

# 喷雾罐内推进剂压力及浓度变化的探讨

储宁启

(连云港市轻工业公司)

**摘要** 探讨了喷雾罐的若干基本理论问题,导出了反映罐内推进剂体积浓度变化规律解析式,提出了合理选用的一些参数。

**关键词** 喷雾包装;喷雾罐;推进剂;压强;浓度

现有的喷雾包装技术理论认为,用碳氢化合物做气溶胶产品的推进剂(常称雾化剂),在工作中能够保持容器中压力不变,另外在计算推进剂用量时往往忽视它在混合溶液中的浓度变化。对此,参阅文献[1]、[2],有深入探讨的必要。

见图 1. 在喷雾罐内,推进剂与主剂互溶组成均匀的气液平衡的两相系统。当受压喷出时,溶于其中的推进剂迅速挥发,促使主剂形成雾状。使用过程中,推进剂一方面随主剂喷出,同时还不断蒸发存在罐内气相空间,以维持基本稳定的压力。严格来说,总气压并不恒定,而是在不断减小,不过变化比较缓慢。

设混合溶液由  $n$  个组元组成,推进剂  $j$  是混合溶液中最易挥发的组元,在一定温度条件下,其饱和蒸气压  $p_j^s$  为其他各组元饱和蒸气压  $p_i^s$  中的最大值,即

$$p_j^s > p_i^s \quad (1)$$

在此,  $i = 1, 2, \dots, n; i \neq j$ 。

设混合溶液中各组元的摩尔分率为  $x_i$ ,相应的气相中的摩尔分率为  $y_i$ ,考虑此处  $i$  包括  $j$ , 由于

$$\sum_{i=1}^n x_i = \sum_{i=1}^n y_i = 1$$

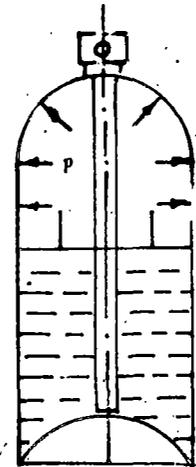


图 1 喷雾罐简图

则

$$p_j^i = \sum_{i=1}^n p_j^i x_i > \sum_{i=1}^n p_i^i x_i \quad (2)$$

喷雾罐多是低压系统,令气相总压为  $p$ ,各组元的分压为  $p_i$ ,将该溶液视为理想混合物,根据道尔顿定律和拉乌尔定律,写出

$$p_i = p y_i = p_i^i x_i \quad (3)$$

$$p = \sum_{i=1}^n p y_i = \sum_{i=1}^n p_i^i x_i \quad (4)$$

由(2)式和(4)式得

$$p_j^i > p$$

由(3)式得

$$y_j = \frac{p_j^i}{p} x_j > x_j \quad (5)$$

可见,易挥发(即低沸点)组元在气相中的摩尔分率比在液相中为大。随着喷雾的消耗,推进剂与主剂不断蒸发进入气相,但推进剂蒸发更多,使其留存溶液中的摩尔分率  $x_j$  逐渐减少,分压  $p_j = p_j^i x_j$  也随之减少。为了说明总压  $p$  的减少情况,设推进剂的摩尔分率  $x_j$  减少了  $\Delta x_j$ ,相应的推进剂分压减少了  $p_j^i \Delta x_j$ ,而其他组元的分压之和却增加了  $\bar{p}_i^i \Delta x_j$  ( $\bar{p}_i^i$  为其平均饱和蒸气压)。由(1)式知,  $p_j^i > p_i^i$ ,显然  $p_j^i > \bar{p}_i^i$ ,因此,总压  $p$  的减少量为  $\Delta p = (p_j^i - \bar{p}_i^i) \Delta x_j < p_j^i \Delta x_j$ 。这就是说,罐内总压  $p$  的减少小于推进剂分压  $p_j$  的减少。推进剂分压的减少本来就很小,总压的变化自然会更小,所以只能认为喷雾罐内压力在工作过程中基本上保持稳定。

