

文章编号: 1001-1455(2013)04-0375-06

# 等压假设下考虑化学反应动力学影响的约束爆炸准静态压力的计算\*

钟 巍, 田 宙

(西北核技术研究所, 陕西 西安 710024)

**摘要:** 为研究约束爆炸后爆炸产物与约束空间内的氧气发生化学反应对约束爆炸准静态压力的影响, 从能量守恒和理想气体状态方程出发, 基于爆炸后产物膨胀过程的等压假设模型, 建立了约束爆炸准静态压力计算公式, 并对 TNT 炸药爆炸后发生的化学反应与约束空间内准静态压力大小的关系进行分析。计算得到不同药量体积比下, TNT 炸药约束爆炸后的准静态压力, 计算结果与实验结果符合较好, 可应用于其他类型炸药, 并为预测约束爆炸后的准静态压力提供理论依据和估算方法。

**关键词:** 爆炸力学; 准静态压力; 等压假设; 约束爆炸; 药量体积比

**中图分类号:** O389

**国标学科代码:** 13035

**文献标志码:** A

约束爆炸是指爆炸装药在有约束的条件下发生的爆炸<sup>[1]</sup>。密封容器中发生的爆炸属于约束爆炸。由于约束作用, 爆炸后容器内形成高温高压环境, 导致爆炸产物和容器中的氧气发生化学反应。化学反应形成新的反应产物, 并导致容器内能量的改变, 从而使容器内产生附加压力, 改变容器内的准静态压力。附加压力会影响容器的结构响应, 因此, 在容器结构设计与实验安全考虑时, 必须考虑这部分压力。此外, 大型爆炸实验常常在地下密闭爆室中进行, 如封闭地下核爆炸<sup>[2]</sup>。由于地下爆室不是完全气密的, 爆室周围的岩石或土层中存在孔隙和缝隙, 爆炸后的准静态压力会驱动产物在孔隙和缝隙中运动, 因此, 得到爆炸后爆室里准确的准静态压力对于预测这种运动十分重要。

V. V. Golub 等<sup>[3]</sup>对一个钢的圆柱密封容器内炸药爆炸的情况进行了实验和数值计算研究, 由于数值计算中没有考虑爆炸产物发生化学反应的情况, 数值计算结果与实验结果差别较大; Ornellas<sup>[4]</sup>将 25 g TNT 炸药放在 5.3 L 球形容容器内爆炸, 并分别测量容器内为真空和氧气环境时的能量, 发现真空中爆炸释放出来的能量总体上比爆炸发生在氧气环境中的小; A. L. Kuhl 等<sup>[5-10]</sup>长期从事约束爆炸后产物发生化学反应的动力学问题研究, 主要涉及化学反应动力学问题, 其主要观点为, 约束爆炸产生的气体产物中富含碳和一氧化碳等易燃物, 这些易燃物与空气混合后, 将会与空气中的氧气发生化学反应, 导致约束系统内压力明显上升。本文中, 在爆炸产物膨胀等压假设下, 对考虑产物化学反应影响的约束爆炸准静态压力进行理论分析, 并以 TNT 炸药为例进行数值计算, 得到 TNT 在不同药量体积比下的准静态压力, 与实验结果比较符合良好, 可以应用于其他类型的炸药, 可为预测约束爆炸后的准静态压力提供理论依据和估算方法。

## 1 时间分析

图 1 为 TNT 炸药在药量体积比为  $0.6 \text{ kg/m}^3$  时发生约束爆炸测量得到的压力变化曲线。从图 1 可知, 爆炸发生的时间非常短, 爆炸释放能量的过程可以视为瞬间发生, 爆炸后爆炸产物膨胀过程比爆炸过程长, 但比爆炸产物与约束空间中的空气发生化学反应的时间短很多, 爆炸产物化学反应过程从爆炸结束时起, 一直持续到约束空间状态达到稳定, 主要的化学反应发生在爆炸产物膨胀完成后。根据上述时间分析, 假设爆炸产物膨胀过程为等压过程, 爆炸产物发生化学反应的过程为等容过程。

