

**В.П. Авдоткин¹, Ю.С. Авдоткина¹, В.В. Артюхин¹, А.И. Бенин²,
А.А. Коссой², А.В. Радецкий¹, К.А. Широков¹**

(¹ВНИИ ГОЧС МЧС России, ²Российский научный центр "Прикладная химия";
e-mail: avdotinvp@mail.ru)

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТОДОВ МАТЕМАТИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОПАСНОСТИ ТЕПЛОВЫХ ВЗРЫВОВ

Проведён анализ методов исследования тепловых взрывов и выбора мер по их предотвращению.

Ключевые слова: химическая безопасность, термическая опасность, тепловой взрыв, математическое моделирование.

**V.P. Avdotin, J.S. Avdotina, V.V. Artukhin, A.I. Benin,
A.A. Kossoi, A.V. Radetskiy, K.A. Shirokov**

USE OF METHODS OF MATHEMATICAL MODELLING FOR TO RESEARCH THE THERMAL HAZARDS OF THERMAL EXPLOSION

The analysis of the research methods of thermal explosions and the choice of measures to prevent them.

Key words: chemical safety, thermal dangers, thermal explosion, mathematical modeling.

Статья поступила в редакцию Интернет-журнала 5 июня 2011 г.

Протекание экзотермических реакций при производстве химических продуктов и в реакционноспособных химических веществах связано с опасностью взрывов при производстве и обращении продуктов. К таким продуктам относятся, в частности, органические перекиси, нитрат аммония и удобрения на его основе, взрывчатые вещества, компоненты ракетных топлив. Неправильный выбор условий производства и применения продуктов или отклонение от безопасных условий в аварийных ситуациях могут приводить к возникновению теплового взрыва с тяжелыми последствиями. Только в США в период с 1980 г. по 2000 г. зарегистрировано 167 крупных аварий, вызванных тепловыми взрывами [1]. Известны многочисленные тяжелые аварии, произошедшие в странах ЕС, России, Индии, Японии, причиной которых послужил тепловой взрыв. Упомянем только несколько самых известных – Кыштымская катастрофа (Россия, 1957), Севезо (Италия, 1974), Бхопал (Индия, 1984), Плесецк (Россия, 1980), Тулуза (Франция, 2001).

В общем случае опасность – вероятность возникновения явлений или процессов, способных поражать людей, наносить материальный ущерб, разрушительно действовать на окружающую человека среду [4]. Химическая опасность – это опасность нанесения ущерба, связанная с химическими веществами или процессами. Основные формы проявления химических опасностей: пожар, взрыв, токсическое поражение. В соответствии с этим различают такие основ-

ные типы химической опасности, как пожарная опасность, взрывоопасность, токсическая опасность, химическая реакционная опасность [5].

Согласно современным представлениям [4, 6-9], **химическая реакционная опасность** – это опасность, связанная с возможностью развития в реакционноспособной системе неконтролируемых химических реакций, протекание которых может прямо или косвенно привести к серьезному ущербу для человека, собственности или окружающей среды.

Причиняемый ущерб может быть вызван **опасными факторами химических реакций**: повышением температуры, ростом давления, выделением продуктов реакции, обладающих пожарной, токсической и прочими видами опасности, а также комбинацией указанных факторов.

В данном контексте под **реакционноспособной системой** понимается химическое вещество или смесь веществ, способных к химическим превращениям.

Приведенное определение химической реакционной опасности является весьма широким. В связи с этим следует привести конкретизирующие определения, которые будут использоваться в дальнейшем изложении:

- **термическая опасность** – вид химической реакционной опасности, присущий системе, в которой протекают химические реакции, способные к выделению тепла и газа в количествах, в которых, при определенных условиях тепло и газ не могут быть отведены в окружающую среду или поглощены специализированным оборудованием, предназначенным для этой цели;

- **тепловой взрыв** – потеря управления химическим процессом в химическом оборудовании или самопроизвольная потеря теплового равновесия при хранении, транспортировке или применении химического продукта, обусловленная выделением тепла в количестве, которое не может быть отведено в окружающую среду или поглощено специальным оборудованием, предназначенным для этой цели;

- **авария теплового взрыва** – реализация теплового взрыва в химическом оборудовании или в продукте, вызванная неправильным определением безопасных условий проведения химического процесса или обращения продукта, нарушениями безопасных условий ведения технологического процесса, отказом оборудования, ошибочными действиями персонала или иными причинами, которая привела к нанесению ущерба людям, собственности или окружающей природе;

- **термическая безопасность объекта или процесса** – свойство объекта исключать аварию теплового взрыва при нормальной эксплуатации, а в условиях аварии теплового взрыва – ограничивать воздействие поражающих факторов на персонал, население и окружающую среду установленными пределами.

