



doi:10.3969/j.issn.1008-5548.2010.02.010

# 超细球形空心磷铵灭火粉的制备与应用

张晓静<sup>1</sup>, 沈志刚<sup>1</sup>, 傅宪辉<sup>1,2</sup>

(1. 北京航空航天大学 北京市粉体技术重点实验室, 北京 100191; 2. 山东省科学院 工业节能研究中心, 山东 济南 250103)

**摘要:** 采用气流和离心两种喷雾干燥方法制备超细球形空心磷酸二氢铵灭火粉, 并添加甲基含氢硅油乳液、氟碳表面活性剂 FK-510、羧甲基纤维素钠对粉体进行原位改性。结果表明: 气流喷雾制备出的颗粒较细但不均匀, 而离心喷雾制备出的颗粒均匀却较粗; 表面活性剂甲基含氢硅油、FK-510 的添加使粉体疏水性得到了很大提高; 羧甲基纤维素钠的添加能使提高颗粒的球形度以及表面光滑度; 喷雾干燥过程选择温度较低以及空气相对湿度较小的大气条件有利于制备高品质灭火粉。另外灭火实验结果表明: 喷雾干燥制备的超细球形空心磷酸二氢铵灭火粉灭火效果明显优于某些市售灭火粉。

**关键词:** 喷雾干燥; 灭火粉; 磷酸二氢铵

中图分类号: TQ028 文献标志码: A

文章编号: 1008-5548(2010)02-0034-05

## Preparation and Application on Superfine Spherical Hollow Ammonium Phosphate Fire-extinguishing Powder

Zhang Xiaojing<sup>1</sup>, Shen Zhigang<sup>1</sup>, Fu Xianhui<sup>1,2</sup>

(1. Beijing Key Lab for Powder Technology Research Development, Beijing University of Aeronautics and Astronautics, Beijing 100191;

2. Research Center of Industrial Energy Conservation, Shandong Academy of Sciences, Jinan 250103, China)

**Abstract:** The superfine spherical fire-extinguishing powder, ammonium dihydrogen phosphate ( $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ), was prepared using air-blast spray drying and centrifugal spray drying respectively, and modified in situ with methylhydrosiloxane emulsion, fluorocarbon surfactant FK-510 and sodium carboxymethyl cellulose (CMC). The results indicated that the particles prepared by air-blast spray drying were finer than those prepared by centrifugal spray drying, but less uniform. The addition of methylhydrosiloxane and FK-510 improved particle hydrophobicity and brought fine dispersion, and CMC made the particles more smooth and spherical. The low air temperature and low air relative humidity should be chosen during the drying process. In addition, the fire experiment indicated that the effect of su-

perfine spherical fire-extinguishing powder prepared by spray drying was much superior than some other powders on sale.

**Key words:** spray drying; fire-extinguishing powder; ammonium dihydrogen phosphate

干粉灭火剂与水、泡沫、二氧化碳等相比, 在灭火速率、灭火面积、等效单位灭火成本效果 3 个方面有着杰出的性能。其中磷酸二氢铵灭火粉灭火的范围最广, 具有灭火效率高、速度快、原料来源广泛、对环境和人畜无毒害、不需要特殊动力及使用温度广等优点, 目前在手提式灭火器和固定式灭火系统上得到广泛的应用, 是替代哈龙灭火剂的一类理想环保灭火产品<sup>[1]</sup>。

张巍<sup>[2]</sup>等采用水相合成法制备了粒径 100~500 nm 的超细磷酸铵盐干粉灭火剂, 但使用的粉碎方法造成颗粒形状不规则, 且在硅化工艺中疏水改性剂硅油不能均匀覆盖在超微粒子表面, 故易吸潮结块, 流动性差, 喷射性能不好。唐聪明等<sup>[3]</sup>采用超音速气流粉碎技术在低温干燥的条件下对磷酸铵盐干粉进行超微细化, 另外解决了硅油覆盖不均匀和易脱落的问题, 成功制备出了平均粒径为 7.28  $\mu\text{m}$ , 比表面积为 1.80  $\text{m}^2/\text{cm}^3$  的超细磷酸铵盐系列干粉灭火剂, 但因球形度差导致了流动性差。而应用喷雾干燥方法<sup>[4-5]</sup>能制得球形空心球颗粒, 能有效增加灭火粉流动性和漂浮时间, 得到高的灭火效率。

