

РАСЧЕТНО-ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МОДЕЛИ РАЗВИТИЯ САМОПОДДЕРЖИВАЮЩЕЙСЯ РЕАКЦИИ ВО ВЗРЫВЧАТЫХ ВЕЩЕСТВАХ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ТЕМПЕРАТУРНЫХ ВОЗДЕЙСТВИЯХ

А. А. Старостина, П. А. Амеличев, В. Н. Герман, С. Э. Гребенникова, С. А. Вахмистров

ФГУП «РФЯЦ-ВНИИЭФ», г. Саров Нижегородской обл.

Введение

Цель настоящей научно-исследовательской работы состояла в проведении расчетно-экспериментальных исследований кинетических характеристик взрывчатых веществ (ВВ) при повышенных температурах для обеспечения корректного численного моделирования возникновения теплового взрыва ВВ.

Во ВНИИЭФ в последние годы уделяется внимание расчетно-теоретическим работам по созданию точных моделей прогнозирования реакции взрывчатых веществ на различного рода тепловые воздействия (например, модели теплового взрыва). При построении расчетных моделей теплового взрыва необходимо знать кинетические параметры термораспада ВВ, которые определяют по данным экспериментальных исследований.

На сегодняшний день к наиболее распространенным методам исследования кинетики термораспада ВВ относятся: манометрический метод, методы термического анализа (дифференциально-сканирующая калориметрия (ДСК), дифференциально-термический анализ (ДТА), термогравиметрия). В данной работе был применен метод ДСК, который позволяет с высокой точностью исследовать процесс термораспада ВВ с учетом многостадийности реакции.

Одной из наиболее важных стадий в исследовании химических реакций термического разложения ВВ является создание кинетической модели реакции термораспада на основании экспериментальных данных. Созданная кинетическая модель может быть использована для решения различного рода задач, например, для анализа термической стабильности, определения критических условий возникновения теплового взрыва. Однако, практическое применение таких моделей возможно только после их верификации на основании маломасштабных модельных экспериментов по тепловому взрыву с точно контролируемыми граничными условиями.

В данной работе на примере пластифицированного тэна показано применение подхода к оценке уровня безопасного обращения с ВВ при воздействии на них тепловых потоков, который включает в себя:

- экспериментальное исследование кинетики термического разложения ВВ;
- построение кинетической модели (КМ) термического разложения ВВ на основании полученных

экспериментальных данных с учетом многостадийности процесса;

- использование КМ термического разложения ВВ в математической модели теплового взрыва.

Представленный подход, основанный на экспериментальных данных, полученных методом ДСК, по мнению авторов, в дальнейшем позволит рассчитывать не только тепловой взрыв, но и поведение ВВ при различных тепловых воздействиях в составе изделий различной геометрии.

Работы проводились с использованием программного обеспечения (ПО) «Thermal Safety Software» (TSS), разработанного РНЦ «Прикладная химия» совместно с ЗАО «Химинформ» (г. Санкт-Петербург) и предназначенного для оценки реакционной опасности химических процессов на химических предприятиях и производствах.

1. Экспериментальное исследование кинетики термического разложения ВВ

Объектом исследования являлся пластифицированный тэн.

Исследование термического разложения ВВ проводили с использованием дифференциального микрокалориметра DSC 111 фирмы Setaram (Франция). Суть микрокалориметрического эксперимента состояла в нагреве ВВ в герметично замкнутом объеме при скоростях нагрева 0,025 °С/мин, 0,5 °С/мин, 3 °С/мин, 10 °С/мин в диапазоне температур 20–500 °С. Управление экспериментом, сбор и первичную обработку данных осуществляли с помощью компьютера, входящего в состав калориметрического комплекса. На рис. 1 представлены исходные кинетические ДСК кривые термического разложения пластифицированного тэна.

Обработка данных кинетического эксперимента (ДСК данных), включала в себя коррекцию ДСК кривых на положение экспериментальной базовой линии, реконструкцию температуры, деконволюцию, фильтрацию и прореживание данных, расчет дополнительных откликов $Q(t)$ [1, 2].

