

УДК 614.841.22:665.71

ПЕРВЫЕ НАФТОМЕТРЫ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ ВСПЫШКИ ЖИДКОСТЕЙ. 1. ОТКРЫТЫЙ ТИГЕЛЬ

С. Г. Алексеев, В. В. Смирнов, Н. М. Барбин

СЕРГЕЙ ГЕНАДЬЕВИЧ АЛЕКСЕЕВ – кандидат химических наук, доцент, старший научный сотрудник научно-инженерного центра «Надежность и ресурс больших систем и машин» УрО РАН, старший научный сотрудник Уральского института государственной противопожарной службы МЧС России, E-mail: 3608113@mail.ru

ВИТАЛИЙ ВЛАДИМИРОВИЧ СМИРНОВ – старший преподаватель кафедры пожарной безопасности в строительстве Уральского института государственной противопожарной службы МЧС России

НИКОЛАЙ МИХАЙЛОВИЧ БАРБИН – доктор технических наук, профессор Уральского института ГПС МЧС России, старший научный сотрудник научно-исследовательского отдела, Директор научно-исследовательского института физических и химических проблем и техносферной безопасности Уральского государственного аграрного университета

620049, г. Екатеринбург, ул. Студенческая 54А. Научно-инженерный центр «Надежность и ресурс больших систем и машин» УрО РАН

620062, Свердловская область, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 22. Уральский институт ГПС МЧС России

620075, г. Екатеринбург, ул. Карла Либкнехта, д. 42. Уральский государственный аграрный университет

Американская нефтяная революция 1859 года и изобретение керосиновой лампы способствовали наступлению керосиновой эры, когда свечное освещение было заменено керосиновым. Побочным эффектом этого явился рост пожаров и взрывов из-за применения небезопасного керосина. В связи с этим возникла потребность в разработке критериев безопасного керосина. Такими показателями выступили температура вспышки и воспламенения. Первый этап создания приборов для определения этих показателей начался в 1862 году и закончился в начале 20-го столетия. Он характеризуется разработкой аппаратов различных конструкций, одной из которых являются тестеры типа «открытый тигель». В статье рассматриваются первые нефтометры (Абея, Тага, Писа, Шоу, Сайболта, Пинкни, Сквайера, штата Индиана, Милокау, Эттела, города Кливленда, Куртуа, Кисслинга, Бренкена, Треуманна, Маркуссона, компании «Соммер и Рунге» и Шлютера). Многие из этих аппаратов не дожили до наших дней и незаслуженно забыты.

Ключевые слова: керосин, нефтепродукт, температура вспышки, температура воспламенения, нефтометр, аппарат, прибор, тестер, пирометр.

FIRST NAPHTOMETERS FOR DETERMINATION OF FLASH POINT OF LIQUIDS. 1. OPEN CUP DEVICES

S. G. Alexeev, V. V. Smirnov, N. M. Barbin

The American oil revolution of 1859 and the invention of a kerosene lamp contributed to the onset of the kerosene era when candle lighting was replaced by kerosene. The side effect of this was the growth of fires and explosions due to the use of unsafe kerosene. There was a need to develop criteria for safe kerosene. The fire (burning) and flash point of kerosene were chosen as such indicators. The first stage of creating instruments to determine these indicators

began in 1862 and ended at the beginning of the 20th century. This stage is characterized by the development of apparatuses of various designs, one of which were «open cup» testers. The first naphthometers (Abel, Tag, Pease, Shaw, Saybolt, Pinkney, Squier, Indiana state, Millochau, Etele, Cleveland, Courtois, Kissling, Brenken, Treumann, Marcusson, Schluter and «Sommer and Runge» company) are considered in the article. Many of these devices have not survived to our day and are undeservedly forgotten.

Keywords: kerosene, oil product, flash point, fire point, naphthometer, apparatus, device, tester, pyrometer.

Появление на свет характеристики «температура вспышки» и экспериментальных методов её определения явилось следствием наступления керосиновой эры, когда керосиновое освещение пришло на смену свечному. Этому прогрессу человечества способствовало два важных события. Во-первых, это американская нефтяная революция, начало которой обычно связывают с именем полковника Эдвина Дрэйка (Edwin L. Drake),¹ когда он нашел нефть в Пенсильвании в 1859 г., а во-вторых, это создание львовским аптекарем Игнатием Лукасевичем (Ignacy Łukasiewicz) керосиновой лампы в 1853 г. [2]. До массового применения двигателей внутреннего сгорания, керосин был основным продуктом переработки нефти, а легкая американская нефть фактически представляла собой 70–85 % неочищенный керосин. Для сравнения можно отметить, что из тяжелой бакинской нефти выход керосина составлял ~20–40 % керосина. Данный недостаток компенсировался большим выходом более дорогих тяжелых нефтепродуктов (смазочных масел и мазута). С 1883 г. США стали рассматривать Россию, как конкурента, поскольку русский керосин на европейском рынке был в среднем на 14 % дешевле американского [3-5].

Широкое использование дешевого керосина в керосиновых лампах и керогазах привело к росту пожаров и взрывов из-за несовершенства конструкций этих приборов и применения «небезопасного» керосина [6-8]. Сложившаяся ситуация побудила исследователей из разных стран направить свои усилия на разработку критериев безопасности и улучшению конструкций керосиновых приборов. Первоначально были предложены примитивные огненные тесты (Fire tests) в трех вариантах. Первый способ заключался в следующем: небольшое количество керосина выливали на поверхность тепловой воды, затем подносилась горящая лучина или тонкая свеча. Если вспышки или воспламенения не происходило, то считалось, что керосин вы-

держал огненный тест. Вторым вариантом предусматривалось увеличение пробы керосина и её встряхивание с сопоставимым объемом теплой воды с последующим тепловым воздействием запального пламени. В третьей вариации предполагалось использование металлического или стеклянного тигля (пробирки) с пробой керосина, который помещался в таз с теплой водой. При этом отмечалось, что наиболее удачной формой этого тигля является тип бутылки. Далее проводилась проверка на вспышку паров керосина с помощью внешнего источника зажигания (горящая лучина или свеча) [9-13]. Очень быстро было установлено, что по точности и воспроизводимости огненные тесты не подходили на роль метода для определения «безопасного» керосина, поэтому были предложены новые показатели – температуры вспышки и воспламенения. Первая характеризовала взрывоопасность керосина, а вторая – его пожароопасность [10]. В 1860-е годы появились первые методы определения температур вспышки и воспламенения, которые развиваются до сих пор [6, 14]. Необходимо отметить, что предложение новых показателей пожаровзрывоопасности керосина потребовало создание новых приборов и методик для их определения.

Первые нефтометры² для их определения были разработаны в Северо-Американских Соединенных Штатах, Британской и Германской империях. В дальнейшем произошел бум, и к их созданию подключились ученые, инженеры из других стран.

Сложившуюся ситуацию в 1887 г. очень метко охарактеризовал профессор К.И. Лисенко: «Исторія послѣдняго десятилѣтія показываетъ, что почти всякій, занимавшійся опредѣленіемъ вспышки керосина, изобрѣталъ и свой собственный нефтометръ, которому онъ давалъ предпочтеніе предъ другими. Между тѣмъ, показанія всѣхъ этихъ приборовъ (если не ошибюсь, числомъ болѣе 100) несогласны между собою и поэтому употребленіе ихъ приводитъ къ недоразумѣніямъ» [15].

¹ В 1860–1920-е гг. термины: нефтометр, прибор, аппарат, пирометр и тестер для определения температуры вспышки (воспламенения) рассматривались, как синонимы. Этот подход сохранен в настоящей работе.

² В 1860–1920-е гг. термины: нефтометр, прибор, аппарат, пирометр и тестер для определения температуры вспышки (воспламенения) рассматривались, как синонимы. Этот подход сохранен в настоящей работе.

В 1920-е гг. закончился этот интересный этап создания приборов для определения температур вспышки и воспламенения, который характеризуется разнообразием подходов к решению этой задачи и естественным отбором наиболее лучших приборов и оптимальных экспериментальных методик. В настоящее время многие из этих тестеров забыты и далеко не все из них сохранились в музеях и частных коллекциях.

Большое разнообразие приборов, созданных на первом этапе во второй половине 19-го и в начале 20-го столетия, конечно требует их классификации. Первая попытка в этом направлении была предпринята в 1882 году доктором Артуром Эллиотом (Arthur H. Elliott), который не просто делил приборы на открытые и закрытые,³ но выделял в них приборы с большим и маленьким тиглем. Отдельно он рассматривал тестер штата Висконсин (Wisconsin State Tester), как частично закрытый, а также аппараты Манна (Mann's Lamp Apparatus), Фостера (Foster's Automatic Tester), Саллерон-Урбана (Salleron-Urbain Apparatus), Пиза (Pease Electric Tester) [16].

В 1913 г. Ирвинг Аллен (Irving C. Allen) и А.С. Кроссфилд (A.S. Crossfield) выделили 6 классов тестеров:

1. открытый тигель (Open-cup tester);
2. полузакрытый тигель (Semiclosed tester);
3. закрытый тигель (Closed tester);
4. открытый прибор с насыщенными парами (Open tester with saturated vapors);
5. паровой аппарат открытого типа (Vapor-pressure tester);
6. перегонный тестер (Distilling tester) [17].

Проведенный нами анализ литературы первого этапа создания нефтометров для определения температур вспышки и воспламенения показывает, что существует еще и 7 класс этих тестеров, который нами назван комбайном. В настоящей статье рассматривается 1-й класс аппаратов – открытый тигель. По типу бани все приборы 1-го класса можно разделить на 4 подкласса: 1а – аппараты с жидкостной баней, 1б – тестеры без бани, 1в – пирометры с воздушной баней и 1г – нефтометры с песчаной баней.

