

НЕШТАТНЫЕ СИТУАЦИИ ПРИ ИСПЫТАНИЯХ ПО ГОСТ 12.1.044

С.Г. Алексеев¹, Д.В. Бессонов², В.В. Смирнов², Н.М. Барбин^{2,3}

¹ Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург

² Уральский институт ГПС МЧС России, г. Екатеринбург

³ Уральский государственный аграрный университет, г. Екатеринбург

При определении показателей пожарной опасности жидкостей и твердых веществ могут возникать нештатные ситуации, при которых применение стандартных методик либо неэффективно, либо невозможно. В работе рассмотрены 4 такие ситуации, связанные с тестированием гетерогенных (несмешивающихся) жидкостей, растворителей с низкими значениями температуры вспышки и термически неустойчивыми порошками. Для определения температуры вспышки гетерогенной смеси растворителей предложен специальный алгоритм испытаний, который включает в себя приготовление эмульсии, разделение её на 5 партий, выдержку их при комнатной температуре до полного разрушения эмульсии, осторожное заполнение тигля и проведение испытаний без перемешивания. Стандартный капельный метод по ГОСТ 12.1.044 оказывается не пригодным для экспериментального нахождения температуры самовоспламенения гетерогенных (несмешивающихся) жидкостей. Для решения этой проблемы разработана специальная установка на базе тигельной печи. Увеличение объема пробы и применение вышеописанной пробоподготовки позволяет в разработанной установке с высокой прецизионностью определять температуру самовоспламенения гетерогенных (несмешивающихся) жидкостей. В современных нормативных документах отсутствует методика для определения температуры вспышки жидкостей с отрицательными её значениями. Для решения этой задачи предложена методика и малобюджетная установка на основе метода Холда и широко распространенного в России прибора «ТВЗ». Данный подход может быть использован для широкого круга низкокипящих и высоколетучих жидкостей. Показано, что установка «СТС» для определения температуры самовоспламенения с дополнительным внешним источником зажигания может быть также применена для установления температуры воспламенения термически неустойчивых органических порошков.

Ключевые слова: температура вспышки, температура воспламенения, температура самовоспламенения, пожарная опасность, прибор.

ВВЕДЕНИЕ

В оценке пожаровзрывоопасности любого промышленного объекта или технологического процесса ключевую роль играют показатели пожаровзрывоопасности веществ и материалов, которые используются или обращаются на них. В нашей стране основным нормативным документом является ГОСТ 12.1.044 [1]. Первого мая 2019 года вступает в силу новая версия этого стандарта [2], несмотря на это, проблемы, с которыми авторы столкнулись в процессе практической деятельности, остались. Поэтому в настоящей работе рассмотрены пути решения некоторых нештатных ситуаций при испытаниях по ГОСТ 12.1.044.

ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ

Нештатные ситуации рассмотрены на практических примерах.

Пример № 1. Определение температуры вспышки гетерогенной жидкости

Воспламеняющиеся жидкости смешанного состава могут быть не только гомогенными, но и гетерогенными. В качестве примера рассмотрим систему глицерин–пропиленгликоль, которая является рабочей

основой для приготовления жидкостей для электронных сигарет. Близкие значения показателей преломления этих растворителей [3] приводят к тому, что видимой границы раздела между ними практически не фиксируется. На рис. 1 приведена иллюстрация плохой растворимости подкрашенного пищевого красителем пропиленгликоля в глицерине.