由于甲基含氢硅油乳液能赋予磷酸二氢铵极强的憎水性, 其侧基含有大量的高反应活性氢原子, 可以与干粉表面活性基团的发生反应, 形成憎水性的聚合物膜通过 Si 键牢固地结合在干粉的表面<sup>[6]</sup>。而氟碳表面活性剂因其含有的碳氟键短、强、稳定且具有非常低的极性, 具有憎水性及憎油性<sup>[7-9]</sup>。此活性剂能够降低气-液界面张力, 使气泡相对稳定, 不易变薄而破裂<sup>[10-12]</sup>, 易形成空心颗粒。羧甲基纤维素钠属于纤维素醚的一种, 能迅速增大溶液黏度<sup>[13]</sup>, 黏稠的液体使气泡的液膜排液困难, 并能增加膜的韧性和强度, 使气泡不易破裂从而易形成空心颗粒。

本文中采用离心和气流两种喷雾干燥方法制备超细球形空心磷酸二氢铵灭火粉, 其中离心喷雾干燥

收稿日期: 2009-11-27。

基金项目: 北京市教委共建计划项目。

第一作者简介: 张晓静(1984-), 女, 硕士研究生, 研究方向为颗粒制备及微纳米处理技术。电话: 010-82314380, E-mail: zhangxiaojing@use.buaa.edu.cn。

通信作者: 沈志刚(1958-), 男, 博士, 教授, 研究方向为颗粒制备与处理。电话: 010-82317516, E-mail: szg@buaapowder.net.cn。

过程中向前驱体溶液中添加甲基含氢硅油乳液、氟碳表面活性剂 FK-510 对粉体进行原位改性; 气流喷雾过程中向溶液中增加了粘结剂羧甲基纤维素钠以提高其空心率。将制备所得灭火粉同上海埃波托斯消防装备有限公司生产的干粉灭火剂以及武汉绿色消防器材有限公司生产的超细干粉灭火剂分别进行灭火实验, 以研究其灭火效率。

## 1 实验部分

### 1.1 实验材料

原料: 磷酸二氢铵, 分析纯, 北京奥利试剂公司;

表面改性剂: 甲基含氢硅油乳液, 北京市石景山航萃有机硅厂; 氟碳表面活性剂 FK-510, 中纺化工股份有限公司;

粘结剂: 羧甲基纤维素钠 (CMC), 化学纯, 国药集团化学试剂有限公司。

### 1.2 实验设备及其工作原理

进料设备选用 BT00-M100 卫生级蠕动泵 (常州普瑞流体技术有限公司), 干燥设备选用 SD 型中药专用喷雾干燥机 (江苏常州市先导干燥设备有限公司), 其工作原理示意图如图 1 所示。料液从干燥塔上方进入, 经离心雾化器物化成极细的球形液滴, 在干燥塔内与热气流进行热交换, 溶剂迅速蒸发, 干燥和成粒过程瞬间完成; 热气流从干燥塔顶部切向进入塔内, 呈螺旋线下降, 最后从塔底锥形出口口将干燥后的成品料带出。干燥塔出来的气固混合流体经旋风分离器收集得到最终产品, 带有极细粉尘的热废气经水幕除尘器净化后排入大气。后续处理干燥设备选用 101A-100 电热鼓风干燥箱 (上海申光仪器仪表有限公司)。

### 1.3 溶液配制及实验流程

1) 气流喷雾干燥过程: 将磷酸二氢铵溶于 50 °C 去离子水中, 并先后加入 FK-510、甲基含氢硅油乳液、CMC, 搅拌制得前驱体溶液并保温。各种原料和助剂的质量分数为:  $w(\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4)=35\%$ ,  $w(\text{FK-510})=4\%$ ,  $w(\text{硅油})=3\%$ , CMC 选用不同添加量 (质量分数): 0、0.5%、1%, 进风口温度为 210 °C。以上参数均以磷酸

