

文章编号: 1006-9941(2012)03-0310-04

喷雾法降低 PGDN 和 DBS 混合溶液中的水含量

毕晶, 张小红, 王中合, 臧乐丹

(西安航天化学动力厂, 陕西 西安 710025)

摘要: 为降低 1,2-丙二醇二硝酸酯(PGDN)/癸二酸二丁酯(DBS)混合溶液中的水含量,用喷雾法研究了压力、喷雾次数、温度、通风对除水效果的影响。结果表明:在混合溶液量为 100 g、压力为 0.08 MPa、介质温度为 71 °C 和通风的条件下,混合溶液的水分含量由 0.2428% 降低至 0.0614%,喷雾除水后样品质量回收率为 100%。对喷雾除水后的混合溶液在 80 °C 条件下加热 15 min 进行安定性测试,其阿贝尔值并未变化。结果表明,在优化条件下,可大大降低 PGDN/DBS 混合溶液体系的水分含量,并且该方法不会造成物料损耗和降低混合溶液的安定性。

关键词: 有机化学; 喷雾; 除水; 1,2-丙二醇二硝酸酯(PGDN); 癸二酸二丁酯(DBS)

中图分类号: TJ55; TQ517.2; O62

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2012.03.010

1 引言

1,2-丙二醇二硝酸酯(PGDN)和癸二酸二丁酯(DBS)混合液是目前具有世界先进水平的热动力鱼雷用的单组元液体推进剂的主要成分,与其它单组元推进剂相比,这种液体推进剂具有较高的能量密度,便于储存和运输,与材料的相容性好,安全可靠等优点。已成功应用在美国的 MK46、MK48 鱼雷上^[1]。国内相关厂家已经成功实现了该液体推进剂的制备,其中洛阳某化工研究院自 1973 年开始对该液体推进剂的制备进行研制,并制定了相关标准。根据标准要求,该液体推进剂由 PGDN(75.8%~76.2%)、DBS(22.2%~22.8%)和 2-硝基二苯胺(1.4%~1.6%)组成,根据产品指标要求,最终成品的含水量需控制在 0.1% 以下^[2],而通过硝化反应合成的 PGDN 不可避免地含有一定水分,水分含量为 0.2%~0.3%,因此需对其进行脱水处理。现有的制备工艺不能实现工业化连续生产,而具体的脱水工艺仍处于保密阶段,并未对外公开。因此,目前关于此液体推进剂的制备技术未见公开报道。

喷雾除水是一种广泛应用的工业化除水方法,原理是在高温高压下将待干燥物质经过雾化器雾化后,水分在高温条件下蒸发从而达到除水的目的,多用于

制备固体颗粒^[3-4]。由于最终产品几乎要求无水,因此制备过程中温度很高,多高达几百度。为了进一步拓展喷雾法除水的应用范围,将其应用到特殊类油脂中微量水的去除,本研究借鉴了喷雾除水的原理,在较温和的条件下研究了喷雾法对 PGDN 和 DBS 混合溶液体系的除水效果。

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

1,2-丙二醇二硝酸酯(PGDN),自制;癸二酸二丁酯(DBS),工业级,邹平县天兴化工集团有限公司;YJ501 型超级恒温水浴,上海跃进医疗器械厂;DL38 卡尔菲休滴定仪,梅特勒-托利多;手持压缩式喷雾器,台州市黄口英达塑料厂,1.8 L,喷嘴直径 0.1 cm;ABR-20A 型阿贝尔金属恒温试验仪,太原光导自动控制设备有限公司;ACS-A 型电子计重秤,上海天合计重秤厂。

2.2 实验过程

按质量比 $m(\text{PGDN}) : m(\text{DBS}) = 3.4 : 1$ 的比例配制好溶液,并混合均匀,进行喷雾实验前用卡尔菲休水分测定仪测定混合溶液的初始水分含量。注意配制溶液时要先加 DBS,后加 PGDN。用电子天平称量 100 g 配制好的溶液于手持压缩喷雾器中,在温度已达到设定值的恒温水浴锅中加热 10 min,对喷雾器进行加压,在该压力下将溶液喷出,喷雾后溶液用预先经过水浴预热的锥形瓶接受。对喷雾后的溶液进行水分