В связи с этим заполнение рабочего тигля прибора для определения температуры вспышки путем простого переливания гетерогенного растворителя не обеспечивает сохранение соотношения исходных компонентов, что не может в последующем не отразиться на сходимости тестов на вспышку с новыми порциями исследуемой жидкости. Встряхивание и обычное перемешивание не обеспечивают равномерное распределение двух несмешивающихся жидкостей по всему объему, поэтому выходом из данной ситуации является перевод исследуемого гетерогенного растворителя в эмульсию. Однако непосредственное испытание полученной эмульсии на вспышку имеет негативные моменты. Во-первых, при образовании эмульсии происходит также дополнительное насыщение жидкости кислородом воздуха, что приводит к снижению наблюдаемой температуры вспышки. Данный эффект был обнаружен еще в 19-м столетии при использовании паровых нефтометров открытого и закрытого типа для определения температуры вспыш-

ки осветительных масел [4-10]. Кроме того, полученная эмульсия не является устойчивым «образованием», и она легко разрушается в ходе проведения экспериментов по определению температуры вспышки, возможности штатной тихоходной мешалки прибора не позволяют воспрепятствовать этому процессу. Потенциальный переход на интенсивное и высокоскоростное перемешивание потребует увеличение размеров тигля, при этом будет совсем не понятно, температуру чего будет измерять термометр или термопара в тигле, но это будет явно не температура тестируемой жидкости.



Рис. 1. Смесь подкрашенного пищевым красителем пропиленгликоля и глицерина

На практике, как правило, возникает потребность в оценке пожаровзрывоопасности смеси растворителей, а не их эмульсии, поэтому для решения этой задачи предлагается следующий алгоритм испытаний, который обеспечивает нормативную прецизионность по ГОСТ 12.1.044 [1,2].

1.приготовление эмульсии и разделение её на 5 партий, объем каждой из которых равен объему тигля прибора для определения температуры вспышки;

2.выдержка при комнатной температуре до полного разрушения эмульсии;

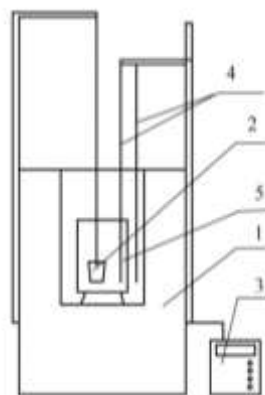
3.осторожное заполнение тигля и проведение испытаний без перемешивания.

Пример № 2. Определение температуры самовоспламенения гетерогенной жидкости

Для определения температуры самовоспламенения в ГОСТ 12.1.044 [1,2] применяется метод капли. Понятно, что его использование для гетерогенной жидкости весьма проблематично. Процедура «осторожного встряхивания», которая заложена в новой редакции этого ГОСТа [2], не является выходом из данной ситуации, поскольку не позволяет обеспечить одинаковый состав всех проб капли для испытаний.

Выходом из данной ситуации является применение тигельного метода (рис. 2) с использованием ал-

горитма, описанного в примере № 1, и взяв за основу методику из отмененного ГОСТ 12.1.017-80 [11].



1 – печь СШО-1,3/12-И1; 2 – 35 мл фарфоровый тигель; 3 – термодат; 4 – термоэлектрические преобразователи; 5 – кварцевый стакан

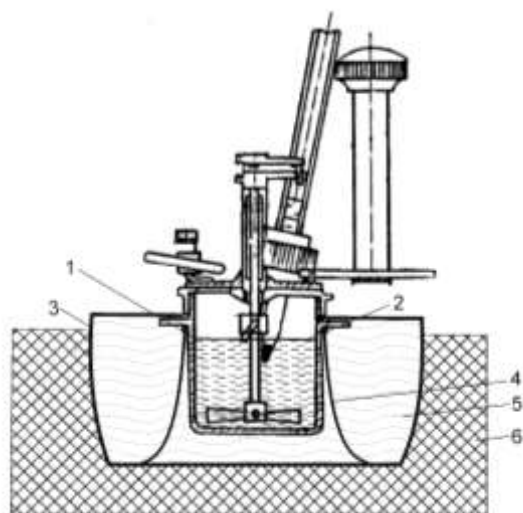
Рис. 2. Тигельный метод определения температуры самовоспламенения

Пример № 3. Тестирование горючих жидкостей с отрицательными значениями температуры вспышки