\* 收稿日期: 2012-03-08; 修回日期: 2013-07-03

作者简介: 钟 巍(1986—), 男, 硕士研究生, 研究实习员。

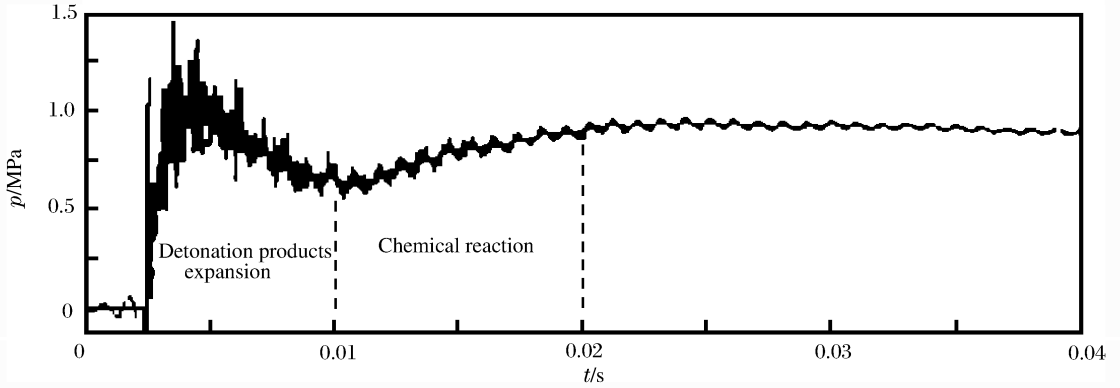


图 1 TNT 炸药约束爆炸后压力波形

Fig. 1 Experimental pressure waveforms of TNT confined explosion in constraint space

## 2 计算公式

约束爆炸后准静态压力受到爆炸自身释放能量和爆炸产物发生化学反应释放的能量这 2 个因素的影响。前者能量释放过程极其迅速,通常在十微秒量级,释放的能量在约束空间的扩散过程相对缓慢。爆炸产物发生化学反应释放能量的过程为毫秒量级,与爆炸释放能量的扩散保持一致。爆炸实际是更剧烈的化学反应过程,在极短时间内发生,并释放大量能量。考虑爆炸过程在很快的时间内完成,其影响范围在短时间内不会受到容器的影响,因此可将该过程假设为等压过程。爆炸产物发生化学反应的过程相对缓慢,反应在整个容器内进行,也可将该过程假设为等容过程。

### 2.1 爆炸对准静态压力的影响

假设约束空间内的气体为理想气体,则理想气体状态方程为<sup>[11]</sup>

$$p_c V = nRT \quad (1)$$

式中: $p_c$  为由于爆炸产生的准静态压力, $V$  为爆炸体积,即约束空间的体积, $n$  为爆炸产物的物质的量, $R=8.314 \text{ J}/(\text{K} \cdot \text{mol})$  为气体常数, $T$  为热力学温度。

由热力学知识<sup>[12]</sup>可得: $c_p - c_v = nR$ ,  $\frac{c_{p,m}}{c_{v,m}} = \gamma$ , 其中, $c_p$  质量定压热容, $c_v$  为质量定容热容, $\gamma$  为质量热容比,对于 1 mol 理想气体, $c_{p,m}$  为摩尔定压热容, $c_{v,m}$  摩尔定容热容。代入式(1)可得

$$p_c = \frac{\gamma - 1}{\gamma} \frac{c_p T}{V} \quad (2)$$

式中: $c_p = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = \frac{dH}{dT}$ 。对于定压过程<sup>[13]</sup>,理想气体的焓  $H = H_0 + \int c_p dT = H_0 + c_p T$ , 根据热力学第一定律,绝对零度时热焓为零: $H_0 = 0$ ,  $Q = H = c_p T$ ,  $Q$  为系统放出的热量,此处为爆炸产生的能量  $E$ ,  $E = w/m$ , 其中, $w$  为爆热, $m$  为装药质量。爆炸对约束空间内准静态压力的影响可表示为

$$p_c = \frac{\gamma - 1}{\gamma} \frac{E}{V} \quad (3)$$

### 2.2 化学反应对准静态压力的影响

以爆炸后产物发生的第  $i$  ( $i=1, 2, \dots, N$ ) 个化学反应为例,同理由式(1)以及热力学关系可得

$$p_{c,i} = \frac{n_i RT}{V} = (\gamma - 1) \frac{c_{v,i} T}{V} \quad (4)$$

对于定容过程<sup>[13]</sup>:  $(dU)_V = c_v dT$ , 积分得: $U_V = U_0 + \int c_v dT$ , 根据热力学第一定律,绝对零度时热焓内能为零: $U_0 = 0$ ,  $Q_i = U_{V,i} = c_{v,i} T$ ,  $Q_i$  为系统放出的热量,此处为爆炸后第  $i$  个化学反应释放的热量。由式(4)可得

$$p_{c,i} = (\gamma - 1) \frac{Q_i}{V} \quad (5)$$

考虑所有的化学反应

$$p_c = \sum_{i=1}^N p_{c,i} = \sum_{i=1}^N \left[ (\gamma - 1) \frac{Q_i}{V} \right] \quad (6)$$