Принципиально важно, что реакционная опасность – это **комбинация** реакционных свойств реагирующей системы и физических условий, которая обладает потенциалом для выделения тепла и газообразных продуктов, способных нанести тот или иной ущерб [1]. При этом под физическими условиями понимаются условия производства химических веществ, их транспортировки, хранения и использования.

Стратегия анализа термических опасностей

Современный подход к проблеме химической безопасности требует определения химической реакционной опасности с учётом внутренних химических свойств системы и специфических условий процесса.

Можно выделить три основных ситуации, в которых необходимо проводить анализ термических опасностей:

- обращение химических продуктов – хранение, транспортировка и использование при которых нет объединения различных материалов и целевого химического взаимодействия;
- физические процессы переработки при отсутствии целевого химического взаимодействия (смешивание веществ без химического взаимодействия, измельчение, сушка, дистилляция и т.д.);
- целевые реакционные процессы (процессы целевых химических технологий).

Первой стадией анализа является **идентификация термической опасности** – процесс выявления факта существования опасности возникновения и развития теплового взрыва в результате протекания реакций термического разложения вещества (или смеси веществ) или иных химических реакций, сопровождающихся тепловыделением.

Первичная идентификация термических опасностей проводится на основе данных по классу опасности вещества, основных опасностях вещества (смеси веществ), приведенных в паспорте безопасности вещества, информации из баз данных, литературных источников, термохимических оценок и экспериментального исследования поведения химического вещества в различных условиях.

Согласно классификации [3], опасность теплового взрыва представляют химические вещества (и их смеси), относящиеся к следующим классам химических продуктов:

1. Взрывчатые вещества – продукты, которые сами по себе способны к химической реакции с выделением газов такой температуры и давления и с такой скоростью, что это вызывает повреждение окружающих предметов.
2. Самореагирующие химические продукты – термически неустойчивые химические продукты, в которых могут протекать интенсивные экзотермические реакции без доступа воздуха.
3. Органические пероксиды.
4. Самонагревающиеся химические продукты – твердые или жидкие продукты, которые, будучи представлены в больших количествах, при контакте с воздухом без подвода энергии извне способны к самонагреванию (тепловому взрыву).

Опасность теплового взрыва для этих классов веществ определяется возможностью протекания в них экзотермических реакций (разложение, полимеризация, окисление кислородом воздуха и т.п.).

Вторая стадия анализа выполняется в том случае, когда первичная идентификация выявила наличие термической опасности. Она заключается в подробном количественном исследовании опасностей с последующим выбором мер, обеспечивающих термическую безопасность в нормальных условиях и предотвращающих или уменьшающих тяжесть последствий в аварийных ситуациях. Стратегия таких исследований и применяемые методы зависят от идентифицированного класса опасности и специфических особенностей химического продукта или системы.

Методы анализа термических опасностей **Экспериментальные и эмпирические методы**

За последние годы опубликована обширная литература, посвященная общим и частным вопросам оценивания термических опасностей [например, 8-13, 16, 17]. Для многих химических продуктов наличие потенциальной термической опасности заведомо известно, для новых продуктов на первом этапе выполняется первичная оценка наличия термической опасности. Процедуры первичной оценки (скрининга) достаточно просты и хорошо разработаны, поэтому ниже основное внимание уделяется анализу текущего состояния методологии детального исследования термических опасностей. Такое исследование заключается в системном анализе термической опасности, учитывающем как свойства химического продукта, так и конкретные характеристики объекта, содержащего продукт, или процесса, в котором данный продукт используется, а также возможные аварийные сценарии, связанные с объектом или процессом.

Схема анализа включает **предварительную** консервативную оценку термической опасности на основе обобщенных индикаторов с последующим **детальным исследованием опасности**, если консервативные оценки свидетельствуют о функционировании объекта в опасной области.

Общепринятым обобщенным консервативным индикатором термической опасности, применяемым как в отечественной, так и в зарубежной практике, является адиабатический период индукции теплового взрыва (TMR) [8, 13-15]. Полезность этого индикатора определяется двумя обстоятельствами:

- он в наибольшей степени характеризует потенциальную термическую опасность, присущую продукту, так как в адиабатических условиях на развитие теплового взрыва не влияют ни размеры, ни геометрия объекта;
- TMR является наиболее консервативной оценкой индукционного периода теплового взрыва.

