

Лабораторная работа №3

Определение температуры вспышки

Цель работы: Изучение стандартного метода и прибора для определения температуры вспышки в закрытом тигле (ТВЗ) и открытом тигле (ОТВ). Получение экспериментальных данных по температуре вспышки нефтепродуктов в закрытом тигле и сравнение показаний с температурой вспышки этого же нефтепродукта в открытом тигле.

3.1 Общие сведения

Температурой вспышки называется температура жидкости, при которой нефтепродукт, нагреваемый в строго определённых условиях, выделяет такое количество паров, которое образует с окружающим воздухом смесь, вспыхивающую при поднесении к ней пламени.

Температура воспламенения всегда выше температуры вспышки.

Вспышка представляет собою взрыв в малых размерах. Известно, что смеси газов и паров с воздухом могут взрываться при поднесении к ним открытого огня. Но не все смеси взрывоопасны. Если смесь очень бедна горючим, взрыва не происходит потому, что избыточное количество воздуха поглощает теплоту, выделяющуюся в точке взрыва, поэтому теплота не распространяется по всей газовой смеси. Если смесь очень обогащена газом или парами нефтепродукта, то она также не взрывается, так как в ней недостаточно кислорода и теплота, выделившаяся в точке взрыва, поглощается углеводородами.

Отсюда и исходят при определении понятий о нижнем и верхнем пределах взрываемости (НПВ и ВПВ соответственно).

Нижним температурным пределом называется минимальная температура, при которой пары горючего образуют взрывоопасную смесь. Обычно эта температура равна температуре вспышки.

Верхним температурным пределом называется максимальная температура горючего, при которой смесь паров горючего с воздухом ещё сохраняет взрывные свойства. При дальнейшем повышении температуры смесь переобогащается парами горючего настолько, что становится негорючей.

Температура вспышки важна для определения состава и качества нефтепродукта. По температуре вспышки довольно легко определить примесь легко испаряющихся углеводородов в продукте, а в случае нефти – судить о наличии или отсутствии в них лёгких фракций.

Температура вспышки характеризует взрывопожароопасные свойства рабочих жидкостей. В зависимости от сезонности, требования по температуре вспышки иногда могут изменяться. Так, например, летнее дизельное топливо имеет температуру вспышки не ниже 62°C, а зимнее – около 35°C.

Температура вспышки находится в зависимости от других термических характеристик нефтепродукта, как, например, температуры кипения, давления паров и испаряемости.

Однако для нефтепродуктов, представляющих собой в основном сложные углеводородные смеси, которые не имеют определённой температуры кипения, нельзя установить точную связь между температурой вспышки и температурой кипения или давлением паров. На практике эта связь выражается в том, что с повышением температуры кипения повышается температура вспышки и температура воспламенения.

Для индивидуальных углеводородов существует зависимость температуры вспышки от температуры кипения

$$T_{\text{всп}} = K \cdot T_{\text{кип}},$$

где $T_{\text{всп}}$ – температура вспышки °K;

K – коэффициент, равный 0,736;

$T_{\text{кип}}$ – температура кипения, °K.

Температура вспышки смеси всегда оказывается ниже, чем вычисляемая из температур вспышки компонентов по правилу среднего арифметического. Установлено, что расхождение тем больше, чем значительнее различаются между собой температуры вспышки смешиваемых компонентов.

Точных формул и графиков для вычисления температуры вспышки смеси нет. Приблизительно температуру вспышки двухкомпонентной смеси $T_{\text{см}}$ можно определить по формуле Кадмера

$$T_{\text{см}} = \frac{A \cdot T_a + B \cdot T_b - f \cdot (T_a - T_b)}{100}, ^\circ K$$

где A и B – процентное содержание компонентов в смеси, причём A – имеет более высокую температуру вспышки;

T_a и T_b – температуры вспышки компонентов, °K;

f – коэффициент, определяемый из таблицы 3.1.

Наиболее точные сведения по температуре вспышки можно получить только экспериментально, при этом необходимо иметь ввиду, что величина температур вспышки и воспламенения нефтепродуктов в значительной степени зависит от конструкции аппарата, с помощью которого проводится их определение, а также от методики работы на этом аппарате.

