

## Кинетическое моделирование теплового взрыва: некоторые примеры экспериментальной проверки

А. Коссой, П. Гринберг, О. Антонов

ООО «Химинформ» (CISP Ltd.)

### Введение

Преимущества кинетического моделирования как метода анализа реакционных опасностей хорошо известны. Это наиболее универсальный и во многих случаях единственный метод, используемый для анализа опасностей. Особенно это актуально для моделирования тепловых взрывов, где крупномасштабные эксперименты очень дороги, если вообще возможны. Однако часто возникает некоторое недоверие к достоверности результатов моделирования. Для такого недоверия, конечно, есть веские причины, поскольку кинетика оценивается на основе экспериментальных данных для очень малых образцов (несколько миллиграммов в экспериментах ДСК) с применением приближенных кинетических моделей, а для моделирования взрыва используются упрощенные физические модели. Более того, моделирование часто связано с экстраполяцией на области температур, далекие от условий эксперимента.

Вот почему каждый случай, когда результаты моделирования могут быть проверены экспериментально, важен для укрепления доверия к моделированию. Поскольку такие примеры все еще редки, важно собрать и представить некоторые существующие результаты, что и является целью данного информационного бюллетеня. Два примера основаны на собственных результатах авторов, третий — на результатах пользователей программного обеспечения CISP® TSS-ARKS.

### Пример 1

#### Определение ТСУР (SADT) для твердого реагирующего продукта [1]

**Цель проекта:** верификация результатов моделирования теплового взрыва. Международный проект организован Институтом материаловедения BAM, Германия.

**Реакция:** термическое разложение азобисизобутиронитрила (AIBN) в твердом состоянии.

**Эксперимент:** ДСК, изотермические опыты при 3 температурах 80, 85 и 90 °C

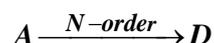
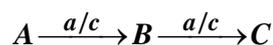
**Роль участников:** **BAM** - опыты ДСК, крупномасштабные верификационные стендовые испытания.

**AKTS, NETSCH, CISP:** анализ данных ДСК, создание кинетической модели, определение ТСУР для объектов, испытанных при стендовых испытаниях; каждый участник использовал свое программное обеспечение TSS-ARKS [2,7].

Ниже приведены результаты, полученные специалистами ООО «Химинформ».

#### 1. Создание кинетической модели

Было апробировано несколько возможных моделей, но наилучшие результаты были получены с использованием модели с последовательными и параллельными стадиями,



которая обеспечила удовлетворительное описание экспериментальных данных (Рис. 1).

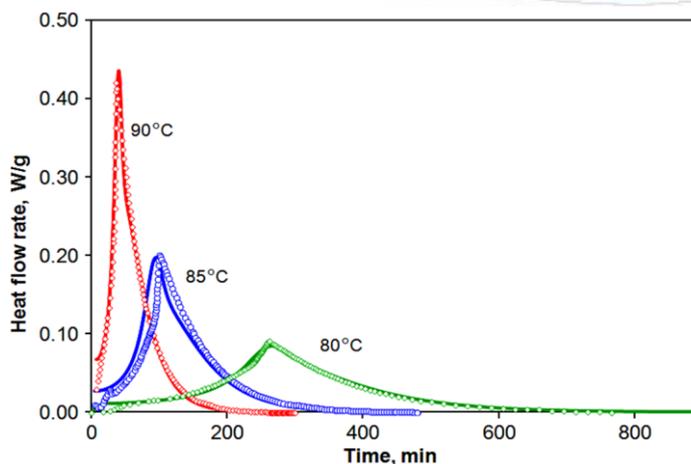


Рис. 2. Разложение AIBN. Соответствие экспериментальных и расчетных откликов. Точечные кривые - экспериментальные отклики; сплошные кривые - расчет по модели.

## 2. Результаты моделирования и экспериментальной верификации

На втором этапе на основании серии стендовых тестов было определено значение ТСУР для 500 мл сосуда Дьюара (тест ООН Н.4 для определения ТСУР [5]), 20-и килограммового прямоугольного ящика и 50-и килограммового цилиндрического контейнера (согласно требованиям Согласованной на глобальном уровне системы классификации и маркировки химических веществ (GHS) [6]) с AIBN (Рис. 2).