收稿日期: 2011-08-16; 修回日期: 2011-09-22

作者简介: 毕晶(1985-),女,硕士,主要从事火炸药和高能推进剂相关研究。e-mail: bijing0426@163.com

测试^[5-6]。水分含量测定时,每个样品平行测定三次取平均值。对喷雾前后溶液用电子天平称重计算质量回收率。喷雾实验示意图如图 1 所示。

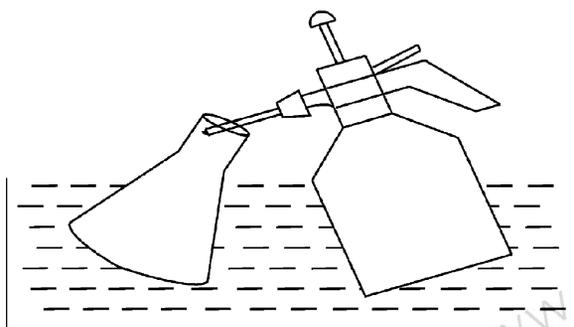


图 1 喷雾实验过程示意图

Fig.1 Sketch of spraying experiment

3 结果与讨论

3.1 压力对除水效果的影响

喷雾除水的原理为溶液在一定压力下喷出,形成许多比表面积很大的小液滴,水分瞬间蒸发从而达到除水的目的。在整个喷雾过程中,形成的雾滴尺寸越小,蒸发的效率越高。本实验中使用压力雾化器的喷嘴直径为 0.1 cm,而雾滴尺寸随喷嘴直径的平方而增加、与压力的 -0.3 次方成比例^[7],因此首先在水浴加热温度为 60 °C 的条件下,考察了压力对除水效果的影响。压力大小通过作用喷雾器顶部加压杆的次数来进行调节,实际压力使用压力表进行测量。样品初始水分含量为 0.2135%,结果见表 1。

表 1 压力对除水效果的影响

Table 1 Influence of pressure on dewatering effect

material temperature/°C	pressure /MPa	water content /%	mass recovery /%
56	0.02	0.1526	100
56	0.04	0.1339	100
56	0.06	0.1105	100
56	0.08	0.1046	100

Note: The initial water content is 0.2135%.

由于加热过程中的热损失,在水浴温度为 60 °C,介质温度可以达到 56 °C。从表 1 结果可以看出,经过喷雾处理后,PGDN 和 DBS 混合溶液水分有所降低,并且随着压力的增大,喷雾后混合溶液水分含量逐渐降低,在实验过程中也可以明显观察到,随着压力的增大,溶液雾化效果从最初的可以肉眼观察到的小液体变成最后的雾状液滴。随着雾化后液滴的尺寸变

小,液滴的比表面积增大,从而使水分更容易蒸发,因此最终混合溶液的水分含量越低。并且从质量回收率为 100% 的计算结果可以看出,喷雾除水方法并未造成 PGDN 和 DBS 混合溶液的质量损失。后续实验中未特别注明压力条件时,其喷雾压力都为 0.08 MPa。

3.2 喷雾次数对除水结果的影响

从表 1 结果可以看出,采用喷雾除水方法可以降低 PGDN 和 DBS 混合溶液体系的水分含量,但在最大压力条件下并未达到技术指标(≤0.1%)要求,因此继续在水浴加热温度为 60 °C 进行了多次喷雾实验。样品初始水分含量为 0.2428%,结果见表 2。

从表 2 结果可以看出,增加喷雾次数可以使水分含量进一步降低,在料温为 56 °C 的条件下,经过三次喷雾最终可以使水分含量降低至 0.1% 以下,以满足技术指标要求。

表 2 喷雾次数对除水效果的影响

Table 2 Influence of spraying times on dewatering effect

material temperature/°C	spraying times	water content/%	mass recovery/%
56	first	0.1258	100
56	second	0.1050	100
56	third	0.0696	100

Note: The initial water content is 0.2428%.