Таблица 3.1 – Значения коэффициента f от соотношения компонентов в смеси

A	B	f	A	B	f	A	B	f
0	100	0	35	65	19,4	70	30	30,3
5	95	3,3	40	60	21,7	75	25	30,4
10	90	6,5	45	55	23,9	80	20	29,2
15	85	9,2	50	50	25,9	85	15	26,0
20	80	11,9	55	45	27,6	90	10	20,0
25	75	14,5	60	40	29,0	95	5	12,0
30	70	17,0	65	35	30,0	100	0	0,0

Из внешних факторов, не связанных с конструкцией аппарата, некоторое влияние на температуру вспышки оказывает атмосферное давление: при его повышении температура вспышки увеличивается, при понижении – снижается.

Значения температуры вспышки без указания метода её определения лишены смысла.

Для определения температуры вспышки существуют приборы двух типов: закрытого и открытого.

Величина температуры вспышки одного и того же нефтепродукта в приборе открытого типа всегда несколько выше, чем в приборе закрытого типа. Это объясняется тем, что в последнем случае давление паров, необходимое для воспламенения достигается раньше, чем в приборе открытого типа, в которых часть паров свободно диффундирует в воздух и рассеивается.

Эта разница в температуре вспышек для маловязких нефтепродуктов составляет 3-8°C, для высоковязких может достигать 50°C.

Температуру воспламенения можно определить лишь в приборах открытого типа, в которых имеется достаточный доступ воздуха к поверхности нефтепродукта.

Сопоставление температур вспышек одного и того же продукта как в открытых, так и в закрытых приборах может служить контролем производства данного нефтепродукта.

Так, наличие продуктов разложения при перегонке масляных дистиллятов вызывает помимо прочих изменений качества продукта резкую разницу между температурами в закрытом и открытом приборах.

3.2 Оборудование и приборы

3.2.1 Определение температуры вспышки в аппарате закрытого типа

Для определения температуры вспышки в закрытом тигле (ТВЗ) применяется прибор по ГОСТ 1421-53. Аппарат предназначен для определения температуры вспышки нефтепродукта в закрытом тигле по методу ГОСТ 6356-75 и методу международного стандарта ИСО 2719-73 (А).

Общее устройство прибора изображено на рисунках 3.1 и 3.2.



Рисунок 3.1. - Внешний вид аппарата для определения температуры вспышки в закрытом тигле (ТВЗ)

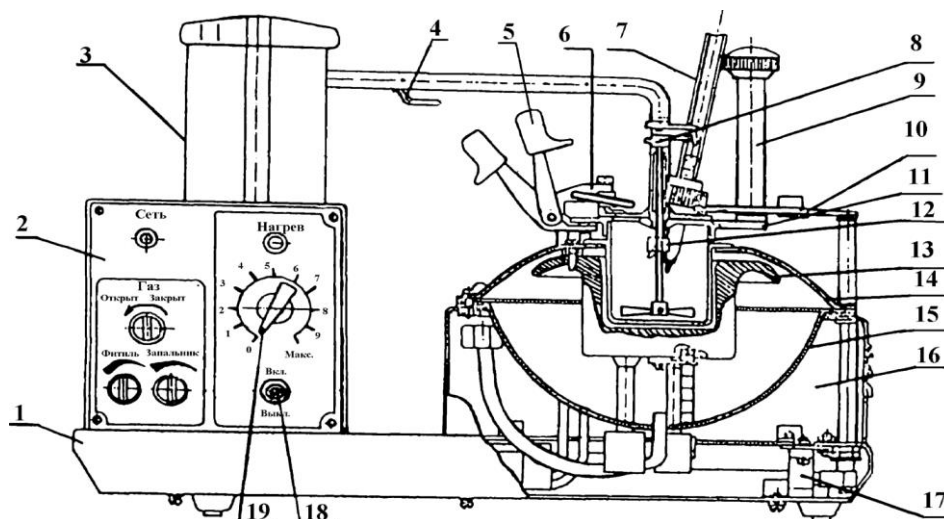


Рисунок 3.2. - Устройство аппарата для определения температуры вспышки в закрытом тигле (ТВЗ): 1 – основание; 2 – блок управления; 3 – рукоятка; 4 – крючок; 5 – прижим; 6 – устройство зажигательное; 7 – термометр; 8 – мешалка; 9 – ручка; 10 – поводок; 11 – крышка; 12 – мешалка; 13 – баня воздушная; 14 – отражатель верхний; 15 – отражатель нижний; 16 – термоблок; 17 – колодка с герконом; 18 – тумблер; 19 – ручка регулировки