二氢铵为基准。

2) 离心喷雾干燥过程: 将磷酸二氢铵溶于 50 °C 去离子水中, 并先后加入 FK-510、甲基含氢硅油乳液, 搅拌制得前驱体溶液并保温。各种原料和助剂的质量分数为:  $w(\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4)=35\%$ ,  $w(\text{FK-510})=4\%$ , 硅油选用不同添加量 (质量分数): 0、0.5%、1%、2%、3%, 进风口温度为 210 °C。以上参数均以磷酸二氢铵为基准。

将溶液经蠕动泵送至喷雾干燥机雾化器, 经干燥制得粉体。所制备的粉体加入 1% (以磷酸二氢铵为基准) 的分散剂纳米二氧化硅  $\text{SiO}_2$ , 经搅拌后置于 80 °C 电热鼓风干燥箱中干燥 2 h, 最后再加入 1% 的分散剂纳米  $\text{SiO}_2$ 。

将喷雾干燥方法制备所得灭火粉同上海埃波托斯消防装备有限公司生产的干粉灭火剂以及武汉绿色消防器材有限公司生产的超细干粉灭火剂分别进行灭火实验, 测试以研究其灭火效率。

### 1.4 实验结果表征

粉体活化指数 H 测定方法如下: 取一个 200 mL 的烧杯, 倒入 150 mL 的蒸馏水, 称取 10 g 待测样品置于烧杯中, 搅拌 1 min 后静置 5 min, 将水面漂浮未溶解的粉料烘干并称量。样品的活化指数 H 为:

$$H = [\text{水面漂浮粉料的质量}(\text{g}) / 10\text{g}] \times 100\%$$

采用 MKII 型光电子能谱仪 (英国 VG 公司) 分析颗粒表面元素; 采用 LEO-1450 型扫描电子显微镜 (德国 LEO 公司) 观察粉体的形貌。采用 HELOS-RODOS 型激光粒度分布仪 (德国新帕泰克公司) 检测产品粒度分布。

## 2 实验结果及分析

### 2.1 气流喷雾干燥实验结果

图 2 为不同 CMC 添加量情况下得到颗粒扫描电镜形貌图像。可以看出, 颗粒粒径差别较大, 在没有添加 CMC 的情况下, 所制得的粉体主要由有孔洞的空心颗粒和实心颗粒组成, 颗粒的球形度稍差。有孔洞的空心颗粒表面较粗糙, 主要由结晶的一次颗粒组成。这可能是由于 CMC 能够吸附在晶体的表面, 抑制晶体的进一步长大。在没有添加 CMC 的情况下, 晶核能够较自由地生长, 所以一次颗粒的晶粒较大。当 CMC 的添加量为 0.5% 和 1% 时, 较之没有添加 CMC 的情况, 颗粒的球形度明显地提高, 且颗粒的表面较光滑。这是因为, CMC 能够吸附在晶体的表面, 抑制晶体的进一步长大, 形成一次颗粒的晶粒较小。加之 CMC 为是一种粘结剂, 将细小的一次晶粒粘结起来, 填补了一次颗粒之间的间隙, 故形成颗粒的表面较光滑。

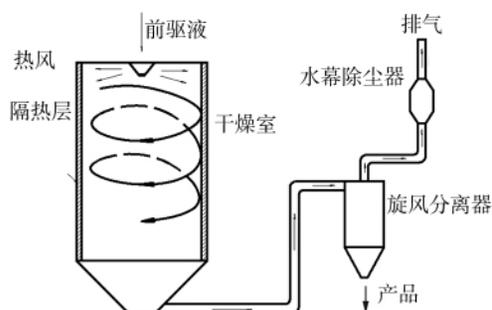


图 1 喷雾干燥机工作示意图

Fig.1 Schematic diagram of spray-drying system

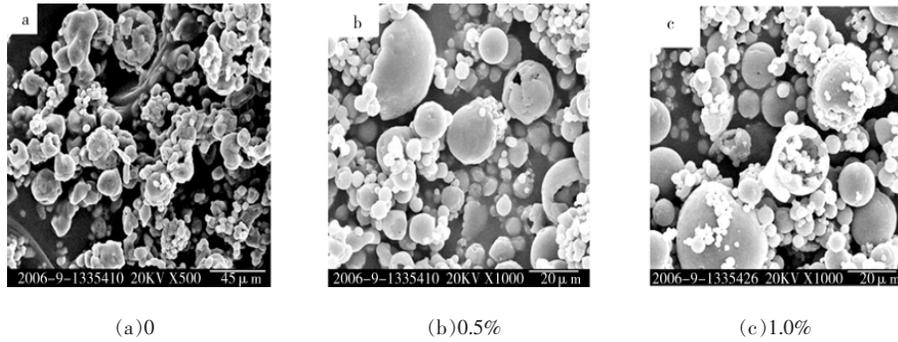


图 2 不同 CMC 添加量的前驱体溶液制得的粉体的扫描电镜图像

Fig.2 SEM images of particles obtained at different CMC consumptions in precursor solution