Обработанные экспериментальные данные далее использовали для построения КМ термического разложения пластифицированного тэна.

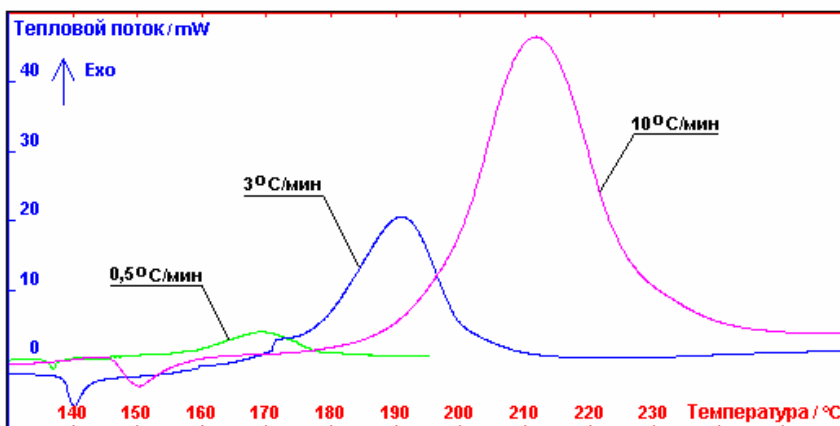


Рис. 1. Исходные ДСК кривые термического разложения пластифицированного тэна

2. Построение кинетической модели термического разложения ВВ на основании экспериментальных кинетических данных ДСК анализа

Проанализировав существующие на сегодняшний день представления о кинетике и химизме термического разложения тэна [3, 4], процесс термического разложения пластифицированного тэна описали стадиями, представленными на рис. 2.

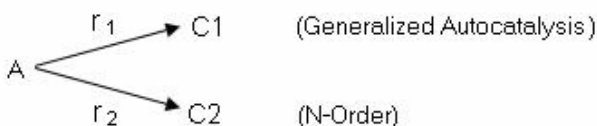


Рис. 2. Схема кинетической модели процесса термического разложения пластифицированного тэна

Реакции, входящие в модель, описываются уравнениями:

$$r_1 = k_{01} \exp(-E_1/RT)(1-\alpha)^{n_{11}}(z + \alpha^{n_{12}}); \quad (1)$$

$$r_2 = k_{02} \exp(-E_2/RT)(1-\alpha)^{n_{21}}, \quad (2)$$

где (1) – реакция обобщенного автокатализа (Generalized Autocatalysis); (2) – реакция n -го порядка (N-Order); r_i – скорость i -й реакции; z – автокаталитическая константа; k_{0i} – предэкспоненциальный множитель; E_i – энергия активации i -й реакции; n_{ij} – порядки реакций; t – время; T – температура; R – универсальная газовая постоянная.

Построение кинетической модели заключалось в определении параметров, с помощью ПО TSS, которые наилучшим образом описывают экспериментальные данные.

В табл. 1 представлены расчетные значения параметров КМ термораспада пластифицированного тэна.

На рис. 3, 4 в графическом виде представлены результаты описания параметрических откликов термического разложения пластифицированного тэна построенной КМ.

Таблица 1

Расчетные значения кинетических параметров для каждой стадии термического разложения пластифицированного тэна

Стадия	Обозначения параметров	Размерность	Значения параметров
A → C1 Реакция обобщенного автокатализа	$\ln(k_{01})$	$\ln(1/c)$	30,004
	E_1	кДж/моль	132,008
	n_{11}	–	1,4502
	n_{12}	–	0,7795
	z	–	7,329E-04
	Q_1	кДж/кг	5493,8328
A → C2 Реакция n -го порядка	$\ln(k_{02})$	$\ln(1/c)$	30,073
	E_2	кДж/моль	140,2841
	n_{21}	–	0,7768
	Q_2	кДж/кг	563,7812

