФЗ «О пожарной безопасности».
2. Федеральный закон от 22.07.2008 № 123–ФЗ «Технический регламент о требованиях пожарной безопасности».
3. ГОСТ Р ЕН ИСО 2719–2008. Нефтепродукты методы определения температуры вспышки в закрытом тигле Пенски-Мартенса. – М.: Стандартинформ, 2008. – 20 с.
4. ГОСТ Р 12.3.047–12. Пожарная безопасность технологических процессов. Общие требования. Методы контроля. – М.: Стандартинформ, 2014. – 65 с.
5. ГОСТ Р 52368–2005. (ЕН 590:2009) Топливо дизельное ЕВРО. Технические условия. – М.: Стандартинформ, 2009. – 28 с.
6. ГОСТ 12.1.044–89. ССБТ. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов. Номенклатура показателей и методы их определения. – М.: Стандартинформ, 2006. – 112 с.
7. ГОСТ 2478–87. Нефтепродукты: масла, смазки, присадки. – Москва: Изд-во стандартов, 1987. – Ч.1. – 287 с.
8. ГОСТ 4333–87. Нефтепродукты. Методы определения температур вспышки и воспламенения в открытом тигле. – М.: Стандартинформ, 2008. – 8 с.
9. ГОСТ 30852.5–2002. Электрооборудование взрывозащищенное, Часть 4. Метод определения температуры самовоспламенения. – М.: Стандартинформ, 2014. – 18 с.
10. Технический регламент от 27.02.2008 г. № 118 «О требованиях к автомобильному и авиационному бензину, дизельному и судовому топливу, топливу для реактивных двигателей и топочному мазуту».
11. Абузов, Ф.Ф. Техника и технология транспорта и хранения нефти и газа: учебное пособие для нефтегазовых спец. / Абузов Ф.Ф. – М.: Недра, 1992. – 318 с.

12. Акатьев, В.А. Основы взрывопожаробезопасности: учебное пособие / В.А. Акатьев. – 2-е изд., испр., перераб. и доп. – М.: Издательство РГСУ, 2008. – 552 с.
13. Андросов, А.С. Примеры и задачи по курсу «Теория горения и взрыва»: учебное пособие / А.С. Андросов, Е.П. Салеев. – М.: Академия государственной противопожарной службы МЧС России, 2005. – 87 с.
14. Баратов, А.Н. Пожарная безопасность. Взрывобезопасность: справ. пособие / А.Н. Баратов, Е.Н. Иванов, А.Я. Корольченко и др. – М.: «Химия», 1987. – 272 с.
15. Баратов, А.Н. Пожарная безопасность: учебное пособие для техн. вузов / А.Н. Баратов, В.А. Пчелинцев. – М.: Изд-во Ассоц. строит. вузов, 1997. – 170 с.
16. Баратов, А.Н. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов и средства их тушения: справочное издание: в 2 кн. / А. Н. Баратов, А. Я. Корольченко, Г. Н. Кравчук. – М.: Химия, 1990. – Кн. 1. – 496 с.
17. Баратов, А.Н. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов и средства их тушения: справочное издание: в 2 кн. / А. Н. Баратов, А. Я. Корольченко, Г. Н. Кравчук. – М.: Химия, 1990. – Кн. 2. – 384 с.
18. Бесчастнов, М. В. Взрывобезопасность и противоаварийная защита химико-технологических процессов / М. В. Бесчастнов. – М.: Химия, 1987. – 272 с.
19. Боровик, С.И. Пожарная безопасность: учебное пособие к практическим занятиям / С.И. Боровик. – Челябинск: Издательский центр ЮУрГУ, 2016. – 160 с.
20. Бредихина, А.Ю. Определение основных показателей пожаровзрывоопасности горючих веществ и материалов / А.Ю. Бредихина, Ю.А. Никитин, М.Н. Боровик // «Безопасность жизнедеятельности глазами молодежи» материалы IV Всероссийской студенческой конференции с международным участием. – Челябинск: Издательский центр ЮУрГУ, 2017. – С. 179–182.
21. Бредихина, А.Ю. Показатели пожаровзрывоопасности – температура вспышки и самовоспламенения – для некоторых видов дизельного топлива / А.Ю. Бредихина, М.Н. Боровик // «Проблемы экологической и промышленной безопасности современного мира» материалы докладов XXII Всероссийской студенче-

ской научно-практической конференции с международным участием. – Иркутск: Изд-во ИРНИТУ, 2017. – С. 235–236.

22. Бредихина, А.Ю. Расчетные и экспериментальные методы определения взрывопожароопасных свойств горючих веществ и материалов / А.Ю. Бредихина, Ю.А. Никитин, М.Н. Боровик // Материалы докладов XX аспирантско-магистерского семинара, посвященного «Дню энергетика»: в 2 т. – Казань: Изд-ва КГЭУ, 2016. – Т.1. – С. 223–225.

23. Бредихина, А.Ю. Экспериментальные методы определения температуры вспышки и самовоспламенения для дизельного топлива / А.Ю. Бредихина, М.Н. Боровик // «Электроэнергетика, гидроэнергетика, надежность и безопасность» материалы Республиканской научно-практической конференции. – Душанбе: Изд-во ТТУ им. М. Осими, 2016. – С. 254–259.

24. Бурин, М. М. Топливо и смазочные материалы для ДВС: курс лекций / М. М. Бурин.– Ленинград, 1970. – 116 с.

25. Бэйр, У. К. Основы пожарной безопасности / У. К. Бэйр. – М.: Стройиздат, 1979. – 125 с.

26. Валиханов, А.В. О нефти / А. В. Валиханов, Г. З. Ибрагимов.– М.: Знание, 1980. – 64 с.

27. Григорьев, А. И. Химия топлив двигателей: учебное пособие / А. И. Григорьев, А. А. Фармаковская. – М.: Изд-во МАИ, 1990. – 57 с.

28. Долин, П.А. Справочник по технике безопасности / П.А. Долин. – 6-е изд., перераб. и доп. – М.: Энергоавтомиздат, 1985. – 824 с.

29. Зеленкин, В.Г. Пожаровзрывобезопасность: конспект лекций / В.Г. Зеленкин, С.И. Боровик. – Челябинск: Изд-во ЮУрГУ, 2010. – 160 с.

30. Китаев, Е. Договор с «ЛУКОЙЛОМ»: соглашение о сотрудничестве в обл. перераб., транспортировке и реализации нефти в область / Китаев Е. – Челябинск, 1997.

31. Корольченко, А. Я. Основы пожарной безопасности предприятия. Полный курс пожарно-технического минимума: учебное пособие / А. Я. Корольченко, Д. А. Корольченко. – М.: Пожнаука, 2008. – 313 с.

32. Корольченко, А. Я. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов и средства их тушения: справочник. В 2 ч. / А.Я. Корольченко, Д.А. Корольченко. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Асс. «Пожнаука», 2004. – Ч.1. – 713 с.
33. Корольченко, А. Я. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов и средства их тушения: справочник. В 2 ч. / А.Я. Корольченко, Д.А. Корольченко. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Асс. «Пожнаука», 2004. – Ч.2. – 774 с.
34. Корольченко, А.Я. Пожаровзрывоопасность веществ, материалов, изделий и технологических процессов: сб. науч. тр. / А.Я. Корольченко. – М.: ВНИИ противопожар. обороны, 1990. – 197 с.
35. Лаврик, А.Н. Топливо и смазочные материалы: учебное пособие / А.Н. Лаврик, В.М. Мысляев. – Челябинск, 1992. – 64 с.
36. Лазарев, Е.А. Основные принципы, методы и эффективность средств совершенствования процесса сгорания топлива для повышения технического уровня тракторных дизелей: учебное пособие / Е.А.Лазарев. – Челябинск: Изд-во ЧГТУ, 1995. – 359 с.
37. Лышко, Г. П. Нефтепродукты и технические жидкости / Г. П. Лышко. – М.: Агропромиздат, 1988. – 143 с.
38. Монахов, В.Т. Методы исследования пожарной опасности веществ / В.Т. Монахов. – М.: Изд. «Химия», 1979. – 416 с.
39. Рашоян, И.И. Физико-химические основы развития и тушения пожаров: учебное пособие / И. И. Рашоян. – Тольятти: Изд-во ТГУ, 2013. – 107 с.
40. Сидоров, А.И. Безопасность жизнедеятельности: учебное пособие для студентов ВУЗов/ А.И. Сидоров. – М.: Кнорус, 2016. – 522 с.
41. Смолин, И.М. Пособие по применению СП 1.213130. 2009 «Определение категорий помещений, зданий и наружных установок по взрывопожарной и пожарной опасности» / И.М. Смолин, Н.Л. Полетаев. – М.: ФГБУ ВНИИПО МЧС России, 2014. – 91 с.
42. Собурь, С. В. Пожарная безопасность предприятия: курс пожарно-технического минимума: учебно-справ. пособие / С. В. Собурь. – М.: Пожкнига, 2008. – 491 с.