Если в диапазоне температур, представляющих практический интерес, TMR превышает характерные времена функционирования объекта, то объект признается термически безопасным и дальнейшее исследование не требуется. Приведем два примера.

1. Техническими требованиями определён эксплуатационный диапазон температур изделия, содержащего продукт, составляющий 0-70 °С при гарантийном сроке использования (включая длительное хранение) – 5 лет. Если TMR (70 °С) = 8 лет, то изделие является термически безопасным и дальнейшего исследования не требуется.

2. Возможным аварийным сценарием является пожар на складе, где хранится изделие. Температура в зоне нахождения изделия может достигать 120 °С, а характерное время, необходимое для тушения пожара, оценивается в 1,5 ч. Определено, что $TMR(120\text{ °C}) = 1\text{ ч}$. Очевидно, что требуется более детальный анализ опасности.

Для исчерпывающего ответа на вопрос о термической безопасности конкретного объекта требуются данные о пространственно-временном распределении температуры, давления и концентраций при химических реакциях в этом объекте (в условиях технологического процесса, при хранении, транспортировке и применении) для заданного сценария.

Получить такую информацию для объекта с химическим процессом при заданных условиях его функционирования можно двумя способами:

- за счёт проведения натурального эксперимента на реальном объекте;
- с помощью различных экспериментальных методов лабораторного масштаба с последующим масштабным переходом на реальные объекты.

Основным преимуществом экспериментов на реальном объекте является получение конечных надёжных данных. Однако этот подход весьма дорог, сопряжен с повышенной опасностью при проведении взрывных опытов, а во многих случаях (объекты массой в сотни кг) вообще неприменим. Поэтому прямые натурные эксперименты применяются весьма редко.

Повсеместно используются методы второй группы, основанные на применении различных лабораторных установок, в первую очередь калориметрических. Широкое применение нашли *дифференциальная сканирующая калориметрия* (ДСК), изотермическая, адиабатическая калориметрия и т.д. Основная проблема этого подхода заключается в масштабном переходе для экстраполяции результатов на иные условия и объекты.

Масштабный переход применительно к реагирующим системам представляет собой сложную физико-химическую и математическую задачу. Неудивительно поэтому, что широкое применение нашли упрощенные методы масштабирования. Наглядным примером служит группа методов, рекомендованных в [2], для определения температуры самоускоряющегося разложения (SADT), близкой по смыслу к критической температуре теплового взрыва и используемой для количественной оценки опасности самореагирующих химических продуктов при их транспортировке. При всей привлекательности указанных методы имеют серьезные ограничения и чреваты получением ненадёжных или излишне консервативных результатов. Критический анализ подобных методов можно найти в [18-21].

Применение методов математического моделирования

В последние годы интенсивно развивается другой подход к анализу термической опасности, основанный на применении методов математического моделирования и обеспечивающий принципиальное решение проблемы масштабирования. За рубежом он активно развивается в таких исследовательских центрах и компаниях, как Lawrence Livermore National Laboratory (США), Fraunhofer Institute for Chemical Technology (Германия), и ряде других (см., например, [22]). В России указанный подход начал интенсивно развиваться в 70-е годы

А.Г. Мержановым и его школой, и к середине 80-х годов были достигнуты фундаментальные результаты, в значительной мере определившие успешное проникновение численных методов теории теплового взрыва в зарубежную исследовательскую практику. С начала 90-х годов в ФГУП РНЦ "Прикладная химия" начала создаваться первая не только в России, но и в мировой практике автоматизированная система научных исследований термической безопасности химических процессов, основанная на последовательном применении методов математического моделирования.

Данный подход основан на трехступенчатой схеме исследования термических опасностей:

1. Экспериментальное исследование закономерностей экзотермических реакций, протекающих в системе, для этой цели применяются различные калориметрические и иные методы.

2. Построение математической модели реакции – кинетической модели.

3. Интеграция кинетической модели в физическую модель объекта и численное моделирование поведения объекта в различных условиях.

Эффективность применения математического моделирования для оценки термической опасности определяется тем, что с его помощью возможен количественный анализ различных сценариев аварий, анализ динамики развития аварий и их последствий, поиск оптимальных безопасных технологических режимов и т.д. Однако этот перспективный подход до сих пор не нашел широкого применения. Причина заключается в том, что он требует использования сложной научно-методической базы, основанной на методах из различных областей знаний: химической кинетики, теплофизики, вычислительной математики и т.д. Это в свою очередь предъявляет высокие требования к квалификации исследователей.