Прибор состоит из четырёх основных частей (рисунок 3.2), а именно:

- металлического тигля с фланцем с наружной стороны и с кольцевой меткой на внутренней, до которой наливается испытуемый продукт (рис. 3.3);
- термоблок 16, имеющей тубус для термометра 7, мешалку 12, зажигательное устройство 6, которое при повороте ручки 9 наклоняется к отверстию в крышке в паровое пространство цилиндра;
- стальной воздушной бани 13 с воздушными отражателями 14 и 15, составляющих с прибором одно целое;
- блока управления 2, предназначенного для управления горением газа в запальнике регулирования скорости нагрева испытуемого нефтепродукта, а также для управления мешалкой, посредством рукоятки 3.

Аппарат снабжён двумя термометрами с градуировкой 0-170°C и 0-360°C.

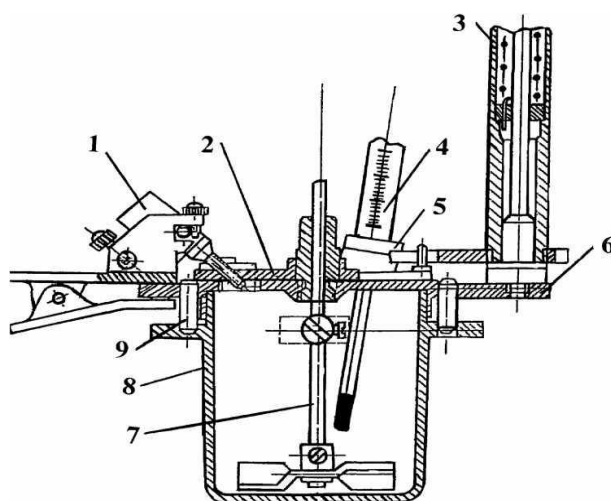


Рисунок 3.3. - Тигель с крышкой аппарата ТВЗ: 1 – зажигательное фитильное устройство; 2 – заслонка; 3 – пружинный механизм; 4 – термометр; 5 – втулка термометра переходная; 6 – крышка; 7 – мешалка; 8 – тигель; 9 – штифт-фиксатор

3.2.2 Определение температуры вспышки в аппарате открытого типа

Для определения температуры вспышки и воспламенения в открытом тигле (ТВО) по методу Бренкена используется лабораторный аппарат ТВО АИФ 2.821.014. Аппарат предназначен для определения температур вспышки и воспламенения по методу ГОСТ 4333-87 и Международного стандарта ИСО-2592-73.

Сущность метода заключается в определении температуры вспышки нагретого нефтепродукта в тигле при доступе воздуха.

Внешний вид и устройство прибора приведено на рис. 3.4 и 3.5.

Аппарат состоит из двух блоков: блока управления, расположенного в левой части прибора и блока нагрева испытуемого образца в правой части.



Рисунок 3.4. - Внешний вид аппарата для определения температуры вспышки и воспламенения в открытом тигле