3.3 温度对除水效果的影响

从表 2 结果可以看出,经过三次喷雾已经可以将水分含量降低至 0.1% 以下,但是增加喷雾次数使得除水时间变长,同时增加了二次消耗,并不能作为优选,因此继续研究了温度对除水效果的影响。样品初始水分含量为 0.2264%,结果见表 3。

表 3 温度对除水效果的影响

Table 3 Influence of material temperature on dewatering effect

water bath temperature/°C	material temperature/°C	water content/%	mass recovery/%
60	56	0.1394	100
65	61	0.1158	100
70	66	0.0980	100
75	71	0.0649	100

Note: The initial water content is 0.2264%.

升高水浴温度后,介质的温度也随之升高,当介质温度升高至 66 °C 以上时,经过一次喷雾实验,就可将溶液水分含量由 0.2264% 降低至 0.1% 以下,达到技

术指标要求。根据影响蒸发的三要素: 温度、表面积、通风。温度可以加快蒸发, 温度越高, 同样时间内蒸发掉的水分就越多, 因此最终的混合溶液水分含量越低。压力对除水效果的影响其实是通过影响液滴的表面积来实现的。因此最后考察了通风对除水效果的影响。

3.4 通风对除水效果的影响

在喷雾实验过程中, 在水浴加热温度为 75 °C 条件下, 使用约 $2 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ 的风速对经雾化后喷出的液体进行气吹, 并与同样条件下未进行气吹的样品进行对比, 其它条件不变, 样品初始水分含量为 0.2428%, 结果见表 4。

从表 4 结果可以看出, 在同样的实验条件下, 增加通风后, 最终 PGDN 和 DBS 混合溶液水分含量较未通风有所下降, 这是因为通风加快了水分的蒸发。但通风后造成了少部分溶液的损失, 在实际生产中需酌情使用。

表 4 通风情况对除水效果的影响

Table 4 Influence of ventilation condition on dewatering effect

material temperature/°C	ventilation condition	water content/%	mass recovery/%
71	with ventilation	0.0614	99
71	without ventilation	0.0896	100

Note: the initial water content is 0.2428%.

3.5 加热对 PGDN 和 DBS 混合溶液安定性的影响

PGDN 属于易燃易爆物, 与 DBS 形成混合溶液后, 其敏感度有所降低。采用喷雾除水的方法降低 PGDN 和 DBS 混合溶液的水分含量, 需对该混合溶液进行高温加热, 为了考察进行加热是否会对 PGDN 和 DBS 混合溶液的安定性有所影响, 分别取三次合成的 PGDN 用 DBS 按 3.4 : 1 比例稀释后, 80 °C 水浴加热 15 min 后, 然后进行混合溶液的安定性测试^[8], 混合溶液的安定性用阿贝尔值进行表征, 其原理是将待测试样置于专用试管中在规定的温度下加热分解, 测定释放的气体使碘化钾淀粉试纸在干湿分界出现棕黄色所需要的加热时间, 以其表示试样的安定性。常用的温度条件为 72 °C、80 °C, 本研究进行阿贝尔测定时, 选择加热温度为 80 °C 条件下进行, 并将结果与未加热前样品的阿贝尔值做比较, 结果见表 5。

从表 5 数据可以看出, 即使在 80 °C 加热 15 min 后, PGDN 和 DBS 混合溶液的安定性并没有降低, 因此采用喷雾法可以满足安全方面的要求。

表 5 加热对 PGDN 和 DBS 混合溶液安定性影响

Table 5 Influence of heating on stability of PGDN/DBS mixed solution

material temperature/°C	heating time/min	changing before heating/min (80 °C)	color time after heating/min (80 °C)
76	15	24	25
76	15	19	18
76	15	29	31

4 结 论

本研究借鉴工业喷雾干燥的原理, 采用喷雾法对 PGDN 和 DBS 混合溶液在温和的条件下进行了脱水处理, 通过优化参数, 可将水分含量降低至 0.1% 以下, 达到技术指标的要求。实验结果发现增大压力、升高温度、增加喷雾次数、增加通风可使水分含量进一步降低。在处理混合溶液量为 100 g 的前提下, 当压力为 0.08 MPa、介质温度为 71 °C 并适当进行通风的条件下, 进行一次喷雾试验可将混合溶液的水分含量由 0.2428% 降低至 0.0614%; 并且采用该方法不会造成物料的损失, 在 80 °C 的温度下加热 15 min 后亦不会降低 PGDN 和 DBS 混合液的安定性。