Подкласс 1а – аппараты с жидкостной баней

Прибор Абеля

В 1862 году сэром Ф. Абелем (Sir F. Abel) был представлен первый английский прибор для экспериментального определения температуры вспыш-

ки в открытом тигле и описана методика её определения и предложен безопасный лимит 100 °F для керосина [18]. Однако из-за несовершенства предложенной методики аппарат для определения температуры вспышки не был закреплен в Petroleum Act от 1862 г. В этом документе Английский Парламент заложил только лимит 100 °F для «безопасного» керосина и условия его хранения, и только через 6 лет в 1868 г. данный прибор (рис. 1) приобрел статус официального тестера [10]. Фактически он был создан 3-мя химиками сэром Ф. Абелем, профессором Атфилдом (prof. Attfield) и доктором Лезэби (Dr. Letheby), но в историю данный аппарат вошел как, английский государственный тестер или прибор Абеля.

В Petroleum Act от 1868 года сказано, что этот аппарат состоит из тигля для испытуемого масла, погруженного в баню с водой, нагреваемую небольшой спиртовкой. Температура измеряется термометром. Тигель из тонкой листовой стали изготавливается в форме перевернутого усеченного конуса с глубиной и диаметром основания 2 дюйма. Сосуд для водяной бани диаметром 4,5 дюйма выполняется из жести. Измерительный термометр с шариком около половины дюйма в диаметре, проградуирован по шкале Фаренгейта. При этом каждые 10 градусов должны занимать не менее ½ дюйма на шкале [10].

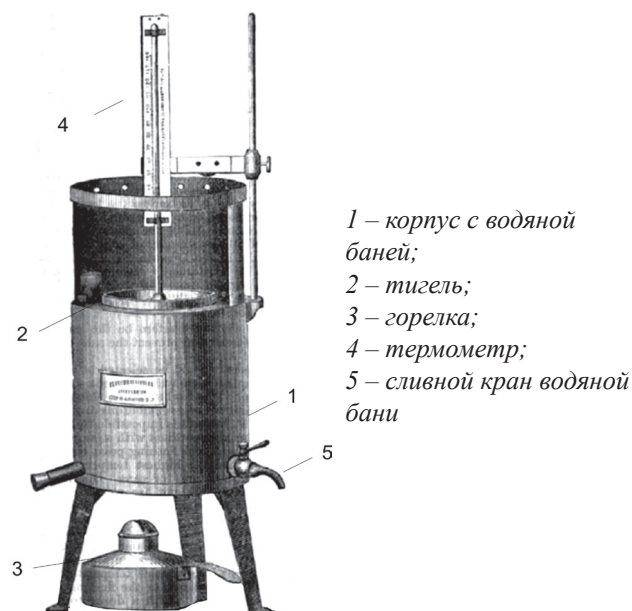


Рис. 1. Аппарат Абеля с открытым тиглем образца 1868 г. [10]

Для проведения испытания в баню заливают холодную воду, в которую устанавливается тигель, заполненный керосином под риску на тигле. Затем подвешивается термометр с таким расче-

³ Сегодня для этих типов приборов используются термины «открытый тигель» (open cup) и «закрытый тигель» (closed cup).



Рис. 2. Прибор Джона Тальябу для определения температуры вспышки [19, 20]

том, чтобы шарик термометра был погружен в испытуемую жидкость. Экран из картона или дерева (см. рис. 1) с размером $\frac{2}{3}$ самого аппарата служит для защиты от воздушных потоков. С помощью спиртовки осуществляется нагрев водяной бани аппарата. При 90 °F над поверхностью зеркала керосина в тигле на уровне контрольной проволоки, которая имеется в тигле, проносят «небольшое» пламя. При отсутствии вспышки эту операцию повторяют через каждые 2–3 градуса, до фиксирования вспышки паров керосина [10].

Несмотря на кажущуюся простоту тестера Абеля и вышеприведенной методики, для работы на этом приборе требовалась соответствующая подготовка и опыт. Кроме того, различное толкование «небольшого» пламени сильно влияло на воспроизводимость и сходимость результатов испытаний проб керосина. Тем не менее, с помощью данного прибора было установлена разница между заявленной температурой вспышки американского керосина (120 °F) и фактической (~100 °F), определенной на тестере Абеля открытого типа [10].

Приборы Тальябу (Тага) и их аналоги⁴

16 сентября 1862 г. Джон Тальябу (John Tagliabue) запатентовал первый американский прибор с открытым тиглем для определения температур вспышки и воспламенения нефтепродуктов (рис. 2) [19].

Принцип работы тестера заключается в следующем: в тигель 4 заливается горючая жидкость до риски 8, затем тигель 4 устанавливается в водяную баню 3, при этом излишки воды удаляются

через отверстия 9. Зажигается фитиль 7, расположенный в стеклянной трубке 6, внутри корпуса прибора устанавливается зажженная спиртовка 2. При достижении температуры керосина близкой к температуре вспышки спиртовка удаляется. Дальнейший нагрев осуществляется за счет инертности водяной бани. Если вспышки паров исследуемой жидкости не наблюдается, то водяную баню дополнительно непродолжительное время подогревают спиртовкой, после чего её снова удаляют и так эти действия повторяют до тех пор, пока не произойдет вспышка. В дальнейшем в качестве запала использовалось внешнее небольшое пламя свечки или лучины [16].

Прибор Джона Тальябу оказал большое влияние на изобретателей тестеров для определения температуры вспышки не только в Америке, но и в других странах. В качестве примеров можно привести пирометр Арнабольди (Arnaboldi), датский прибор и тестеры штатов Миннесота (Minnesota) и Индиана (Indiana), в которых изменения коснулись только размеров аппарата, материала тигля и возможности установки механической мешалки [16, 21, 22]. В литературе отмечается, что открытый тигель Тага широко и долго использовался в США, как тестер для контроля экспортируемого керосина [22-25].

28 октября 1862 г. его однофамилец Джузеппе Тальябу (Giuseppe Tagliabue) запатентовал пирометр (рис. 3) для определения температуры вспышки [26], который в 1863 году был отмечен серебряной медалью Американского института города Нью-Йорка [27]. По вышеприведенной классификации он относится ко 2-му классу (полузакрытый тигель).

При повороте крышки тестер Джузеппе Тальябу превращается в прибор 1-го класса – открытый тигель (рис. 3). Необходимо отметить, что в 1880-е

⁴ Таг (Tag) сокращение от фамилии Тальябу (Tagliabue). С 1900-х гг. по настоящее время вместо полной фамилии используется её сокращение – Таг.

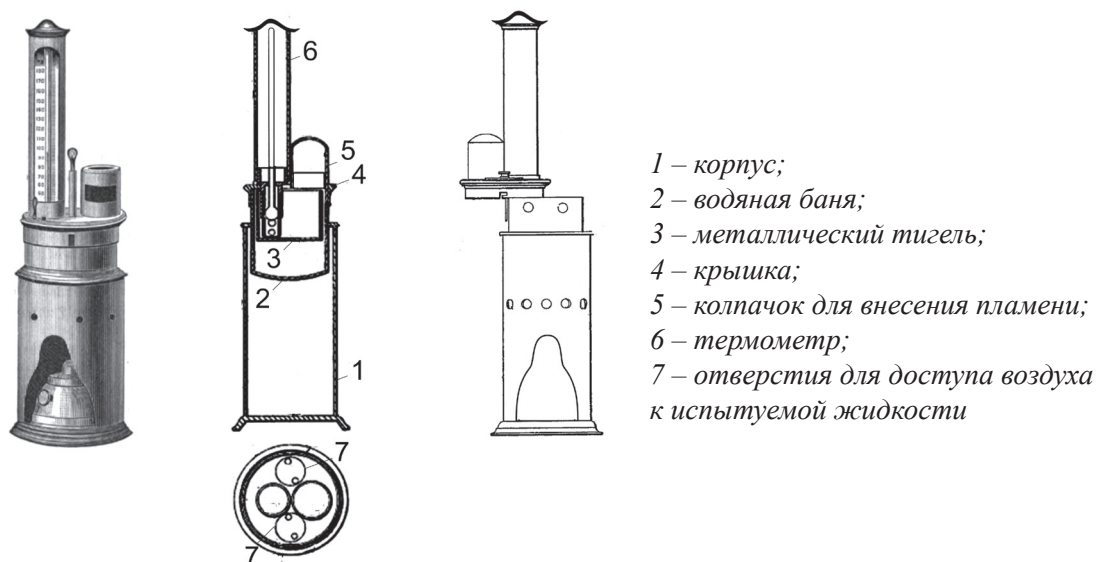


Рис. 3. Прибор Джузеппе Тальябу типа открытый тигель [16, 22, 26]

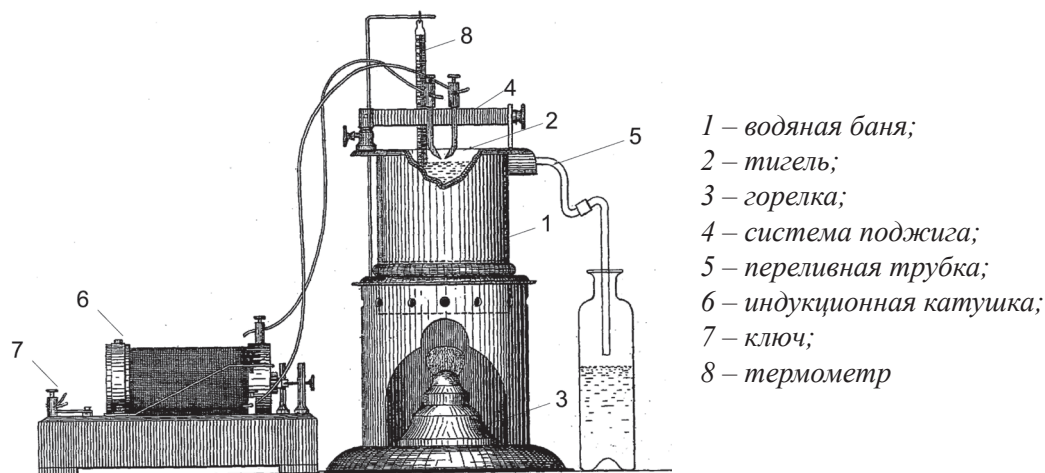


Рис. 4. Тестер Френсис Писа [29]

годы была предложена модификация данного прибора увеличенных размеров, которая получила название тестер Тальябу большой или новой конструкции [16, 22, 28]. Пирометр Джузеппе Тальябу полузакрытого класса использовался в качестве прототипа при создании Артуром Эллиотом (Arthur H. Elliott) нефтометров штатов Нью-Йорк (New York), Висконсин (Wisconsin) [16, 22].