2.2 离心喷雾干燥实验结果

2.2.1 甲基含氢硅油添加量的影响

图 3 为不同甲基含氢硅油添加量下磷酸二氢铵的活化指数,可看出:不添加甲基含氢硅油表面活性剂时活化指数为 59.3%,即每 100 g 产品就有 40 g 以上溶于水,硅油添加量的增加使活化指数从 59.3% 提高到了 93.7%。这说明硅油的添加对提高灭火粉疏水性有很大的作用,当添加量为 3% 时,活化指数达到最高。这是由于甲基含氢硅油在温和的条件下就易发生自身分子间或者与磷酸二氢铵之间的氧化、水解、交联聚合,形成的聚合物膜通过 Si 键牢固地结合在干粉的表面,硅油表面甲基的斥水性赋予了磷酸二氢铵干粉极强的憎水性能。

对甲基含氢硅油添加量为 1%、FK-510 添加量为 4% 时磷酸二氢铵粉体进行了光电子能谱(XPS)分析,其主要检测粉体表面 3 nm 以内深度的信息,探测到 C、F、O、P、Si 等元素。根据 XPS 谱图中各元素峰的面积以及各元素的灵敏度因子计算,可得到表 1 中干燥后颗粒表面元素浓度;并通过化学计量得出表 1 中干燥前初始液滴表面元素质量分数(近似认为前驱体溶液原料均匀混合,FK-510、硅油均布于溶液中)。对比表中数据可知,喷雾干燥制得磷酸二氢铵灭火粉表面 Si、F 元素的质量分数相比于其他元素来讲远高于

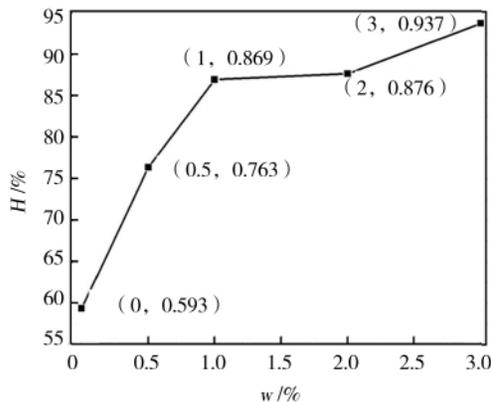


图 3 硅油添加量对活化指数的影响

Fig.3 Influence of silicone oil consumption on activation index

表 1 干燥前后物质表面元素质量分数对比

Tab.1 Comparison of mass fraction of element before and after drying

样品	w / %				
	C	F	O	P	Si
干燥前初始液滴	3.8	0.23	76.7	18.9	0.32
干燥后颗粒	28.79	18.3	36.73	10.25	5.92

初始液滴表面。这表明在喷雾干燥过程中,甲基含氢硅油及 FK-510 迁移聚集在颗粒表面。原因是外壳形成后颗粒中心水分含量大,表面活性剂疏水而磷酸二氢铵亲水,活性剂向外壳扩散而磷酸二氢铵向中心扩散,因此造成了活性剂聚集在颗粒表面,FK-510 迁移图如图 4 所示(甲基含氢硅油原理与之相同)。这是因为表面活性剂分子间的范德华引力小,低的表面张力能使碳氟链和碳氢链定向排列在物质表面,形成不透湿、不粘连的表面层,从而形成其憎水的特性。

