

doi:10.3969/j.issn.1001-8352.2017.04.007

操雷回收产生含海水燃料中海水对OTTO-II燃料组成与性能的影响*

潘永飞^{①②} 姬月萍^{①②} 丁 峰^① 张丽洁^① 陈 斌^①

^①西安近代化学研究所(陕西西安,710065)

^②氟氮化工资源高效开发与利用国家重点实验室(陕西西安,710065)

[摘 要] 操雷回收过程中会产生大量的含海水燃料,为确保被海水污染的OTTO-II燃料处理过程安全,研究了海水与OTTO-II燃料在不同温度、不同时间内混合后,燃料组成、安定性等变化的规律。结果表明:随着混合温度的升高,癸二酸二丁酯(DBS)呈减小趋势,这可能与DBS在较高温度下发生皂化反应有关;海水对燃料的热分解性能未见明显影响。可为含海水燃料的分离、回收等处理提供技术和安全参考。

[关键词] 操雷;OTTO-II燃料;海水;组成;性能

[分类号] TJ630.4;V511

Effect of Seawater on Composition and Performance of OTTO-II Fuel from Recycling of Exercise Torpedo

PAN Yongfei^{①②}, JI Yueping^{①②}, DING Feng^①, ZHANG Lijie^①, CHEN Bin^①

^① Xi'an Modern Chemistry Research Institute (Shaanxi Xi'an, 710065)

^② State Key Laboratory of Fluorine & Nitrogen Chemicals (Shaanxi Xi'an, 710065)

[ABSTRACT] Recycling of exercise torpedo will produce a large amount of fuel containing seawater. To ensure the safety of processing of seawater contaminated OTTO-II, DSC and HPLC was used to study the composition and stability after mixing of pure OTTO-II with seawater at different temperatures and durations. Results show that DBS decreases with the increase of mixing temperature, which may be related to the saponification of DBS at high temperature. Thermal decomposition performance of OTTO-II is not obviously affected by seawater. This research may provide technical and safety reference for the separation and recovery of fuel containing seawater.

[KEYWORDS] exercise torpedo; OTTO-II fuel; seawater; composition; performance

引言

OTTO-II燃料是由美国研制成功的一种单组元液体推进剂,也是热动力鱼雷的主要能源之一。OTTO-II由能量剂(脂肪族硝酸酯)、钝感剂及安定剂3种组分构成,具有蒸气压低、稳定、安全、毒性小等特点,被广泛用于热动力鱼雷等武器装备中。目前,美国已装备MK46、MK48等型号鱼雷^[1-3]。

鱼雷可分为战雷和操雷。其中,操雷不带炸药,可供海军操练使用,用于考核鱼雷的战术技术指标,检验鱼雷航行性能。一般情况下,生产好的鱼雷要

全部发至湖、海试验场进行实航试验,试验全部合格后还需将鱼雷运回生产厂检修,并经再次检验合格后,才能最终交付部队使用。根据鱼雷技术保障规定,服役阶段,鱼雷在到达规定的年限或使用次数后、或在执行特殊任务后、或遇到偶然故障时,需进行维修^[4-8]。多年应用发现,在鱼雷的检修清洗以及操雷回收过程中,会产生大量的废燃料或含燃料的废水^[9-10],而且该类燃料具有以下特性^[11-15]:1)由于海水组成复杂(含各种金属盐、矿物质、微生物等),使得含海水的OTTO-II燃料组成变得更为复杂;2)海水使燃料难以点火、焚烧困难,即使能焚烧,也会产生大量含毒的废烟、气物等;3)若按相关废水排

* 收稿日期:2017-01-06

作者简介:潘永飞(1986-),男,助理研究员,主要从事含能材料及新型功能材料合成研究。E-mail:lovelyf@163.com

放标准稀释后直排,一年将约产生上千万吨废水;4)具有一定的毒性。若不对废燃料进行处理,使其长期堆放或随意排放,不仅存在安全隐患、浪费资源,而且还占用大量土地和空间,并对海洋、环境造成一定的污染与破坏,同时构成了潜在威胁^[16-19]。因此,如何处理这类燃料已倍受业界关注。

目前,鲜见含海水 OTTO-II 燃料处理研究等相关报道。本文中,针对该类燃料难以直接无害化处理这一现实,初步开展了含海水 OTTO-II 燃料中海水对燃料的组成与性能影响研究,以期该类燃料的分离、回收等处理提供技术和安全参考。