В 1880 г. Френсис Пис (Francis S. Pease) запатентовал тестер с электрической системой зажигания [29]. Как видно из рисунка 4 за основу им был принят пирометр Джузеппе Тальябу, с которого была удалена крышка и установлена система электрического поджига горючих паров жидкостей.

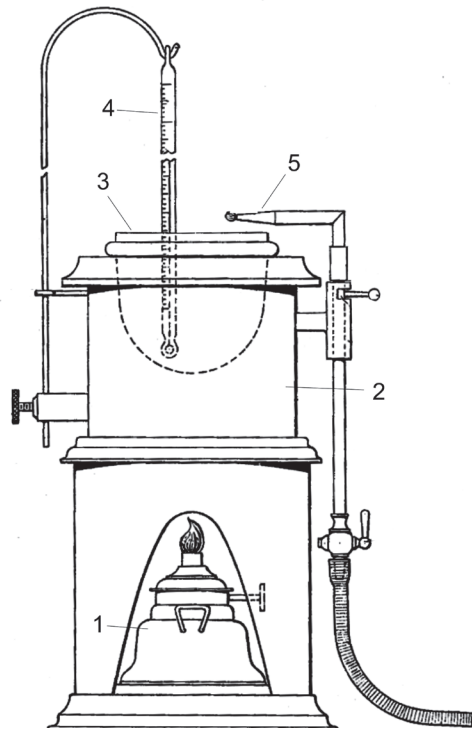
Кардинальное изменение прибора Джузеппе Тальябу произошло в 1918 году, когда его сын Чарльз Тальябу (Charles J. Tagliabue) предложил новую конструкцию тестера (рис. 5), в котором

обновленный тигель не имел плоского дна [30]. В 1921 г. метод открытого тигля Чарльза Тальябу (Тага) был закреплен в американском стандарте ASTM D 1310. В настоящее время данный метод применяется в стандартах ASTM D 1310 и ASTM D 3143 [21, 31].

Прибор Шоу

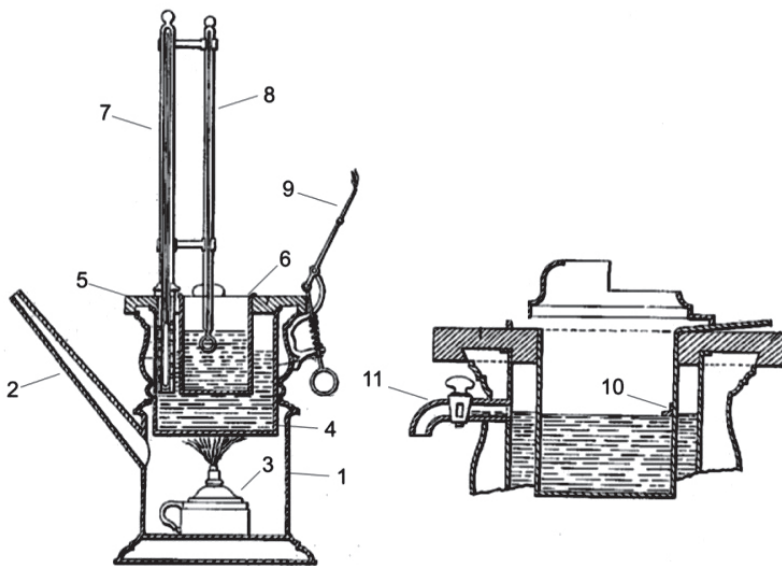
В 1866 г. Джордж Шоу (George E. Shaw) запатентовал прибор (рис. 6) для определения температуры вспышки с открытым тиглем собственной конструкции [32].

Аппарат Шоу представляет собой металлическую печь 1 с дымоходом 2 для отвода продуктов горения, водяную баню 4 с крышкой 5 из материала с низкой теплопроводностью (мрамор, камень, дерево, пробка, закаленная резина, стекло и др.),



- 1 – нагревательная горелка;
- 2 – водяная баня;
- 3 – тигель;
- 4 – термометр;
- 5 – запальная горелка

Рис. 5. Прибор открытый тигель Чарльза Тальябу [30]

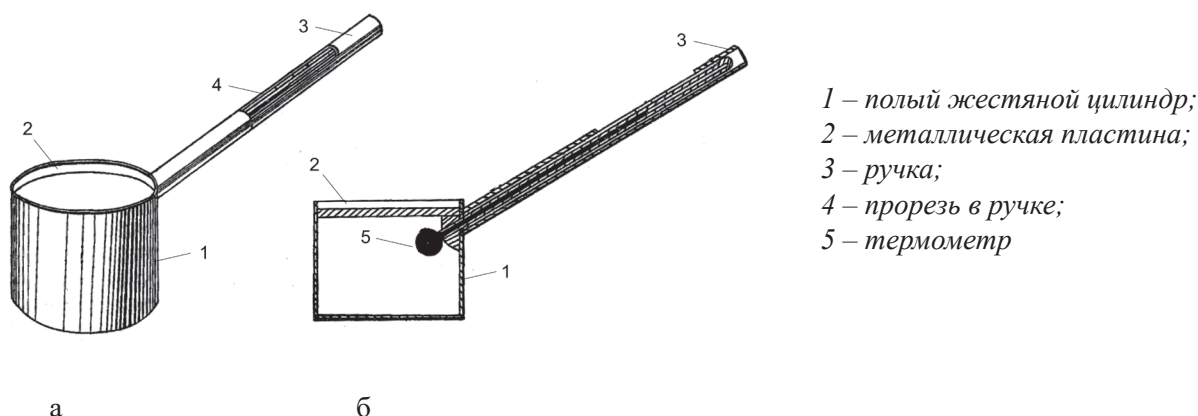


- 1 – печь;
- 2 – дымоход;
- 3 – нагревательная лампа;
- 4 – водяная баня;
- 5 – крышка водяной бани;
- 6 – тигель;
- 7 – термометр для водяной бани;
- 8 – термометр для керосина;
- 9 – запальная горелка;
- 10 – риска для контроля уровня испытуемой жидкости;
- 11 – кран для слива лишней воды

Рис. 6. Аппарат Джорджа Шоу [32]

металлический тигель 6. При испытании исследуемая жидкость заливается в тигель до отметки 10, расположенной на одном уровне с краном 11, что обеспечивает одинаковый уровень масла в тигле и воды в водяной бане. Прибор снабжен двумя термометрами 7, 8 для контроля температуры бани и жидкости в тигле. Запальная горелка 9 закреплена на подвижном рычаге с пружиной. Нажатием на кольцо рычага оператор подносит горелку к поверхности испытуемой жидкости.

В качестве недостатка данного прибора можно отметить, что отсутствие в верхней части бани отверстий для слива избыточного количества воды создает нежелательные условия для создания избыточного давления в воздушном пространстве бани. Несмотря на технологичность тестера Шоу,



1 – полый жестяной цилиндр;
2 – металлическая пластина;
3 – ручка;
4 – прорезь в ручке;
5 – термометр

Рис. 7. Тестер Генри Хатсхорна

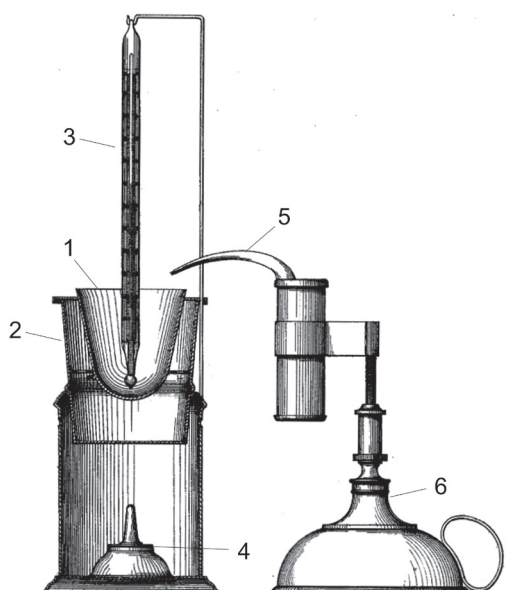
а – общий вид; б – разрез [36]

он практически не нашел широкого практического применения [33-35].