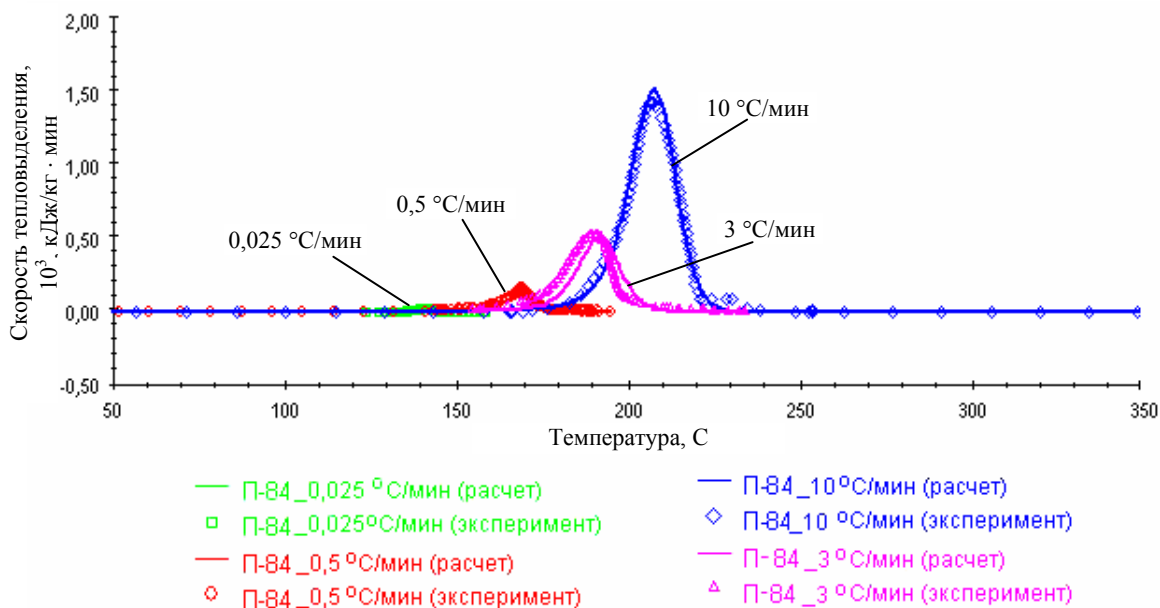


Рис. 3. Описание дифференциальных откликов термического разложения пластифицированного тэна построенной кинетической моделью

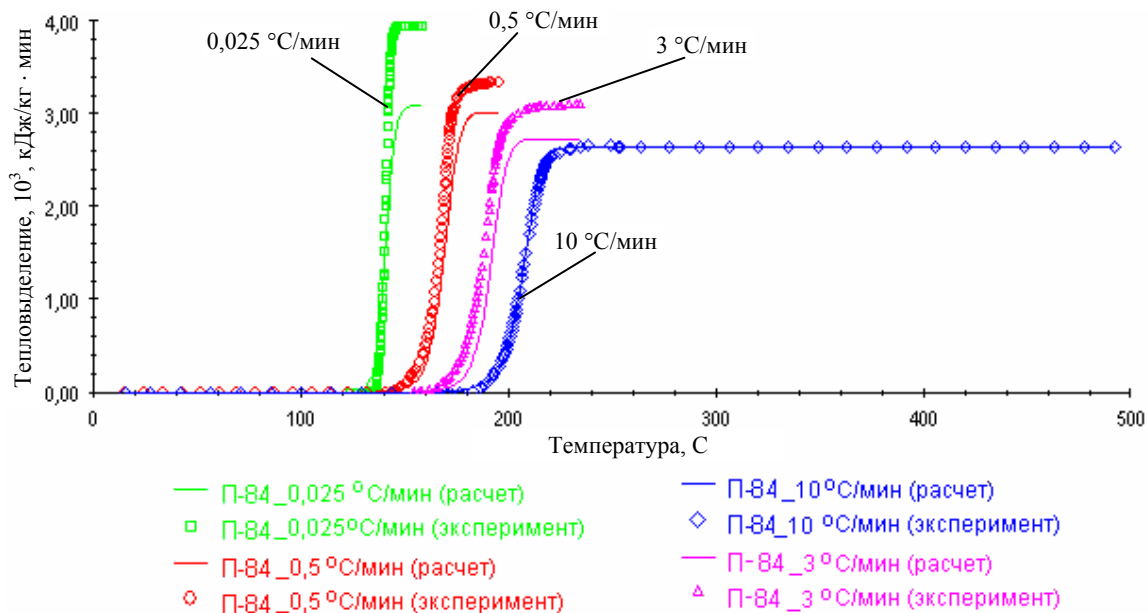


Рис. 4. Описание интегральных откликов термического разложения пластифицированного тэна построенной кинетической моделью

Построенная КМ термического разложения пластифицированного тэна показала хорошее описание экспериментальных ДСК кривых.