В настоящее время в нашей стране практически не осуществляется тестирование нефтепродуктов и других органических жидкостей с температурой вспышки ниже 0 °С. Теоретически ГОСТы 12.1.044-2018, 34238, Р ИСО 3679, Р ИСО 13736 и Р 53717 допускают определение температуры вспышки до минус 30 (50) °С, однако в этом в температурном диапазоне от –30(–50) до 20 (–5) °С они не гарантируют нормируемую прецизионность метода [12-15]. В качестве хладагента рекомендуется использовать смесь (аcetона (этанол) + сухой лед), 50–67 % водный раствор этиленгликоля, силиконового масла, этанол с дополнительным внешним охлаждением в криостате, а также элемент Пельтье [12-19]. Данные методики не лишены недостатков. Так, применение системы (органический растворитель + сухой лед или жидкий азот) способствует изменению воздушной среды около крышки тигля за счет испарения твердой углекислоты (жидкого азота) и органического растворителя, что может отразиться на значении температуры вспышки. В стандартных конструкциях аппаратов для определения температуры вспышки не предусмотрена теплоизоляция жидкостной бани, что резко снижает эффективность использования охлажденных органических жидкостей в качестве хладагента. Также данный способ требует дополнительного специального прибора – криостата. Плоская конструкция элемента Пельтье и отсутствие теплоизоляции стенок тигля фактически сводит на нет все его достоинства, как устройства для охлаждения испытуемой жидкости в тигле. В ГОСТ 12.1.044-2018 также допускается смесь

(NaCl+лед), но методика её применения отсутствует в этом стандарте [2]. В связи с этим возникает потребность в доступном низкотемпературном приборе для определения температуры вспышки.

На основе нефтометра сэра Ф. Абеля для тестирования бензинов [20, 21] и прибора ТВЗ производства НПО «Нефтехимавтоматика» [17] предложен низкотемпературный тестер (рис. 3). Он состоит из фабричного тигля с крышкой прибора ТВЗ, который установлен в стеклянную охлаждающую баню диаметром 200 мм, высотой 80 мм, теплоизолированной второй баней из экструзионного пенополистирола. В таблице приведены наиболее подходящие охлаждающие системы типа снег(лед)–соль(и) и реально достигаемые температуры в охлаждающей бане.



1 – тигель с крышкой аппарата ТВЗ; 2 – уровень испытуемой жидкости; 3 – стеклянная или алюминиевая охлаждающая баня; 4 – опора для тигля; 5 – хладагент; 6 – теплоизоляция бани

Рис. 3. Низкотемпературный тестер для определения температуры вспышки

Табл. Охлаждающие смеси

Ожидаемая температура вспышки, °С	Охлаждающая солевая смесь	Достижимая температура, °С
≥ -10	1 Снег(лед) – 2 NaCl	~ -20
≥ -15	1 Снег(лед) – 1 NaCl	~ -25
≥ -20	12 Снег(лед) – 5 NaCl – 5 NH ₄ NO ₃	~ -30
≥ -30	1 Снег(лед) – 1,5 CaCl ₂ ·6H ₂ O*	от -39 до -45

Примечание

* Криогидратная точка охлаждающей смеси равна -55 °С [3].

Перед испытанием образец испытуемой жидкости, солевые компоненты охлаждающей смеси, тигель, охлаждающая стеклянная алюминиевая баня охлаждаются в бытовом холодильнике до температуры -5 ÷ 0 °С. После чего устанавливается тигель на опорах в теплоизолированную охлаждающую баню и добавляются охлажденные компоненты солевой смеси. С помощью стеклянной или металлической палочки осуществляется интенсивное перемешивание охлаждаю-

щей смеси. При достижении температуры испытуемой жидкости не менее чем на 5 °С ниже ожидаемой температуры вспышки начинают тестирование на вспышку. Нагрев осуществляют путем добавления теплой воды в охлаждающую баню. Лишнюю воду удаляют с помощью резиновой груши.