Тестер Генри Хатсхорна

В 1869 г. Генри Хатсхорн (Henry M. Hartshorn) зарегистрировал оригинальную конструкцию тигля (рис. 7), которая представляла собой полый жестяной цилиндр 1 с ручкой 3, внутри которой помещен термометр, градуированный на 100, 110 и 120 °F и закрепленный с помощью цементного раствора. В ручке 3 также имеется прорезь 4 для считывания показаний термометра. В верхней части этого цилиндра находилась толстая металлическая пластина 2 из меди или бронзы, частич-

но заглубленная вовнутрь цилиндра 1. В результате этого возникает некоторое подобие со сковородкой. Для определения температуры вспышки на пластину 2 наливают тонкий слой исследуемого осветительного масла (керосина), после чего тигель помещают в водяную баню. Нагрев осуществляют с помощью спиртовки. Первый тест на вспышку осуществляют при 100 °F, при отказе тест повторяют при следующем граничном показании термометра (110 °F). В случае повторного отказа эксперимент на вспышку выполняют при 110 °F. При вспышке исследуемой жидкости при температуре 110 °F и выше считается она безопасна, поскольку её температура вспышки превышает официальный лимит штата Массачусетс (Massachusetts) США



1 – тигель;
2 – водяная баня;
3 – термометр;
4 – масляная горелка;
5 – запальная горелка;
6 – подставка запальной горелки

Рис. 8. Открытый тигель Фергюссона Сквайера [37]

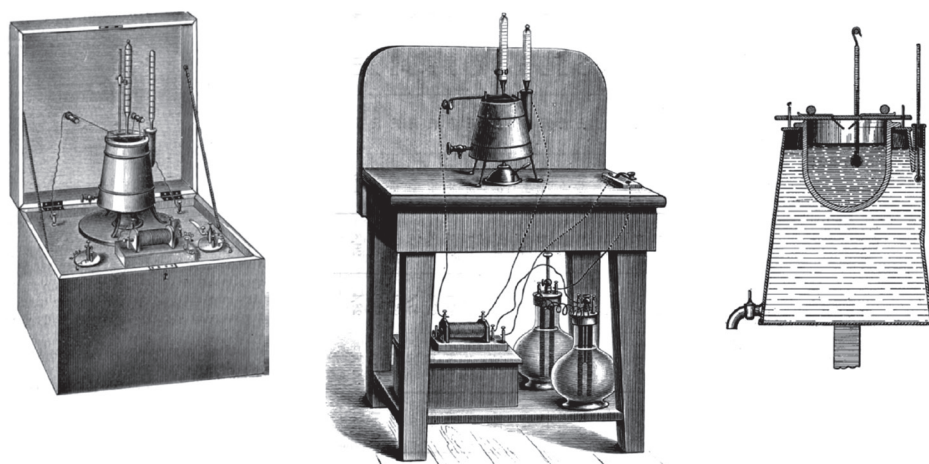


Рис. 9. Электрический тестер Сайболта [16, 22, 23, 25]

для безопасного керосина [36]. Фактически данный прибор создавался для экспресс-анализа. Данные о его практическом применении отсутствуют.

Прибор Фергюса Сквайера

Фергюс Сквайер (Feargus V. Squire) предложил свой вариант аппарата подкласса 1а (рис. 8) в 1877 г. В качестве его особенностей можно отметить, что тигель не имеет плоского дна и наличие подставки для запальной горелки, которая позволяет каждый раз осуществлять движение запального пламени на одной высоте по отношению к зеркалу испытуемого керосина [37].

Электрический тестер Сайболта

В 1879 г. Джордж Сайболт (George M. Saybolt) запатентовал прибор (рис. 9) с электрическим зажиганием, который в этом же году был одобрен Нью-Йоркской товарной биржей [16, 22, 38].

Аппарат Сайболта состоит из водяной бани в форме усеченного конуса, стеклянного тигля, двух термометров, эбонитовой планки с двумя платиновыми электродами, индукционной катушки и гальванического элемента с необходимыми проводами для крепления. Тигель наполняется маслом до отметки на уровне $\frac{1}{8}$ дюйма от платиновых электродов.

Для испытания в водяную баню наливается вода комнатной температуры и разогревается до 100 °F, после чего нагревательная лампа удаляется и в баню устанавливается тигель с испытуемой жидкостью. Когда температура жидкости достигнет 90 °F, нажатием на ключ, похожий на телеграфный, пропускается первая искра. Если вспыш-



1 – градуированная трубка;
2 – колба с терморасширяющейся жидкостью;
3 – исследуемая жидкость (керосин);
4 – запальная горелка;
5 – спиртовка

Рис. 10. Прибор Пинкни [39]

ки не произошло, нагревательная лампа устанавливается под водяную баню до конца испытания. Для жидкостей с температурой вспышки 110 °F и выше зажигание проводится при 95, 100, 104, 108, 110, 112, 115 °F. Для жидкостей с температурой вспышки 120 °F и выше зажигание проводится при 100, 110, 115, 118, 120, 122, 125 °F. Для жидкостей с температурой вспышки 130 °F и выше зажигание проводится при каждом повышении температуры на 5 °F [16, 22, 38].

Аппарат Пинкни

В 1879 году Томас Пинкни (Thomas De Witt Pinckney) запатентовал в штате Нью-Йорк оригинальный прибор для тестирования керосина (рис. 10) [39].

Особенностью данного аппарата является то, что он, по сути, сам является большим термометром. Колба **2** выполняет две функции: шарика термометра и нагревательной бани. При нагревании спиртовкой **5** колбы **2** терморасширяющая жидкость начинает заполнять градуированную по температуре трубку **1**. С помощью запальной горелки **4**, осуществляют тест на вспышку исследуемой жидкости **3**. В качестве недостатков тестера Пинкни следует отметить, что изобретатель пренебрег теплопроводностью материала колбы и тестируемого масла, поэтому по точности измерения температуры он уступает обычным термометрам. Информация о практическом применении данного нафтометра отсутствует.

Другие тестеры подкласса 1а

В литературе встречаются упоминания о приборах Албрехта (Albrecht), Аллена (J. Allen), Этфилда (J. Attfield), Чандлера (C.F. Chandler), Эрнеке и Ганнеманна (Ernecke and Hannemann), Кула (Kull) и других, относящихся к подклассу 1а [17, 22, 40, 41]. Также предлагалось заменить цилиндрический тигель на сосуд с горлышком, напоми-

нающий спиртовку [13]. Для удобства работы испытателя также была разработана ручная электрическая зажигалка [42].

Подкласс 1б – тестеры без бани

Прибор Милокау

В 1865 году Адольф Милокау (Adolf Millochau) запатентовал первый аппарат (рис. 11), в котором отсутствует баня как таковая. Для испытания горючей жидкости в сосуд **1** наливается масло, зажигается фитиль **3**. Генерируемое тепло передается через стенки перфорированной фитиль-трубки испытуемому маслу, на поверхности которого образуются горючие пары. С помощью термометра фиксируется температура масла, при которой происходит вспышка паров [43].

Тестер Эттела

В 1924 году Клауд Эттел (Claud Ettele) запатентовал оригинальный прибор (рис. 12), который состоит из металлического стержня **1** с выемкой **2** для исследуемой жидкости. В одном конце имеется отверстие, в котором установлен электронагревательный элемент **5**. Металлическая пробка **6**, обеспечивает равномерный нагрев стержня **1** по высоте. Электроды **4** служат источником зажигания, а температура жидкости контролируется термометром **3**. Достоинством данного нафтометра является

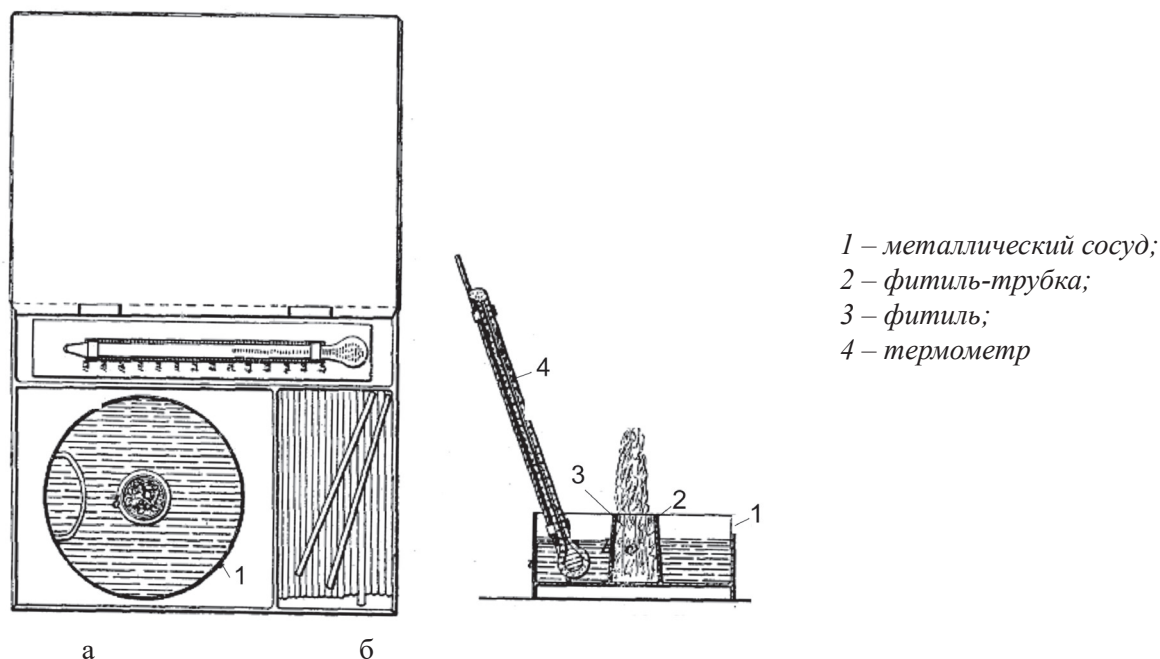


Рис. 11. Прибор Милокау [43]

(а) – общий вид в футляре для транспортирования и хранения; (б) – схема прибора

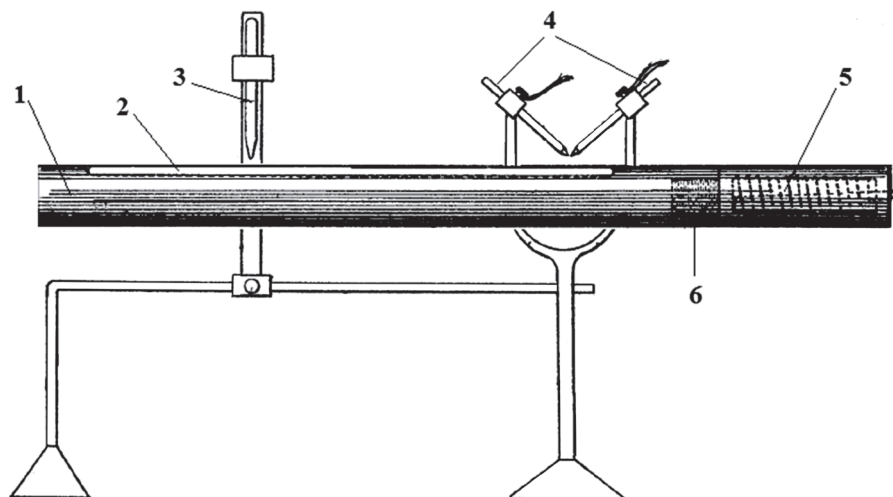


Рис. 12. Первый вариант прибор Клауда Эттела [44]

ся использование небольших проб жидкости, поэтому его можно рассматривать прародителем существующего в настоящее время сета-флэш метода. Второй вариант тестера Клауда Эттела отличается от представленного на рисунке 12 тем, что в нем отсутствовал электронагрев, а правый конец прибора (ориентация по рисунку 12) нагревался с помощью горелки [44].