3. Моделирование теплового взрыва с использованием кинетической модели термического разложения пластифицированного тэна

Построенная КМ термического разложения ВВ была использована для прогнозирования реакционной способности пластифицированного тэна в виде

цилиндрического образца $\varnothing 15 \times 15$ мм. Использован метод математического моделирования теплового взрыва в ВВ [2], [5], в основу которого заложены теории Франк-Каменецкого, Семенова и др. [6], [7]. Они дают удобные аналитические выражения для расчетов критических параметров, когда начало самоподдерживающейся реакции (в частности – термический взрыв) развивается в твердом теле (теория Франк-Каменецкого) и жидкостях (теория Семенова для хорошо перемешанных систем).

В расчеты вводили следующие параметры:

1. Теплофизические константы пластифицированного тэна:

$c_p = 1335 \text{ Дж/кг} \cdot \text{°C}$ при $T = 30 \text{ °C}$;

$\lambda = 0,47 \text{ Вт/м} \cdot \text{°C}$ при $T = 25 \text{ °C}$.

2. Теплофизические константы алюминия, из которого был изготовлен блюмс

$c_p = 896 \text{ Дж/кг} \cdot \text{°C}$; $\lambda = 209 \text{ Вт/м} \cdot \text{°C}$ [8].

3. Геометрические размеры образца ВВ $\text{Ø}15 \times 15 \text{ мм}$.

4. Геометрические размеры блюмса $\text{Ø}125 \times 125 \text{ мм}$.

5. Плотность ВВ $\rho = 1,535 \text{ г/см}^3$.

6. Плотность алюминия $\rho = 2,7 \text{ г/см}^3$.

7. Граничные условия (ГУ) первого рода на поверхности блюмса $T_e(t)$, полученные из проведенных ранее модельных экспериментов.

На рис. 7–9 в графическом виде представлены результаты моделирования.

