

文章编号: 1006-9941(2011)01-0042-04

三氟化氯与碳氢燃料反应放能试验研究

高洪泉¹, 卢芳云¹, 王少龙², 罗永锋², 闫华², 刘志勇²

(1. 国防科技大学理学院技术物理研究所, 湖南长沙 410073; 2. 第二炮兵装备研究院, 北京 100085)

摘要: 在对三氟化氯与碳氢燃料反应机理进行分析的基础上, 进行了密闭环境下三氟化氯与碳氢燃料的反应放能试验研究。结果表明: 三氟化氯与碳氢燃料可以发生剧烈反应, 释放大量的能量, 将碳氢燃料部分雾化并喷出密闭空间, 激活的碳氢燃料一旦接触空气, 便诱发碳氢燃料的剧烈爆燃; 在无氧条件下, 三氟化氯与碳氢燃料爆炸反应所释放的能量相当于 1.8 倍 TNT 当量。

关键词: 爆炸力学; 密闭空间; 超压-冲量准则; 数值仿真; TNT 当量

中图分类号: TJ55; O389

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2011.01.010

1 引言

新型燃料空气炸药 (FAE) 的根本变革是将二次起爆系统改为一次起爆系统, 即在一次起爆系统中, 通过添加诱导剂, 实现催化燃料云雾的爆轰^[1-2]。G Von Elbe^[3] 等人通过实验得出, 某液相一次起爆型 FAE 在空气中不能实现爆轰, 而在氧气中能实现爆轰, 在燃料中添加适量的诱导剂 ClF_3 (CTF) 或 BrF_3 (BTF) 后就能在空气中实现爆轰。

国内许多学者对燃料空气弹的配方及诱导剂在爆轰过程中的催化作用进行了研究^[4-12], 由于燃料体系的多元性, 爆轰过程的复杂性以及反应的多通道性, 对复合燃料体系进行研究有很大困难, 大多学者仅在试验的基础上验证三氟化氯对碳氢燃料的诱导作用^[2,4-5,10], 未给出三氟化氯与碳氢燃料反应的具体放能。本文采用量子化学方法对三氟化氯与碳氢燃料的反应机理进行初步探讨, 在三氟化氯与碳氢燃料爆炸反应试验的基础上, 确定无氧条件下三氟化氯与碳氢燃料的反应放能, 为进一步研究一次起爆型燃料空气弹复合燃料配方提供一定依据。

2 三氟化氯与碳氢燃料反应机理的初步分析

碳氢燃料的成份非常复杂, 以航空煤油为例, 它由上千种成份组成, 包括 $\text{C}_7 \sim \text{C}_{16}$ 等多种链烃、环烷以及芳

香族化合物。国外已有部分学者采用少数典型的高纯度碳氢化合物组成的混合物去模拟真实的碳氢燃料, 如 Daniau 等^[14] 直接采用正十二烷代替美国 JP27 航空煤油的模型。本文选取正癸烷为碳氢燃料的替代模型, 运用量子化学 GAUSSIAN09 软件, 在 MP2/3-21G* 水平上对该反应机理进行初步分析。

通过对三氟化氯和正癸烷的分子结构进行优化计算, 得到其分子的优化构型和电荷分布, 如图 1 所示, 图中的键长单位为 nm, 键角单位为°。

由图 1 可见, 三氟化氯中 Cl—F 键的键长分别是 0.1717 nm 和 0.1640 nm, $\angle \text{F—Cl—F}$ 是 87.08° , 氟原子带较大的负电荷 -0.399 和 -0.263 , 氯原子带较大的正电荷 1.062 , 表明电负性较大的氟原子夺取了氯原子的部分电荷, 使得氟原子具有给电子性质, 此时氯原子则具有夺电子的性质。三氟化氯的 HOMO 轨道和 LUMO 轨道能量分别为 $-878.34 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 $-338.13 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 分别由氟原子的 $2p_z$ 轨道和氯原子的 $2p_z$ 轨道所贡献。正癸烷的 C—H 和 C—C 键的键长分别在 0.1101 nm 和 0.1534 nm 左右, $\angle \text{C—C—C}$ 和 $\angle \text{C—C—H}$ 在 109.3° 左右, 二面角 C—C—C—C 在 180° 左右, 分子成锯齿型直链结构, C 原子带负电荷, H 原子均带正电荷, 正负电荷分布比较均衡。正癸烷的 HOMO 轨道和 LUMO 轨道能量分别为 -766.3 和 $257.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 分别由碳原子的 $2p$ 轨道和 H 原子的 $1s$ 轨道所贡献。从分子的净电荷分别和分子轨道的性质来看, 三氟化氯具有很高的反应活性, 依据前线分子轨道能量相近原则, 可以判断三氟化氯与正癸烷在三氟化氯的 LUMO 与正癸烷分子