### 2.3 准静态压力计算公式

综合考虑爆炸和爆炸后产物发生化学反应对约束空间内准静态压力的影响,由式(2)~(4)可得约束爆炸后准静态压力的计算公式

$$p = \frac{(\gamma - 1) E}{\gamma V} + (\gamma - 1) \sum_{i=1}^N \frac{Q_i}{V} \quad (7)$$

式中:质量热容比  $\gamma$  的值可以利用已知若干实验值,插值得到连续值,也可以用理论方法计算得到,本文中算例将使用实验值插值得到。

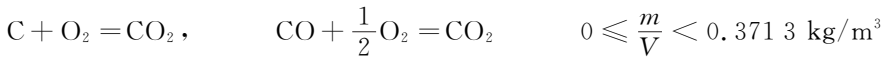
## 3 算例结果与分析

不同的炸药爆炸产物的种类不一样,发生的化学反应也不一样,以 TNT 炸药为例进行研究,对于小当量的情况,容器内其他物质的影响(砂粒、聚合物的分解等)可以忽略不计。

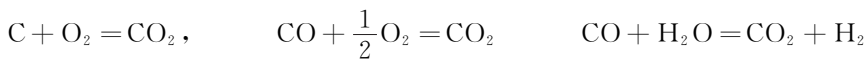
TNT 爆炸的方程式为



实验容器内原始气体为空气( $\varphi(O_2) = 21\%$ ,  $\varphi(N_2) = 78\%$ ,  $\varphi(\text{惰性气体}) = 0.96\%$ ,  $\varphi(CO_2) = 0.03\%$ ,  $\varphi(\text{水蒸气}) = 0.03\%$ ),其中  $O_2$  可与反应式(8)中的产生的  $CO$  及  $C$  发生反应,同时,爆炸后密闭容器内为高温高压环境,过量的  $C$ 、 $CO$  可以与  $H_2$ 、 $O$  发生化学反应,并放出  $H_2$ ,而过量的  $C$  可以与  $H_2$  反应生成  $CH_4$ ,根据不同药量体积比,可发生的如下化学反应:

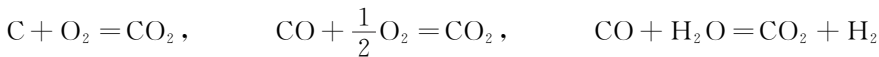


2个反应都反应进行,反应过后有过量的  $O_2$  存在,第1个反应按  $C$  的量进行计算,第2个反应按  $CO$  的量进行计算;



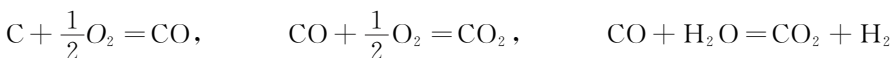
$$0.3713 \text{ kg/m}^3 \leq \frac{m}{V} < 0.4874 \text{ kg/m}^3$$

第1个反应完全进行,第1个反应按  $C$  进行,反应过后,根据剩余  $O_2$  的量进行第2个反应,再根据剩余的  $CO$  的量进行第3个反应;



$$0.4874 \text{ kg/m}^3 \leq \frac{m}{V} < 0.5570 \text{ kg/m}^3$$

第1、2个反应都完全进行,第1个反应按  $C$  进行计算,第2个反应按剩余的  $O_2$  的量进行计算,第3个反应按  $H_2O$  的量进行计算;



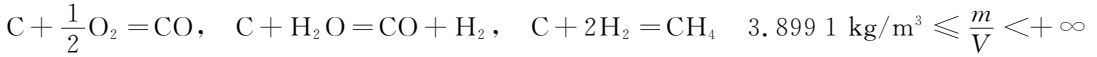
$$0.5570 \text{ kg/m}^3 \leq \frac{m}{V} < 1.1140 \text{ kg/m}^3$$