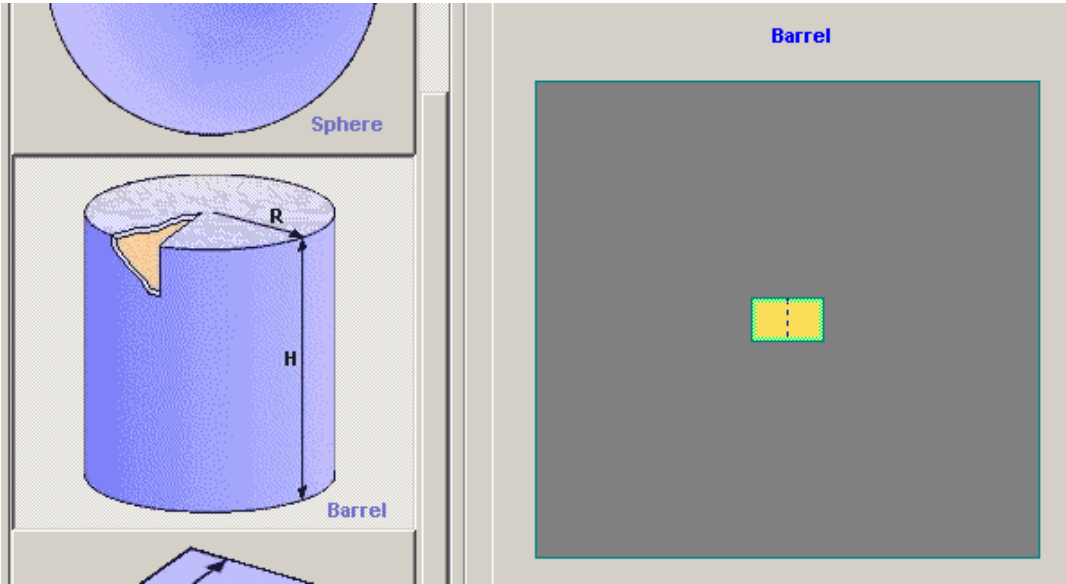


Рис. 5. Пользовательский интерфейс ThermEx: задание геометрии объекта

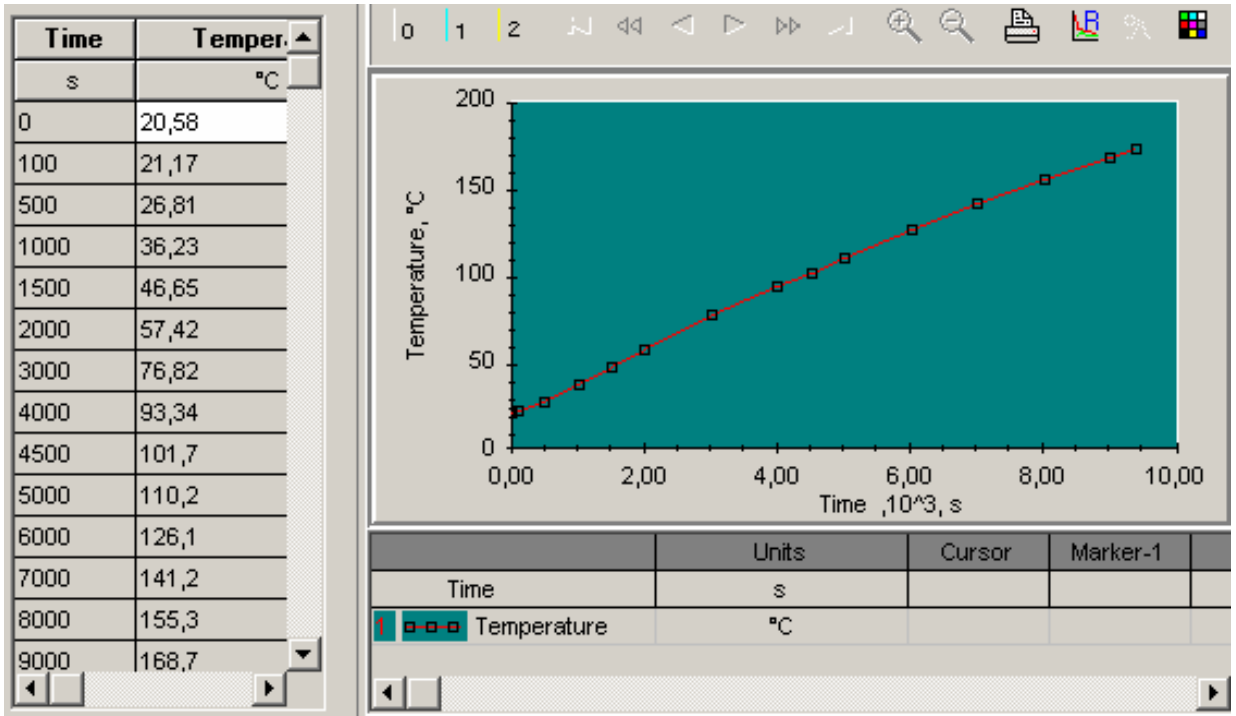


Рис. 6. Пользовательский интерфейс ThermEx: задание граничных условий на поверхности блюмса