Все зарубежные научные центры и лаборатории химических компаний, работающие в области термической безопасности, полностью оснащены необходимым современным экспериментальным оборудованием. Типичный набор приборов, применяемых для таких исследований, включает ДСК (производства фирм Setaram, Mettler, NETZSCH), адиабатические калориметры (ARC, VSP, DEWAR) и высокочувствительные изотермические калориметры теплового потока (обычно Thermal Activity Monitor фирмы Thermometric Inc.). В России надлежащая приборная база практически отсутствует – большинство имеющихся в лабораториях приборов устарело, адиабатические калориметры и высокочувствительные изотермические калориметры отсутствуют. Только лаборатория термической безопасности РНЦ "Прикладная химия" имеет в своем распоряжении единственный в России адиабатический калориметр ARC.

Программное обеспечение. Для реализации трехступенчатой схемы, лежащей в основе методов математического моделирования, необходимы три вида программного обеспечения:

1. Программы для сбора и обработки экспериментальных данных. Как правило, для этой цели используются инструментальные программы, поставляемые фирмами-изготовителями приборов.

2. Программы для создания кинетических моделей реакций. За рубежом существует несколько коммерческих программ, позволяющих решать указан-

ную задачу. Примерами являются Thermal kinetics фирмы NETZSCH [25] и Thermokinetics фирмы AKTS [26]. РНЦ "Прикладная химия" совместно с ЗАО "Химинформ" разработали отечественный комплекс программ ForK и DesK [27, 28], который значительно превосходит по своим техническим характеристикам известные зарубежные аналоги.

3. Программы для моделирования теплового взрыва. Примерами зарубежных коммерческих программ являются Thermal simulation фирмы NETZSCH [25] и Thermal safety фирмы AKTS [26]. Весьма совершенные программы Chem-TOPAZ [26] и ALE3D [28] для моделирования теплового взрыва были разработаны и применяются исследовательским центром Lawrence Livermore National Laboratory. РНЦ "Прикладная химия" совместно с ЗАО "Химинформ" разработали отечественный комплекс программ ThermEx и ConvEx [29], который также значительно превосходит по своим техническим характеристикам большинство известных зарубежных аналогов.

Заключение

Проведённый анализ методов, применяемых для исследования термических опасностей, показывает, что, в связи со сложным мультидисциплинарным характером проблемы, достоверные результаты могут быть получены только при наличии досконально разработанной методической базы, опирающейся на адекватные экспериментальные и расчётные методы. Наиболее современным и перспективным подходом к анализу термических опасностей является последовательное применение методов математического моделирования. Этот подход предъявляет чрезвычайно высокие требования к адекватности математических моделей и численных алгоритмов, применяемых для расчётов.

Успешное внедрение инновационной методологии анализа термических опасностей, основанной на последовательном использовании методов математического моделирования, невозможно без выполнения ряда условий, два из которых обсуждаются ниже.

Для практического применения методологии должна быть обеспечена соответствующая нормативно-методическая база. Необходима разработка современных отраслевых и государственных стандартов на методы испытаний, подготовка и публикация методических рекомендаций и руководств по проведению исследований в области термической безопасности.

Как уже отмечалось, проведение исследований, направленных на обеспечение термической безопасности химических продуктов и процессов, может успешно выполняться только высококвалифицированными специалистами. На сегодняшний день ни одно из российских учебных заведений не готовит подобных специалистов. В связи с этим важной задачей является разработка и интеграция в учебный процесс специализированных курсов и лабораторных практикумов по данной тематике, а также публикация соответствующих учебных пособий.