下面推导喷雾罐内推进剂在溶液中的浓度随气相体积的增大而变化的规律。

设罐内总容量为  $V_z$ ,气相体积为  $V$ ,液相体积为  $U$ ,则  $V_z = V + U$ ,或  $U = V_z - V$ 。

鉴于在工作过程中罐内总气压变化不大,可将推进剂在气相中的密度  $\hat{\rho}_g$  (上标  $\hat{\phantom{x}}$  表示混合物中组元的性质,以区别于纯物质的,下同。)视为常数。再设开始时罐内充满混合液,推进剂的初始体积浓度为  $y_0$ ,所以推进剂初始总质量为  $y_0 V_z$ 。若某瞬时气相空间由零增大为  $V$ ,推进剂进入气相中的质量为  $\hat{\rho}_g V$ ,相应的在液相中体积浓度改变为  $y$ ,则喷出的推进剂质量为  $\int_0^V y dV$ ,此时罐内溶液中留存的推进剂质量为

$$yU = y_0 V_z - \hat{\rho}_g V - \int_0^V y dV \quad (6)$$

或写作

$$y(V_z - V) = y_0 V_z - \hat{\rho}_g V - \int_0^V y dV$$

这里  $y$  是  $V$  的函数,对上式两边的  $V$  求导,整理得

$$dy = \frac{\hat{\rho}_g dV}{V - V_z}$$

对上式两边积分

$$\int_{y_0}^y dy = \int_0^V \frac{\hat{\rho}_g dV}{V - V_z}$$

解出

$$y = y_0 + \rho_g^\wedge \ln \frac{U}{V_z} \quad (7)$$

(7)式就是喷雾罐混合液中推进剂的体积浓度随气相和液相体积变化而变化的公式。

实际上应要求以基本稳定的压力喷雾,直到罐内留存的溶液体积  $U_s = (1/W)V_z$  ( $W$  为留存系数)时为止,而后采用气相减压膨胀方法将其喷出。根据(7)式,推进剂在留存溶液中的体积浓度为

$$y_s = y_0 - \rho_g^\wedge \ln W \quad (8)$$

在这种情况下,与初始体积浓度  $y_0$  相比,留存溶液中推进剂体积浓度的减少量为

$$y_0 - y_s = \rho_g^\wedge \ln W$$

而对初始体积浓度的相对减少量为

$$\delta = \frac{y_0 - y_s}{y_0} = \frac{\rho_g^\wedge \ln W}{y_0} \quad (9)$$

在设计喷雾罐确定其工艺参数时应考虑这一点。

为了进一步研究  $\delta$  的实际取值范围,需求喷雾罐内混合气体中推进剂气态密度  $\rho_g^\wedge$  与同压力(等于混合气体总压)同温度下单一组元推进剂气态密度  $\rho_{gi}^*$  (上标 \* 表示纯物质的性质,下同)的关系。由于罐内压力不高,因而可视为理想气体混合物。设气相空间  $V$  中某组元  $i$  的摩尔数为  $n_i$ ,相应的推进剂气体的摩尔数为  $n_j$ ,摩尔质量为  $M_j$ ,摩尔分率为  $y_j$ ,则

$$\rho_g^\wedge = \frac{n_j M_j}{V} = \frac{\frac{n_j}{n} M_j}{\frac{\sum_{i=1}^n n_i}{V}} = \frac{y_j M_j}{V_{mh}^g} \quad (10)$$