43. Собурь, С.В. Пожарная безопасность: справочник / С. В. Собурь. – 3-е изд., доп. – М.: ПожКнига, 2007. – 272 с.
44. Ставров, А. П. Автомобильные топлива, масла, смазки и специальные технические жидкости: учебное пособие / А. П. Ставров, В. В. Вязовский. – Челябинск: Изд-во ЮУрГУ, 2007. – 170 с.
45. Ставров, А.П. Автомобильные эксплуатационные материалы: учебное пособие / А.П.Ставров. – Челябинск, 2001. – 124 с.
46. Стребков, С.В. Применение топлива, смазочных материалов и технических жидкостей в агропромышленном комплексе: учебное пособие / С.В. Стребков, В.В. Стрельцов. – Белгород, 1999. – 404 с.
47. Студенческая библиотека онлайн. – <http://studbooks.net>
48. Судо, М. М. Нефть и углеводородные газы в современном мире / М. М. Судо, Р. М. Судо. – 2-е изд., испр. и доп. – М.: URSS, 2008. – 254 с.
49. Трофимов, Е. А. Специальные вопросы химии: учебное пособие / Е. А. Трофимов, Т. А. Бендера. – Челябинск: Изд-во ЮУрГУ, 2006. – 83 с.
50. Шебеко, Ю.Н. Расчет основных показателей пожаровзрывоопасности веществ и материалов. Руководство / Ю.Н. Шебеко, С.Н. Копылов, И.А. Корольченко и др. – М.: ФГУ ВНИИПО МЧС России, 2002. – 76 с.

ПРИЛОЖЕНИЯ

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Методика определения температуры вспышки горючих и легковоспламеняющихся жидкостей.

Прибор включается в сеть через лабораторный автотрансформатор (ЛАТР). Нагреватель рассчитан на напряжение не выше 150 В, поэтому увеличивать напряжение питания выше 150 В запрещается.

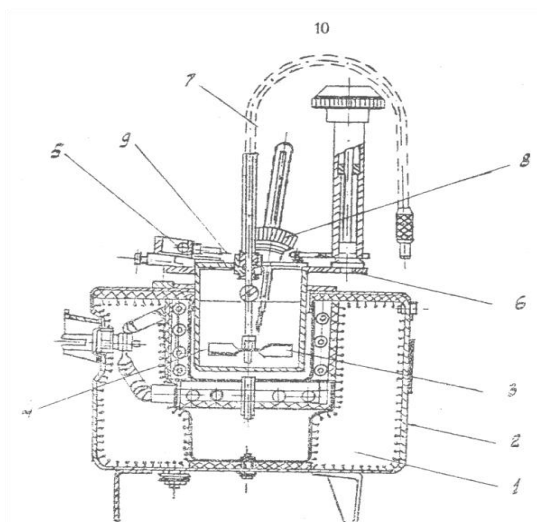


Рисунок 1 – Аппарат Пенски-Мартенса для определения температуры
вспышки

Для определения температуры вспышки на данном аппарате необходимо дополнительно иметь барометр-анероид и секундомер. Существует 2 метода проведения испытаний. Различия методов заключаются в скорости нагревания и скорости перемешивания испытуемого образца.

Испытательный тигель заполняют образцом до уровня, указанного соответствующей меткой. Тигель закрывают крышкой и помещают в нагревательную камеру. При этом следует убедиться в том, что фиксирующее или записывающее устройство работает нормально, затем вставляют термометр. Зажигают запальное пламя и регулируют таким образом, чтобы его диаметр был в пределах от 3 до 4 мм, или включают альтернативный источник запального пламени. Зажигают нагревательное пламя (нагревательную горелку) или включают электрический на-

греватель и нагревают с такой скоростью, чтобы температура испытуемого образца, фиксируемая термометром, повышалась на:

- Метод А: 5–6 °С в минуту;
- Метод В: 1–1,5 °С в минуту.

Эту скорость нагревания поддерживают в течение всего испытания. Перемешивают испытуемый образец со скоростью в пределах:

- Метод А: от 90 до 120 об/мин;
- Метод В: 250±10 об/мин.

Перемешивание осуществляют сверху вниз.

Если ожидаемая температура вспышки испытуемого образца составляет 110 °С или ниже, первое испытание пламенем проводят при достижении температуры испытуемого образца на (23±5) °С ниже ожидаемой температуры вспышки и далее с интервалами в 1 °С. Перемешивание прерывают и проводят зажигание с помощью запуска механизма, расположенного на крышке, который управляет заслонкой и запальным устройством таким образом, что пламя опускается в паровое пространство тигля в течение 0,5 с, остается в нижнем положении на 1 с и быстро возвращается в верхнее положение.

Если ожидаемая температура вспышки выше 110 °С, первое испытание пламенем проводят при достижении температуры испытуемого образца на (23±5) °С ниже ожидаемой температуры вспышки и далее с интервалами в 2 °С. Перемешивание прерывают и проводят зажигание, для чего запускают расположенный на крышке механизм, который управляет заслонкой и зажигающим устройством таким образом, что пламя опускается в паровое пространство тигля, в течение 0,5 с, остается в нижнем положении на 1 с, и быстро возвращается в свое верхнее положение.

Если температура вспышки испытуемого продукта неизвестна, то проводят предварительное испытание при подходящей температуре. Первое поджигание проводят при температуре на 5 °С выше начальной температуры, затем продолжают испытания так же, как при известной температуре вспышки.

В качестве наблюдаемой температуры вспышки записывают температуру испытуемого образца, которую показывает термометр в то время, когда пламенем запального устройства проводят зажигание внутри испытательного тигля.

Если температура, при которой наблюдается вспышка, отличается менее чем на 18 °С и более чем на 28 °С от температуры, при которой было проведено первое зажигание, результат считается недействительным. В этом случае испытание необходимо повторить с другой порцией образца, а температуру, при которой зажигательное устройство вводят впервые, подбирают таким образом, чтобы был получен достоверный результат, следовательно, температура вспышки должна быть на 18–28 °С выше температуры, при которой проводилось первое зажигание.

За температуру вспышки исследуемой жидкости принимают среднее арифметическое значение температур вспышки, полученных на двух образцах при испытании лаков и на 3 образцах при испытании других жидкостей, с поправкой на атмосферное давление. Температуру вспышки $t_{всп}$, скорректированную на стандартное атмосферное давление 101,3 кПа, рассчитывают по формуле

$$t_{всп} = t_0 + 0,25 \cdot (101,3 - p), \quad (1)$$

где t_0 – температура вспышки при барометрическом давлении окружающей среды, °С;

p – барометрическое давление окружающей среды, кПа.

Температуру вспышки, скорректированную по стандартному атмосферному давлению, округляют до 0,5 °С.

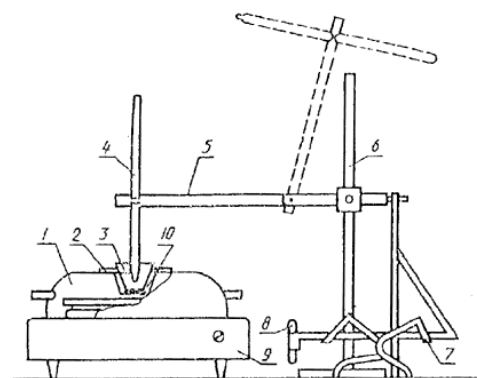


Рисунок 2 – Прибор для определения температуры вспышки в открытом тигле

Метод реализуется в диапазоне температур от минус 15 до 360 °С и не применим для испытания полимеризующихся при нагревании, гидролизующихся и быстро окисляющихся жидкостей.