Подкласс 1в – пирометры с воздушной баней

Аппарат Кливленда

Прибор города Кливленда (Cleveland) является развитием грубого и пожароопасного мето-

да, когда тигель с исследуемой жидкостью непосредственно подвергался нагреву с помощью газовой горелки или спиртовки (рис. 13 а) [45]. На рисунке 13 б, в представлены первые модели аппарата Кливленда, которые практически не отличались от прототипа. Следующим шагом в эволюции данного прибора стало осуществление нагрева тигля через асбестовую пластину (рис. 13 г). На рисунке 14 приведена следующая модификация данного аппарата, которая используется для испытаний нефтепродуктов с высокой температурой вспышки до сих пор. В данном приборе наряду с асбестовой прокладкой используется толстая металлическая шайба из теплоемкого материала, которая способствует равномерному нагреву тигля [31, 46-50].

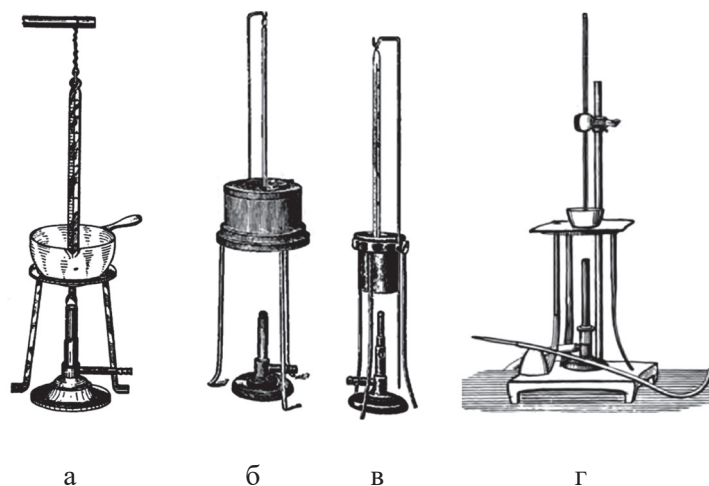
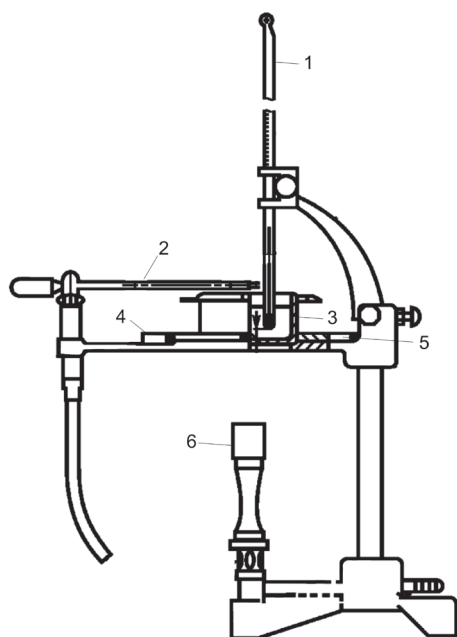
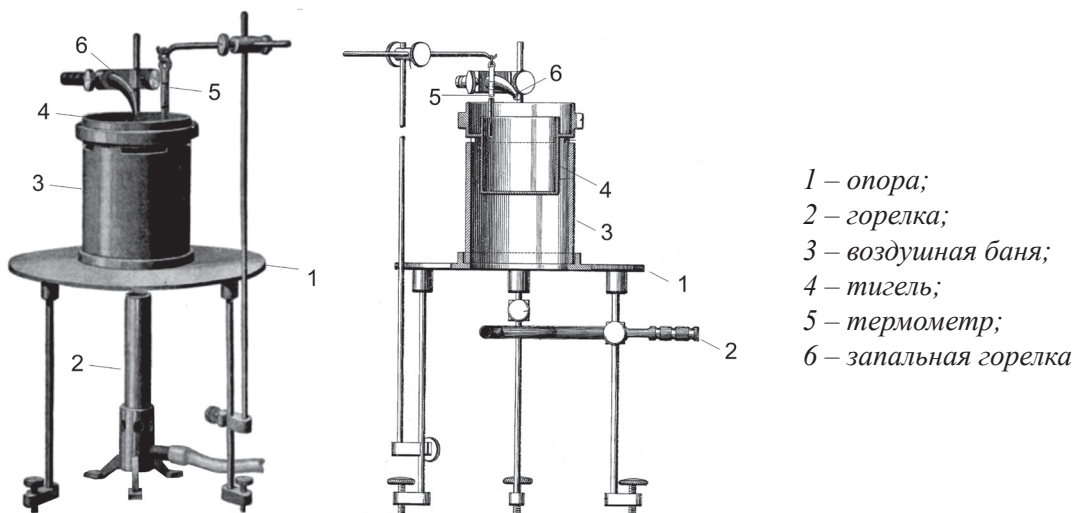


Рис. 13. а – грубый метод определения температуры вспышки [45], б-г – первые варианты прибора Кливленда [46-48]



- 1 – термометр;
- 2 – запальная горелка;
- 3 – тигель;
- 4 – металлический держатель приспособления для подачи пламени;
- 5 – металлическая шайба из теплоемкого материала;
- 6 – горелка

Рис. 14. Аппарат города Кливленд [31, 49]



- 1 – опора;
- 2 – горелка;
- 3 – воздушная баня;
- 4 – тигель;
- 5 – термометр;
- 6 – запальная горелка

Рис. 15. Два варианта прибора Фернанда Куртуа [54]

Метод и тестер Кливленда стал первым американским прибором типа открытый тигель, который в 1921 году был закреплен в американском стандарте ASTM D 93 [31].

В настоящее время данный метод испытаний топлив с температурой вспышки более 79 °С закреплен также в ряде международных и национальных стандартах, в том числе и в России [51-53].

Прибор Куртуа

В 1905 году в штате Нью-Джерси США Фернанд Куртуа (Fernand Courtois) запатентовал

прибор для определения температуры вспышки. Его особенностью является наличие отверстия в станине 1 и отсутствие дна в бане 3. Горячие продукты сгорания газовой горелки 2 попадают во внутреннее пространство бани 3 и нагревают тигель 4 с исследуемой жидкостью. Для выхода продуктов сгорания в бане 3 предусмотрены отверстия. Изобретение Куртуа позволяет с помощью регулировочных опор изменять положение тигля и запальной горелки по вертикали, что позволяет более равномерно осуществлять нагрев тигля с испытуемой жидкостью (рис. 15) [54, 55].

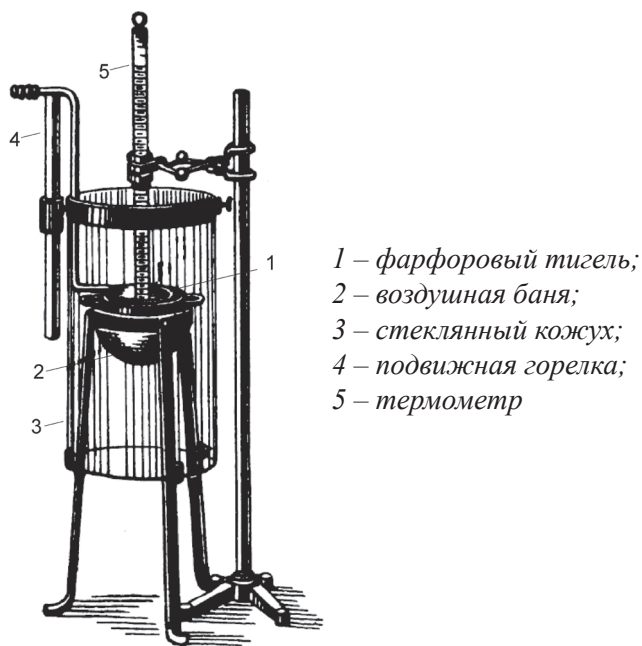


Рис. 16. Аппарат Кисслинга образца 1902 года [56, 57]

- 1 – фарфоровый тигель;
- 2 – воздушная баня;
- 3 – стеклянный кожух;
- 4 – подвижная горелка;
- 5 – термометр

дена замена песчаной на медную воздушную баню 2 с асбестовой прослойкой. При этом диаметр бани уменьшился до 65 мм. В приборе также использован новый фарфоровый тигель 1 с размерами 38×48 (Ø×h) мм и газовая запальная горелка 4 [56, 57].