Для легковоспламеняющихся жидкостей с температурой вспышки ниже минус 30 °С можно использовать модернизируемый метод Холда. Первоначально тигель с испытуемой жидкостью охлаждают до температуры на 10–15 °С ниже предполагаемой температуры вспышки с помощью охлаждающей смеси СНCl₃–СО₂(тверд.). Затем его устанавливают в специальную баню из пенопласта (жесткий пенополиуретан или экструзионный полистирол). После чего проводят тестирование на вспышку испытуемой жидкости. Во избежание образования конденсата и наледи на крышке тигля она обрабатывается силиконовой смазкой или накрывается двумя заранее подготовленными дисками из стекловолкна.

Пример № 4. Определение температуры воспламенения разлагающихся твердых веществ

При определении температуры воспламенения противовирусного препарата «Триазид» и его продуктов по ГОСТ 12.1.044 авторы столкнулись с проблемой затуханием запального пламени из-за термического разложения испытуемого образца, что позволяло определить данный показатель пожаровзрывоопасности. Для решения этой проблемы использован прибор «СТС», который обычно используется для определения температуры самовоспламенения газов и жидкостей, с дополнительным внешним источником зажигания (рис. 4) [22].

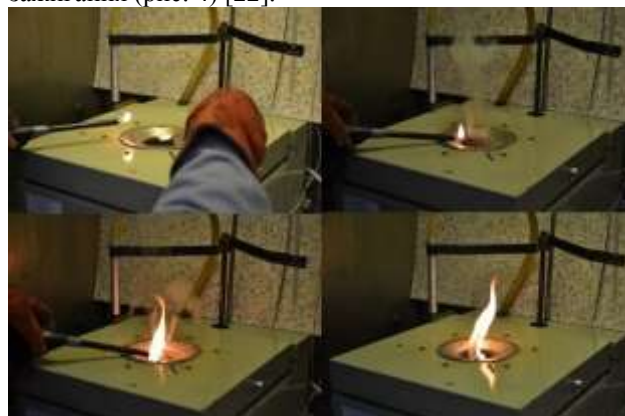


Рис. 4. Процесс экспериментального определения температуры воспламенения на установке «СТС»