Образец жидкости, имеющей температуру вспышки ниже 79 °С, охлаждают до температуры, которая на 28 °С меньше предполагаемой температуры вспышки. Образцы вязких жидкостей предварительно нагревают до достаточной текучести, но не более чем до температуры, которая на 5 °С ниже предполагаемой температуры вспышки.

Исследуемую жидкость наливают в чистый сухой тигель до метки, не допуская смачивания стенок тигля выше указанной метки.

Тигель устанавливают на нагревательную пластину аппарата для определения температуры вспышки и воспламенения в открытом тигле; в тигель опускают термометр на расстоянии 6 мм от дна, помещая его в точке, лежащей посередине между центром и стенкой тигля. Зажигают газовую горелку.

Включают обогрев прибора. При испытании жидкостей с предполагаемой температурой вспышки выше 79 °С скорость нагревания должна быть 14–17 °С/мин. За 56 °С до предполагаемой температуры вспышки нагревание уменьшают настолько, чтобы скорость повышения температуры за последние 28 °С до температуры вспышки была равна 5–6 °С/мин.

При испытании жидкостей с предполагаемой температурой вспышки ниже 79 °С скорость повышения температуры должна составлять 5–6 °С/мин.

Испытание на вспышку начинают при достижении температуры образца на 28 °С (5 °С для лаков) ниже предполагаемой температуры вспышки и повторяют через каждые 2 °С (1 °С для лаков) повышения температуры. Перед испытанием лаков на вспышку перемешивают образец в течение 3–4 с при помощи стеклянной палочки, погружая ее на глубину 12–15 мм. Затем палочку вынимают и проводят испытания на вспышку.

При испытании на вспышку пламя газовой горелки проводят при равномерном непрерывном движении от одной стороны тигля до другой в горизонтальной плоскости не более чем на 2 мм выше верхнего края тигля и только в одном направлении. Каждый последующий раз пламя перемещают в противоположном направлении, затрачивая на его перемещение примерно 1 с. За температуру вспышки в открытом тигле принимают температуру, показываемую термометром при появлении пламени над частью или над всей поверхностью жидкости.

Если испытывают жидкость с неизвестной температурой вспышки, то проводят предварительное определение, нагревая при этом образец с постоянной скоростью 5–6 °С/мин.

В случае отсутствия температуры вспышки (при испытании индивидуальной жидкости) нагревание и испытание образца прекращают при достижении температуры кипения.

За температуру вспышки $t_{всп}$ исследуемой жидкости принимают среднеарифметическое значений температуры вспышки t_0 , полученных на 3 образцах с поправкой Δt на атмосферное давление, рассчитываемой по формуле:

$$\Delta t = 0,27 \cdot (101,3 - p_a), \quad (2)$$

где p_a – атмосферное давление, кПа.

$$t_{всп} = t_0 + \Delta t. \quad (3)$$

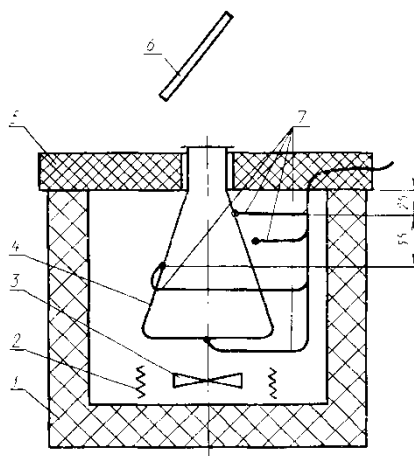


Рисунок 3 – Установка для определения стандартной температуры самовоспламенения жидкостей

Реакционный сосуд представлен в виде колбы вместимостью 250 см^3 из кварцевого стекла.

Воздушный термостат, обеспечивающий равномерный нагрев колбы до заданной температуры. Для измерения температуры колбы используют калиброванные термоэлектрические преобразователи (один или несколько) максимальным диаметром рабочего спая не более 0,8 мм.

Температуру внутри термостата предварительно регулируют таким образом, чтобы было обеспечено равномерное нагревание колбы до необходимого значения температуры.

Рекомендуемый объем пробы для предварительного испытания жидкостей $0,07 \text{ см}^3$.

Пробу исследуемого вещества вводят в центр колбы за время не более 2 с. После ввода пробы дозирующее устройство быстро отводят. Во время подачи жидкости следует избегать ее попадания на стенки колбы. При испытании веществ с температурой кипения, близкой или равной комнатной температуре, необходимо принять соответствующие меры, чтобы не произошло изменение агрегатного состояния вещества перед введением его в колбу (например, охладить).

В момент окончания ввода пробы в колбу включают секундомер и наблюдают за содержимым колбы до появления пламени и/или взрыва. В этот момент секундомер останавливают и регистрируют период индукции самовоспламенения.

Если пламя и/или взрыв не наблюдается, секундомер останавливают через 5 мин и испытание прекращают.

После каждого испытания колбу продувают сухим воздухом, после чего она должна принять необходимую температуру испытания. В случае загрязнения колбы твердыми продуктами сгорания ее очищают или заменяют чистой. Испытания повторяют при различных температурах и с различными объемами проб до достижения минимальной температуры самовоспламенения, что определяют по графику зависимости температуры самовоспламенения от массы пробы, представленном на рисунке 4.

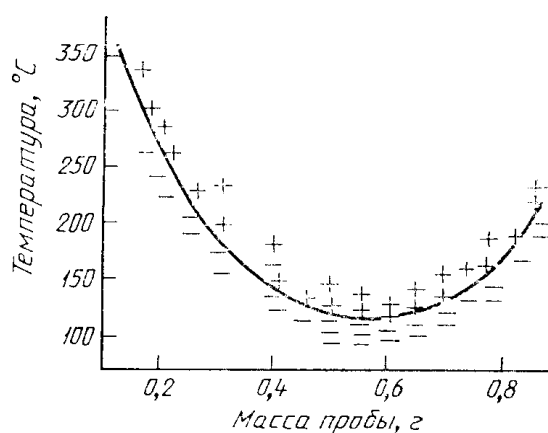


Рисунок 4 – График зависимости температуры самовоспламенения от массы пробы

Таблица 1 – Температура самовоспламенения некоторых предельных углеводородов в зависимости от средней длины углеродной цепи

l_{cp}	T_{cb}, K	l_{cp}	T_{cb}, K	l_{cp}	T_{cb}, K	l_{cp}	T_{cb}, K
3,0	743	6,0	507	9,0	482	12,0	477
3,1	738	6,1	505	9,1	481	12,1	477
3,2	733	6,2	504	9,2	481	12,2	477
3,3	728	6,3	503	9,3	481	12,3	477
3,4	723	6,4	502	9,4	480	12,4	477
3,5	717	6,5	501	9,5	480	12,5	477
3,6	712	6,6	500	9,6	480	12,6	477
3,7	706	6,7	499	9,7	480	12,7	477
3,8	699	6,8	498	9,8	479	12,8	477
3,9	693	6,9	497	9,9	479	12,9	477

Продолжение таблицы 1

l_{cp}	T_{cb}, K	l_{cp}	T_{cb}, K	l_{cp}	T_{cb}, K	l_{cp}	T_{cb}, K
4,0	686	7,0	496	10,0	479	13,0	477
4,1	680	7,1	495	10,1	479	13,1	477
4,2	673	7,2	494	10,2	479	13,2	477
4,3	665	7,3	494	10,3	479	13,3	477
4,4	654	7,4	493	10,4	478	13,4	477
4,5	643	7,5	492	10,5	478	13,5	476
4,6	631	7,6	491	10,6	478	13,6	476
4,7	617	7,7	490	10,7	478	13,7	476
4,8	601	7,8	489	10,8	478	13,8	476
4,9	581	7,9	489	10,9	478	13,9	476
5,0	560	8,0	488	11,0	478	14,0	476
5,1	547	8,1	487	11,1	478	14,1	476
5,2	535	8,2	486	11,2	478	14,2	476
5,3	528	8,3	486	11,3	478	14,3	476
5,4	522	8,4	485	11,4	478	14,4	476
5,5	517	8,5	484	11,5	478	14,5	476
5,6	513	8,6	484	11,6	477	14,6	476
5,7	511	8,7	483	11,7	477	14,7	476
5,8	509	8,8	483	11,8	477	14,8	476
5,9	508	8,9	482	11,9	477	14,9	476
–	–	–	–	–	–	15,0	475