另外,F 元素质量分数增大为原来的 80 倍,Si 元素质量分数增大为原来的 19 倍,F 元素质量分数的改变远大于 Si 元素。氟碳表面活性剂低表面张力的性质大大优于其他类型活性,因为氟碳链的范德华引力极小,不仅与水的亲和力小,而且与碳氢表面活性剂、有机硅活性剂的亲和力也小,其低的表面张力能使含氟链定向排列在物质最外表面,故可推测很有可能颗粒最外层为 FK-510 活性剂,次外层为硅油活性剂。

甲基含氢硅油及 FK-510 向颗粒表面的聚集,形成的两表面层结合在一起使表面改性剂的添加取得了极好效果,赋予了磷酸二氢铵灭火粉极好的憎水性。

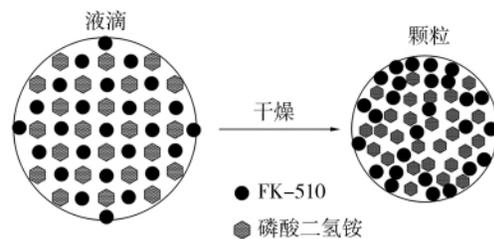


图 4 喷雾干燥过程中 FK-510 的迁移示意图

Fig.4 Migration map of FK-510 during spray drying

3.2.2 大气条件对于实验结果的影响

其他实验条件都相同的情况下 ( $w(\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4)=35\%$ ,  $w(\text{FK-510})=4\%$ ,  $w(\text{硅油})=3\%$ ; 进风口温度为  $210\text{ }^\circ\text{C}$ ; 液流量为  $2.3\text{ L/h}$ ; 雾化器转速为  $35\ 000\text{ r/min}$ ), 由于外界空气温度以及相对湿度的不同造成了出风口温度的不同, 如表 2 所列。图 5 为不同大气条件下

表 2 制备灭火粉的气体条件

Tab.2 Atmospheric conditions of fire-extinguishing powder preparation

大气条件	温度/ $^\circ\text{C}$	相对湿度/%	出口干燥温度/ $^\circ\text{C}$
(a)	-6.1	19	86
(b)	7.3	33	94
(c)	23.1	101	

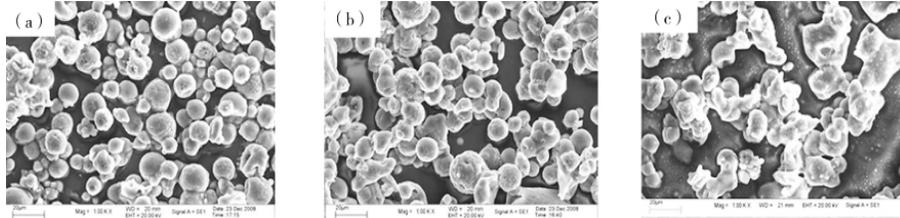


图 5 不同大气条件下灭火粉的颗粒扫描电镜形貌图像

Fig.5 SEM images of fire-extinguishing powder obtained at different atmospheric conditions

灭火粉的颗粒扫描电镜形貌图像。可以看出, 颗粒的球形度以及均匀度都较好, 其中(a)中的分散度以及球形度均最优, (b)略显逊色, 而(c)发生了较严重的团聚。故在喷雾干燥时, 应选择气温较低以及空气相对湿度较小的大气条件, 因为此条件下的空气在被加热到  $210\text{ }^\circ\text{C}$  时所含的水分较少, 故能容纳较多的水蒸气, 使颗粒得到好的干燥效果。因为磷酸二氢铵在  $100\text{ }^\circ\text{C}$  就有部分分解, 而出风口温度极其接近颗粒的成粒温度, 故  $100\text{ }^\circ\text{C}$  以上的出风口温度会导致颗粒的部分分解, 对于灭火粉的分散性以及分解都有负面的影响。故喷雾干燥过程中应监测并尽量保证出风口温度在  $100\text{ }^\circ\text{C}$  以下, 能得到较好的干燥效果。