式中  $V_{mh}^g$  是混合气体的摩尔体积。

根据阿佛加德罗定律,在相同的体积温度和压强下,任何气体都含有相同数目的分子。因此,在相同的温度和压力下,任何单一组元的气体都具有相同的摩尔体积,也都等于同温同压下混合气体的摩尔体积。对推进剂来说,显然可取

$$V_{mj}^{g*} = V_{mh}^g$$

代入(10)式得

$$\rho_g^\wedge = \frac{y_j M_j}{V_{mj}^{g*}} = y_j \rho_{gi}^* \quad (11)$$

单一组元物质在低压下气态和饱和液态的密度之比为

$$K_d = \frac{\rho_g^*}{\rho_l^*} \quad (12)$$

参阅文献[3],对单一组元饱和液体,按 Rackett 方程,可求其摩尔体积

$$V_m^{l*} = V_c Z_c (1 - T_r)^{0.2857} \quad (13)$$

式中

$$Z_c = \frac{P_c V_c}{RT_c}$$

$$T_r = \frac{T}{T_c}$$

$Z_c$ —— 临界压缩因子

$T_r$ —— 对比温度

$V_c$ —— 临界摩尔体积

$T_c$ —— 临界温度

$P_c$ —— 临界压力

实际上,该方程对大多数物质的计算误差为 2% 左右。

若将低压下气态纯物质视为理想气体,并设其摩尔体积为  $V_m^g$ ,为简化计算,运用简单对比态原理,取  $T = T_r T_c, P = P_r P_c, V_m^g = V_r V_c$ ,代入理想气体状态方程式,则

$$(P_r P_c)(V_r V_c) = R(T_r T_c)$$

解出

$$P_r V_r = \frac{RT_c}{P_c V_c} T_r = \frac{T_r}{Z_c} \quad (14)$$

式中对比摩尔体积

$$V_r = \frac{V_m^g}{V_c} \quad (15)$$

将(15)式代入(14)式得

$$V_m^g = \frac{V_c T_r}{P_r Z_c} \quad (16)$$

由(13)式和(16)式得

$$\frac{V_m^l}{V_m^g} = \frac{P_r}{T_r} Z_c^{1+(1-T_r)^{0.2857}} \quad (17)$$

由于纯物质的饱和液态密度  $\rho_l^* = M/V_m^l$ ,气态密度  $\rho_g^* = M/V_m^g$  ( $M$  为摩尔质量),所以纯物质气液态密度比

$$K_d = \frac{\rho_g^*}{\rho_l^*} = \frac{V_m^l}{V_m^g} = \frac{P_r}{T_r} Z_c^{1+(1-T_r)^{0.2857}} \quad (18)$$

同理,对单一组元推进剂应是

$$K_d = \frac{\rho_{gj}^*}{\rho_{lj}^*} = \frac{V_{mj}^l}{V_{mj}^g} = \frac{P_r}{T_r} Z_c^{1+(1-T_r)^{0.2857}} \quad (19)$$

设温度  $T = 293.15\text{K}$  ( $20^\circ\text{C}$ ),压力  $P = 2.0\text{atm}$ ,根据式(18)即可算出该条件下单一组元推进剂气态密度比  $K_d$ 。查阅有关手册,常用推进剂的临界参数和  $K_d$  值如表 1 所示。

由(19)式和(11)式可得罐内混合气体中推进剂的密度  $\rho_g^{\wedge}$  与单一组元推进剂饱和液体密度  $\rho_{lj}^*$  之比

$$K_h = \frac{\rho_g^{\wedge}}{\rho_{lj}^*} = \frac{y_j \rho_{gj}^*}{\rho_{lj}^*} y_j K_d \quad (20)$$

因此

$$\rho_g^{\wedge} = K_h \rho_{lj}^* = y_j K_d \rho_{lj}^* \quad (21)$$

将(21)式代入(9)式得

$$\delta = \frac{y_i K_d \rho_i^*}{y_0} \ln W \quad (22)$$

表1 喷雾罐常用推进剂的临界参数和气液态密度比  
( $T = 293.15\text{K}, P = 2\text{atm}$ )

序号	名称	$T_c$ (K)	$P_c$ (atm)	$V_c$ ( $\text{cm}^3/\text{mol}$ )	$Z_c$	$K_d$
1	甲烷	190.6	45.4	99	0.288	无*
2	乙烷	305.4	48.2	148	0.285	0.0075
3	丙烷	369.8	41.9	203	0.281	0.0075
4	正丁烷	425.2	37.5	255	0.274	0.0084
5	异丁烷	408.1	36.0	263	0.283	0.0091
6	F-11	471.2	43.5	248	0.279	0.0078
7	F-12	385.0	40.7	217	0.280	0.0078
8	F-13	302.0	38.7	180	0.282	0.0095
9	F-21	451.6	51.0	197	0.272	0.0063
10	F-22	369.2	49.1	165	0.267	0.0059
11	氯乙烯	429.7	55.3	169	0.265	0.0054
12	二甲醚	400.0	53.0	178	0.287	0.0063