Таблица 2 – Температура самовоспламенения некоторых предельных одноатомных спиртов в зависимости от средней длины углеродной цепи

l_{cp}	T_{cb}, K	l_{cp}	T_{cb}, K	l_{cp}	T_{cb}, K	l_{cp}	T_{cb}, K
2,0	737	4,4	610	6,8	545	9,2	518
2,1	736	4,5	606	6,9	543	9,3	517
2,2	734	4,6	602	7,0	542	9,4	516
2,3	732	4,7	599	7,1	540	9,5	516
2,4	730	4,8	595	7,2	539	9,6	515
2,5	728	4,9	592	7,3	537	9,7	514
2,6	725	5,0	588	7,4	536	9,8	513
2,7	721	5,1	585	7,5	535	9,9	513
2,8	716	5,2	582	7,6	534	10,0	512
2,9	711	5,3	579	7,7	533	10,5	509
3,0	706	5,4	577	7,8	531	11,0	507
3,1	696	5,5	574	7,9	530	11,5	506
3,2	693	5,6	572	8,0	529	12,0	505
3,3	636	5,7	569	8,1	528	12,5	505
3,4	678	5,8	567	8,2	527	13,0	504

Продолжение таблицы 2

l_{cp}	T_{cb}, K	l_{cp}	T_{cb}, K	l_{cp}	T_{cb}, K	l_{cp}	T_{cb}, K
3,5	669	5,9	564	8,3	526	13,5	504
3,6	658	6,0	562	8,4	525	14,0	503
3,7	649	6,1	560	8,5	524	14,5	503
3,8	642	6,2	557	8,6	523	15,0	502
3,9	634	6,3	555	8,7	522	15,5	502
4,0	628	6,4	553	8,8	521	16,0	501
4,1	623	6,5	551	8,9	520	16,5	501
4,2	619	6,6	549	9,0	519	17,0	500
4,3	614	6,7	547	9,1	519	17,5	500

Таблица 3 – Температура самовоспламенения некоторых ароматических углеводородов в зависимости от средней длины углеродной цепи

l_{cp}	T_c, K	l_{cp}	T_c, K	l_{cp}	T_c, K
- 2	843	-	-	-	-
- 1,9	842	0,1	810	2,1	702
- 1,8	841	0,2	794	2,2	701
- 1,7	840	0,3	774	2,3	701
- 1,6	840	0,4	753	2,4	700
- 1,5	839	0,5	733	2,5	700
- 1,4	838	0,6	723	2,6	699
- 1,3	837	0,7	718	2,7	699
- 1,2	837	0,8	715	2,8	698
- 1,1	836	0,9	713	2,9	698
- 1	835	1	712	3	697
- 0,9	835	1,1	711	3,1	697
- 0,8	834	1,2	710	3,2	697
- 0,7	833	1,3	709	3,3	697
- 0,6	832	1,4	708	3,4	696
- 0,5	831	1,5	707	3,5	696
- 0,4	830	1,6	706	3,6	696
- 0,3	829	1,7	705	3,7	696
- 0,2	827	1,8	704	3,8	696
- 0,1	824	1,9	703	3,9	696
0	819	2	703	4	695

Таблица 4 – Эмпирические коэффициенты расчета в зависимости от вида связи между атомами в молекуле

Вид связи	$a_j, ^\circ\text{C}$	Вид связи	$a_j, ^\circ\text{C}$
C – C	– 2,03	C – Cl	15,11
C = C	1,72	C – Si	– 4,84
C – H	1,105	Si – H	11,00
C – O	2,47	Si – Cl	10,07
C = O	11,66	N – H	5,83
C – N	14,15	O – H	23,90
C \equiv N	12,13	S – H	5,64
C – S	2,09	P – O	3,27
C = S	– 11,91	P = O	9,64
C – F	3,33	C – Br	19,40

Таблица 5 – Эмпирические коэффициенты расчета

Класс веществ	Коэффициенты		$\delta, ^\circ\text{C}$
	$a, ^\circ\text{C}$	b	
Алканы	– 73,22	0,693	1,5
Спирты	– 41,69	0,652	1,4
Алкиланилины	– 21,94	0,533	2,0
Карбоновые кислоты	– 43,57	0,708	2,2
Алкилфенолы	– 38,42	0,623	1,4
Ароматические углеводороды	– 67,83	0,665	3,0
Альдегиды	– 74,76	0,813	1,5
Бромалканы	– 49,56	0,665	2,2
Кетоны	– 52,69	0,643	1,9
Хлоралканы	– 55,70	0,631	1,7

Таблица 6 – Эмпирические коэффициенты расчета температуры вспышки в открытом тигле в зависимости от вида связи между атомами в молекуле

Вид связи	$a_j, ^\circ\text{C}$	Вид связи	$a_j, ^\circ\text{C}$
C – C	3,63	Si – H	– 4,58
C \equiv C	6,48	– SiCl ₃	50,49
C = C	– 4,18	O – H	44,29
C – H	0,35	S – H	10,75
C – O	4,62	P – O	22,23
C = O	25,36	P = O	– 9,86
C – N	– 7,03	N – H	18,15
C – S	14,86		

Таблица 7 – Паспорт продукции. Топливо дизельное Лукойл ЕВРО

Наименование показателя	Норма ТР ТС 013/ 2011	Норма по ГОСТ 32511- 2013	Факт. значение	Метод испытания
Цетановое число, не менее	51,0	51,0	52,5	ГОСТ 3122
Цетановый индекс, не менее	–	46,0	53,2	ЕН ИСО 4264
Плотность при 15 °С, кг/м ³ , в пределах	–	820–845	841,9	ГОСТ Р 51069
Содержание полициклических, ароматических углеводородов, % масс., не более	8,0	8,0	2,5	ГОСТ Р ЕН 12916
Содержание серы, мг/кг, не более	10,0	10,0	7,2	ГОСТ Р ЕН ИСО 208446
Температура вспышки, определяемая в закрытом тигре, °С, выше	55	55	66	ГОСТ 6356
Коксуемость 10 %-ного остатка, % не более	–	0,30	0,01	ГОСТ 19932
Зольность, %, не более	–	0,01	0,001	ГОСТ 1461
Содержание воды, мг/кг, не более	–	200	30	ИСО 12937
Общее загрязнение, мг/кг, не более	–	24	12	ЕН 12662
Испытание на медной пластинке (3 часа при 50 °С)	–	Класс 1	Класс 1	ЕН ИСО 2160
Окислительная стабильность: общее количество осадка, г/дм ³ , не более	–	25	2	ИСО 12205
Смазывающая способность, скорректированный диаметр пятна износа при 60 °С, мкм, не более	460	460	387	ЕН ИСО 12156:1
Кинематическая вязкость при 40 °С, мм ² /с (Сст), в пределах	–	2,00–4,50	2,93	ГОСТ 33
Фракционный состав топлива: – отгоняется до 250 °С, % об., менее – отгоняется до 350 °С, % об., не менее – 95 % об., отгоняется при температура, °С, не выше	– – 360	65 85 360	29 98 344	ГОСТ Р ЕН ИСО 3405
Предельная температура фильтруемости °С, не выше	–	– 5	– 17	ГОСТ 22254

Таблица 8 – Паспорт продукции. Топливо дизельное Башнефть ЕВРО

Наименование показателя	Норма ТР ТС 013/2011	Норма по ГОСТ 32511- 2013	Факт. зна- чение	Метод испытания
Цетановое число, не менее	51,0	51,0	51,2	ГОСТ 3122
Цетановый индекс, не менее	–	46,0	49,8	ЕН ИСО 4264