1 试验部分

1.1 试剂及仪器

试剂:OTTO-II 燃料,西安近代化学研究所制;海水,青岛海洋能源研究所提供。

仪器:DSC 204HP 型高压差示扫描量热仪;AV 500 型(500 MHz)超导核磁功能共振仪(NMR);GCMS-QP2010 Plus 型气质联用仪。

1.2 试验步骤

称取适量 OTTO-II 燃料与海水以质量比 1:1 加入到加装有搅拌器、温度计及冷凝管的 250 mL 四口烧瓶中,分别在不同温度条件下充分混合 3 h,尔后静置并分离出燃料;同时,分析燃料组成,考察燃烧中的水分、钠离子以及热性能等的变化。

2 结果与讨论

2.1 海水与 OTTO-II 燃料的基础性能

海水性能:海水中,水大约占总质量的 96.5%,溶解有多种无机盐、有机物质、气体和悬浮物质等,有机盐的质量分数约为 3.5%。25 ℃ 时,海水的密度为 1.025 g/cm³,黏度为 0.549 mPa·s,表面张力为 0.063 57 N/m。

OTTO-II 燃料性能:主要由 1,2-丙二醇硝酸酯(PGDN)、癸二酸二丁酯(DBS)和 2-硝基二苯胺(2-NDPA)组成的红色油状液体,无渣滓和其他悬浮物。25 ℃ 时,燃料密度为 1.23 g/cm³,黏度为 4.04 mPa·s,表面张力为 0.034 45 N/m。

两者性能对比可见,海水与 OTTO-II 在组成、极性、密度等方面存在明显差异。

2.2 海水与 OTTO-II 燃料间的互溶关系

为了考察海水与 OTTO-II 燃料间的互溶关系,

将海水和燃料分别在 20、50、60、70、80 ℃ 和 90 ℃ 条件下进行充分混合,尔后静置 30 min。观察并分析水、油相分离后,两相中的互溶量变化。结果如表 1 所示。

表 1 燃料与海水在不同温度下的互溶关系

Tab.1 Mutual solubility of the fuel and seawater at different temperatures

试验温度/℃	试验现象	互溶关系	
		海水中 PGDN 的质量分数/%	燃料中水的质量分数/%
20	分层明显	0.23	0.32
50	分层明显	0.23	0.33
60	分层明显	0.23	0.33
70	分层明显	0.24	0.33
80	分层明显	0.24	0.34
90	分层明显	0.25	0.34

表 1 数据表明,随着混合温度的升高,燃料与海水始终保持明显的分相状态,但水、油两相中可检测到微量互溶。分析认为,OTTO-II 燃料虽然是由 PGDN、DBS 和 2-NDPA 组成的油性混合溶液,但主成分 PGDN 分子中的强极性硝基,使得其在水中有微量溶解,同理,油相中也因 PGDN 而有微量水溶解;而 DBS 和 2-NDPA 因具有较强的非极性特征,未在两相中发生互溶。根据 OTTO-II 燃料产品指标要求^[20],OTTO-II 燃料的含水质量分数需控制在 0.1% 以下;因此,经油水分离后的 OTTO-II 燃料要实现回收再使用,必须开展进一步的脱水研究。

2.3 海水对 OTTO-II 燃料性能的影响

为了确保燃料分离处理过程安全,试验和分析了不同条件下,海水对燃料组成、感度及安定性等性能的影响。

2.3.1 燃料组成的变化

将海水和燃料混合物分别在 20、50、60、70、80 ℃ 和 90 ℃ 条件下,进行充分混合,尔后静置,分离出燃料,分析燃料混合前后组成变化,考察海水对燃料的影响,结果如表 2、图 1、图 2。

表 2 中,括号内数据为标准数据。表 2 表明,随着混合温度的升高,PGDN 的含量呈增大趋势,而 DBS 则呈下降趋势(两者是加和关系)。这种结果似乎有悖于硝酸酯在高温下易分解的认知,为了探明其真正成因,采用核磁共振(NMR)、气质联用(GC-MS)技术对 OTTO-II 燃料处理前、后的组成变化进行了分析。

图 1 ~ 图 2 表明,OTTO-II 燃料与海水混合后,未见有新化合物生成,处理后的燃料中 PGDN 的信

表 2 燃料与海水在不同温度下充分混合后燃料的组成变化

Tab.2 Composition changes of the fuel after full mixing with seawater at different temperatures

温度/ ℃	w(PGDN)/% (75.8~76.2)	w(2-NDPA)/% (1.4~1.6)	w(DBS)/% (22.2~23.8)	w(水分)/% (≤0.1)	钠离子/ 10^{-6} (≤0.8)
20	76.1	1.5	22.4	0.32	
50	76.2	1.5	22.3	0.08	0.54
60	76.6	1.5	21.9	0.08	0.36
70	76.8	1.5	21.7	0.08	0.28
80	76.9	1.5	21.6	0.08	0.24
90	77.2	1.5	21.3		