收稿日期: 2010-04-11; 修回日期: 2010-06-09

作者简介: 高洪泉 (1981 -), 男, 博士研究生, 主要从事毁伤效应研究。
e-mail: gaohonggang20037@sina.com

的 HOMO 之间发生剧烈反应。

三氟化氯与正癸烷反应释放大能量,并产生高温高压环境。在高温高压下,反应产生的自由基 $C_{10}H_{21}\cdot$ 极易分解为小的 $C_4H_9\cdot$ 自由基及烯炔 C_6H_{12} 等, $C_4H_9\cdot$ 进一步分解为 $C_2H_5\cdot$ 和 C_2H_4 , 如此引发链反应,如图 2 所示。

在有氧参与的情况下,这些自由基可与 O_2 发生激烈反应,并在瞬间完成,导致发生爆燃。由于碳氢燃料的多组分性和反应的复杂性,在理论上很难给出三氟化氯与碳氢燃料反应的有效放能,必须在试验的基础上确定。

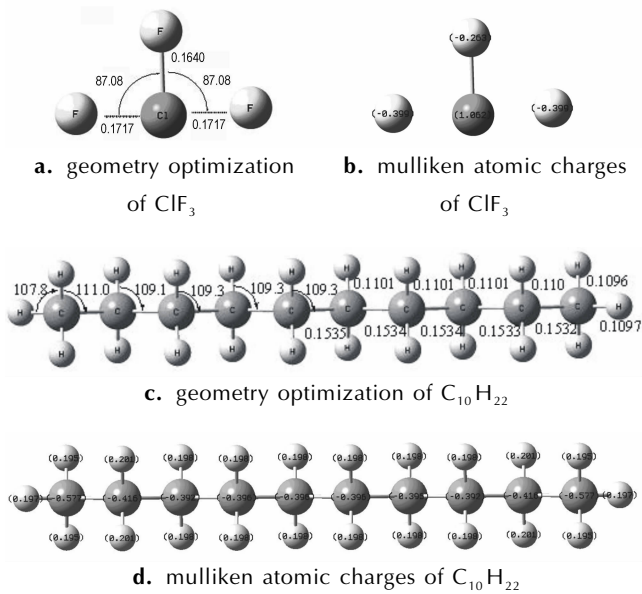


图 1 ClF_3 和 $C_{10}H_{22}$ 的优化结构和电荷分布
Fig.1 geometry optimization and mulliken atomic charges of ClF_3 and $C_{10}H_{22}$

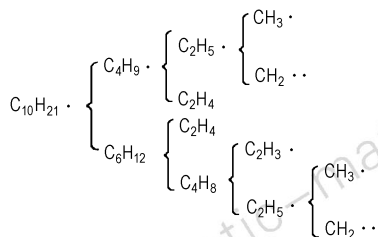


图 2 支链反应
Fig.2 Branched chain reaction

3 三氟化氯与碳氢燃料反应试验研究

3.1 试验方法

为了考察三氟化氯与碳氢燃料的反应释能情况,设计了试验装置(图 3)与密闭容器,该密闭容器直径 1.3 m、深 1.6 m,顶部为砖混围圈底座,采用地下挖

掘的方式建造,在容器顶部加装直径为 2 m、厚度为 6 mm 的钢制顶板(图 4)。在密闭容器内灌装碳氢燃料,进行静爆试验,利用高速运动分析仪观测、记录爆炸的全过程,顶板和模拟顶盖应变采用动态应变片测试。