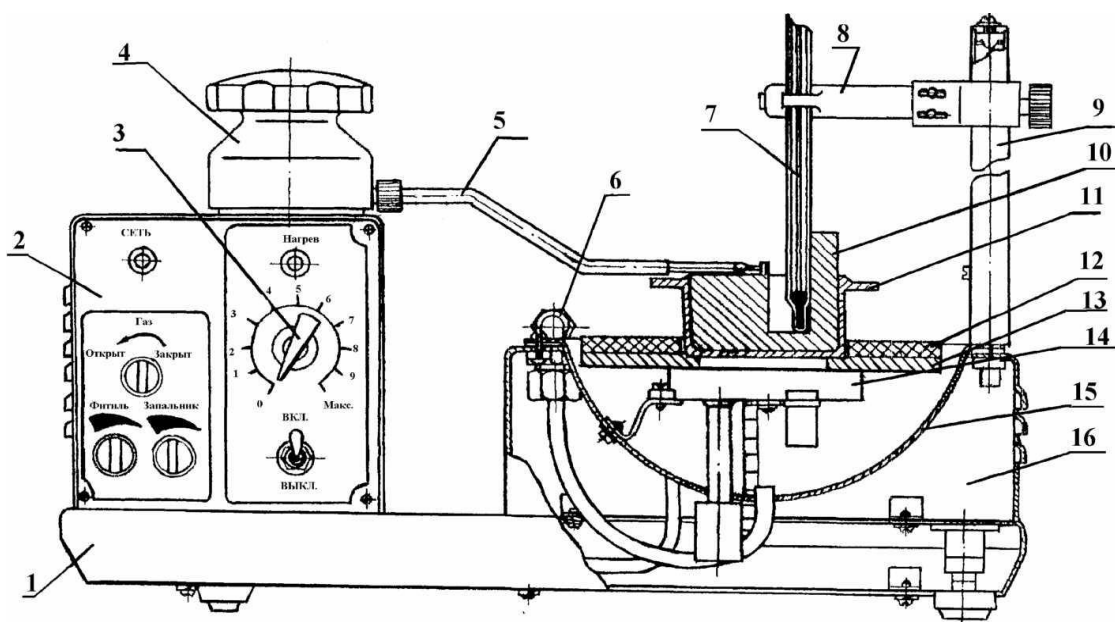


Рисунок 3.5. - Аппарат для определения температуры вспышки и воспламенения в открытом тигле (ТВО): 1 – основание; 2 – блок управления; 3 – ручка регулировки нагрева; 4 – ручка; 5 – газовое устройство; 6 – штуцер воздушный; 7 – термометр; 8 – зажим; 9 – стойка; 10 – шаблон; 11 – тигель; 12 – асбестовая прокладка; 13 – нагревательная пластина; 14 – нагревательный элемент; 15 – отражатель; 16 – термоблок

3.3 Порядок проведения работы

3.3.1 Определение температуры вспышки в аппарате закрытого типа

При подготовке аппарата к работе необходимо убедиться в исправности резиновых трубок, подводящих газ к зажигательному устройству и проверить подсоединение прибора к воздушной и газовой сетям. Для ускоренного охлаждения термоблока используется воздух давлением не более 0,5 МПа (5 кг/см²).

Приступая к работе на приборе повернуть ручки открытия и регулировки газа по часовой стрелке (краны закрыты).

Повесить на крючок 4 прижим 5 с укрепленными на нем фитилем и запальником.

После этого подключить аппарат к газовой системе, повернув ручку «газ» против часовой стрелки на 3-5 оборотов, поднести открытое пламя к запальнику. Поворачивая регулятор «запальник» против часовой стрелки добиваться того, чтобы газ, выходящий из сопла, загорелся.

Так же следует поджечь газ, выходящий из сопла фитиля. Далее следует отрегулировать пламя запальника на величину 6-8 мм, а пламя фитиля на 3-4 мм. После этого поворотом ручки «газ» по часовой стрелке перекрыть газ. Пламя запальника и фитиля должно погаснуть. Аппарат после этого отключают от газовой сети.

Далее следует проверка регулятора скорости нагрева. Для этого в тигель 8 (рис. 3.3) наливают до риски испытуемый нефтепродукт, закрывают его крышкой, на которой устанавливают прижим с запальником и фитилем, а также термометр с диапазоном 0 - 170°C. Аппарат затем следует подключить к электрической сети.

Нажав на кнопку фиксатора рукоятки 3, привести привод мешалки в состояние сцепления с мешалкой. При сцеплении включится привод и начнется перемешивание нефтепродукта.

Тумблером «нагрев» включить регулятор нагрева, повернуть ручку регулировки нагрева на положение «макс.» и через 3-5 мин убедиться по термометру, что продукт в тигле начал нагреваться.