实验结果表明, 该方法简单有效, 只需提供一定温度、压力、选择合适的喷嘴, 进行工艺条件优化便可达到除去 PGDN 和 DBS 混合溶液体系中微量水的目的, 并且可以实现在线连续生产。本研究对将喷雾除水方法应用到工业化规模上提供了实验基础和工艺指导。

参考文献:

- [1] 米镇涛. 单元水下推进剂的现状及发展趋势[J]. 火炸药, 1997, 20(2): 30-32.
MI Zhen-tao. The present status and advances of underwater monopropellants[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 1997, 20(2): 30-32.
- [2] GJB 986-1990, 鱼推-3[S].
- [3] 邢纪荣, 邢凤民. 喷雾干燥技术在白炭黑生产中的应用[J]. 干燥技术与设备, 2010, 8(4): 174-180.
XING Ji-rong, XING Feng-min. Application of spray drying technology in white carbon production. drying[J]. *Technology & Equipment*, 2010, 8(4): 174-180.
- [4] 王喜忠, 于才渊, 周才君. 喷雾干燥[M]. 第二版. 北京: 化学工业出版社, 2003: 195-207.
- [5] GJB770B-2005, 火药实验方法. 方法 103. 1: 水分 卡尔费休法[S].
- [6] 航天科技集团公司第四研究院七四一六厂标准, 粘合剂水分测试[S].
- [7] 蔡飞虎, 冯国娟. 喷雾干燥技术基本原理与生产控制[J]. 佛山陶瓷, 2010, 20(1): 19-22.
CAI Fei-hu, FENG Guo-juan. The basic principles of spray drying technology and production control[J]. *Foshan Ceramics*, 2010, 20(1): 19-22.
- [8] GJB770B-2005, 火药实验方法. 方法 503. 2: 安定性 阿贝尔法[S].

Reducing Water Content in PGDN/DBS Solution by Spraying Method

BI Jing, ZHANG Xiao-hong, WANG Zhong-he, ZANG Le-dan

(Xi'an Aerospace Chemical Propulsion Factory, Xi'an 710025, China)

Abstract: To reduce the water content in PGDN(1,2-propanediol dinitrate)/DBS(dibutyl sebacate) mixed solution, the effect of pressure, spraying times, material temperature and ventilation condition on dewatering effect were investigated using spraying method. The stability test was done. The results show that the water content in mixed solution can be reduced from 0.2428% to 0.0614% under the conditions of 100 g mixed solution, pressure of 0.08 MPa, material temperature of 71 °C and ventilation. The mass recovery of mixed solution after spraying is 100%. Abel value of mixed solution after heating for 15 min in water bath at 80 °C does not change, indicating that the water content in mixed solution can be reduced greatly according to the optimized parameters and this spraying method does not cause material loss or reduction of the stability of the mixed solution.

Key words: organic chemistry; spraying; dewatering; 1,2-propanediol dinitrate; dibutyl sebacate

CLC number: TJ55; TQ517.2; O62

Document code: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2012.03.010



会 讯 I

2012 年多尺度材料模拟国际研讨会

会议时间: 2012 年 7 月 1 ~ 4 日

会议地点: 北京

主办单位: 中国材料研究学会

<http://mmm2012beijingustb.com>

承办单位: 北京科技大学

会议主题:

基于第一原理的材料基本性质的计算/材料微观组织演化的相场方法模拟/缺陷和材料性质的原子尺度模拟/计算热力学/材料建模的多尺度方法

中国材料大会 2012

会议时间: 2012 年 7 月 13 ~ 18 日

会议地点: 太原理工大学

主办单位: 中国材料研究学会

<http://www.c-mrs.org.cn>

承办单位: 太原理工大学

会议分四大领域共设 23 个分会场及材料教育论坛、材料学术期刊论坛, 包括能源与环境材料、功能与电子材料、高性能结构材料及材料模拟、安全与评价

联系人: 陈辉 Tel: 010-68710443 Fax: 010-68722033 E-mail: c-mrs@163.com