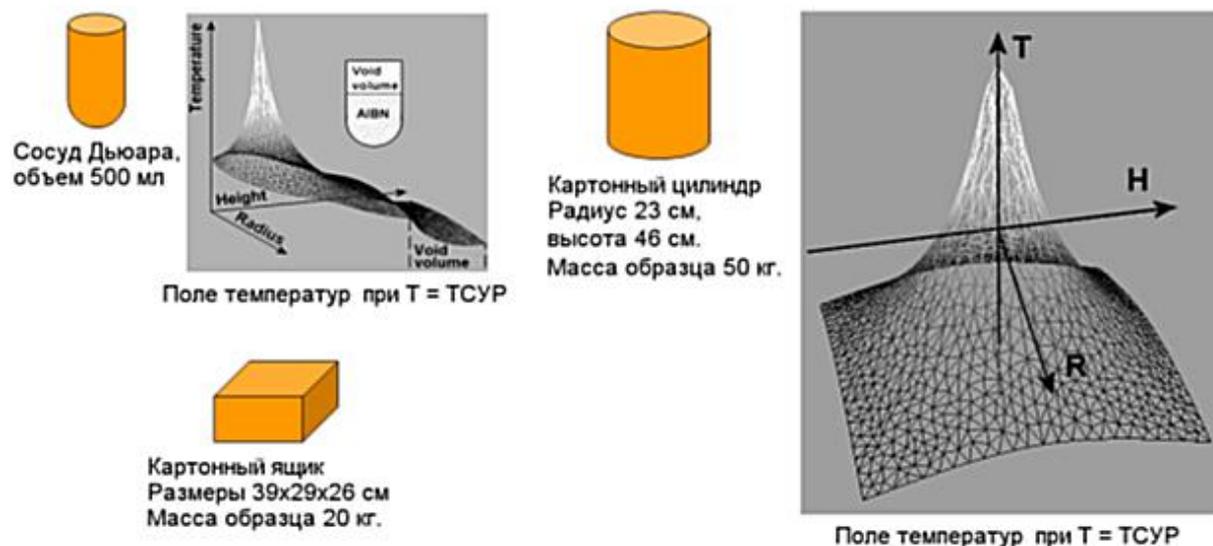


Рис. 2. Контейнеры для стендовых испытаний и расчетные поля температур в сосуде Дьюара и цилиндрическом контейнере.

Одновременно величина ТСУР была рассчитана методом математического моделирования на основе созданной кинетической модели. Сопоставление расчетных и экспериментально определенных значений ТСУР (Табл. 1) показывает, что в пределах погрешности результаты совпадают, что доказывает работоспособность расчетного метода.

Сопоставление расчетных и экспериментальных значений ТСУР

Таблица 1

	Сосуд Дьюара	Ящик	Цилиндр
ТСУР, °C, Эксперимент	48	48	47
ТСУР, °C, расчет	48,1	48	46,3

## Пример 2.

## Определение ТСУР для жидкого реагирующего продукта [3]

**Цель проекта:** верификация результатов моделирования теплового взрыва. Совместный проект Института материаловедения BAM и компании BASF, Германия.

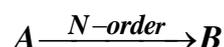
**Реакция:** термическое разложение 40% раствора перекиси дикумола в этилбензоле.

**Эксперимент:** ДСК, калориметр теплового потока С-80, адиабатическая и реакционная калориметрия для предварительной верификации модели.

**Роль участников:** **BAM** - крупномасштабные верификационные стендовые испытания, **BASF** – все лабораторные эксперименты, анализ данных и создание кинетической модели, расчетное определение ТСУР с использованием программного обеспечения TSS-ARKS.j

## 1. Создание кинетической модели

Кинетическая модель была создана на основе данных ДСК и С-80. Простая одностадийная модель N-го порядка



обеспечила не только удовлетворительное описание данных ДСК и С-80 (Рис. 3), но и позволила достаточно адекватно предсказать данные адиабатических экспериментов и данные реакционной калориметрии.