Продолжение таблицы 8

Наименование показателя	Норма ТР ТС 013/2011	Норма по ГОСТ 32511- 2013	Факт. зна- чение	Метод испытания
Плотность при 15 °С, кг/м ³ , в пределах	–	820,0– 845,0	835,0	ГОСТ Р 51069
Содержание полициклических, ароматических углеводородов, % масс., не более	8,0	8,0	5,2	ГОСТ Р ЕН 12916
Содержание серы, мг/кг, не более	10,0	10,0	9,6	ГОСТ Р ЕН ИСО 208446
Температура вспышки, определяемая в закрытом тигре, °С, выше	55	55	61	ГОСТ 6356
Коксуемость 10 %-ного остатка, % не более	–	0,30	0,06	ГОСТ 19932
Зольность, %, не более	–	0,01	отсутствует	ГОСТ 1461
Содержание воды, мг/кг, не более	–	200	32	ИСО 12937
Общее загрязнение, мг/кг, не более	–	24	9	ЕН 12662
Испытание на медной пластинке (3 часа при 50 °С)	–	Класс 1	Класс 1	ЕН ИСО 2160
Окислительная стабильность: общее количество осадка, г/дм ³ , не более	–	25	12	ИСО 12205
Смазывающая способность, скорректированный диаметр пятна износа при 60 °С, мкм, не более	460	460	435	ЕН ИСО 12156:1
Кинематическая вязкость при 40 °С, мм ² /с (Сст), в пределах	–	2,00–4,50	2,42	ГОСТ 33
Фракционный состав топлива: – отгоняется до 250 °С, % об., менее – отгоняется до 350 °С, % об., не менее – 95 % об., отгоняется при температура, °С, не выше	– – 360	65 85 360	41 93 358	ГОСТ Р ЕН ИСО 3405
Предельная температура фильтруемости °С, не выше	–	– 5	– 7	ГОСТ 22254

Приложение Б

Лабораторная работа

Определение температуры вспышки горючих жидкостей

Цель работы: изучение устройства и принципа действия аппарата Пенски-Мартенса, определение температуры вспышки горючих жидкостей на лабораторной установке.

1. Основные положения

Знание пожаровзрывоопасных свойств горючих веществ и материалов является основой инженерных методов обеспечения безопасности зданий и сооружений, технологических процессов и оборудования, безопасности людей. Эти данные необходимы для разработки мер предотвращения возникновения пожаров и взрывов, а также для оценки условий их развития и подавления.

Пожароопасные вещества постоянно присутствуют в процессах, реализуемых в химической, нефтехимической, газовой и других отраслях промышленности, на транспорте, в строительстве, т.е. практически во всех сферах деятельности человека.

Вещества или материалы, свойства которых каким-либо образом благоприятствуют возникновению горения с последующим взрывом или пожаром, относят к взрывопожароопасным.

Горение – химическая реакция окисления, сопровождающаяся выделением большого количества тепла и обычно свечением. Для возникновения горения необходимо наличие горючего вещества, окислителя (обычно кислорода воздуха, а также хлор, фтор, йод, бром, оксиды азота) и источника зажигания. Кроме того, необходимо, чтобы горючее вещество было нагрето до определенной температуры и находилось в определенном количественном соотношении с окислителем, а источник зажигания имел бы достаточную энергию.

Следствием горения, в зависимости от его скорости и условий протекания, могут быть пожар (диффузионное горение) или взрыв (дефлаграционное горение предварительно перемешанной смеси горючего с окислителем).

Пожаровзрывоопасность веществ и материалов определяется показателями, выбор которых зависит от агрегатного состояния вещества (материала) и условий его применения.

В соответствии с ГОСТ 12.1.004–91 ССБТ «Пожарная безопасность. Общие требования» при определении пожаровзрывоопасности веществ и материалов различают:

Газы – вещества, давление насыщенных паров которых при температуре 25 °С и давлении 101,3 кПа превышает 101,3 кПа;

Жидкости – вещества, давление насыщенных паров которых при температуре 25 °С и давлении 101,3 кПа меньше 101,3 кПа. К жидкостям относят также твердые плавящиеся вещества, температура плавления или каплепадения которых меньше 50 °С;

Твердые вещества и материалы – индивидуальные вещества и их смешанные композиции с температурой плавления или каплепадения больше 50 °С, а также вещества, не имеющие температуры плавления (например, древесина, ткани и т. п.);

Пыли – диспергированные твердые вещества и материалы с размером частиц менее 850 мкм [1].

В соответствии с требованиями норм технологического проектирования, для разработки мероприятий по обеспечению пожарной безопасности, определения категории помещений и наружных установок по взрывопожарной и пожарной опасности в соответствии с требованиями ГОСТ 12.1.044-89(2001) определяют показатели взрывопожароопасности веществ и материалов. При проведении анализа пожарной опасности технологических процессов проводят сопоставление показателей пожарной опасности веществ и материалов, обращающихся в технологическом процессе, с параметрами технологического процесса.

К важным показателям, характеризующим взрывопожароопасность веществ и материалов, относят температуру вспышки горючих жидкостей.

Температура вспышки – наименьшая температура конденсированного вещества, при которой в условиях специальных испытаний над его поверхностью

образуются пары, способные вспыхивать в воздухе от источника зажигания; устойчивое горение при этом не возникает.

По воспламеняемости жидкости подразделяют на:

Горючая жидкость (ГЖ) – жидкость, способная самостоятельно гореть после удаления источника зажигания и имеющая температуру вспышки выше 61 °С (в закрытом тигле) или 66 °С (в открытом тигле).

Легковоспламеняющаяся жидкость (ЛВЖ) – жидкость, способная самостоятельно гореть после удаления источника зажигания и имеющая температуру вспышки не выше 61 °С (в закрытом тигле) или 66 °С (в открытом тигле) [1].

Температуру вспышки горючих жидкостей определяют экспериментальными и расчетными методами.

2. Расчетные методы определения температуры вспышки

1) Для приближенного расчета температуры вспышки Орманди и Грэвенном [2] предложена наиболее простая формула:

$$t_{всп} = 0,736 \cdot T_{кип}, \quad (1)$$

где $T_{кип}$ – температура кипения жидкости, К.

2) Если для исследуемой жидкости известна зависимость давления насыщенного пара от температуры, то температуру вспышки в °С вычисляют по формуле Блинова [1]:

$$t_{всп} = \frac{A_B}{p_{всп} \cdot D_0 \cdot \beta}, \quad (2)$$

где A_B – константа, равная 280 кПа·см²·с⁻¹·К;

$p_{всп}$ – парциальное давление пара исследуемой жидкости при температуре вспышки, кПа, рассчитывается по формуле:

$$\lg P_{всп} = A - \frac{B}{t + C_a}, \quad (3)$$

где A , B , C_a – константы Антуана.

D_0 – коэффициент диффузии пара в воздухе, см²·с⁻¹, рассчитываемый по формуле:

$$D_0 = \frac{1}{\sqrt{(25 + m_c) \cdot m_c + m_H - 17 \cdot m_o}}, \quad (4)$$

где m_c, m_H, m_o – число атомов соответственно углерода, водорода, кислорода в молекуле жидкости.

β – стехиометрический коэффициент кислорода в реакции горения, определяемый по формуле:

$$\beta = m_C + m_S + 0,25 \cdot (m_H - m_X) - 0,5 \cdot m_O + 2,5 \cdot m_P, \quad (5)$$

где $m_C, m_S, m_H, m_X, m_O, m_P$ – число атомов соответственно углерода, серы, водорода, галоида, кислорода и фосфора в молекуле жидкости.

Среднеквадратическая погрешность расчета по формуле (2) составляет 13 °С.

3. Экспериментальные методы определения температуры вспышки

Стандартизованы два метода определения температуры вспышки горючих жидкостей в открытом (ГОСТ 12.1.044–89) и закрытом (ГОСТ Р ЕН ИСО 2719–2008) тиглях. Первый метод представляет собой имитацию возгорания горючих веществ, обладающих низким давлением насыщенных паров, находящихся в открытых сосудах, в случае их разлива. Закрытый тигель моделирует состояние вещества, помещенного в закрытый сосуд, который затем открывают, и при этом в пространстве между поверхностью жидкости и крышкой скапливаются пары.