Подкласс 1г – нафтометры с песчанной баней

Приборы Бренкена и Треуманна

Во второй половине 19-го столетия на территории Германской империи появились приборы Бренкена (Brenken)⁶ и Треуманна (Treumann) для тестирования нефтепродуктов с высокой температурой вспышки [60-62]. В 1890–1920-е годы тестер Треуманна использовался Управлением государственных железных дорог Германии для определения температуры вспышки смазочных масел [22]. В 1920-е годы также допускалось определение температуры вспышки мазута по методу Бренкена [63]. Как видно из рисунков 17а и 17б эти аппараты раз-

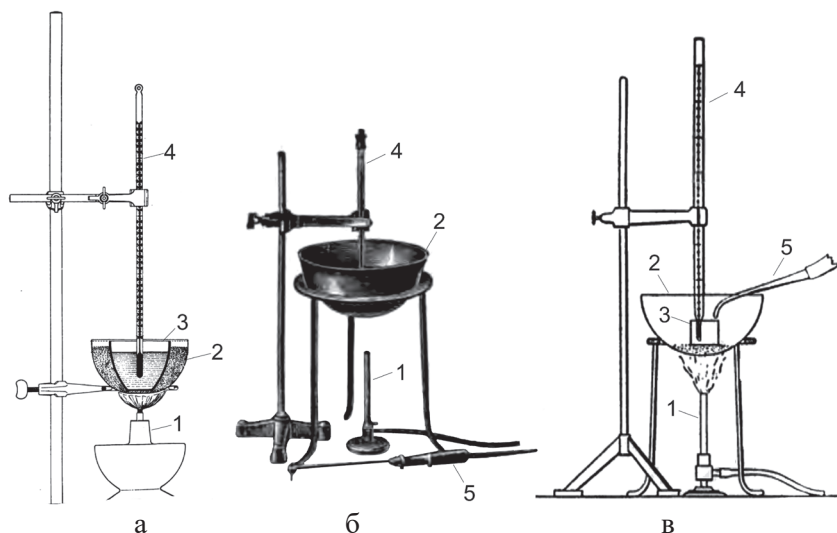


Рис. 17. Аппарат Бренкена (а) и прибор Треуманна (б, в)

- 1 – нагревательная горелка;
- 2 – песчаная баня;
- 3 – фарфоровый тигель;
- 4 – термометр;
- 5 – запальная горелка

Аппарат Кисслинга

В 1902 году Рихард Кисслинг (Richard Kissling или Kissling) под влиянием конструкции нафтометра Пенски-Мартенса предложил новую модель собственного аппарата⁵ (рис. 16), в которой прове-

личаются друг от друга степень погружения тигля в песок и размерами тигля и песчаной бани. В приборе Бренкена фарфоровый тигель имеет высоту 47 мм и диаметр 64 мм, а в аппарате Треуманна высота и диаметр тигля составляют 40 мм, а диаметр стальной песчаной бани – 180 мм [60, 62]. При этом в методе Бренкена предусматривалось, что высота слоя жидкости должна быть ниже верхнего уровня слоя

⁵ Тестер Пенски-Мартенса (Pensky-Martens) относится к 3-му классу аппаратов «Закртытый тигель». Пирометры этого класса будут рассмотрены в 3-ей части серии «Первые нафтометры для определения температуры вспышки жидкостей». Старая конструкция прибора Кисслинга приведена в разделе «Подкласс 1г – нафтометры с песчанной баней».

⁶ Нафтометр Бренкена также применялся в Российской империи и Советском союзе (ОСТ 7872 МИ 12Д-35) для определения температуры вспышки смазочных масел, мазутов, гудронов и тяжелых «остатков» нефтепереработки [58, 59].

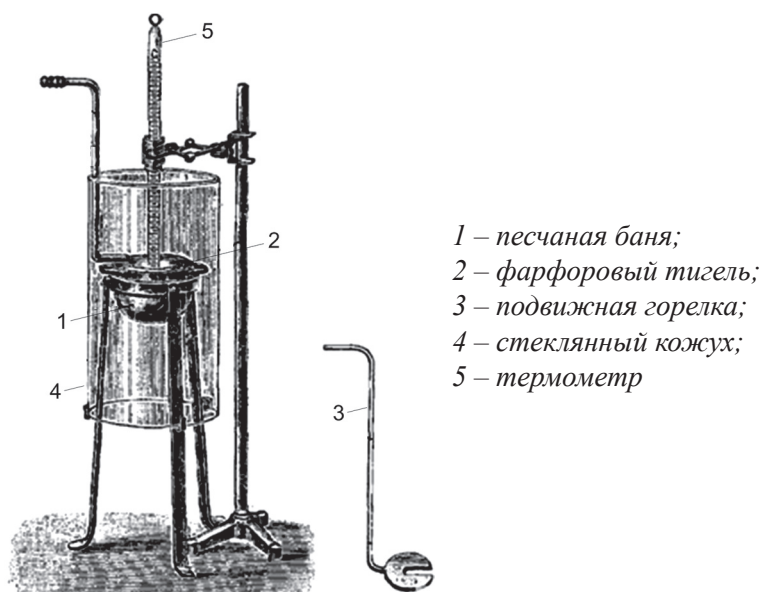


Рис. 18. Аппарат Кисслинга [65]

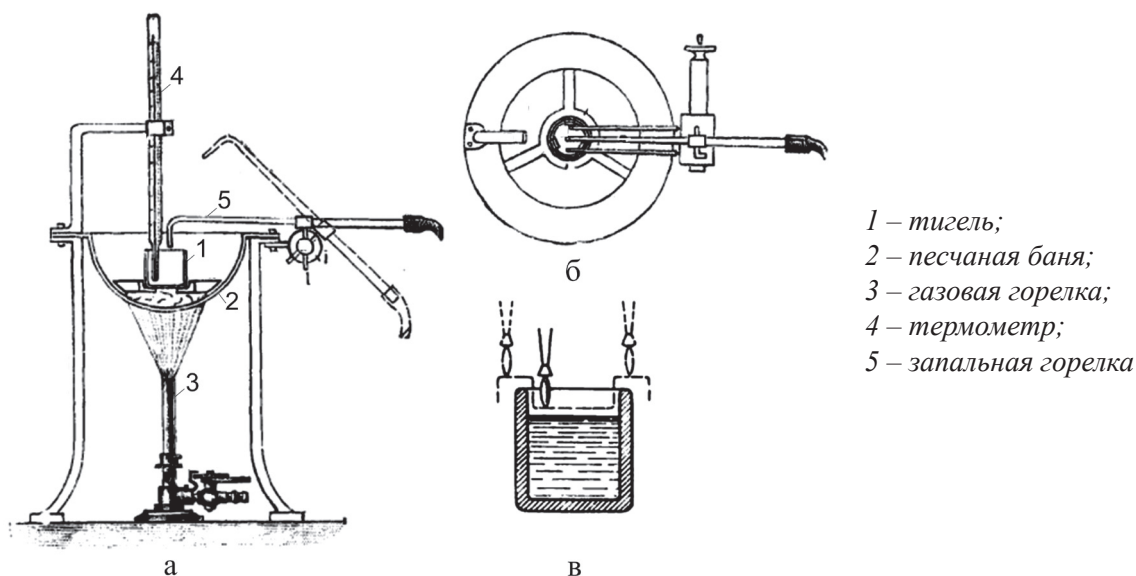


Рис. 19. Первый вариант аппарата Маркуссона [34, 57, 66]
 а – общий вид, б – вид сверху; в – схема движения пламени горелки

песка в бане (рис. 14а), а в методике Треуманна наоборот использовался тонкий слой песка в бане и небольшое погружение тигля в слой песка [47, 60, 62].

В настоящее время метод Бренкена упоминается в ряде международных и национальных стандартов для испытания нефтепродуктов с температурой вспышки более 79 °С [51, 52].

Аппарат Кисслинга

В 1899 году Рихард Кисслинг сообщил о новом аппарате, который можно рассматривать, как среднее между приборами Бренкена и Треуманна. Те-

стер Кисслинга включает медную баню 1 диаметром 70 мм и высотой 50 мм, фарфоровый тигель 2 диаметром 40 мм и высотой 45 мм, держатель источника зажигания (лучины) 3, защитный экран из термостойкого стекла 4 100×200 мм и термометр 5 (рис. 18). Аппарат Кисслинга предназначен для тестирования смазочных материалов с высокой температурой вспышки [64, 65].

Прибор Маркуссона

В 1907 году доктор Маркуссон (J. Marcusson) сообщил о модификации прибора Треуманна.

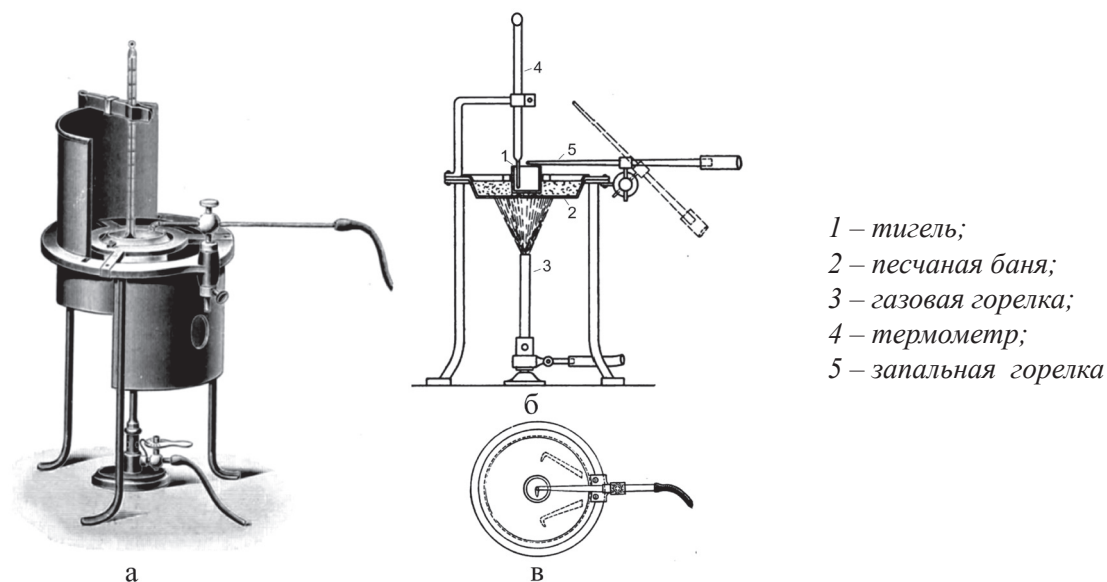


Рис. 20. Второй вариант аппарата Маркуссона для испытания моторных масел [34, 57, 66]
а – общий вид; *б* – сечение; *в* – вид сверху