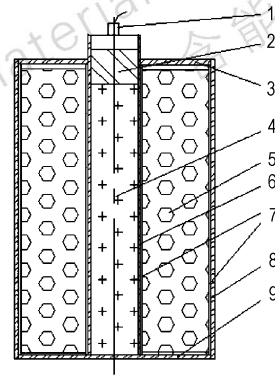


图 3 设计装置图 1—雷管,2—缓冲垫,3—上端盖,4—中心药,5—三氟化氯,6—内壳体,7—氟化物封装壳体,8—外壳体,9—下端盖

Fig.3 Diagram for experimental device
1—detonator, 2—buffer, 3—upper cover, 4—center charge, 5—chlorine trifluoride, 6—center tube, 7—haloid fluoride encapsulate casing, 8—outer casing, 9—bottom cover



图 4 加顶盖后的小型密闭容器
Fig.4 Confined container with top cover

3.2 试验结果及讨论

3.2.1 试验结果

试验中,试验装置正常起爆,密闭空间顶盖均被抛起;第 1 发试验装置在将部分碳氢燃料雾化抛出密闭空间后,引发碳氢燃料爆燃,第 2 发 400 g TNT 裸药未将碳氢燃料引燃。由于顶盖抛起,将顶盖应变传感器数据线扯断,未测得有效数据,试验结果统计见表 1。由试验结果可以看出,在试验装置中心药起爆后,三氟化氯与碳氢燃料接触、混合,发生剧烈反应,释放大量的能量,与 400 g TNT 裸药爆炸情况相比,顶盖的速度提高近 4 倍。

表 1 试验结果

Table 1 Experiment results

No.	center charge	chlorine trifluoride /kg	diameter of top cover/m	diameter of confined container/m	depth of explosive/m	velocity of top cover/ $m \cdot s^{-1}$	height of top cover uplifted/m
1	400 g TNT	2	2	1.3	0.7	83.3	>43
2	400 g naked TNT	0	2		0.7	17.3	13.0

3.2.2 装置放能

顶盖所获得的动能主要由装置中心装药、三氟化氯与碳氢燃料反应所释放的能量共同决定,其中顶盖所获得的速度与装置反应放能所产生的超压和冲量存在如下关系式:

$$\iint \rho(t) dt ds = I = Mv \quad (1)$$

其中, p 为顶盖所受超压, t 为时间, I 为顶盖的冲量, M 为顶盖的质量, v 为顶盖的速度。通过高速录像判读顶盖的初始速度,根据试验结果,反推试验装置与碳氢燃料在无氧条件下反应所释放的能量。

利用 LS-DYNA 软件,采用流固耦合算法,对试验进行数值仿真计算。试验装置壳体破裂所吸收的能量不足炸药释放能量的 5%^[13],简化不计,根据对称性建立四分之一有限元模型,如图 5 所示。

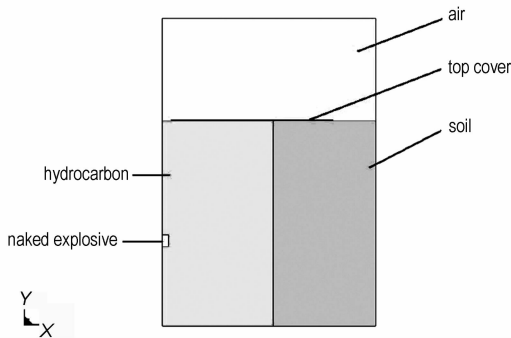


图 5 数值仿真模型

Fig. 5 Numeric simulation model

其中,炸药采用 LS-DYNA 提供的高能炸药材料模型和 JWL 状态方程, JWL 状态方程表达式^[15]为:

$$p = A \left(1 - \frac{\omega}{R_1 V} \right) e^{R_1 V} + B \left(1 - \frac{\omega}{R_2 V} \right) e^{-R_2 V} + \frac{\omega E_0}{V} \quad (2)$$

式中, V 为爆轰产物的相对体积, A 、 B 、 R_1 、 R_2 和 ω 为输入参数, E_0 为初始比内能。本实验 TNT 密度为 $1.64 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 爆速为 $6930 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, 爆压为 27 GPa。

顶盖采用 MAT_PLASTIC_KINEMATIC 模型,密度为 $7.8 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$,屈服强度为 235 MPa,碳氢燃料和空气采用 MAT_NULL 模型,碳氢燃料、空气密度分别为 0.8, $0.00125 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。