第1个反应完全进行,按  $C$  进行计算,反应过后,根据剩余  $O_2$  的量进行第2个反应的计算,第3个反应按  $H_2O$  的量进行计算;



$$1.1140 \text{ kg/m}^3 \leq \frac{m}{V} < 3.8991 \text{ kg/m}^3$$

第1、2个反应完全进行,第1个反应按  $\text{O}_2$  进行,第2个反应按剩余的 C 进行,第1、2个反应进行过后,按剩余的  $\text{H}_2\text{O}$  进行第3个反应;



第1、2个反应恰完全进行,第1个反应按  $\text{O}_2$  进行,第2个反应按  $\text{H}_2\text{O}$  进行,第1、2个反应进行过后,按剩余的 C 进行第3个反应。

对于物质  $j$ ,其摩尔定压热容  $c_{p,m}(j)$  与温度  $T$  的关系为

$$c_{p,m}(j) = a(j) + b(j)T + c(j)T^2 + \frac{d(j)}{T^2} \quad (9)$$

式中: $a(j)$ 、 $b(j)$ 、 $c(j)$ 、 $d(j)$ 为物质  $j$  对应的常系数,其值可以在化学手册中查到。对于反应  $i$  则有

$$(\Delta c_p)_i = (\Delta a)_i + (\Delta b)_i T + (\Delta c)_i T^2 + \frac{(\Delta d)_i}{T^2} \quad (10)$$

式中: $(\Delta a)_i = \sum_{j=1}^n \lambda(j)a(j)$ ,  $(\Delta b)_i = \sum_{j=1}^n \lambda(j)b(j)$ ,  $(\Delta c)_i = \sum_{j=1}^n \lambda(j)c(j)$ ,  $(\Delta d)_i = \sum_{j=1}^n \lambda(j)d(j)$ , 其中, $n$ 表示所有参与化学反应的反应物和产物之和, $\lambda(j)$ 为物质  $j$  的化学计量系数,反应物取负值,生成物取正值。

根据 G. R. Kirchhoff 方程可得<sup>[12]</sup>

$$\Delta H_i(T_2) = \Delta H_i(T_1) + \Delta a(T_2 - T_1) + \frac{1}{2}\Delta b(T_2^2 - T_1^2) + \frac{1}{3}\Delta c(T_2^3 - T_1^3) - \Delta d\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) \quad (11)$$

式中: $\Delta H_i(T_2)$ 、 $\Delta H_i(T_1)$ 分别为反应  $i$  在  $T_2$ 、 $T_1$  温度下发生时的反应热焓。

根据热力学定律<sup>[11]</sup>,容器体积固定不变时,化学反应热  $Q = \Delta H$ ,设化学反应进度为  $\xi_i$ ,则反应热

$$Q_i = \xi_i \Delta H_i(T_2) =$$

$$\xi_i \left[ \Delta H_i(T_1) + \Delta a(T_2 - T_1) + \frac{1}{2}\Delta b(T_2^2 - T_1^2) + \frac{1}{3}\Delta c(T_2^3 - T_1^3) - \Delta d\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) \right] \quad (12)$$

在化学反应进行过程中, $\xi_i$ 随时间变化,因此  $Q_i$  是动态值,当  $\xi_i$  取反应终点的值时,得到最终值。

涉及到的物质的摩尔定压热容参数如表1所示。

表1 反应中涉及到的物质的摩尔定压热容参数

Table 1 Values of parameters in chemical reactions

材料	$a$ /(J·mol <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> )	$b$ /(J·mol <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> )	$c$ /(J·mol <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> )	$d$ /(J·mol <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> )	$\Delta T/\text{K}$	$c_{p,m}$ /(J·mol <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> )
C(s)	17.150	$4.270 \times 10^3$	$-8.790 \times 10^{-5}$		298~2 300	8.614
CO(g)	26.537	$7.683 \times 10^3$	$-0.460 \times 10^{-5}$		290~2 500	29.142
CO <sub>2</sub> (g)	28.660	$35.702 \times 10^3$			300~2 000	37.129
H <sub>2</sub> O(g)	30.000	$10.710 \times 10^3$	$0.330 \times 10^{-5}$		298~2 500	33.577
H <sub>2</sub> (g)	29.066	$-0.836 \times 10^3$		$2.012 \times 10^6$	300~1 500	28.840
O <sub>2</sub> (g)	36.162	$0.845 \times 10^3$	$-4.310 \times 10^{-5}$		289~1 500	29.359
CH <sub>4</sub> (g)	14.318	$74.663 \times 10^3$		$-17.426 \times 10^6$	291~1 500	35.715
N <sub>2</sub> (g)	27.870	$4.270 \times 10^3$			298~2 500	29.121