После этого проверка нагрева считается законченной. Тумблер «нагрев» выключают, регулятор нагрева переводят в положение 0. Аппарат можно отключить от электрической сети.

Для предварительного определения в аппарате закрытого типа температуры вспышки продукта, температура вспышки которого даже приблизительно неизвестна, рекомендуется провести ускоренное определение. Для этого следует залить в тигель продукт до риски, не допуская смачивания стенок тигля выше указанной метки, закрыть его крышкой, установить термометр с диапазоном до 130°C, привести механизм привода мешалки в состояние сцепления с мешалкой, перемешивание включается автоматически.

Тумблер включения нагрева установить в положение ВКЛ., а ручку

регулировки нагрева в положение «8». Поджечь и отрегулировать пламя фитиля и запальника. При повороте рукоятки 9 (рис. 3.2) приводят в действие механизм, расположенный на крышке тигля, при этом открывается заслонка и пламя опускается в паровое пространство тигля за 0,5с и оставляется в самом нижнем положении 1с. Затем поворотом рукоятки в обратную сторону механизм возвращается в первоначальное положение. При опускании пламени в окошко тигля, перемешивание нефтепродукта автоматически прекращается.

Определение температуры вспышки проводят через каждые 5-6°С.

За температуру вспышки принимают показания термометра в момент чёткого появления первого (синего для нефтепродуктов) пламени над поверхностью продукта внутри прибора. Для выбора положения ручки регулятора нагрева при определении температуры вспышки приближённо можно воспользоваться графиком (рис. 3.6).

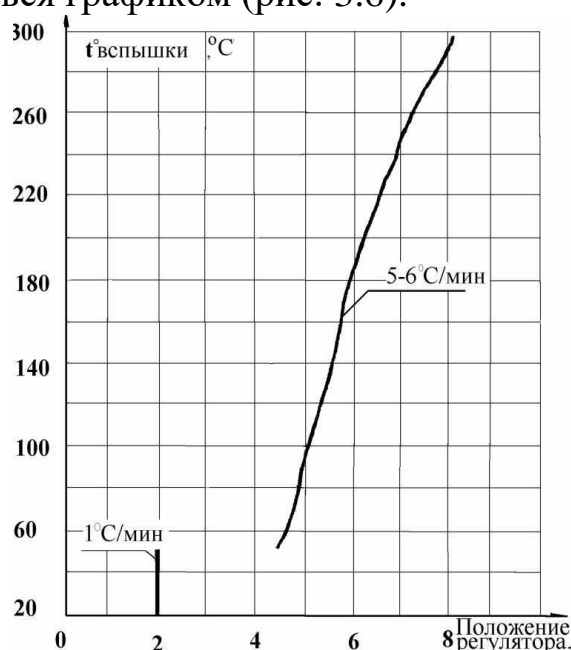


Рисунок 3.6. - График зависимости температуры вспышки нефтепродукта от положения регулятора нагрева при номинальном напряжении сети

По оси ординат найти значение предполагаемой или предварительно определённой температуры вспышки испытуемого продукта. Провести горизонтальную прямую до пересечения с кривой зависимости. Из точки пересечения провести вертикальную прямую до пересечения с осью положения ручки регулировки скорости нагрева. При этом скорость нагрева продукта приближённо будет соответствовать требованиям методики ГОСТ 6365-75. Установить на приборе найденное значение. Контролировать скорость нагрева необходимо с помощью секундомера и при необходимости следует корректировать ручкой регулятора.

Точное определение температуры вспышки проводить на другой порции этого же продукта со строгим соблюдением методики ГОСТ 6356-75. Для этого прибор устанавливают на ровном устойчивом столе в таком месте, где нет заметного движения воздуха и свет настолько затемнён, что

вспышка хорошо видна. Для её защиты от движения воздуха прибор с трёх сторон окружают экраном.

Тигель и крышку прибора промывают растворителем, высушивают, удаляя все следы растворителя, и охлаждают до температуры не менее чем на 17°C ниже предполагаемой температуры вспышки.

При испытании продуктов с температурой вспышки до 50°C нагревательную ванну охлаждают до температуры окружающей среды.