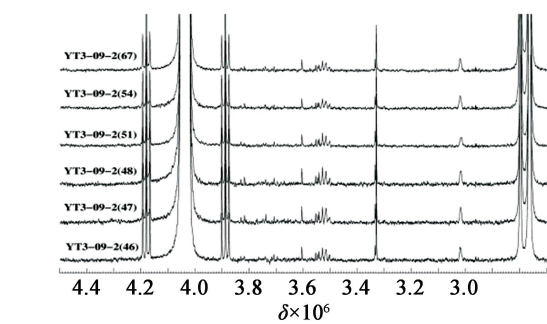


图 1 燃料与海水混合前、后的核磁共振图谱
Fig.1 NMR spectra of the fuel and seawater before or after mixing

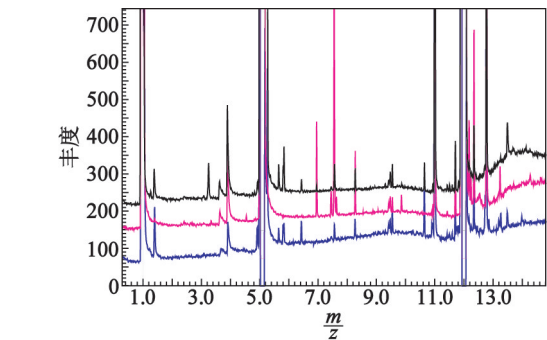


图 2 燃料与海水混合前、后的气质联用图谱
Fig.2 GC-MS spectra of the fuel and seawater before or after mixing

号峰强弱未见变化,而 DBS 的信号峰减小了。分析认为,这可能是 DBS 在较高温度下皂化的结果。

综上所述,由于在 OTTO-II 燃料组成分析中,PGDN 和 DBS 的含量是加和关系,DBS 的减少,导致了 PGDN 含量的相对增加。由此可见,OTTO-II 中含能组分 PGDN 的实际含量并未发生明显的变化。

2.3.2 燃料热性能的变化

试验步骤同 2.3.1,分离出的燃料采用差示扫描量热(DSC)技术分析燃料混合前、后热分解温度变化,以考察海水对燃料热安定性的影响。结果见图 3。

对比发现,海水与燃料在不同温度相混后,燃料的热分解峰形及位置几乎未变,说明海水对燃料的

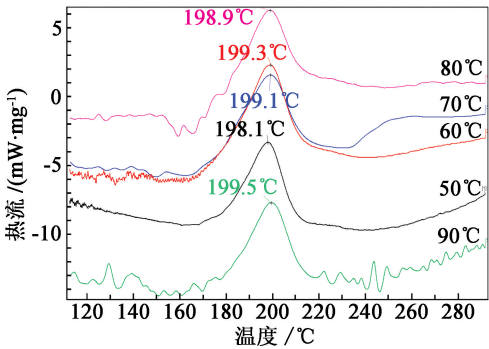


图 3 不同混合温度下燃料的 DSC 曲线

Fig.3 DSC curves of the fuel at different mixing temperatures

热分解性能未产生明显影响。

2.3.3 燃料含水量的变化

取适量 OTTO-II 燃料与海水,以质量比 1:1 充分混合,倒入分液漏斗中,静置,分别在 0.5、1.0、2.0、4.0、24.0 h 时取下层燃料,测定其水分变化。试验结果见表 3。

表 3 燃料与海水在不同接触时间内的含水量

Tab.3 Water content of the fuel at different contact time with seawater

时间/h	含水质量分数/%	现象
0.5	0.34	分层明显
1.0	0.34	分层明显
2.0	0.34	分层明显
4.0	0.33	分层明显
24.0	0.32	分层明显

表 3 数据说明,燃料与水极易产生相分离,且燃料中残余水分的多少与两者接触时间的长短无相关性。这一结果也佐证了海水与 OTTO-II 燃料间的互溶关系。

3 结论

经过以上分析,海水对 OTTO-II 燃料的组成、热

分解等性能并未产生明显影响。同时发现,燃料与水极易产生相分离,且燃料中残余水分的多少与两者接触时间的长短无相关性。建议加强对分离后 OTTO-II 燃料的脱水研究,使燃料的含水质量分数从 0.3% 降到 0.1% 以内,以达到燃料的技术指标要求。通过初步研究海水对 OTTO-II 燃料组成及性能的影响,为 OTTO-II 燃料的分离、回收等处理提供了技术和安全参考。