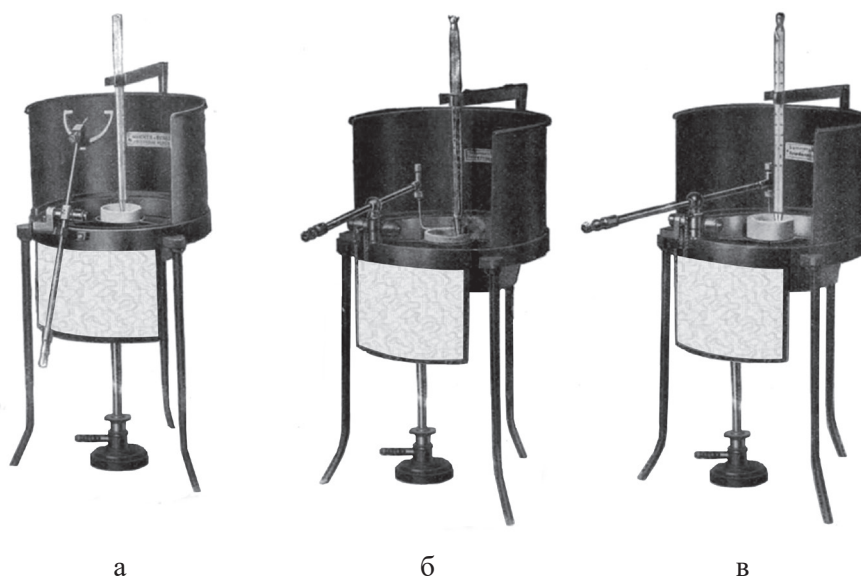


Рис. 21. Два варианта нефтометров фирмы Sommer & Runge:

а – прибор для испытания смазок для немецких железных дорог; *б* – тигель в положении для испытания машинных и моторных масел; *в* – тигель в положении для испытания смазок для осей железнодорожных вагонов

Им было предложено 2 модификации, в которых сохранены размеры бани и тигля аппарата Треуманна (рис. 19 и 20). Их отличие заключается в способе крепления и степенях свободы запальной горелки. Во втором варианте слой песка достаточно тонкий, поэтому его не видно на рисунке 20. Первый вариант прибора Маркуссона использовался для определения температур вспышки и воспламенения смазочных материалов осей железнодорожных вагонов с температурой вспышки 150-160 °С, а второй для испытаний машинных и моторных масел (рис. 19 и 20) [34, 57, 66].

Метод Маркуссона⁷ нашел отражение в одном из первых немецких стандартов (DIN-DVN 3661 от 1932 года), и он заменил метод Бренкена в испытательных лабораториях Управления железных дорог Пруссии и других германских земель [68].

Модификации прибора Маркуссона

Компания «Соммер и Рунге» (Sommer & Runge) предложила два варианта модификации те-

⁷ В литературе начала 20-го столетия встречается ошибочное трактование прибора Маркуссона, как аппарата Бренкена [57, 67].

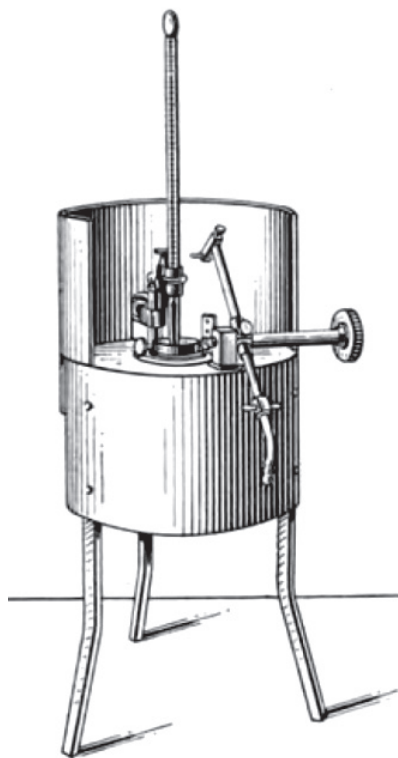


Рис. 22. Аппарат Шлютера [69]

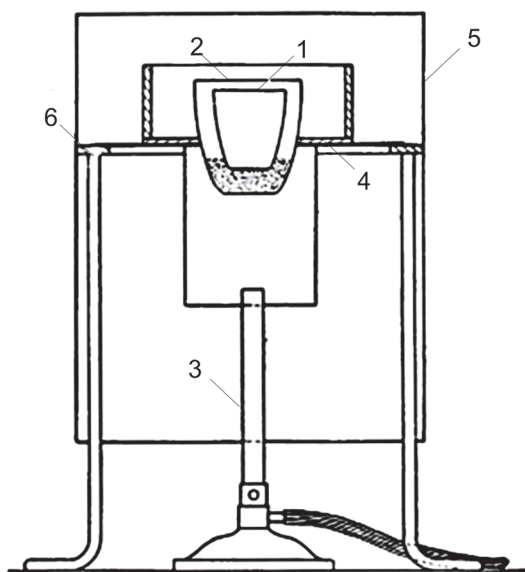
стеров Маркуссона (рис. 21а и 21б,в). Отличительной особенностью приборов компании «Соммер и Рунге» является подвижность горелки в вертикальном и горизонтальном положении, а также возможность регулирования положения тигля относительно поверхности песка в песчаной бане. Необходимо отметить, что 2-й вариант прибора является универсальным и позволяет определять температу-

ры вспышки и воспламенения не только машинных и моторных масел, но и смазок для осей железнодорожных вагонов, для этого необходимо только изменить положение тигля (рис. 21 б,в) [68, 69].

При проведении экспериментов по определению температуры вспышки тяжелых нефтепродуктов немецким химиком Шлютером (Schlüter) обнаружено, что температура испытуемого масла различна в зависимости от положения термометра в тигле. На основе аппарата Маркуссона им был сконструирован прибор (рис. 22), в котором шарик термометра располагается на расстоянии не более 5 мм от дна и стенок тигля. Необходимо отметить, что воспламенение паров горючего масла в этом тестере происходит в центре поверхности тигля. Подвижная горелка выполнена с возможностью поворота вокруг горизонтальной оси. Во время испытания сопло запальной горелки подносится к поверхности масла в горизонтальном положении, расстояние до поверхности регулируется. Данный аппарат был предложен Шлютером в 1928 году техническому комитету IX (смазки) немецкого общества по техническому тестированию материалов в качестве эталонного при возникновении спорных результатов испытаний, однако это предложение не было принято [69].

Тестер штата Огайо (Ohio tester)

В 1920-е годы в Штате Огайо (Ohio) США наряду со стандартным прибором Фостера (Foster) полузакрытого типа применялся тестер типа открытый тигель (рис. 23), который можно рассматривать, как модификацию аппаратов Бренкена и Треуманна, хотя сотрудники университета шта-



- 1 – тигель;
- 2 – песчаная баня;
- 3 – запальная горелка;
- 4 – асбестовая прокладка;
- 5 – экран;
- 6 – опора

Рис. 23. Тестер штата Огайо [70]

та Огайо говорят о его подобии с тестером Кливленда [70].

В литературе 1920-х гг. встречаются упоминания о приборах Стоебера (Stoeber), Волкера (Walker), Хербига (Herbig) и др., которые относились к классам 1в,г [17].

Заключение

Первый этап создания нефтометров бурно начался в 1862 году и завершился в 1920-е годы. Первоначально он характеризовался разнообразием конструкций аппаратов для определения температур вспышки и воспламенения. Но в конце этого периода произошел естественный отбор наиболее совершенных приборов. Из 1-го класса к ним относятся приборы Чарльза Тальябу (открытый тигель Тага), Кливленда, Бренкена, Маркуссона, которые начали закрепляться в национальных стандартах и ведомственных инструкциях. Однако в рекламных каталогах 1900-1910 гг. можно встретить коммерческие предложения по приобретению и других нефтометров, которые обсуждены в нашей статье [71-73]. В пособии по аналитической химии от 1920 года предлагается определять температуру вспышки и воспламенения смазочных масел в одном из первых вариантов нефтометра Кливленда (см. рис. 13б) [74].

В следующих публикациях будут рассмотрены другие классы нефтометров для определения температур вспышки и воспламенения.