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотренные примеры, конечно, не охватывают все возможные нестандартные ситуации при испытаниях по ГОСТ 12.1.044, но предлагают пути их решения.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. ГОСТ 12.1.044-89. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов. Номенклатура показателей и методы их определения [Текст]. – Введ. 1991-01-01. – М.: Стандартинформ, 2006. – 100 с.
2. ГОСТ 12.1.044-2018. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов. Номенклатура показателей и методы их определения [Текст]. – Введ. 2019-05-01. – М.: Стандартинформ, 2018. – 206 с.
3. Рабинович, В.А. Краткий химический справочник [Текст] / В.А. Рабинович, З.Я. Хавин. – Л.: Химия, 1991. – 432 с.
4. Atfield, J. On igniting-point of petroleum [Текст] / J. Atfield // *Pharmaceutical Journal and Transactions. Second Series.* – 1866. – Vol. 8, No. 6. – P. 318-325.
5. Liebermann, L. Eine neue Methode zur Bestimmung des Entflammungspunktes von Petroleum [Текст] / L. Liebermann // *Zeitschrift für analytische Chemie.* – 1882. – Bd. 21, Nu. 1. – S. 321-329. DOI : 10.1007/bf01356472.
6. Stoddard, J.T. On the determination of the flashing point of petroleum [Текст] / J.T. Stoddard // *American Chemical Journal.* – 1882. – Vol. 4, No. 4. – P. 285-288.
7. Stoddard, J.T. On the determination of the flashing point of petroleum [Текст] / J.T. Stoddard // *American Chemical Journal.* – 1884. – Vol. 6, No. 1. – P. 18-23.
8. Beilstein, F. Ueber Petroleumprüfung [Текст] / F. Beilstein // *Zeitschrift für Analytische Chemie.* – 1883. – Bd. 22, Nu. 1. – S. 309-316. DOI: 10.1007/BF01338143.
9. Hörler, H. Zur Untersuchung und Behandlung des Petroleum [Текст] / H. Hörler // *Dingler's Polytechnische Journal.* – 1879. – Bd. 234. – S. 52-61. Режим доступа: <http://dingler.culture.hu-berlin.de/article/pj234/ar234028>.
10. Первые нефтометры для определения температуры вспышки жидкостей. 3. Паровые тестеры / С.Г. Алексеев и др. // *Российский химический журнал.* – 2019 (в печати).
11. ГОСТ 12.1.017-80. Пожаровзрывоопасность нефтепродуктов и химических органических продуктов. Номенклатура показателей [Текст]. – Введ. 1980-07-01 до 1985.07.01. – М.: Изд-во стандартов, 1984. – 91 с.
12. ГОСТ 34238-2017. Нефтепродукты. Методы определения температуры вспышки в закрытом тигле малого размера [Текст]. – Введ. 2019-07-01. – М.: Стандартинформ, 2017. – 17 с.
13. ГОСТ Р ИСО 3679-2010. Метилловые эфиры жирных кислот (FAME). Ускоренный метод определения температуры вспышки в равновесных условиях в закрытом тигле [Текст]. – Введ. 2012-07-01. – М.: Стандартинформ, 2012. – 20 с.
14. ГОСТ Р ИСО 13736-2010. Жидкости горючие. Определение температуры вспышки в закрытом тигле Абеля [Текст]. – Введ. 2012-07-01. – М.: Стандартинформ, 2012. – 23 с.
15. ГОСТ Р 53717-2009. Нефтепродукты. Метод определения температуры вспышки в закрытом тигле Тага [Текст]. – Введ. 2011-01-01. – М.: Стандартинформ, 2010. – 23 с.
16. ОСТ/ВКС 7872, М.И. 12а-35. Нефтепродукты. Методы испытаний. Методы определения температуры вспышки и воспламенения. Общие замечания // *Методы испытаний нефтепродуктов* [Текст]. – М., Л.: Государственное научно-техническое издание нефтяной и горно-топливной литературы, 1946. – С. 112-113.
17. Аппарат для определения температуры вспышки в закрытом тигле ТВЗ. Техническое описание [Текст]. – Белгород: Белгородский опытный завод ГП НПО «Нефтехимавтоматика», 2010. – 23 с.
18. Instruction Manual. ABA 4 Abel Flash Point Tester. – Graz: Anton Paar GmbH, 2016 – 86 p.
19. Instruction Manual. TAG 4. – Graz: Anton Paar GmbH, 2016 – 84 p.
20. Holde, D. Untersucllung der Kohlellwasserstofföle und Fette [Текст] / D. Holde. – Berlin: Verlag von Julius Springer, 1918. – 798 s.
21. Das Erdöl, seine Physik, Chemie, Geologie, Technologie und sein Wirtschaftsbetrieb / herausgegeben von C. Engler, H. von Höfer. – Leipzig: Verlag von S. Hirzel, 1916. – Bd. IV. – 800 s.
22. Показатели пожаровзрывоопасности противовирусного лекарственного средства «Триазид» и его основных полупродуктов / С.Г. Алексеев и др. // *Пожаровзрывобезопасность.* – 2016. – Т. 25, № 3. – С. 15–20. DOI: 10.18322/PVB.2016.25.03.15-20.

Алексеев Сергей Геннадьевич – доцент кафедры «БЖД», к.х.н., доцент, чл.-корр. ВАН КБ, Уральский федеральный университет им. Первого президента России Б.Н. Ельцина, тел. +79226021335, e-mail: 3608113@mail.ru.