参 考 文 献

- [1] 赵小锋. 国外水下液体化学推进剂的研究现状[J]. 火炸药学报, 2009, 32(3): 62-65.
ZHAO X F. Current situation of underwater chemical-propellant[J]. Chinese Journal of Explosives & Propellants, 2009, 32(3): 62-65.
- [2] 黄继庆, 鲍世国, 刘汉林, 等. 一种新型双组元卫星推进剂的研究[J]. 火箭推进, 2013, 39(3): 87-92.
HUANG J Q, BAO S G, LIU H L, et al. Research on a novel bipropellant for spacecrafts[J]. Journal of Rocket Propulsion, 2013, 39(3): 87-92.
- [3] 贺芳, 方涛, 李亚裕, 等. 新型绿色液体推进剂研究进展[J]. 火炸药学报, 2006, 29(4): 54-57.
HE F, FANG T, LI Y Y, et al. Development of green liquid propellants[J]. Chinese Journal of Explosives & Propellants, 2006, 29(4): 54-57.
- [4] 毛金明. 如何改进现行鱼雷验收方法[J]. 鱼雷技术, 2003, 11(4): 6-8.
MAO J M. How to improve inspection of current torpedo[J]. Torpedo Technology, 2003, 11(4): 6-8.
- [5] 华钟祥. 无人水下航行器与操雷[J]. 舰船科学技术, 2004, 26(6): 64-66.
HUA Z X. UUV and torped[J]. Ship Science and Technology, 2004, 26(6): 64-66.
- [6] 张海林, 周林, 邓铁柱. 武器装备状态维修决策问题研究[J]. 现代防御技术, 2010, 38(2): 9-12.
ZHANG H L, ZHOU L, DENG T Z. CBM decisions of military equipment[J]. Modern Defence Technology, 2010, 38(2): 9-12.
- [7] 马亮, 翟坚帅, 叶心领. 基于状态的维修在鱼雷技术保障中的应用[J]. 鱼雷技术, 2015, 23(3): 232-236.
MA L, ZHAI J S, YE X L. Application of condition based maintenance to technical support of torpedo[J]. Torpedo Technology, 2015, 23(3): 232-236.
- [8] 骆传骊, 吴文. 鱼雷可靠性浅析[J]. 舰船科学与技术, 1990(3): 54-63.
- [9] 刘海光, 李伟, 王桂芹. 适应远海训练的操雷技术需求及可行性方法[J]. 鱼雷技术, 2016, 24(4): 294-298.
- LIU H G, LI W, WANG G Q. Technical requirements and feasible implementation method for exercise torpedo training in the open sea[J]. Torpedo Technology, 2016, 24(4): 294-298.
- [10] 张振山, 程广涛, 梁伟阁. 潜艇自航发射鱼雷的若干问题[J]. 海军工程大学学报, 2012, 24(4): 58-62.
ZHANG Z S, CHENG G T, LIANG W G. Some problems about self-propelled torpedo launching in submarine[J]. Journal of Naval University of Engineering, 2012, 24(4): 58-62.
- [11] 陈兵, 张鹏峰, 郭昆. 鱼雷热动力技术的发展综述[J]. 推进技术, 2011, 32(3): 447-450.
CHEN B, ZHANG P F, GUO K. Review of the development in torpedo thermal power technologies[J]. Journal of Propulsion Technology, 2011, 32(3): 447-450.
- [12] BOSIERS J T J, KLEIMANN A C M. Charge coupled device sued in an image sensor and amethod of making the charge coupled device: US7071502[P]. 2006-07-04.
- [13] 杜朝平. 游向新世纪的鱼雷[J]. 舰载武器, 2003(4): 63-67.
- [14] 李伟, 郁俊江, 邓鹏. 基于近红外光谱技术的鱼雷燃料组分含量分析系统[J]. 鱼雷技术, 2012, 20(3): 206-209, 219.
LI W, YU J J, DENG P. Detection system of component content for torpedo fuel based on NIR[J]. Torpedo Technology, 2012, 20(3): 206-209, 219.
- [15] CHAN S H, TAN C C, ZHAO Y G, et al. Li-SF₆ combustion in stored chemical energy propulsion systems[J]. Symposium (International) on Combustion, 1991, 23(1): 1139-1146.
- [16] GOTTFREDSON R K. Stored chemical energy propulsion system for torpedoes: AIAA-92-3135[R]. Nashville TN: The American Institute of Aeronautics and Astronautics, 1992.
- [17] KIELY D H. Review of underwater thermal propulsion: AIAA-94-2837[R]. New York: AIAA, 1994.
- [18] WALL H G, DODD D E, VINEGAR A, et al. Toxic hazards research unit annual report: ADA 224846[R]. Springfield: NTIS, 1990.
- [19] HUGHES T G, SMITH R B, KIELY D H. Stored chemical energy propulsion system for underwater applications[J]. Journal of Energy, 1983, 7(2): 128-133.
- [20] 毕晶, 张小红, 王中合, 等. 喷雾法降低 PGDN 和 DBS 混合溶液中的水含量[J]. 含能材料, 2012, 20(3): 310-313.
BI J, ZHANG X H, WANG Z H, et al. Reducing water content in PGDN/DBS solution by spraying method[J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2012, 20(3): 310-313.