Испытуемый продукт наливают в тигель до метки, не допуская смачивания стенок тигля выше указанной метки.

Тигель закрывают крышкой, устанавливают в нагревательную ванну, вставляют термометр и включают зажигательную лампочку, регулируя пламя так, чтобы форма его была близкой к шару диаметром 3-4 мм.

Нагревательную ванну включают и нагревают испытуемый продукт в тигле.

Перемешивание ведут, обеспечивая частоту вращения мешалки от 90 до 120 об/мин, а нагрев прибора следующим образом:

- при испытании продуктов с температурой вспышки до 50°C – 1°C за 40-60с;

- свыше 50°C – 5-6°C (1°C за 10-12 с) (для органических химических продуктов за 30°C до предполагаемой температуры - 1°C за 30 - 40 с).

Испытания на вспышку начинают проводить для продуктов с температурой вспышки:

- до 50°C – не более чем за 10°C до предполагаемой температуры;

- свыше 50°C – не более чем за 17°C до предполагаемой температуры вспышки.

Испытание на вспышку проводят при повышении температуры на каждый 1°C для продуктов с температурой вспышки до 104°C и на каждые 2°C для продуктов с температурой вспышки выше 104°C.

В момент испытания на вспышку, приводят в действие расположенный на крышке механизм, который открывает заслонку и опускает пламя. При этом пламя опускают в паровое пространство за 0,5 с, оставляют в самом нижнем положении 1 и поднимают в верхнее положение.

За температуру вспышки каждого определения принимают показания термометра в момент чёткого появления первого (синего для нефтепродуктов) пламени над поверхностью продукта внутри прибора.

При появлении неясной вспышки она должна быть подтверждена последующей вспышкой при повышении температуры на 1 или 2°C. Если при этом вспышки не произойдёт, испытание повторяют вновь.

При применении газовой зажигательной лампочки последняя в процессе испытания должна находиться в зажжённом состоянии для исключения возможности проникновения газа в тигель. Если в ходе какого-либо испытания на вспышку, зажигательная лампочка погаснет в момент открытия отверстий крышки, то результат этого определения не учитывают.

3.3.2 Определение температуры вспышки в аппарате открытого типа

Перед началом испытаний после длительного (более пяти дней) перерыва в работе аппарата, его следует предварительно прогреть, просушив нагревательный элемент. При этом тигель на нагреватель не ставить. Установить ручку регулировки нагрева в положение 5, а тумблер включения нагрева в положение ВКЛ. Убедиться, что аппарат не касается каких-либо посторонних предметов. Не касаясь аппарата, подключить его к электросети (для прогрева). Через тридцать минут отключить аппарат от сети.

Аппарат устанавливается в вытяжном шкафу. Строго горизонтальное положение аппарата проверяется по зеркалу воды, налитой в тигель до риски внутри тигля. Выравнивание зеркала жидкости достигается регулировкой винтов на ножках прибора.

На нагревательный элемент 14 (рис. 3.5) положить нагревательную пластину 13, а на неё асбестовую прокладку 12. На нагревательную пластину 13 поставить тигель 11.

Установить стойку 9, закрепить её гайкой, зажим 8 поднять на половину длины стойки и надёжно зажать винтом.

В зажим 8 вставить термометр 7 и проверить правильность положения газового устройства и термометра, как показано на рис. 3.7.

Поднять подвижную часть стойки 9 вверх до упора и повернуть по часовой стрелке. Рукояткой 4 отвести газовое (или фитильное) зажигательное устройство. Аппарат подготовлен к работе.

Для предварительного определения в аппарате открытого типа температуры вспышки продукта, температура вспышки которого даже приблизительно неизвестна, рекомендуется провести ускоренное определение. Для этого следует залить в тигель 11 (рисунок 3.5) нефтепродукт до риски, установить на нагревательную пластину 13.