3.2.3 颗粒表面形貌

图 6 为离心喷雾干燥方法制备的球形空心颗粒的高倍扫描电镜图像。在液滴进入干燥的热空气中

后, 颗粒表面的溶质随着水分的蒸发结晶析出, 在液滴的表面形成一层外壳。外壳的存在阻止水分的蒸发, 而液滴表面的传热速率变化很小, 结果使液滴温度迅速升高达到沸点, 膜层内水分快速气化沸腾。由于外壳的孔隙率较低, 水气较难溢出, 导致壳内内压增大, 颗粒体积膨胀形成空心球形结构, 如图 6(a)、(b)所示。沸腾过程中当外壳的局部部位不能承受内压时, 外壳将破裂, 如图 6(c)、(d)所示。与热空气气流接触不充分的液滴, 在干燥过程中无上述空心结构形成过程, 经干燥形成实心颗粒或者皱缩颗粒, 分别如图 6(e)、(f)所示, 故推断适当提高干燥塔的进风口温度有助于空心颗粒的形成, 从而增大所制备灭火粉的漂浮时间, 得到高的灭火效率。

3.3 灭火性能比较

干粉灭火剂灭 B 类火性能的测试是在一个长、

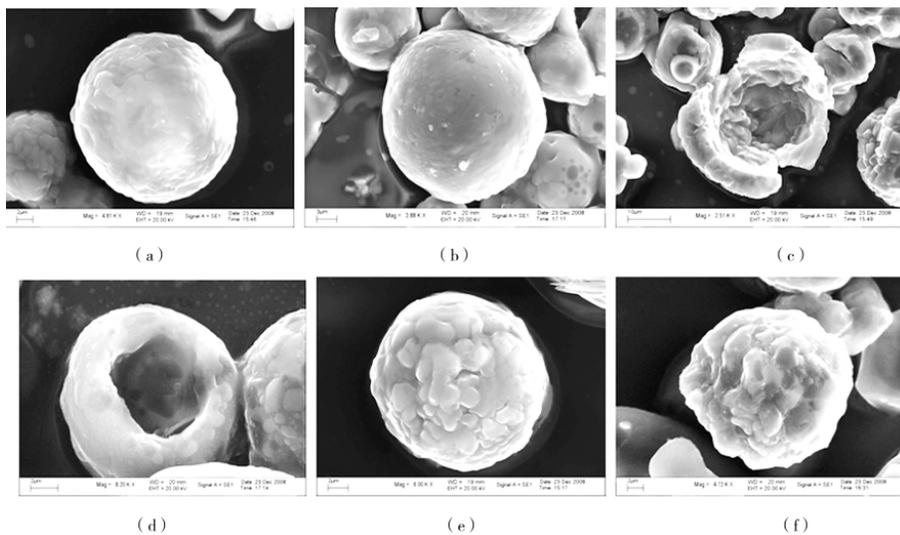


图 6 球形空心颗粒的扫描电镜图像

Fig.6 SEM images of spheric, hollow particles

宽、高各为 2 m 的封闭的灭火室里进行,灭火装置的喷射口安装在灭火室的侧壁上,距离地面 1.5 m。边长为 120 mm 的燃料盘放在灭火室地面的正中,另两个直径为 20 mm 的燃料筒放在灭火室的角落处,距壁面 100 mm。汽油预燃 30 s 后,用压力为 0.6 MPa 氮气流将干粉灭火剂喷射到灭火室中。火焰熄灭的时间通过玻璃观察窗观测得到。首先选用一定量的灭火粉进行第一次灭火实验;此后,根据前一次灭火的情况增减灭火粉进行下一次灭火实验。如果前一次火焰熄灭,则减少灭火粉的量进行下一次实验。如果前一次火焰没有熄灭,则增加灭火粉的量进行下一次实验。当火焰的熄灭情况在某两临近的灭火剂量处发生改变时,以火焰熄灭的灭火剂量重复做 3 次实验,以 3 次灭火两次熄灭为标准确定该灭火剂量为灭火剂的临界灭火用量。

选用喷雾干燥制得的超细球形空心磷酸二氢铵灭火粉(A)、上海埃波托斯消防装备有限公司生产的干粉灭火剂(B)和武汉绿色消防器材有限公司生产的超细干粉灭火剂(C)进行灭火性能比较。这 3 种灭火剂的性质及在相同的条件下进行灭火性能测试结果列于表 3。可以看出,喷雾干燥制得的干粉灭火剂的临界灭火用量为 300 g,且在 10 s 内将火焰熄灭。其灭火效能是上海埃波托斯消防装备有限公司生产的干粉灭火剂的 2.5 倍,为武汉绿色消防器材有限公司生产的超细干粉灭火剂的 3 倍。这是由于在低雷诺数的情况下球形颗粒比非球形颗粒沉降速度小,空心颗粒比实心颗粒沉降速度小以及小颗粒沉降速度小等原因,使得喷雾干燥的超细球形空心的磷酸二氢铵灭火粉喷射后能够飘浮较长的时间,提高其与火焰接触的机会和时间,这样较多的灭火粉被融化、气化和分解<sup>[14]</sup>,从而充分发挥灭火粉吸热冷却和捕捉并终止更多燃烧反应产生自由基的作用,所以喷雾干燥制得的球形空心超细干粉灭火剂具有较高的灭火性能。