对不同药量的爆炸情况进行仿真计算,结果见表 2。根据仿真结果,拟和得到顶盖速度与 TNT 药量之间的关系式:

$$v = 7.32 + 24.3m - 1.26m^2 \quad 0.35 \leq m \leq 8.83 \quad (3)$$

式中, v 为顶盖速度, $m \cdot \text{s}^{-1}$; m 为 TNT 裸药质量, kg。

顶盖速度与药量之间的关系如图 6 所示。根据式 (3),得到 0.42 kg TNT 在碳氢燃料中爆炸时,对应密闭容器顶盖的抛射速度达到 $17.3 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ 。这个结果与表 1 静爆试验(0.4 kg TNT 爆炸时)密闭容器顶盖所获得的速度基本一致,说明计算模型正确,计算结果与试验结果吻合较好。

同时根据式(3)得到在密闭容器内,4 kg TNT 炸药在 0.7 m 炸深爆炸时,密闭容器顶盖所获得的速度为 $84.3 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$,与装有三氟化氯的试验装置爆炸时,与顶盖所获得的速度基本一致,说明该试验装置爆炸释放的总能量约相当于 4 kg TNT 所释放的能量,即三氟化氯与碳氢燃料在无氧条件下所释放的能量相当于 1.8 倍的 TNT 当量。

表 2 数值仿真结果

Table 2 Numerical simulation results

No.	1	2	3	4	5	6
TNT mass/kg	0.35	0.405	0.44	2.22	4.34	8.83
velocity of top cover/ $m \cdot s^{-1}$	16.1	16.9	17.9	54.3	90	124

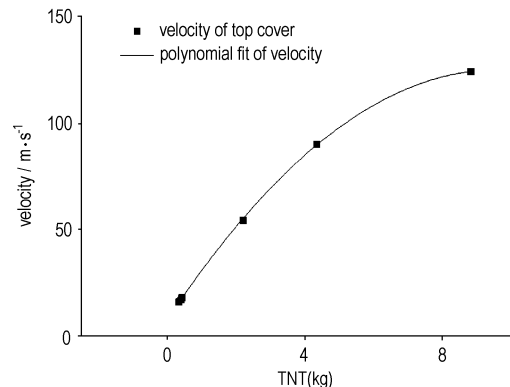


图 6 试验装置威力曲线拟合

Fig. 6 Curve fit for power of experimental device

4 结 论

三氟化氯与碳氢燃料在无氧条件下极易发生反应,该反应过程非常剧烈也非常复杂,包括多种反应通道与多种裂解反应,释放出大量能量,将碳氢燃料部分雾化喷出,在有氧参与的情况下,引发碳氢燃料爆燃,通过数值模拟计算,初步得到三氟化氯与碳氢燃料在无氧条件下所释放的能量相当于 1.8 倍的 TNT 当量。

参考文献:

- [1] 表明敬,毛根旺,吴婉娥,等. 含铝温压燃料爆炸抛撒过程中能量释放效率研究[J]. 中国科学技术大学学报,2007,37(3): 276-283.
PEI Ming-jing, MAO Gen-wang, WU Wan-e, et al. On energy releasing efficiency of thermobaric fuel containing aluminum in dispersing with explosion[J]. *Journal of University of Science and Technology of China*,2007,37(3): 276-283.
- [2] 崔晓荣,周昕清,俞永华,等. 强氧化剂对 FAE 诱导作用的实验研究[J]. 含能材料,2006,14(1): 12-15.
CUI Xiao-rong, ZHOU Ting-qing, YU Yong-hua, et al. Experimental study on revulsive effect of oxidizer on single-event FAE[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials*,2006,14(1): 12-15.
- [3] G Von Elbe, E T McHale. Chemical initiation of FAE clouds[R]. AD-A082610. 1979.
- [4] 许学忠,表明敬,李明,等. 碳氢燃料与三氟化氯的爆炸反应特性[J]. 火炸药学报,1999(3): 36-38.
XU Xue-zhong, PEI Ming-jing, LI Ming, et al. Explosive reaction characteristics on hydrocarbon and fluorine agent[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*,1999(3): 36-38.
- [5] 闫华,贡雪东,罗永峰,等. 三氟化氯和环氧丙烷反应的理论研究[J]. 化学学报,2009,67(24): 2845-2850.
YAN Hua, GONG Xue-dong, LUO Yong-feng, et al. Theoretical study on the reaction of chlorine trifluoride with propylene oxide by density functional theory[J]. *Acta Chimica Sinica*,2009,67(24): 2845-2850.
- [6] 李萍,胡栋,袁长迎,等. 瞬态光谱法确定环氧丙烷 DDT 过程中起主导作用的基团[J]. 光谱学与光谱分析,2006,26(9): 1569-1572.
LI Ping, HU Dong, YUAN Chang-ying, et al. Using instantaneous spectra to determine dominant species in the DDT process of epoxypropane[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*,2006,26(9): 1569-1572.
- [7] 徐晓峰,解立峰,彭金华,等. 碳氢燃料云雾爆轰特性的实验研究[J]. 爆破器材,2003(2): 1-4.
XU Xiao-feng, XIE Li-feng, PENG Jin-hua, et al. Experimental study on cloud detonation properties of hydrocarbon[J]. *Explosive Materials*,2003(2): 1-4.
- [8] 姚干兵,解立峰,刘家骥. 碳氢燃料云雾直接起爆感度的实验研究[J]. 弹道学报,2006,18(3): 9-13.
YAO Gan-bing, XIE Li-feng, LIU Jia-cong. Experimental study on the direction initiation sensitivity of hydrocarbon-air cloud[J]. *Journal of Ballistics*,2006,18(3): 9-13.
- [9] 贵大勇,冯顺山,刘吉平. 高威力 FAE 液态燃料的优化选择[J]. 火炸药学报,2002(3): 14-17.
GUI Da-yong, FENG Shun-shan, LIU Ji-ping. The optimization selection of liquid fuels for high power FAE[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*,2002(3): 14-17.
- [10] 蒲加顺,白春华,梁慧敏,等. 多元混合燃料分散爆轰研究[J]. 火炸药学报,1998(1): 1-5.
PU Jia-shun, BAI Chun-hua, LIANG Hui-min, et al. Dispersed detonation of multinary fuel mixture[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*,1998(1): 1-5.
- [11] 杨立中,张春云,张正才,等. 高能 FAE 燃料的选择[J]. 南京理工大学学报,1998,22(1): 15-18.
YANG Li-zhong, ZHANG Chun-yun, ZHANG Zheng-cai, et al. Selection of fuels of high power FAE[J]. *Journal of Nanjing University of Science and Technology*,1998,22(1): 15-18.
- [12] 何小波. FAE 燃料气云爆轰特性研究[D]. 南京: 南京理工大学硕士学位论文,2004,06.
HE Xiao-bo. Study on the detonation characteristics of several FAE fuel[D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology Master Thesis,2004.06.
- [13] 隋树元,王树山. 终点效应学[M]. 北京: 国防工业出版社,2000: 290-293.
SUI Shu-yuan, WANG Shu-shan. Terminal Effects[M]. Beijing: National Defence Industry Press,2000: 290-293.
- [14] Daniau E, Bouchez M. Contribution to scramjet active coolin analysis using N-dodecane decomposition model as a generic endothermic fuel. AIAA 200326920[R].
- [15] LS_DYNA970 Keyword User's Manual, Livermore Software Technology Corporation[CP]. 2003.

Experimental Study on Reaction Energy Release Characteristics of Hydrocarbon and Chlorine Trifluoride

GAO Hong-quan¹, LU Fang-yun¹, WANG Shao-long², LUO Yong-feng², YAN Hua², LIU Zhi-yong²

(1. Institute of Technical Physics, College of Science, National University of Defense Technology, Changsha 410073, China; 2. The Second Artillery Equipment Academe, Beijing 100085, China)

Abstract: Using a designed experimental device, explosion experiments of hydrocarbon with chlorine trifluoride in confined space were carried out, based on the analysis of the hydrocarbon and chlorine trifluoride reaction mechanism. The energy released from the reaction of hydrocarbon and chlorine trifluoride without oxygen was calculated based on experimental results. Results show that (1) The reaction of hydrocarbon and chlorine trifluoride accompanies an intense release of great deal of energy, so that part of the hydrocarbon is vaporized and dispersed, a violent deflagrating would be ignited once the vaporized hydrocarbon be mixed with the air. (2) The TNT equivalence of the explosion reaction of hydrocarbon and chlorine trifluoride without oxygen is about 1.8.

Key words: mechanics of explosion; confined space; over-pressure & impulse criteria; numerical simulation; TNT equivalence

CLC number: TJ55; O389

Document code: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2011.01.010