Бессонов Дмитрий Владимирович – старший научный сотрудник НИО, аспирант, Уральский институт ГПС МЧС России, e-mail: 2730bdv@gmail.com

Смирнов Виталий Владимирович, старший преподаватель кафедры «Пожарная безопасность в строительстве», Уральский институт ГПС МЧС России, e-mail: s_vitaly2006@list.ru

Барбин Николай Михайлович, директор Института физических и химических проблем и техносферной безопасности, д.т.н., доцент, Уральский государственный аграрный университет, ведущий научный сотрудник НИО, Уральский институт ГПС МЧС России, e-mail: nmbarbin@mail.ru

PROBLEM SITUATIONS IN TESTING BY GOST 12.1.044

S.G. Alexeev¹, D.V. Bessonov², V.V. Smirnov^{2,3}, N.M. Barbin^{2,3}

¹ Ural Federal University named by the first President of Russia B.N. El'tzin, Yekaterinburg

² Ural Institute of State Fire Service of Emercom of Russia, Yekaterinburg

³ Ural State Agrarian University, Yekaterinburg

Abstract – When determining the fire hazard characteristics of liquids and solids, abnormal situations may arise in which the use of standard techniques is either ineffective or impossible. Four such situations are considered in this paper for testing of heterogeneous liquids, solvents with low flash point and thermally unstable powders. The special test algorithm was proposed for determination of the flash point of a heterogeneous mix of solvents. It includes preparing the emulsion, dividing it into 5 batches, holding them at room temperature until the emulsion is completely destroyed, carefully filling the crucible and conducting tests without mixing. The standard drip method according to GOST 12.1.044 turns out to be unsuitable for experimentally finding the auto-ignition temperature of heterogeneous liquid mixes. The special crucible furnace device has been developed to solve this problem. The increase of the sample volume and the using of the above described sample preparation allows determining the auto-ignition temperature of heterogeneous liquids in the developed apparatus with high precision. There is no method for determining the flash point of liquids with negative values in modern regulatory documents. To solve this problem, a technique and low-budget installation based on the Holde method and the widely used Russian TVZ device has been proposed. This approach can be used for a wide range of low-boiling and highly volatile liquids. It is shown that the “STS” installation for determining the auto-ignition temperature with an additional external ignition source can also be used to establish the ignition temperature of thermally unstable organic powders.

Index terms: flash point, ignition temperature, auto-ignition temperature, fire hazard, device