表 3 3 种灭火剂的性质和灭火效能

Tab.3 Characters and fire efficiency of fire-extinguishing powder

灭火剂	平均粒径/ $\mu\text{m}$	灭火时间/s	临界灭火用量/g
A	11.25	10	300
B	48.98	16	750
C	51.6	20	900

### 3 结论

1) 气流喷雾制备出的灭火粉颗粒较细但粒径不均匀,而离心喷雾制备出的灭火粉颗粒粒径均匀却较粗。

2) 表面活性剂甲基含氢硅油、FK-510 的添加使粉体疏水性得到了很大提高;甲基含氢硅油添加量为 3% 时,所制得的粉体的疏水性较好;XPS 分析结果表明,干燥过程中甲基含氢硅油及 FK-510 迁移到颗粒表面;CMC 的添加能使提高颗粒的球形度以及表面光滑度。

3) 喷雾干燥过程选择温度较低以及空气相对湿度较小的大气条件有利于制备高品质灭火粉。

4) 灭火实验结果表明,喷雾干燥制得的超细磷酸二氢铵干粉灭火剂灭火时间仅为 10 s,临界灭火用量为 300 g,灭火效能是上海埃波托斯消防装备有限公司生产的干粉灭火剂的 2.5 倍,是武汉绿色消防器材有限公司生产的超细干粉灭火剂的 3 倍。

### 参考文献(References):

- [1] 周文英,邵宝州,李文泉,等. 干粉灭火剂浅论[J]. 消防技术与产品信息, 2002(7):69-71
- [2] 张巍,肖春红,景晓燕,等. 超微磷酸铵盐干粉灭火剂的制备[J]. 消防科学与技术, 2001(4):39-40
- [3] 唐聪明,徐卡秋,赵春霞. 超微磷酸铵盐干粉灭火剂研究[J]. 精细化工, 2004, 21(5):398-400
- [4] 傅希贤,单志兴,曾淑兰. 用喷雾热分解技术制备中空球形  $\text{CaTiO}_3$  [J]. 应用科学学报, 1997, 15(2):249-252
- [5] 郭宜估,王喜忠. 喷雾干燥[M]. 北京:化学工业出版社, 1983
- [6] 唐聪明,李新利,徐卡秋. 磷酸铵盐干粉灭火剂的超微细化及表面处理[J]. 四川化工, 2006, 9(4):4-7
- [7] 肖进新,江洪. 氟碳表面活性剂[J]. 日用化学工业, 2001(5):24-26
- [8] 梁治齐,陈溥. 氟碳表面活性剂[M]. 北京:中国轻工业出版社, 1998:59-61
- [9] 曾毓华. 氟碳表面活性剂[M]. 北京:化学工业出版社, 2001:67-70
- [10] 沈钟,王果庭. 胶体与表面化学[M]. 2 版. 北京:化学工业出版社, 2001:376-377
- [11] KAZUHIKO T, HIDEKI S, YUKISHIGE K, et al. Temperature-induced critical phenomenon of hybrid surfactant as revealed by viscosity measurements[J]. Langmuir, 1998, 14(17):4 753-4 757
- [12] SHINLDA K, NAKAGAWA T, TAMAMUSHI B, et al. Colloidal surfactants[M]. New York:Academic Press, 1963:153-156
- [13] 严瑞璋. 水溶性高分子[M]. 北京:化学工业出版社, 1998:485
- [14] CURTIS T Ewing, FRANCIS R Faith, JAMES B Ro-Mans, et al. Extinguishing class B fires with dry chemicals:scaling studies[J]. Fire Technology, 1995, 31(1):17-43