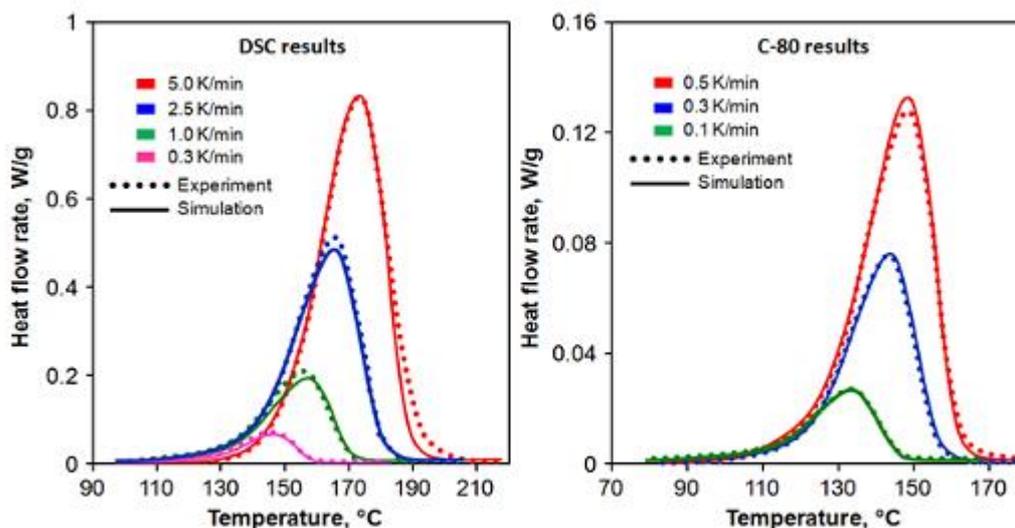


Рис. 3. Разложение 40% раствора перекиси дикумола в этилбензоле. Соответствие экспериментальных откликов и откликов, рассчитанных по кинетической модели

## 2. Результаты моделирования и экспериментальной верификации

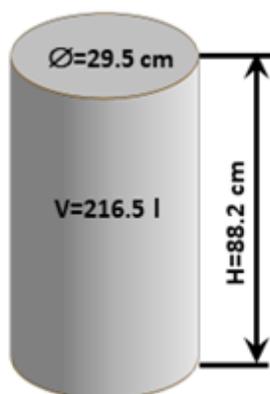
Стеновые испытания по определению ТСУР для цилиндрического бака емкостью 216 л, заполненного реакционной смесью, проводились по методике теста ООН Н.1 [5]. Результаты тестовых испытаний представлены в Таб. 2, а сопоставление с расчетом – на Рис. 4.

Результаты тестовых испытаний

Таблица 2

Тест Н.1, температура, °С	85	95	100
$\Delta N \geq 6$ К в течение 7 дней	нет	да	да
Время достижения перегрева, час	-	7,1	3,9

Тест ООН Н.1  
Стальной бак, емкость 216 л  
Стенка - 10 мм,  $U_{\text{эфф}} - 5 \text{ Вт/м}^2/\text{К}$



ТСУР эксп в пределах 85 - 95 °С  
ТСУР расчет - 86 °С

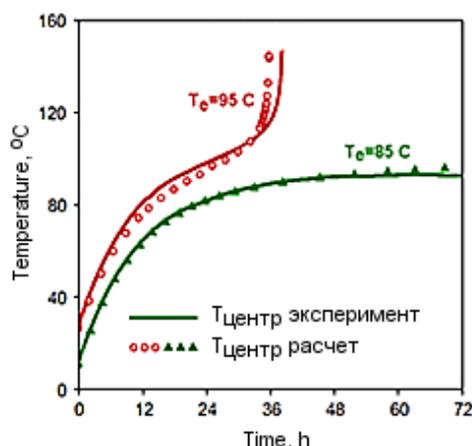


Рис. 4. Параметры бака для теста Н.1 и сравнение результатов теста и расчета

### Пример 3.

## Определение способности к самоподдерживающемуся разложению (SSD) удобрения на основе нитрата аммония (моделирование тления) [4]

**Цель проекта:** верификация результатов моделирования теплового взрыва. Проект выполнялся ООО «Химинформ».

**Реакция:** термическое разложение удобрения на основе нитрата аммония (~60% НА), 2 образца с разным режимом термообработки.

**Эксперимент:** ДСК, опыты на трех скоростях нагревания.

**Метод верификации:** Натурные лотковые испытания - метод S.1 ООН [5].

Показатель SSD определяется методом S.1 ООН [5] в ходе лотковых испытаний (Рис. 5). Разложение удобрения инициируется торцовым нагревателем. После возникновения фронта разложения нагреватель выключается и определяется расстояние, на которое фронт распространяется до затухания. Удобрение признается способным к самоподдерживающемуся разложению, если фронт распространяется на всю длину лотка.