Разность температур вспышки одних и тех же ГЖ при определении в открытом и закрытом тиглях весьма велика. В последнем случае требуемое количество паров накапливается раньше, чем в приборах открытого типа. Кроме того, в открытом тигле образовавшиеся пары свободно диффундируют в воздух. Указанная разность тем больше, чем выше температура вспышки ГЖ. Примесь бензина или других низкокипящих фракций в более тяжелых фракциях (при нечеткой ректификации) резко повышает различие в температурах их вспышки в открытом и закрытом тиглях.

Аппарат Пенски-Мартенса [4] для определения температуры вспышки, представленный на рисунке 1, представляет собой прибор закрытого типа (закрытый тигель). Он состоит из следующих основных частей: 1 – воздушная нагревательная ванна; 2 – электронагреватель; 3 – мешалка с гибким валиком 7; 4 – латунный тигель; 5 – зажигательное приспособление; 6 – крышки тигля; 8 – термометр; 9 – фитиль.

Прибор включается в сеть через лабораторный автотрансформатор (ЛАТР). Нагреватель рассчитан на напряжение не выше 150 В, поэтому увеличивать напряжение питания прибора выше 150 В запрещается.

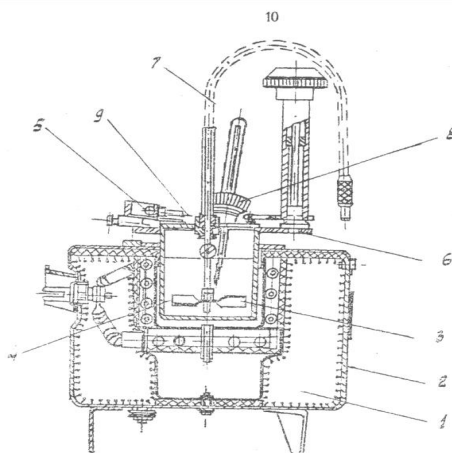


Рисунок 1 – Аппарат Пенски-Мартенса для определения температуры вспышки

Для определения температуры вспышки на данном аппарате необходимо дополнительно иметь барометр-анероид и секундомер. Существует 2 метода проведения испытаний. Различия методов заключаются в скорости нагревания и скорости перемешивания испытуемого образца.

Испытательный тигель заполняют образцом до уровня, указанного соответствующей меткой. Тигель закрывают крышкой и помещают в нагревательную камеру. При этом следует убедиться в том, что фиксирующее или записывающее устройство работает нормально, затем вставляют термометр. Зажигают запальное пламя и регулируют таким образом, чтобы его диаметр был в пределах от 3 до 4 мм, или включают альтернативный источник запального пламени. Зажигают нагревательное пламя (нагревательную горелку) или включают электрический на-

греватель и нагревают с такой скоростью, чтобы температура испытуемого образца, фиксируемая термометром, повышалась на:

- Метод А: 5–6 °С в минуту;
- Метод В: 1–1,5 °С в минуту.

Эту скорость нагревания поддерживают в течение всего испытания. Перемешивают испытуемый образец со скоростью в пределах:

- Метод А: от 90 до 120 об/мин;
- Метод В: 250 ± 10 об/мин.

Перемешивание осуществляют сверху вниз.

Если ожидаемая температура вспышки испытуемого образца составляет 110 °С или ниже, первое испытание пламенем проводят при достижении температуры испытуемого образца на (23 ± 5) °С ниже ожидаемой температуры вспышки и далее с интервалами в 1 °С. Перемешивание прерывают и проводят зажигание с помощью запуска механизма, расположенного на крышке, который управляет заслонкой и запальным устройством таким образом, что пламя опускается в паровое пространство тигля в течение 0,5 с, остается в нижнем положении на 1 с и быстро возвращается в верхнее положение.

Если ожидаемая температура вспышки выше 110 °С, первое испытание пламенем проводят при достижении температуры испытуемого образца на (23 ± 5) °С ниже ожидаемой температуры вспышки и далее с интервалами в 2 °С. Перемешивание прерывают и проводят зажигание, для чего запускают расположенный на крышке механизм, который управляет заслонкой и зажигательным устройством таким образом, что пламя опускается в паровое пространство тигля в течение 0,5 с, остается в нижнем положении на 1 с, и быстро возвращается в свое верхнее положение.

Если температура вспышки испытуемого продукта неизвестна, то проводят предварительное испытание при подходящей температуре. Первое поджигание проводят при температуре на 5 °С выше начальной температуры, затем продолжают испытания так же, как при известной температуре вспышки.

В качестве наблюдаемой температуры вспышки записывают температуру испытуемого образца, которую показывает термометр в то время, когда пламенем запального устройства проводят зажигание внутри испытательного тигля.

Если температура, при которой наблюдается вспышка, отличается менее чем на 18 °С и более чем на 28 °С от температуры, при которой было проведено первое зажигание, результат считается недействительным. В этом случае испытание необходимо повторить с другой порцией образца, а температуру, при которой зажигательное устройство вводят впервые, подбирают таким образом, чтобы был получен достоверный результат, следовательно, температура вспышки должна быть на 18–28 °С выше температуры, при которой проводилось первое зажигание.

За температуру вспышки исследуемой жидкости принимают среднее арифметическое значение температур вспышки, полученных на двух образцах при испытании лаков и на 3 образцах при испытании других жидкостей, с поправкой на атмосферное давление. Температуру вспышки $T_{всп}$, скорректированную на стандартное атмосферное давление 101,3 кПа, рассчитывают по формуле

$$t_{всп} = t_0 + 0,25 \cdot (101,3 - p), \quad (6)$$

где t_0 – температура вспышки при барометрическом давлении окружающей среды, °С;

p – барометрическое давление окружающей среды, кПа.

Если барометрическое давление измерено в единицах, отличных от килопаскалей, то его пересчитывают в соответствии с одним из следующих выражений:

– Показание в гектопаскалях $\times 0,1 = \text{кПа}$;

– Показание в миллибарах $\times 0,1 = \text{кПа}$;

– Показание в мм р.ст $\times 0,1333 = \text{кПа}$.

Температуру вспышки, скорректированную по стандартному атмосферному давлению, округляют до 0,5 °С [4].

Требования безопасности

- 1). Перед включением прибора проверить наличие заземления и исправность соединительных проводов.
- 2). Не допускать возгорания горючей жидкости.
- 3). Термометр необходимо выбирать в соответствии с предполагаемой температурой вспышки.
- 4). Диаметр запального пламени должен быть в пределах от 3 до 4 мм.
- 5). Зажигание паровой смеси производить строго по методическим указаниям.
- 6). Перемешивание испытуемого образца осуществлять сверху вниз.
- 7). Крышка прибора должна быть в закрытом состоянии.

Порядок измерения температуры вспышки горючей жидкости

- 1). Налить исследуемую жидкость в чистый тигель (4) до нанесенной на его внутренней поверхности круговой риски;
- 2). Установить тигель в нагревательную ванну (1) и закрыть крышкой (6);
- 3). Установить термометр в патрубок крышки;
- 4). Включить нагревательный элемент в сеть через ЛАТР и отрегулировать скорость нагрева жидкости (для жидкостей с предполагаемой температурой вспышки выше 110 °С скорость нагрева 5–6 °С в минуту, а для жидкостей с температурой вспышки ниже 110 °С – скорость 1–1,5 °С в минуту при периодическом перемешивании);
- 5). Если ожидаемая температура вспышки испытуемого образца составляет 110 °С или ниже, первое испытание пламенем проводят при достижении температуры испытуемого образца на (23 ± 5) °С ниже ожидаемой температуры вспышки, поворачивая головку механизма заслонки так, чтобы пламя доходило до центра отверстия крышки. Если вспышка не произошла, исследуемую жидкость продолжать перемешивать, повторяя операцию зажигания с интервалами в 1 °С.

Если ожидаемая температура вспышки выше 110 °С, первое испытание пламенем проводят при достижении температуры испытуемого образца

на (23 ± 5) °С ниже ожидаемой температуры вспышки, поворачивая головку механизма заслонки так, чтобы пламя доходило до центра отверстия крышки. Если вспышка не произошла, исследуемую жидкость продолжать перемешивать, повторяя операцию зажигания с интервалами в 2 °С.

6). Вспышка фиксируется появлением синего пламени над поверхностью жидкости. За температуру вспышки принимается показание термометра перед последней пробой, которая дала положительный результат;

7). Повторно провести еще 2 испытания в соответствии с п.1–6;

8). Отключить прибор от электросети.