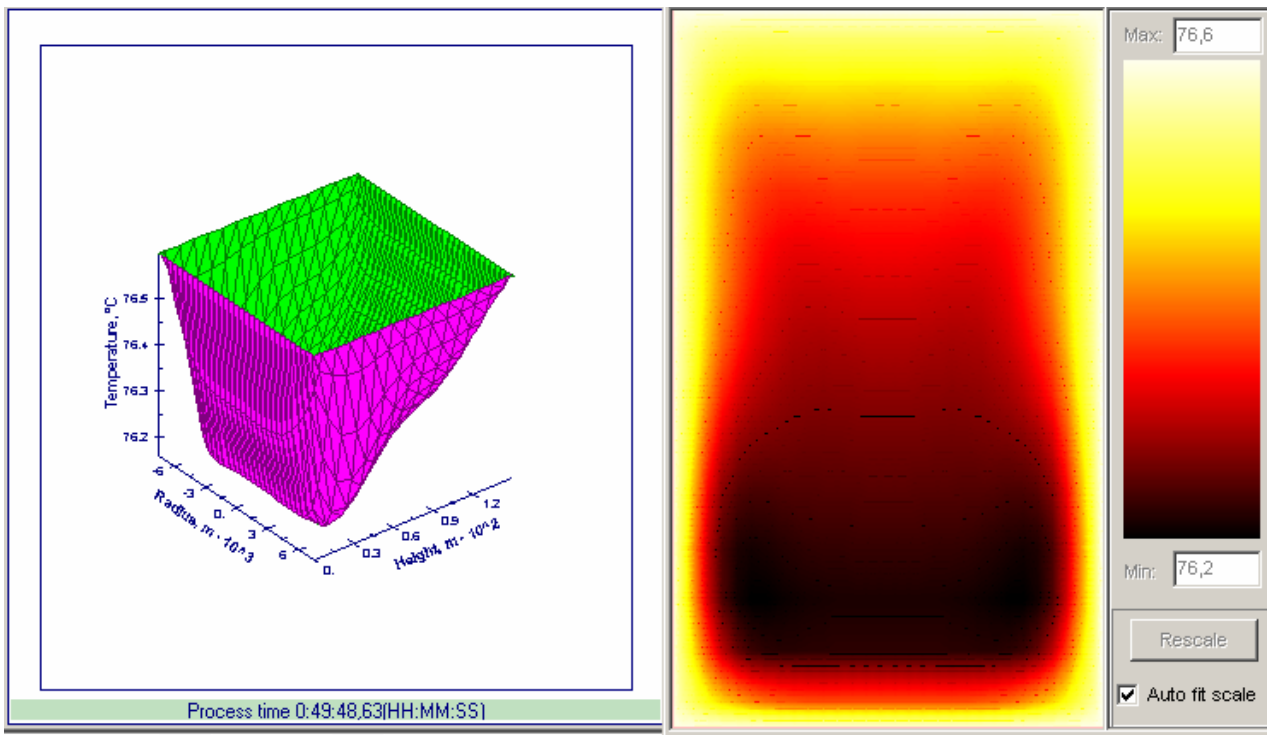


Рис. 7. Распределение температуры в образце из пластифицированного тэна в условиях неизотермического нагрева (2988 с)