式(7)中质量热容比  $\gamma$  的计算公式如下<sup>[13]</sup>

$$\gamma = \frac{\sum_{j=1}^N n(j)c_{p,m}(j)}{\sum_{j=1}^N n(j)c_{v,m}(j)} = \frac{\sum_{j=1}^N n(j) \left[ a(j) + b(j)T + c(j)T^2 + \frac{d(j)}{T^2} \right]}{\sum_{j=1}^N n(j) \left[ a(j) + b(j)T + c(j)T^2 + \frac{d(j)}{T^2} \right] - R \sum_{j=1}^N n(j)} \quad (13)$$

式中: $N$ 为约束空间内物质总数,与参与的化学反应无关, $n(j)$ 为物质  $j$  对应的物质的量。

由于式(13)形式复杂,为了简化计算过程,针对式(13)有分式形式的特点,根据若干实验点对应的 $\gamma$ 值,用连分式插值的方法得到 $\gamma$ 的连续值。使用连分式插值方法,计算得到质量热容比与药量体积比的对应关系如图2所示。

从图2中可知, $\gamma$ 先变大后减小,在 $m/V = 0.5 \text{ kg/m}^3$ 附近达到最小值,然后逐渐增大,在 $m/V = 4.0 \text{ kg/m}^3$ 附近达到最大,然后开始减小,最后趋于恒定。结合化学反应情况:当 $0.377 \text{ kg/m}^3 \leq m/V < 0.487 \text{ kg/m}^3$ 之间时,部分CO与 $\text{H}_2\text{O}$ 发生反应,其释放的热量比CO与 $\text{O}_2$ 发生反应释放的热量要小,因此,化学反应释放的总热量减小, $\gamma$ 随之减小;药量体积比在 $0.487 \text{ kg/m}^3 \leq m/V < 3.899 \text{ kg/m}^3$ 之间时,随着反应量的增加,释放的热量是增加的, $\gamma$ 随之增大;当 $m/V \geq 3.899 \text{ kg/m}^3$ 时,出现吸热反应,化学反应释放的热量减小,因此, $\gamma$ 也随之减小。图2中使用插值方法得到的质量热容比随药量体积比变化关系。由于式(13)是考虑化学反应影响根据热力学理论得到的质量热容比计算公式,与上述分析相吻合。

根据不同药量体积比下爆炸产物发生化学反应的分析,按式(12)可计算不同化学反应释放的热量值 $Q_i$ ,使用连分式插值得到质量热容比 $\gamma$ ,由TNT炸药的爆热 $\omega = 4.19 \text{ MJ/kg}$ 可计算得到爆炸释放的热量。将上述计算结果代入式(7),编程可计算得到相应药量体积比下的压力,计算多组结果后压力随药量体积比变化的曲线,如图3所示。为了验证数值计算结果的准确性,图3中同时给出了实验结果进行对比。从图3中可知,随着药量体积比的增大,数值计算结果与实验结果始终符合较好,也可以对其他类型装药约束爆炸的压力进行计算。

## 4 结 论

从能量守恒和理想气体状态方程出发,建立了约束爆炸压力的计算公式,公式基于爆炸产物膨胀作等压假设。以TNT装药发生约束爆炸为例,详细给出了爆炸产物在不同药量体积比下发生的各种反应,提供了化学反应在不同温度下释放反应热的计算方法,比热比的理论计算公式和连分式插值获得比热比的方法。编程计算了考虑爆炸产物发生化学反应时,TNT炸药在不同药量体积比下发生约束爆炸时的压力大小,数值计算结果和实验结果对比符合较好,证明了计算公式的适用性。本文中研究结果表明,约束爆炸后爆炸产物发生化学反应对于约束空间内压力的大小有明显的影响。

## 参考文献:

- [1] 张守保,黄日德,张殿臣.抗偶然爆炸结构设计手册[M].北京:中国人民解放军总参工程兵科研三所,1998:26-56.
- [2] 郝保田.地下核爆炸及其应用[M].北京:国防工业出版社,2002:18-88.
- [3] Golub V V, Lu F K, Medin S A, et al. Blast wave attenuation by lightly destructible granular materials[J]. Shock Waves, 2005, Part V: 989-994.
- [4] Ornellas D L. Calorimetric determination of the heat and products of detonation for explosives: October 1961 to A-