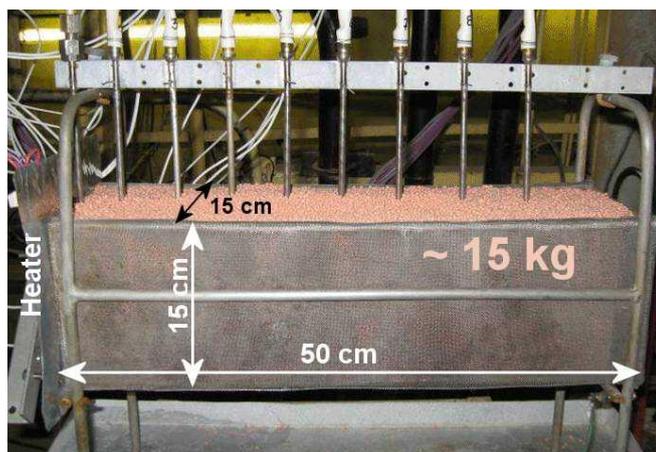


Рис. 5. Установка для лотковых испытаний. В верхней части показаны термопары, используемые для фиксации распространения фронта разложения.

### 1. Создание кинетической модели

Исследовались два образца удобрения идентичного состава с содержанием НА 60%, отличавшихся режимом термообработки. Для создания кинетической модели использовались данные экспериментов, проводившихся при линейном нагревании со скоростями 2, 3 и 4 К/мин. На Рис. 6 показаны типичные кривые скоростей тепловыделения для одного из образцов.

В обоих случаях кинетическая модель реакции с двумя последовательными автокаталитическими стадиям



обеспечивала удовлетворительное описание данных.

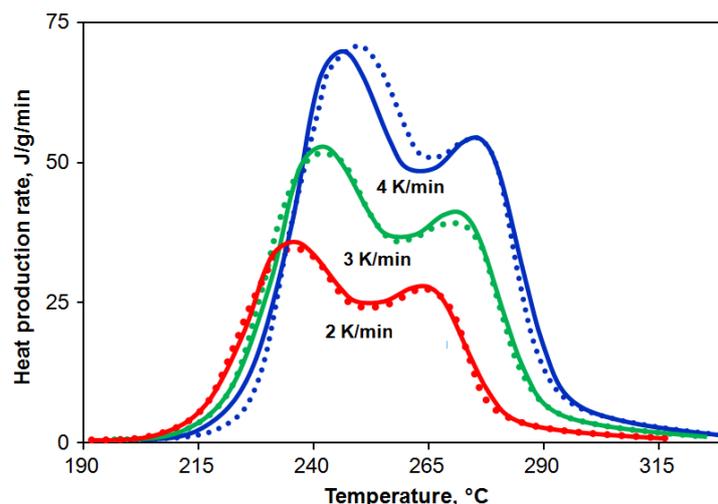


Рис. 6 Разложение удобрения. Соответствие экспериментальных и расчетных откликов. Точечные кривые - экспериментальные отклики; сплошные кривые - расчет по модели.

## 2. Результаты моделирования и экспериментальной верификации

На следующем этапе моделировались условия лотковых испытаний и определялись как дистанция, на которую распространяется фронт разложения, так и средняя скорость его распространения.

Для валидации были проведены натурные лотковые испытания образцов, которые подтвердили корректность результатов моделирования (Табл. 3).

Сопоставление расчетных и экспериментальных результатов определения SSD

Таблица 3

Образец	Скорость фронта, см/час		Расстояние до затухания, см	
	Лоток	Моделирование.	Лоток	Моделирование.
1	6	6	50	50
2	8.6	7.9	14	12

Сопоставление расчетных и экспериментально определенных температурных фронтов представлено на Рис. 7.

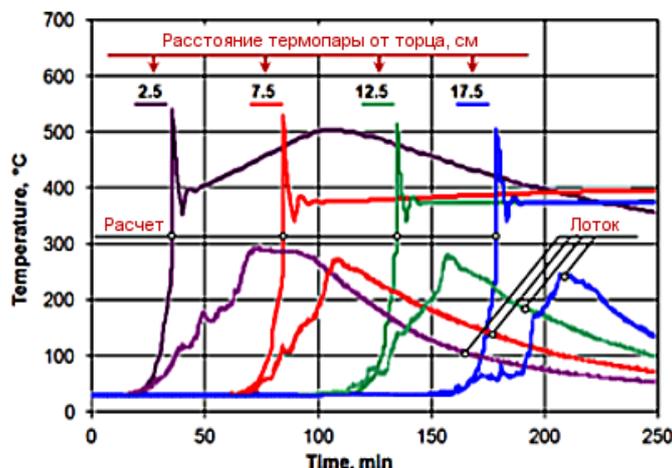
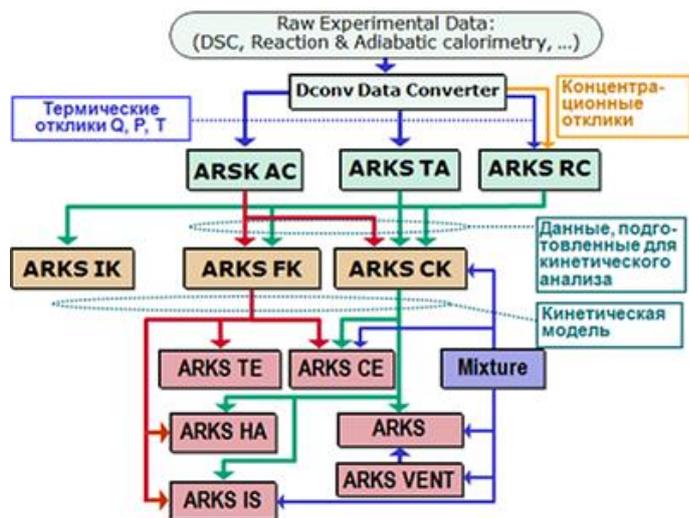