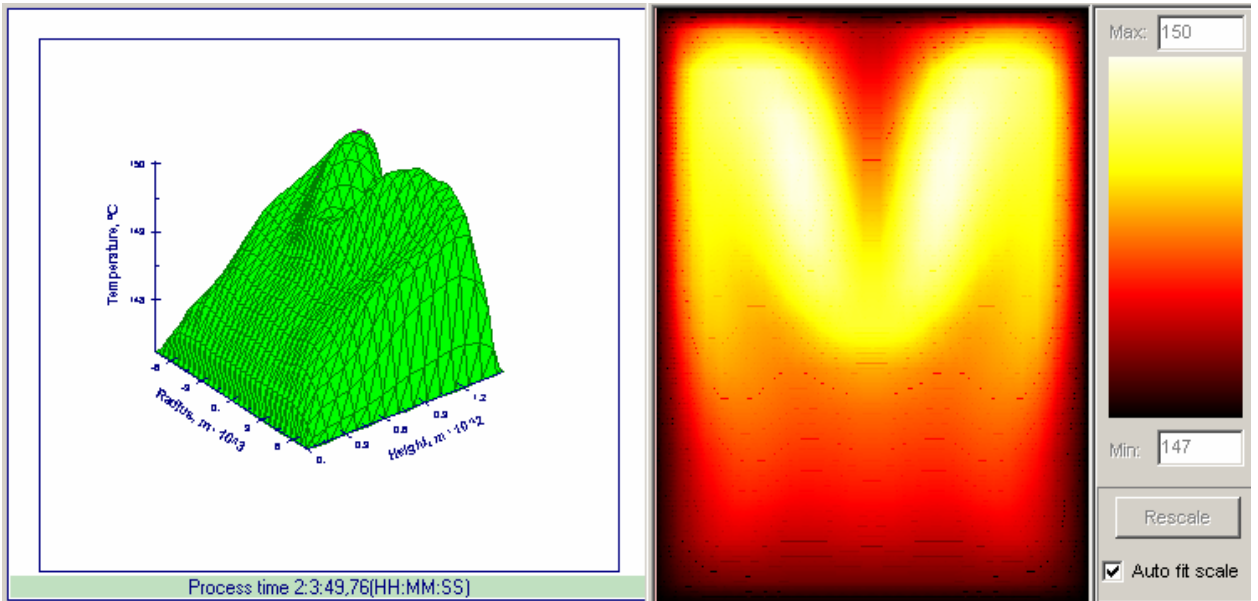
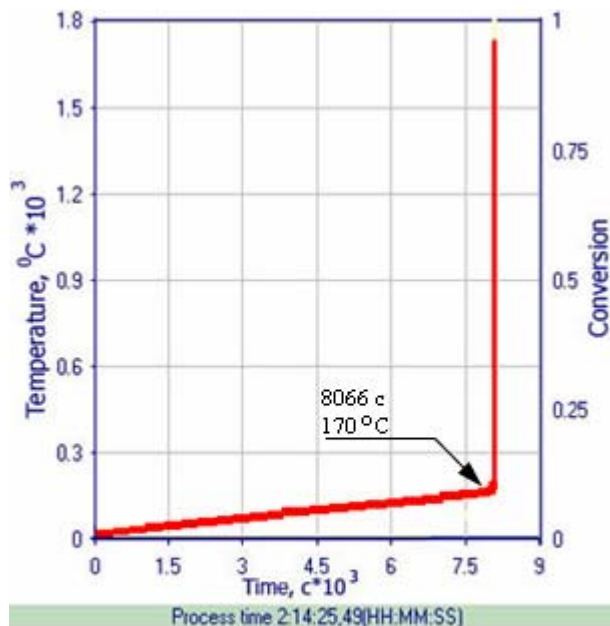
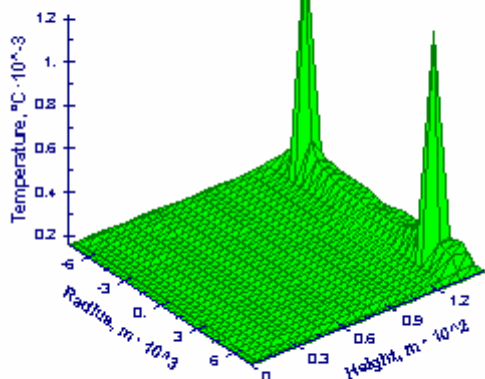


Рис. 8. Распределение температуры в образце из пластифицированного тэна в условиях неизотермического нагрева (7429 с)



— Температура в центре образца из пластифицированного тэна

Рис. 9. Изменение температуры в образце из пластифицированного тэна Ø15x15 мм

По результатам расчетов, через 2 ч 14 мин 25,49 с от начала нагрева в детали происходит резкий подъем температуры, что свидетельствует о начале самоподдерживающейся реакции в ВВ.

В условиях проведения испытания по нагреву детали Ø15x15 мм из пластифицированного тэна было зафиксировано НСПР ВВ. Время до НСПР составило 2 ч 29 мин 23 с. Экспериментальное время до НСПР превысило расчетное на 10 %.

Представленный подход к оценке уровня безопасного обращения с ВВ был применен также для построения расчетно-экспериментальных моделей развития самоподдерживающейся реакции в пласт-

тифицированных октогене и тэне в условиях неизотермического нагрева с разными скоростями нагрева. Результаты предварительных расчетов сравнивали с результатами испытаний в условиях, соответствующих расчетным. В табл. 2 приведены экспериментальные и расчетные данные по температуре и времени НСПР для каждого испытания.