Литература

1. **U.S. Chemical Safety** and Hazard Investigation Board (CSB). Hazard Investigation. Improving Reactive Hazard Management. Report No 2001-01-H, December 2002, 145 p.
2. **Рекомендации** ООН по перевозке опасных грузов (ПОГ). Руководство по испытаниям и критериям, 4-е пересм. изд., ООН, Нью-Йорк и Женева, 2003, ISBN 92-1-139087-7-0.
3. **Согласованная** на глобальном уровне система классификации и маркировки химической продукции (СГС), ООН, Нью-Йорк, Женева, 2005.
4. **Маршалл В.** Основные опасности химических производств: Пер.с англ. М.: Мир, 1989.
5. **К оцениванию** уровня экологической опасности производственных объектов с использованием теории рисков / Горский В.Г., Моткин Г.А., Швецова-Шиловская Т.Н., Курочкин В.К. // Сб. тр. Первой Всероссийской конференции "Теория и практика экологического страхования". М.: ИПР РАН, 1995. 121 с.
6. **Guidelines** for Chemical Reactivity Evaluation and Application to Process Design. New York: American Institute of Chemical Engineers–Center for Chemical Process Safety, 1995.
7. **Yoshida T., Wada Y., Foster N.** Safety of Reactive Chemicals and Pyrotechnics. London: Elsevier Science, 1995. ISBN 0444886567.
8. **Grewer T.** Thermal Hazards of Chemical Reactions. London: Elsevier Science, 1994. 405 p.
9. **Barton J., Rogers R.** (eds.) Chemical Reaction Hazards: A Guide to Safety, 2nd Edition. Houston: Gulf Publishing Company, 1997. ISBN 0-88415-274-X.
10. **OSHA** 1992. Process Safety Management of Highly Hazardous Chemicals; Explosives and Blasting Agents; Final Rule. 29 CFR 1910.119. U.S. Department of Labor, Occupational Safety and Health Administration. February 24.
11. **Guidelines** for Safe Storage and Handling of Reactive Materials. New York: American Institute of Chemical Engineers–Center for Chemical Process Safety, 1995.
12. **CCPS** 2001a. Safety Alert. "Reactive Material Hazards: What You Need To Know". New York: American Institute of Chemical Engineers–Center for Chemical Process Safety.
13. **Crowl D.A., Elwell T.I.** Identifying criteria to classify chemical mixtures as "highly hazardous due to chemical reactivity". J. Loss Prev. Process Ind., V. 17 (2004). Pp 279-287.
14. **Bunyan P.F., Griffiths T.T., Norris V.J.** Combined use of adiabatic calorimetry and heat conduction calorimetry for quantifying propellant cook-off hazards, Thermochimica Acta 401 (2003) 17-25.
15. **Francis Stoessel.** Thermal Safety of Chemical Processes, Risk Assessment and Process Design, 2008 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim. 374 p.
16. **Франк-Каменецкий Д.А.** Диффузия и теплопередача в химической кинетике, 3-е изд. М.: Наука, 1987.
17. **Bowes P.C.** Self-heating: evaluating and controlling the hazards, ELSEVIER, Amsterdam – Oxford – New York – Tokyo, 1984.
18. **Fierz H.** Influence of heat transport mechanisms on transport classification by SADT-measurement as measured by the Dewar-method, J. Hazard. Mater. V 96, N2-3, (2003). P. 121-126.
19. **Fierz H.** Comments on the Letter to the Editor from Malow M., Krause U., Wehrstedt K.D. J. Hazard. Mater. V 103 (2003). P. 175-177.
20. **Шейнман И.Я., Коссой А.А.** Анализ процедуры масштабирования при определении температуры самоускоряющегося разложения методом Дьюар-теста // "Химическая промышленность", 11, 2004. С. 563-588.
21. **Kossoy A., Sheinman I.** Comparative Analysis of the Methods for SADT Determination // Journal of Hazardous Materials, Vol 142, 2007. Pp. 626-638.
22. **Thermal** decomposition of trinitrotoluene with a new one-dimensional time-to-explosion (ODTX) apparatus / Tran T.D., Simpson L.R., Maienschein J., Tarver C. // Proceedings of the 32-nd International Annual Conference of Institute of Chemistry Technology, Karlsruhe, Germany, July 3-6, 2001.

23. **Автоматизированная** система исследования теплового взрыва конденсированных веществ / Бенин А.И., Гидаспов Б.В., Коссой А.А., Шариков Ю.В. // Матер. VIII Всесоюз. симп. по горению и взрыву "Горение конденсированных систем". Черноголовка, 1986. С. 71-78.
24. **A computerized** system for research into thermal safety of chemical processes / Kossoy A.A., Benin A.I., Smikalov P.Yu., Kasakov A.N. // Thermoch. Acta, 203, 1992. Pp. 77-92.
25. **NETZSCH** Thermal kinetics and Thermal simulation software. <http://www.thermsoft.com/>
26. **AKTS** Thermokinetics and Thermal Safety software, <http://www.akts.com/>.
27. **Kossoy A., Benin A.** Developments in the Field of Methodology and Software for Thermal Hazards Assessment // Minutes of 21st Meeting of DIERS Users Group of the AIChE, Pittsburg, Pennsylvania, USA, October 27-29, 1997.
28. **Kossoy A., Khmetshin Yu.** Identification of kinetic models for the assessment of reaction hazards, Process Safety Progress, 2007, V. 26, N3 September 2007. Pp. 209-220.
29. **Misharev P., Kossoy A., Benin A.** Methodology and software for numerical simulation of thermal explosion. Process Safety and Envir. Protection. Trans IChemE, v.74, part B, February (1996) 17.