注:F表示氟里昂

\* 甲烷 20℃时不存在液态

关于  $\delta$  的变化范围,由于碳氢类和碳氟类推进剂在混合溶液中的初始体积浓度  $y_0$  通常是其单一组元液体密度的 0.12~0.60 倍,即

$$y_0 = (0.12 \sim 0.60) \rho_i^* \quad (23)$$

因此(22)式可改写为

$$\delta = \frac{y_i K_d}{0.12 \sim 0.60} \ln W \quad (24)$$

考虑到喷雾罐包装产品的贮存、运输和工作环境温度可能在 0~50℃ 之间变化,普通喷雾罐的许用压力  $[P] = 6.0\text{atm}$ ,与上述温度范围相对应的工作压力  $P = 1.2 \sim 6.0\text{atm}$ .当工作温度  $T = 293.15\text{K}$  (20℃) 时,  $P = 2 \sim 3\text{atm}$ ;再低了(接近 0℃),可能喷不出来,而再高了(接近 50℃),可能超过许用压力,因此不妨取  $P = 2.0\text{atm}$  (取下限是为了便于说明问题,见本文最后一段),使喷雾罐工作温度和工作压力与表 1 的条件相同。由表 1 可知,在此温度、压力下常用推进剂的  $K_d$  值约为 0.0054~0.0095.推进剂在喷雾罐内混合气体中的摩尔分率一般超过 0.97,当主剂成分都是非挥发性(高沸点)物质时,  $y_i$  超过 0.99.

取  $K_d = 0.0054 \sim 0.0095, y_i = 0.97$  代入(24)式得

$$\delta = (0.0087 \sim 0.0770) \ln W \quad (25)$$

根据使用要求,通常取  $W = 10 \sim 100$ ,算出:

$$W = 10 \quad \delta = 2.0\% \sim 18\%$$

$$W = 100 \quad \delta = 4.0\% \sim 35\%$$

以碳氢类推进剂正丁烷为例,若取  $W = 10, y_i = 0.97, T = 293.15\text{K}, P = 2.0\text{atm}$ ,查得

$K_d = 0.0084$ , 由(24)式算出  $\delta = 3.1\% \sim 16.0\%$ ; 若取  $W = 100$ , 算出  $\delta = 6.2\% \sim 31.0\%$ .

碳氢化合物易燃, 推进剂的初始体积浓度一般尽可能取低些, 因此通常  $\delta$  超过  $10\%$ .

由(18)式和(24)式可知, 当增大  $P$ 、减小  $T$  时,  $K_d$  与  $\delta$  值都随之增大, 因此, 不能忽视喷雾罐液相中推进剂浓度的变化。

#### 致 谢

本文写作过程中, 得到无锡轻工业学院许林成教授的指导与帮助, 特致谢忱。

#### 参 考 文 献

- 1 约瑟夫·F·海伦. 包装工程手册. 轻工业部包装科学研究所译, 1986
- 2 左耕. 喷雾包装技术基础. 中国包装, 1989, 3
- 3 金克新等编. 化工热力学. 天津大学出版社, 1990

## Relation between Variable Law of Pressure and Concentration of the Propellant in Aerosol Can

Chu Ningqi

(Lianyungang Light Industrial Corp.)

**Abstract** This paper focus on same basic theory of the aerosol can. That deduces the analytical formulae which indicates the variatio of the volume concentration of the propellant in aerosol can is deduced, and some related parameters are rationally suggested.

**Key-words** Aerosol packging; Aerosol can; Propellant; Pressure; Concentration