Литература

1. *Yergin D.* The Prize. The Epic Quest for Oil, Money, and Power. N.Y.: Simon&Schuster, 1991. p. 26.
2. *Frank A.F.* Oil Empire: Visions of Prosperity in Austrian Galicia. Cambridge (USA): Harvard University Press. 2005. p. 57.
3. *Менделеев Д.И.* Сочинения / Под ред. В.Г. Хлопина, С.И. Вольфовича, И.В. Гребенщикова и др. Л.-М.: изд-во АН СССР. 1949. т. X. 832 с.
4. *Stansky S.* Chemische Revue. 1898. Bd. 5. Heft 12. s. 229.
5. *Лазарев М.И.* Современное положение русской нефтяной промышленности и нефтяного экспорта. СПб.: Типография И.Н. Скороходова. 1889. 142 с.
6. *Алексеев С.Г., Смирнов В.В., Барбин Н.М.* Техносферная безопасность. 2016. № 4(13). с. 35.
7. *Алексеев С.Г., Смирнов В.В., Барбин Н.М.* История науки и техники. 2017. № 12. с. 60.
8. *Alexeev S., Smirnov V., Barbin N., Alexeeva D.* Process Safety Progress. 2018. v. 37. №00. p. 000. Doi: 10.1002/prs.11949.
9. *Рудницкий В.С.* Пожарное дѣло въ С.-Петербургѣ. Историческій очеркъ / Подъ ред. М.А. Кирилова. С-Пб.: «Сѣверная электропечатня» Эд.Эд. Новицкаго. 1903. 119 с.
10. *Thomson J.H., Redwood B.* Handbook on Petroleum. L.: Charles Griffin and Co. Ltd. 1901. 298 p.
11. *Gibbons W.S.* Kerosene oil: What it is; with causes and prevention of accidents in its use, together with upwards of fifty analyses and experiments with samples sold in Melbourne. Melbourne: F. Bailliere, Publisher & Importer. 1862. 33 p.
12. *Смоленский П.О.* Простѣйшіе способы изслѣдованія и оцѣнки доброкачественности съѣстныхъ припасовъ, напитоковъ, воздуха, воды, почвы, жилищъ, освѣтительныхъ матеріаловъ и проч. / Под ред. С.А. Пржибытека. СПб.: Типография Я. Трей. 1908. вып. I. 580 с.
13. *Эрисман Ф.Ф.* Курсъ гигиены. М.: Типография А.А. Карцева. 1887. т. II. С. 235.
14. *Алексеев С.Г., Смирнов В.В., Барбин Н.М.* Пожаровзрывобезопасность. 2012. т. 21. № 5. с. 35.
15. *Лусенко К.И.* Горный журналъ. 1887. т. 1 (Март). с. 478.
16. *Elliott A.H.* Report of State Board of Health of New York No45. Albany: Weed, Parsons and Co., Printers. 1882. 44 p.
17. *Allen I.C., Crossfield A.S.* Technical Paper No 49. Petroleum Technology No 10. Department of Interior. Bureau of Mines. Washington: Government printing office. 1913. 31 p.
18. *Abel F.A.* Journal of Society of Chemical Industry. 1862. v. 1. p. 471. Цит. по [17].
19. *Tagliabue J.* Pat. 36488 USA. 1862.
20. *Thorp F.H.* Outlines of Industrial Chemistry. N.Y.: The Macmillan Co. 1898. p. 296.
21. *White E.W.* The Practice of Flash Point Determination: A Laboratory Resource / by ed. R.G. Montemayor. West Conshohocken: ASTM International. 2013. 93 p.
22. *Redwood B.* Petroleum. L.: Charles Griffin & Company, Ltd. 1922. v. III. 630 p.
23. *Veith A.* Das Erdöl (Petroleum) und seine Verarbeitung. Braunschweig: Druck und Verlag von Friedrich Bieweg und Sohn. 1892. 634 s.
24. *Chandler C.F.* The American Chemist. 1872. v. III. № 2. p. 41.
25. *Thorpe E.* A Dictionary of Applied Chemistry. L.: Longmans, Green, and Co. 1913. v. IV. 727 p.
26. *Tagliabue G.* Pat. 36826 USA. 1862.
27. Annual Report of the American Institute of the City of New York for the Years 1862, '63. Albany: Comstock & Cassidy, Printers. 1863. P. 50.
28. *Долинин В.К.* Горный журналъ. 1887. т. 1 (Март). с. 442.
29. *Pease F.S.* Pat. 226187 USA. 1880.
30. *Tagliabue C.J.* Pat. 1263145 USA. 1918.
31. Manual on Flash Point Standards and Their Use: Methods and Regulations / by ed. H.A. Wray. Philadelphia: ASTM, 1992. 168 p.
32. *Shaw G.E.* Pat. 56107 USA. 1865.
33. A Handbook of the Petroleum Industry / by ed. D.T. Day. N.Y.: John Wiley & Sons, Inc. 1922. v. 1. 978 p.
34. Das Erdöl, seine Physik, Chemie, Geologie, Technologie und sein Wirtschaftsbetrieb / herausgegeben von C. Engler, H. von Höfer. Leipzig. 1916. bd. IV. 800 s.

35. *Schmitz L.* Die Flüssigen Brennstoffe ihre Gewinnung, Eigenschaften und Untersuchung. Berlin: Verlag von Julius Springer. 1912. 219 s.
36. *Hartshorn H.M.* Pat. 91843 USA. 1869.
37. *Squire F.B.* Pat. 197197 USA. 1877.
38. *Saybolt G.M.* Pat. 218066 USA. 1879.
39. *Pinckney T.DeW.* Pat. 221421 USA. 1879.
40. *Aisinmann S.* Zeitschrift für analytische Chemie. 1899. Bd. 38. №2. s. 120.
41. *Engler C., Haass R.* Zeitschrift für analytische Chemie. 1881. Bd. 20. №1. s. 1.
42. *Pestel W.M.* Pat. 1364517 USA. 1921.
43. *Millichau A.* Pat. 49777 USA. 1865.
44. *Ettel C.* Pat. 1554993 USA. 1925.
45. *Nuckolls A.H.* Chemistry of Combustion. Chicago: American School of Correspondence. 1914. p. 51.
46. *Parr S.W.* The Analysis of Fuel, Gas, Water and Lubricants. N.Y.: McGraw-Hill Book Co. 1922. p. 223.
47. *Stillman T.B.* Engineering Chemistry: A Manual of Quantitative Analysis for the Use of Students, Chemists and Engineers. Easton: Chemical Publishing Co. 1897. 523 p.
48. *Hamor W.A., Padgett F.W.* The Technical Examination of Crude Petroleum, Petroleum Products and Natural Gas. N.Y.: McGraw-Hill Book Co. Inc. 1920. 591 p.
49. *Nadkarni R.A.* Guide to ASTM Test Methods for the Analysis of Petroleum products and Lubricants. West Conshohocken: ASTM. 2000. 299 p.
50. *Kett I.* Asphalt Materials and Mix Design Manual. Westwood: Noyes Publications. 1998. 190 p.
51. ISO 2592:2000 (E). Determination of Flash and Fire Points – Cleveland Open Cup Method. Geneva: ISO Copyright Office. 2000. 13 p.
52. ГОСТ 4333-2014. Нефтепродукты. Методы определения вспышки и воспламенения в открытом тигле (ISO 2592:2000, MOD). М.: Стандартинформ. 2015. 19 с.
53. ГОСТ 33141-2014. Дороги автомобильные общего пользования. Битумы нефтяные дорожные вязкие. Метод определения температур вспышки. Метод с применением открытого тигля Кливленда. М.: Стандартинформ. 2015. 11 с.
54. *Courtois F.A.* Pat. 788250 USA. 1905.
55. Scientific American. 1905. v. XCII. №20. p. 408.
56. *Kissling R.* Chemische Revue über die Fett- und Harz-Industrie. 1902. Bd. 9. №10. s. 228.
57. *Kißling R.* Laboratoriumsbuch für die Erdöl-Industrie. Halle: Druck und Verlag von Wilhelm Knapp. 1908. 91 s.
58. *Тидеман Б.Г., Циборский Д.Б.* Химия горения. Л.: Изд-во Наркомхоза РСФСР, 1940. 348 с.
59. Mineralöle und verwandte Produkte Ein Handbum für das Laboratorium / Herausgegeben von C. Zerbe. Berlin: Springer-Verlag. 1952. Bd. I. s. 75.
60. *Gerhards M.W.* Ölmaschinen ihre theoretischen Grundlagen und deren Anwendung auf den Betrieb unter besonderer Berileksichtigung von Schiffsbetrieben. Berlin: Verlag von Julius Springer. 1921. S. 47.
61. Handbuch der Chemischen Technologie / Herausgegeben von O. Dammer. Stuttgart: Verlag von Ferdinand Enke. 1896. Bd. III. s. 69.
62. *Rakusin M. A.* Die Untersuchung Des Erdöles und Seiner Produkte. Braunschweig: Druck und Verlag von Friedrich Vieweg und Sohn. 1906. s. 50.
63. *Davin E., Brühl E.* Das Heizöl (Masut). Berlin: Springer-Verlag. 1925. s. 7.
64. Analyst. 1900. v. 25. p. 53.
65. *Kissling R.* Zeitschrift für analytische Chemie. 1902. bd. 41. №7. s. 432.
66. *Marcusson J.* Chemische Revue. 1907. bd. 14. №1. s. 9.
67. *Егоровъ И.В.* Технической анализъ. Киев: Складъ изданія у книгопродавца В.А. Присяни-ченко. 1914. с. 89.
68. *Holde D.* Kohlellwasserstofföle und Fette. Berlin: Verlag von Julius Springer. 1933. 1046 s.
69. *Burstin H.* Untersuchungsmethoden der Erdolindustrie (Erdal, Benzin, Paraffin, Schmieral, Asphalt usw.). Berlin: Verlag von Julius Springer. 1930. s. 62.
70. *Robson J.T., Withrow J.R.* Bulletin of the Ohio State University. 1921. №18. p. 142.
71. Illustrated and Priced Catalogue of Assayers' and Chemists' Supplies for sale by The Denver Fire Clay Co. Saint Lous: Con P. Curran Printing Co. 1905. p. 187.
72. Illustrated and Priced Catalogue of Assayers' Scientific Apparatus. The Denver Fire Clay Co. Saint Lous: Con P. Curran Printing Co. 1910. p. 238.
73. Bulletin 70. Department of Commerce and Labor. Bureau of the Census. Washington: Government Printing Office. 1907. p. 57.
74. Standard Methods of Chemical Analysis. A Manual of Analytical Methods and General Reference for the Analytical Chemist and for the Advanced Student / by ed. W.W. Scott. N.Y.: D. van Nostrand Company, 1920. p. 576–577.