Как видно из представленных в табл. 2 данных, результаты испытаний хорошо согласуются с данными математического моделирования поведения исследуемых взрывчатых веществ при нагреве.

Таблица 2

Результаты испытаний и математического моделирования нагрева образцов из пластифицированных тэна и октогена

Условия проведения эксперимента (размеры образца, скорость нагрева)	Условия возникновения НСПР	
	Эксперимент	Расчет
Нагрев образца из пластифицированного октогена (Ø15x15 мм; ~0,7 °C/мин)	НСПР: 240 мин $T = 216\text{ °C}$	НСПР: 258 мин $T = 225\text{ °C}$
Нагрев образца из пластифицированного тэна (Ø15x15 мм; ~0,7 °C/мин)	НСПР: 149 мин $T = 171\text{ °C}$	НСПР: 134 мин $T = 170\text{ °C}$
Нагрев образца из пластифицированного тэна (Ø15x15 мм; ~0,7 °C/мин)	НСПР: 150 мин $T = 170\text{ °C}$	НСПР: 128 мин $T = 170\text{ °C}$
Нагрев образца из пластифицированного тэна (Ø15x15 мм; ~1,3 °C/мин)	НСПР: 113 мин $T = 170\text{ °C}$	НСПР: 103 мин $T = 170\text{ °C}$
Нагрев образца из пластифицированного тэна (Ø15x15 мм; ~1,7 °C/мин)	НСПР: 90 мин $T = 175\text{ °C}$	НСПР: 99 мин $T = 180\text{ °C}$

На примере пластифицированного тэна показано применение подхода к оценке уровня безопасного обращения с ВВ при воздействии на них тепловых потоков:

- методом дифференциально-сканирующей микрокалориметрии была исследована кинетика термического разложения ВВ;

- на основании полученных экспериментальных данных построена кинетическая модель термического разложения пластифицированного тэна;

- кинетическая модель использована в математической модели теплового взрыва ПО TSS.

Также представлены результаты прогнозирования поведения пластифицированного октогена в условиях неизотермического нагрева.

Прогнозирование поведения пластифицированных тэна и октогена в виде детали в процессе нагрева показало хорошее согласование построенной КМ с экспериментальными данными.

Полученные в работе результаты, основанные на использовании кинетических моделей термораспада ВВ с учетом многостадийности процесса, открывают перспективы для оценки реакционной безопасности изделий, содержащих ВВ, без проведения дополнительных дорогостоящих экспериментов по тепловому взрыву.

1. Kossoy A., Koludarova E. Specific features of kinetics evaluation in calorimetric studies of runaway reactions // *J. Loss Prev. Process Ind.* 1995. Vol. 8, N 4. P. 229.

2. Бенин А. И., Малинина И. В., Рипачев В. И. Программная система «Кинетика-1» для построения кинетического описания химических реакций в конденсированной фазе. Автоматизация разработки технологических процессов. Л.: ГИПХ, 1984.

3. Герман В. Н., Гребенникова С. Э., Корнилова Л. Е., Лобанова С. П. Термическое разложение взрывчатых веществ в широком диапазоне температур // Международная конференция. III Харитоновские тематические научные чтения. Россия. Саров. 26 февраля – 2 марта 2001.

4. Андреев К. К., Кайдымов Б. И. Термический распад тэна // Теория взрывчатых веществ. Сборник статей. М.: ОБОРОНГИЗ, 1963.

5. Коссой А. А., Шейман И. Применение кинетически основанных приближений для моделирования термического взрыва. С.-Петербург: ГИПХ, 2003.

6. Frank-Kamenetskii D. A. Diffusion and heat exchange in chemical kinetics. New York: Plenum Press. 1969.

7. Merzanov A. G., Dubovitski F. I. Quasi-stationary theory of thermal explosion of self-accelerating reactions // *J. Phys. Chem.* 1960. Vol. 34, N 10. P. 2235.

8. Кухлинг Х. Справочник по физике. М.: Мир, 1982.