Рис. 7 Сопоставление расчетных и экспериментально определенных температурных фронтов на разных расстояниях от нагреваемого торца лотка.

Следует особо отметить, что хорошее совпадение между расчетами и результатами натурных испытаний было получено несмотря на существенные упрощения модели по сравнению с реальными условиями испытаний.

## Приложения программного обеспечения TSS-ARKS, использованные для выполнения проектов

Состав и основные функции компонентов программного обеспечения TSS-ARKS, разработанного ООО «Химинформ» [2,7], представлены на Рис. 8.



Всесторонняя обработка экспериментальных данных псевдоадиабатической калориметрии (AC), термического анализа (TA) и реакционной калориметрии (RC)

Создание изоконверсионной кинетики (ИК), формальных (FK) и концентрационных (СК) кинетических моделей

Оценка реакционных опасностей (HA); моделирование теплового взрыва (TE, CE); разработка внутренне безопасных процессов и оптимизация процессов (IS).

Рис. 8 Состав TSS-ARKS и основные функции компонентов

При выполнении описанных выше проектов использовались программы ARSK TA (анализ и обработка калориметрических данных), ARSK FK (создание формально-кинетических моделей реакций), ARSK TE (моделирование теплового взрыва в твердых веществах) и ARSK CE (ConvEx) (моделирование теплового взрыва в жидких веществах).

### Заключение

Представленные здесь примеры касаются различных аспектов моделирования теплового взрыва. Несмотря на неизбежные упрощения, принятые при создании кинетических моделей реакций и моделей взрыва, во всех случаях было получено хорошее соответствие между предсказаниями, основанными на моделировании, и реальными крупномасштабными экспериментами.

Это свидетельствует о способности подхода на основе кинетического моделированию давать надежные и практически значимые результаты при условии, что все этапы схемы исследования были реализованы с должным вниманием к корректности используемых методов (как экспериментальных, так и математических) [7].

### Полезные ссылки

1. A. Kossoy, V. M. Belokhvostov, E. Yu. Koludarova, *Thermal decomposition of AIBN: Part D: Verification of simulation method for SADT determination based on AIBN benchmark*, *Thermochimica Acta*, (2015), 2015, Volume 621, pp. 36-43
2. CISP Newsletter №18; Convenient way to take a closer look at TSS-ARKS software, <http://www.cisp.spb.ru/newsletters>
3. S. H. Duerrstein, C. Kappler, I. Neuhaus, M. Malow, H. Michael-Schulz and M. Gödde, *Model-Based Prediction of the Adiabatic Induction Period and SADT of Dicumyl Peroxide Solution and Comparison to Large-Scale Experiments Performed Using 216.5-Liter Steel Drums in the UN-Test H.1*, *Chemical Engineering Transactions*, (2016), VOL. 48, pp. 475-480
4. A. Kossoy, *On combined use of DSC and Trough test for determining ability of a fertilizer to SSD*, *Annual IGUS-EOS meeting, St. Petersburg, 10-12 June 2009*
5. *Recommendations on the Transport of Dangerous Goods. Manual of tests and criteria, 7 revised edition*, United Nations, New York and Geneva, 2019
6. *Globally Harmonized System of Classification and Labelling of Chemicals (GHS), 8 revised edition*, United Nations, New York and Geneva, 2019
7. А. Бенин, А. Коссо́й, *Термические опасности и термическая безопасность энергонасыщенных веществ, химических процессов и объектов их применения / Инфра-Инженерия*, ISBN 9785972905744, 2020, 728 с.