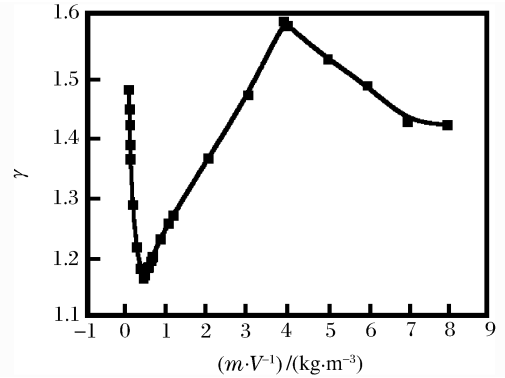


图2 质量热容比随药量体积比的变化曲线

Fig. 2 Specific heat ratio varied with explosive charge volume ratio

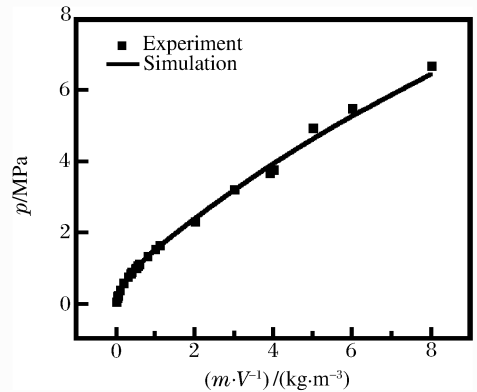


图3 TNT装药药量体积比与压力的关系

Fig. 3 Relation between pressure and explosive charge volume ratio

- pril 1982[R]. Lawrence Livermore Laboratory, ADA409329, 1984.
- [5] Kuhl A L, Openheim A K, Ferguson R E. Thermodynamics of combustion in a confined explosion[C]//The 12th All-Union Symposium on Combustion and Explosion. Chernogolovka, Russia, 2000:11-15.
- [6] Kuhl A L, Reichenbach H. Combustion effects in confined explosions[J]. Proceedings of the Combustion Institute, 2009,32(2):2291-2298.
- [7] Kuhl A L, Forbes J W, Chandler J B. Afterburning of detonation products from TNT charges in a 16m<sup>3</sup> chamber [C]//Thirty-Fourth International Annual Conference of ICT. Berghausen, Germany, 2003.
- [8] Reichenbach H, Neuwald P, Kuhl A L. Afterburning and combustion in explosions in barometric calorimeters[C]//The 21st International Colloquium on Dynamics of Explosions and Reactive Systems. Poitiers, France, 2007.
- [9] Kuhl A L, Khasainov B. Quadratic model of thermodynamic states in SDF explosions[C]//The 37th International Annual Conference Energetic Materials Characterisation and Performance of Advanced Systems. Karlsruhe, Germany, 2007.
- [10] Kuhl AL, Bell J B, Beckner V E. Gasdynamic model of turbulent combustion in TNT explosions[J]. Proceedings of the Combustion Institute, 2011,33(2):2177-2185.
- [11] 张三慧. 大学物理热学[M]. 北京:清华大学出版社, 2002:12-14.
- [12] 印永嘉, 奚正楷, 张树永. 物理化学简明教程[M]. 4版. 北京:高等教育出版社, 2009:6-48.
- [13] 张宝坪, 张庆明, 黄风雷. 爆轰物理学[M]. 北京:兵器工业出版社, 2000:14-16.

## Calculation of quasi-static pressures for confined explosions considering chemical reactions under isobaric assumption\*

Zhong Wei, Tian Zhou

(Northwest Institute of Nuclear Technology, Xi'an 710024, Shaanxi, China)

**Abstract:** To explore the influences on quasi-static pressure by the chemical reactions between explosion products and oxygen in constraint space after explosions, based on the energy conservation and ideal gas state equations, a formula was proposed to calculate the quasi-static pressures after explosion in constraint space by making the isobaric assumption in the detonation product expansion process. And the following analyses were carried out for the relation of the quasi-static pressure in constraint space with the chemical reactions undergone by the explosion products of TNT. The results show that for the different explosive mass-volume ratios, the calculated quasi-static pressures are in good agreement with the existent experimental data. This investigation can be applied to other explosives.

**Key words:** mechanics of explosion; quasi-static pressure; constant pressure assumption; confined explosion; mass-volume ratio

\* Received 8 March 2012; Revised 3 July 2012

Corresponding author: Zhong Wei, lengshui222@163.com