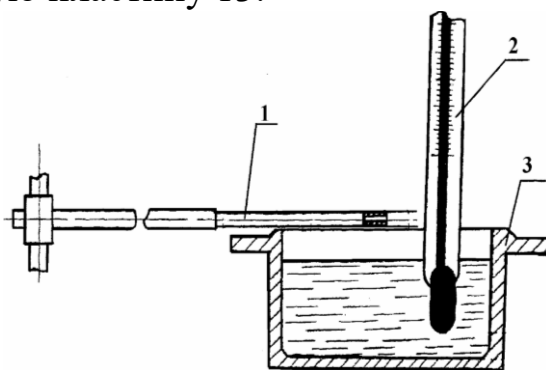


Рисунок 3.7. - Расположение газового устройства и термометра: 1– трубка зажигательного устройства капиллярная; 2 – термометр; 3 – тигель

Подвижную часть стойки 9 с термометром вернуть в рабочее положение. Подключить аппарат к электросети. Тумблер поставить в положение ВКЛ. Ручку 3 регулировки нагрева поставить в положение 7. Повернуть ручки газовых вентилей ГАЗ, ФИТИЛЬ и ЗАПАЛЬНИК до упора по часо-

вой стрелке, в положение «ЗАКРЫТ». Поднести открытое пламя к запальникам. Отрегулировать величину пламени запальников на длину ручки «запальник». Затем поворотом ручки 3 (рис. 3.5) поднести фитиль к пламени запальника и, открыв газ, отрегулировать пламя фитиля так, чтобы оно по форме было близко к шарикку диаметром 3-4 мм. По мере нагрева продукта через каждые 5-10°C проводить пламя фитиля над тиглем с испытуемым нефтепродуктом. При появлении вспышки отвести пламя фитиля от тигля и тумблером отключить нагрев.

Для более точного определения температуры вспышки или воспламенения подготовить аппарат к проведению повторного анализа.

Для выбора необходимой скорости нагрева следует воспользоваться графиком, представленным на рис. 3.8.

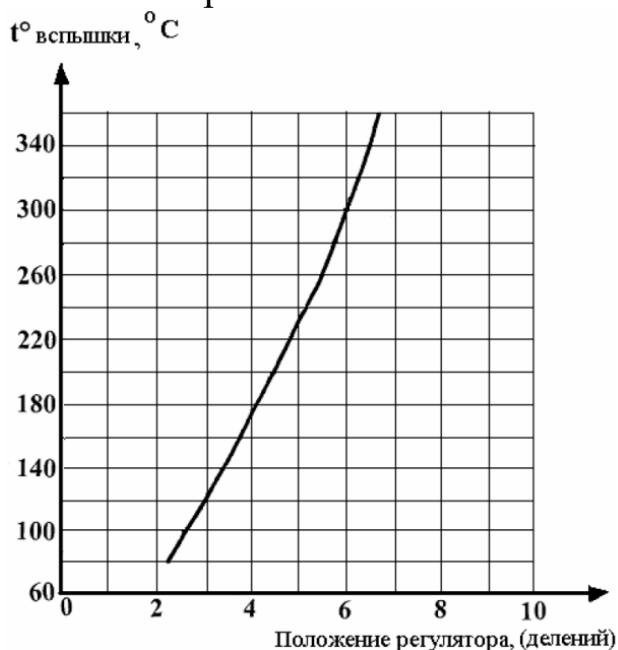


Рисунок 3.8. - График зависимости температуры вспышки нефтепродукта от положения регулятора нагрева при номинальном напряжении сети

Затем испытуемый продукт по стеклянной палочке наливают в тигель 11 до риски внутри тигля. Вставляют в пробу термометр. Включают в работу газовое устройство и включают обогрев, устанавливая регулировочную ручку в положение, определённое по рисунку 5 на основании предварительного испытания. При этом скорость нагрева будет приблизительно соответствовать требованиям методики международного стандарта ИСО 2592-73. За 28-30°C до ожидаемой температуры вспышки приступают к испытанию на вспышку. Для этого через каждые 2°C проводят пламенем газового устройства над поверхностью продукта в течение 1 секунды. За температуру вспышки принимается та температура, которую показывает термометр в момент появления синего пламени на поверхности продукта. Появившееся пламя должно погаснуть. Температура воспламенения определяется после определения температуры вспышки. Для этого продолжают нагрев и температура, при которой поднесенное пламя вызвало горение паров в течение 5 с или более, отмечается как температура воспламенения.