Порядок выполнения работы

1). Изучить назначение устройства прибора для определения температуры вспышки горючей жидкости, уяснить методику проведения испытаний.

2). Рассчитать температуру вспышки паров горючей жидкости по формулам (1)–(5). Эта температура должна рассматриваться как ожидаемая температура вспышки.

3). Определить экспериментально с помощью аппарата Пенски-Мартенса температуру вспышки по описанной выше методике.

4). Вычислить истинную температуру вспышки с учетом поправки на атмосферное давление по формуле (6).

5). Результаты исследований внести в таблицу 1.

6). Сопоставить фактически измеренную температуру вспышки с рассчитанной по формулам (1)–(5) и со справочной, сделать выводы о сходимости данных.

7). Оформить отчет, ответить на контрольные вопросы.

8). Привести рабочее место в порядок.

Таблица 1 – Отчет по работе

Наименование горючей жидкости	Расчетная t вспышки, °С	t вспышки, полученная экспериментальным путем, °С			Атм. давление, кПа	Фактическая t вспышки, °С
		1	2	3		

Таблица 2 – Справочные данные [5–7]

Жидкость	Тем-ра вспышки, °С	Тем-ра кипения, °С	Константы Антуана			Суммарная формула
			A	B	C_a	
Бензин А-72 (зимний)	– 36	33–205	4,19500	682,876	222,066	$C_{6,991}H_{13,108}$
Бензин АИ-93 (летний)	– 36	33–205	4,12311	664,976	221,695	$C_{7,024}H_{13,706}$
Дизельное топливо «З»	> + 35	180–360	5,07818	1255,73	199,523	$C_{12,343}H_{23,889}$
Дизельное топливо «Л»	> + 40	265	5,00109	1314,04	192,473	$C_{14,511}H_{29,120}$
Керосин осветленный КО-22	> + 40	150–250	5,59599	1394,72	204,260	$C_{10,914}H_{21,832}$
Ксилол (смесь изомеров)	+ 29	144	6,17972	1478,16	220,535	C_8H_{10}
Уайт-спирит	> + 33	165	7,13623	2218,3	273,15	$C_{10,5}H_{21,0}$
Масло трансформаторное	> + 135	300	6,88412	2524,17	174,010	$C_{21,74}H_{42,28}S_{0,04}$
Растворитель Р-4 (н-бутилацетат – 12, толуол – 62, ацетон – 26)	– 7	59	6,29685	1373,667	242,828	$C_{5,452}H_{7,606}O_{0,535}$
Спирт: – метиловый – этиловый	+ 8 + 13	64,7 78,4	7,3527 7,81158	1660,454 1918,508	245,818 252,125	CH_3OH C_2H_6O

Контрольные вопросы:

1. Что такое температура вспышки?
2. С какой целью определяется температура вспышки?
3. От чего зависит температура вспышки жидкости?

4. Принцип действия аппарата Пенски-Мартенса.
5. Как классифицируются жидкости в зависимости от воспламеняемости?

Библиографический список

1. ГОСТ 12.1.044–89 ССБТ. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов. Номенклатура показателей и методы их определения. – М.: Стандартинформ, 2006. – 112 с.
2. Долин, П.А. Справочник по технике безопасности / П.А. Долин. – 6-е изд., перераб. и доп. – М.: Энергоавтомиздат, 1985. – 824 с
3. Монахов, В.Т. Методы исследования пожарной опасности веществ / В.Т. Монахов. – М.: Изд. «Химия», 1979. – 416 с.
4. ГОСТ Р ЕН ИСО 2719–2008. Нефтепродукты методы определения температуры вспышки в закрытом тигле Пенски-Мартенса. – М.: Стандартинформ, 2008. – 20 с.
5. Взрывоопасность веществ и материалов. Справочник. Электронный ресурс. Режим доступа – <http://firecategory.ru/spravochnik>
6. Корольченко, А. Я. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов и средства их тушения: справочник. В 2 ч. / А.Я. Корольченко, Д.А. Корольченко. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Асс. «Пожнаука», 2004. – Ч.1. – 713 с. – Ч.2. – 774 с.
7. Баратов, А.Н. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов и средства их тушения: справочное издание: в 2 кн. / А. Н. Баратов, А. Я. Корольченко, Г. Н. Кравчук. – М.: Химия, 1990. – Кн. 2. – 384 с.

ПРИЛОЖЕНИЕ В

Лабораторная работа

Определение стандартной температуры самовоспламенения горючих жидкостей

Цель работы: изучение методики и определение стандартной температуры самовоспламенения горючих жидкостей.

1. Основные положения

Знание пожаровзрывоопасных свойств горючих веществ и материалов является основой инженерных методов обеспечения безопасности зданий и сооружений, технологических процессов и оборудования, безопасности людей. Эти данные необходимы для разработки мер предотвращения возникновения пожаров и взрывов, а также для оценки условий их развития и подавления.

Пожароопасные вещества постоянно присутствуют в процессах, реализуемых в химической, нефтехимической, газовой и других отраслях промышленности, на транспорте, в строительстве, т.е. практически во всех сферах деятельности человека.

Вещества или материалы, свойства которых каким-либо образом благоприятствуют возникновению горения с последующим взрывом или пожаром, относят к взрывопожароопасным.

Горение – химическая реакция окисления, сопровождающаяся выделением большого количества тепла и обычно свечением. Для возникновения горения необходимо наличие горючего вещества, окислителя (обычно кислорода воздуха, а также хлор, фтор, йод, бром, оксиды азота) и источника зажигания. Кроме того, необходимо, чтобы горючее вещество было нагрето до определенной температуры и находилось в определенном количественном соотношении с окислителем, а источник зажигания имел бы достаточную энергию.

Следствием горения, в зависимости от его скорости и условий протекания, могут быть пожар (диффузионное горение) или взрыв (дефлаграционное горение предварительно перемешанной смеси горючего с окислителем).

Пожаровзрывоопасность веществ и материалов определяется показателями, выбор которых зависит от агрегатного состояния вещества (материала) и условий его применения.

В соответствии с ГОСТ 12.1.004-91 ССБТ «Пожарная безопасность. Общие требования» при определении пожаровзрывоопасности веществ и материалов различают:

Газы – вещества, давление насыщенных паров которых при температуре 25 °С и давлении 101,3 кПа превышает 101,3 кПа;

Жидкости – вещества, давление насыщенных паров которых при температуре 25 °С и давлении 101,3 кПа меньше 101,3 кПа. К жидкостям относят также твердые плавящиеся вещества, температура плавления или каплепадения которых меньше 50 °С;

Твердые вещества и материалы – индивидуальные вещества и их смешанные композиции с температурой плавления или каплепадения больше 50 °С, а также вещества, не имеющие температуру плавления (например, древесина, ткани и т. п.);

Пыли – диспергированные твердые вещества и материалы с размером частиц менее 850 мкм [2].

В соответствии с требованиями норм технологического проектирования, для разработки мероприятий по обеспечению пожарной безопасности, определения категории помещений и наружных установок по взрывопожарной и пожарной опасности в соответствии с требованиями ГОСТ 12.1.044–89(2001) определяют показатели взрывопожароопасности веществ и материалов. При проведении анализа пожарной опасности технологических процессов проводят сопоставление показателей пожарной опасности веществ и материалов, обращающихся в технологическом процессе, с параметрами технологического процесса.

К важным показателям, характеризующим взрывопожароопасность веществ и материалов, относят стандартную температуру самовоспламенения горючих жидкостей.

Температура самовоспламенения – наименьшая температура окружающей среды, при которой в условиях специальных испытаний наблюдается самовоспламенение вещества, происходит резкое увеличение скорости экзотермических объемных реакций, сопровождающееся пламенным горением и/или взрывом.

Температуру самовоспламенения определяют экспериментальными и расчетными методами.

2. Экспериментальные методы определения стандартной температуры самовоспламенения

Для определения температуры самовоспламенения горючих газов и жидкостей разработано много методов. Наиболее распространенным из них является метод введения пробы в виде капель [1]. Этот метод применяют для определения температуры самовоспламенения жидкостей и легкоплавких твердых веществ. В нагретый до определенной температуры сосуд вводят по каплям горючую жидкость. Температура сосуда, при которой произойдет самовоспламенение жидкости, является ее температурой самовоспламенения.