REFERENCES

1. GOST 12.1.044-89. Fire and explosion hazard of substances and materials. Nomenclature of indices and methods for their determination. Moscow: Standartinform, 2006.
2. GOST 12.1.044-2018. Fire and explosion hazard of substances and materials. Nomenclature of indices and methods for their determination. Moscow: Standartinform, 2018.
3. Rabinovich, V.A. and Z.Ya. Khavin, *Short Chemical Handbook*. Leningrad: Khimiya, 1991.
4. Attfield, J. “On igniting-point of petroleum,” *Pharmaceutical Journal and Transactions. Second Series*, vol. 8, no. 6, pp. 318-325. 1866.
5. Liebermann, L. „Eine neue Methode zur Bestimmung des Entflammungspunktes von Petroleum,” *Zeitschrift für analytische Chemie*, bd. 21, nu. 1, s. 321-329. 1882. DOI: 10.1007/bf01356472.
6. Stoddard, J.T. “On the determination of the flashing point of petroleum,” *American Chemical Journal*, vol. 4, no. 4, pp. 285-288. 1882.
7. Stoddard, J.T. “On the determination of the flashing point of petroleum,” *American Chemical Journal*, vol. 6, no. 1, pp. 18-23. 1884.
8. Beilstein, F. „Ueber Petroleumprüfung,” *Zeitschrift für Analytische Chemie*, bd. 22, nu. 1. s. 309-316. 1883. DOI: 10.1007/BF01338143.
9. Hörler, H. „Zur Untersuchung und Behandlung des Petroleums,” *Dingler's Polytechnische Journal*, bd. 234. s. 52-61. 1879. accessed June 10, 2019, URL: <http://dingler.culture.hu-berlin.de/article/pj234/ar234028>.
10. Alexeev, S.G., et al, “The first naphthometers for determination of flash point of liquids. 3. Vapor tester,” *Russian Chemical Journal*, 2019 (in press).
11. GOST 12.1.017-80. Explosion and fire hazard of oil products and chemical organic products. Nomenclature of indexes. Moscow: Izdatel'stvo standartov, 1984.
12. GOST 34238-2017. Petroleum products. Methods for determination of flash point by small scale closed cup tester. Moscow: Standartinform, 2017.
13. GOST R ISO 3679-2010. Methyl esters of fatty (FAME). Rapid equilibrium closed cup method of flash point determination. Moscow: Standartinform, 2012.
14. GOST R ISO 13736-2010. Combustible liquids. Determination of Abel closed-cup flash point. Moscow: Standartinform, 2012.
15. GOST R 53717-2009. Petroleum products. Test method for flash point by Tag closed cup tester. Moscow: Standartinform, 2010.
16. “OST/VKS 7872, M.I. 12a-35. Petroleum products. Test methods. Methods for determination of flash and fire point. Common remarks,” *Test methods for petroleum products*, Moscow, Leningrad: Gosudarstvennoe nauchno-tekhnicheskoe izdanie neftyanoy i gorno-toplivnoy literatury, 1946.
17. Apparatus for determining the flash point in a closed crucible TVZ. Instruction Manual. Belgorod: Belgorodskiy opytный zavod GP NPO «Neftekhimavtomatika», 2010.
18. Instruction Manual. ABA 4 Abel Flash Point Tester. Graz: Anton Paar GmbH, 2016.
19. Instruction Manual. TAG 4. Graz: Anton Paar GmbH, 2016.
20. Holde, D. *Untersuchung der Kohlellwasserstofföle und Fette*. Berlin: Verlag von Julius Springer, 1918.
21. *Das Erdöl, seine Physik, Chemie, Geologie, Technologie und sein Wirtschaftsbetrieb*, herausgegeben von C. Engler und H. von Höfer. Leipzig: Verlag von S. Hirzel, bd. IV, 1916.
22. Holde, D. „Ueber die Entflammbarkeit der leicht entzündlichen Destillationsprodukte des Roh-petroleums,” *Chemische Revue Über Die Fett- Und Harz-Industrie*, bd. 6, nu 8, s. 151-152. 1899. Doi:10.1002/lipi.18990060804.
23. Alexeev, S.G., et al, “Characteristics of fire and explosive properties of antiviral drug Triazid and its main semiproducts,” *Pozharovzrybo-zopasnost*, vol. 25, no. 3, pp. 15-20. 2016. DOI: 10.18322/PVB.2016.25.03.15-20.

Alexeev Sergey G. – associate professor of life activity safety department, DrPh (chemistry), associate professor, corresponding member of WASCs, Ural Federal University named by the first President of Russia B.N. El'tzin, +79226021335, e-mail: 3608113@mail.ru.

Bessonov Dmitry V. – senior researcher, postgraduate student, Ural State Fire Service Institute of Emercom of Russia, e-mail: 2730bdv@gmail.com

Smirnov Vitaly V. – senior lecturer, Ural State Fire Service Institute of Emercom of Russia, e-mail: s_vitaly2006@list.ru

Barbin Nicolay M. – director, DrSc (engineering), associate professor, Institute of Physical and Chemical Problems and Technosphere Safety of Ural State Agrarian University, leading researcher, Ural State Fire Service Institute of Emercom of Russia, e-mail: nmbarbin@mail.ru