После окончания опытов, прибор отключают от электросети, закрывают газ и подают воздух через штуцер 6 для ускоренного охлаждения термоблока, снимают тигель с пробой с асбестовой прокладкой, сливают нефтепродукт в термостойкую тару.

Тигель промывают растворителем и сушат. После этого прибор снова готов к работе.

3.4 Обработка опытных данных

3.4.1 Эксперимент в аппарате закрытого типа

Испытание показало, что температура вспышки испытуемой жидкости составляет

$$T_{\text{всп}} = \text{_____}^{\circ}\text{C}.$$

Опыт проводится при барометрическом давлении 97,9 кПа (734 мм рт. ст.), отличающемся от 101,08 кПа (760 мм рт. ст.) более, чем на 0,002 МПа (15 мм рт. ст.), вводим поправку

$$\Delta T = 0,0362 \cdot (760 - P) = \text{_____}^{\circ}\text{C}$$

где P – фактическое барометрическое давление в мм рт.ст.

Температуру вспышки с поправкой вычисляют сложением найденной температуры и поправки

$$T_{\text{и}} = T_{\text{всп}} + \Delta T = \text{_____}^{\circ}\text{C}.$$

Полученное значение округляют до целого числа

$$T_{\text{и.пр}} = \text{_____}^{\circ}\text{C}.$$

За температуру вспышки продукта принимают среднее арифметическое принятых значений температуры вспышки за n опытов

$$T_{\text{ср}} = \Sigma T_{\text{и.пр}} / n = \text{_____}^{\circ}\text{C}.$$

Результаты расчетов вносятся в таблицу 3.3.

Таблица 3.3 - Результаты измерений и расчётов в аппарате с закрытым тиглем

№ оп.	Вид жидкости	Температура вспышки опытная, $T_{\text{всп}}$, °C	ΔT , °C	$T_{\text{и.пр}}$, °C	$T_{\text{ср}}$, °C	Справочное значение $T_{\text{всп.спр}}$, °C
1	ИГП-18	199; 194,5; 200,5				
2	ДТ-5	53,4; 55,8; 58,8				
3	ИГП-38	218,6; 224,2; 223,2				
4	И-50А	210; 216; 216				
5	5W-40 Shell Helix Ultra	244; 239; 237				
6	5W-40 Shell Rimula Ultra XT	182; 189; 187				
7	5W-30 Mobil 1 ESP Formula	245; 252; 250				
8	5W-30 Castrol EDGE	196; 198; 200				

9	Hydraulikoil HLP 10 ISO	133; 130; 127				
10	Hydraulikoil HLP 32 ISO	209; 208; 204				

Допускаемые расхождения между параллельными определениями не должны превышать для нефтепродуктов:

- при $T_{всп}$ до 104°C - 2°C ;
- при $T_{всп}$ выше 104°C - 6°C .

3.4.2 Эксперимент в аппарате открытого типа

Если барометрическое давление ниже $95,3$ кПа (715 мм рт.ст.), то необходимо к полученным значениям температуры вспышки и температуры воспламенения ввести соответствующие поправки:

- при давлении $715 - 665$ мм рт.ст. $+2^{\circ}\text{C}$;
- при давлении $664 - 610$ мм рт.ст. $+4^{\circ}\text{C}$;
- при давлении $609 - 550$ мм рт.ст. $+6^{\circ}\text{C}$.

Температуру, соответствующую моменту появления синего пламени над поверхностью масла, отмечают как температуру вспышки.

Для эксперимента используем масло ВМГЗ. Опыт проводится при барометрическом давлении $97,9$ кПа (734 мм рт. ст.).

Таблица 3.4 - Экспериментальные данные в аппарате с открытым тиглем

Время, мин	Температура, С	Время, мин	Температура, С
1	23	15	164
2	28	16	165
3	38	17	165
4	53	18	166
5	68	20	168
7	80	22	170
10	112	23	171
11	140	24	173
12	148	25	175
13	155	25,5	176
14	160	26	179

Справочное значение температуры вспышки масла ВМГЗ

$$T_{\text{спр}} = \text{_____}^{\circ}\text{C}.$$