Установка для определения стандартной температуры самовоспламенения представлена на рисунке 1. Она включает в себя следующие элементы: 1 – термостат; 2 – электрическая спираль нагревателя; 3 – крыльчатка вентилятора; 4 – реакционный сосуд; 5 – крышка термостата; 6 – зеркало; 7 – термоэлектрические преобразователи.

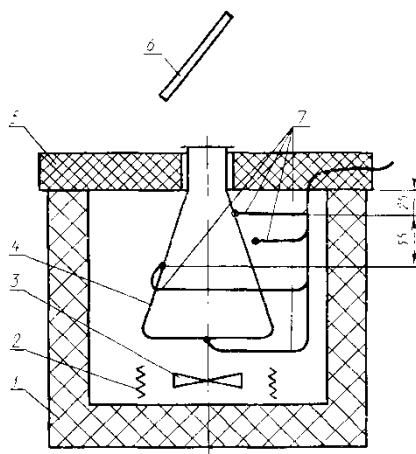


Рисунок 1 – Установка для определения стандартной температуры самовоспламенения жидкостей

Реакционный сосуд представлен в виде колбы вместимостью 250 см^3 из кварцевого стекла.

Для контроля температуры нагрева установлен термодат-11М5/1УВ/3Р – прибор для измерения и регулирования температуры. Одиночные индикаторы 1–4 на передней панели прибора отвечают за работу калиброванных термоэлектрические преобразователей (один или несколько) максимальным диаметром рабочего спая не более 0,8 мм. При использовании нескольких термоэлектрических преобразователей за температуру самовоспламенения принимают среднеарифметическое значение наименьшей и наибольшей температур по показаниям термоэлектрических преобразователей.

Рекомендуемый объем пробы для предварительного испытания жидкостей $0,07 \text{ см}^3$. Для дозирования исследуемых веществ применяют шприцы и пипетки.

Для дозированной подачи жидкостей используют:

- шприц вместимостью от $0,25$ до 1 см^3 (цена деления не более $0,01 \text{ см}^3$) с иглой из нержавеющей стали максимальным диаметром $0,15 \text{ мм}$;
- калиброванную пипетку вместимостью 1 см^3 .

Пробу исследуемого вещества вводят в центр колбы за время не более 2 с. После ввода пробы дозирующее устройство быстро отводят. Во время подачи жидкости следует избегать ее попадания на стенки колбы. При испытании веществ с температурой кипения, близкой или равной комнатной температуре, необходимо принять соответствующие меры, чтобы не произошло изменение агрегатного состояния вещества перед введением его в колбу (например, охладить).

В момент окончания ввода пробы в колбу с помощью зеркала (6) наблюдают за содержимым колбы до появления пламени и/или взрыва. Если пламя и/или взрыв не наблюдается, испытание повторяют до появления пламени и/или взрыва.

После каждого испытания колбу остужают. В случае загрязнения колбы твердыми продуктами сгорания ее очищают или заменяют чистой. Испытания повторяют при различных температурах и с различными объемами проб до достижения минимальной температуры самовоспламенения [2].

Требования безопасности

- 1) Перед включением прибора проверить наличие заземления и исправность соединительных проводов.
- 2) Перед началом работы включить вытяжную вентиляцию.
- 3). Пробу исследуемого вещества вводят в центр колбы за время не более 2 с.
- 4). Испытания производить строго по методическим указаниям.

Порядок измерения стандартной температуры самовоспламенения горючей жидкости

- 1). Расположить колбу в тесном контакте с термоэлектрическими преобразователями.
- 2). Включить нагревательный элемент в сеть через ЛАТР и отрегулировать скорость нагрева, включить термодат, включить вентилятор, расположенный внутри прибора.
- 3). При установлении температуры на 3 или 4 термоэлектрическом преобразователе на 10 °С ниже справочной, ввести в колбу требуемое количество исследуемой горючей жидкости (рекомендуемый объем пробы для предварительного испытания жидкостей 0,07 см³).
- 4). Наблюдение за реакцией в колбе осуществлять датчиком обнаружения пламени или с помощью зеркала.
- 5). При появлении пламени в колбе считать, что произошло самовоспламенение. Если пламя и/или взрыв не наблюдается, испытание повторяют до появления пламени и/или взрыва.
- 6). Записать температуру с 3 и 4 (индикатора) термоэлектрического преобразователя, при которой произошло самовоспламенение.
- 7). Остудить колбу, в случае загрязнения колбы твердыми продуктами сгорания, ее необходимо очистить или заменить на чистую.
- 8). Повторять испытания на самовоспламенение с таким же количеством вещества до тех пор (при различных температурах), пока не определится такая

минимальная температура, при которой происходит самовоспламенение данного количества вещества, а при температуре на 5 °С ниже минимальной, наблюдается «отказ». Найденную температуру принять за температуру самовоспламенения данного количества вещества.

9). Отключить прибор от электросети.

Порядок выполнения работы

1). Изучить назначение устройства прибора для определения стандартной температуры самовоспламенения, методику проведения испытаний.

2). Определить экспериментально с помощью прибора температуру самовоспламенения исследуемого образца по описанной выше методике.

3). Результаты исследований внести в таблицу 1.

4). Сопоставить фактически измеренную температуру самовоспламенения со справочной, сделать выводы о сходимости результатов.

5). Оформить отчет, ответить на контрольные вопросы.

6). Привести рабочее место в порядок.

Таблица 1 – Отчет по работе

Наименование горючей жидкости	Справочная t самовоспламенения, °С	Фактическая t самовоспламенения, °С

Таблица 2 – Справочные данные [3–5]

Жидкость	Температура вспышки, °С	Температура самовоспламенения, °С	Суммарная формула
Бензин АИ-93 (летний)	– 36	300	$C_{7,024}H_{13,706}$
Дизельное топливо «З»	> + 35	240	$C_{12,343}H_{23,889}$
Дизельное топливо	> + 40	310	$C_{14,511}H_{29,120}$

Продолжение таблицы 2

Жидкость	Температура вспышки, °С	Температура самовоспламенения, °С	Суммарная формула
«Л»			
Керосин осветленный КО-22	> + 40	242	$C_{10,914}H_{21,832}$
Ксилол (смесь изомеров)	+ 29	236	C_8H_{10}
Уайт-спирит	> + 33	250	$C_{10,5}H_{21,0}$
Масло трансформаторное	> + 135	270	$C_{21,74}H_{42,28}S_{0,04}$
Растворитель Р-4 (н-бутилацетат – 12, толуол – 62, ацетон – 26)	– 7	550	$C_{5,452}H_{7,606}O_{0,535}$
Спирт: – метиловый – этиловый	+ 8 + 13	464 400	CH_3OH C_2H_6O

Контрольные вопросы:

- 1) Что такое температура самовоспламенения?
- 2) Дать определение горючей жидкости
- 3) С какой целью определяется температура самовоспламенения?
- 4) От чего зависит температура самовоспламенения?
- 5) Принцип действия аппарата для определения стандартной температуры самовоспламенения.
- 6) Для чего в установке используется вентилятор?

Библиографический список

1. ГОСТ 30852.5–2002 Электрооборудование взрывозащищенное, Часть 4. Метод определения температуры самовоспламенения. – М.: Стандартинформ, 2014. – 18 с.
2. ГОСТ 12.1.044–89 ССБТ. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов. Номенклатура показателей и методы их определения. – М.: Стандартинформ, 2006. – 112 с.

3. Корольченко, А. Я. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов и средства их тушения: справочник. В 2 ч. / А.Я. Корольченко, Д.А. Корольченко. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Асс. «Пожнаука», 2004. – Ч.1. – 713 с. – Ч.2. – 774 с.

4. Баратов, А.Н. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов и средства их тушения: справочное издание: в 2 кн. / А. Н. Баратов, А. Я. Корольченко, Г. Н. Кравчук. – М.: Химия, 1990. – Кн. 2. – 384 с.

5. Взрывоопасность веществ и материалов. Справочник. Электронный ресурс. Режим доступа – <http://firecategory.ru/spravochnik>