

超细干粉灭火剂

周文英¹, 介燕妮², 罗永乐¹, 张媛怡¹

(1. 中国航天科技集团第四研究院, 西安 710025; 2. 西安石油大学, 陕西 西安 710065)

摘要: 本文简述了超细粒径干粉灭火剂研究、生产情况, 并展望了纳米干粉灭火剂的研究和应用前景。

关键词: 超细; 干粉灭火剂; 纳米; 灭火效能

0 前言

最早应用于消防科技领域的干粉灭火剂是 20 世纪三十年代美国 Ansul 公司开发出的以碳酸氢钠为基料的干粉灭火剂^[1]。干粉灭火剂是一类干燥、流动性好的微细固体粉末, 主要由一种或多种具有灭火能力的微细无机粉末和各类添加剂如防潮剂、防结块剂、流动促进剂、染色剂等构成, 其中灭火粒子粒径大小及分布对灭火效果有很大的影响。根据灭火剂灭火组分大致分以下几类: 碳酸氢盐类, 如碳酸氢钠、碳酸氢钾; 磷酸盐类如磷酸一铵; 氯化盐类如氯化钾、氯化钠、氯化钡类干粉; 此外, 还有混合型干粉灭火剂。干粉灭火剂因灭火效率高, 速度快, 原料来源广泛, 对环境、人、畜无毒害、污染低, 不需要特殊动力及使用温度宽等特点获得了很广泛应用。

1 传统干粉灭火剂

1.1 干粉灭火剂灭火机理

燃烧机理: 燃烧是一类有氧气参与的剧烈氧化反应, 燃烧过程是链式反应。在高温、氧气参与下可燃物分子被激活, 产生自由基, 自由基能量很高, 极其活泼, 一旦生成立刻引发下一步反应, 生成更多的自由基, 这些具有很高能量的众多自由基再次引发更多数目的自由基。这样依靠自由基传递链反应, 可燃物质分子被逐步裂解, 维持燃烧不断进行。

干粉灭火机理: 窒息、冷却及对有焰燃烧的化学抑制作用是干粉灭火效能的集中体现, 其中化学抑制作用是灭火的基本原理, 起主要灭火作用。干粉灭火剂中灭火组分是燃烧反应的非活性物质, 当进入燃烧区域火焰中时, 分解产生的自由基与火焰燃烧反应中产生的 H 和 OH 等自由基反应, 捕捉并终止燃烧反应产生的自由基, 降低了燃烧反应的速率。当火焰中干粉浓度足够高, 与火焰接触面积足够大, 自由基中止速率大于燃烧反应生成的速率, 链式燃烧反应被终止, 从而火焰

熄灭。干粉灭火剂在燃烧火焰中吸热分解, 因每一步分解反应均为吸热反应, 故有较好的冷却作用。此外, 高温下磷酸二氢铵分解, 在固体物质表面生成一层玻璃状薄膜残留覆盖物覆盖于表面阻止燃烧进行, 并能防止复燃。

1.2 传统干粉灭火剂

传统干粉灭火剂主要由活性灭火组分、疏水成分、惰性填料组成。疏水成分主要有硅油和疏水白炭黑, 惰性填料种类繁多, 主要起防振实、结块, 改善干粉运动性能, 催化干粉硅油聚合以及改善与泡沫灭火剂的相容等作用。这类传统干粉灭火剂目前在国内外已经获得很普遍的应用。

灭火组分是干粉灭火剂的核心, 能够起到灭火作用的物质主要有: K_2CO_3 、 $KHCO_3$ 、 $NaCl$ 、 KCl 、 $(NH_4)_2SO_4$ 、 $NH_4H_2PO_4$ 、monnex、 $NaHCO_3$ 、 $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$ 、 Na_2CO_3 等, 目前国内已经生产的产品有: 磷酸铵盐、碳酸氢钠、氯化钠、氯化钾干粉灭火剂。每种灭火粒子都存在一上限临界粒径, 小于临界粒径的粒子全部起灭火作用, 大于临界粒径的粒子灭火效能急剧降低, 但其动量大, 通过空气对小粒子产生空气动力学拉力, 迫使小粒子紧随其后, 扑向火焰中心, 而不是未到火焰就被热气流吹走, 降低灭火效率。常用干粉灭火剂粒度在 $10 \sim 75 \mu m$ 之间, 这种粒子弥散性较差, 比表面积相对较小, 因此, 定量干粉所具有的总比表面积小, 单个粒子质量较大, 沉降速度较快, 受热时分解速度慢, 导致捕捉自由基的能力较小, 故灭火能力受到限制, 一定程度上限制了干粉灭火剂使用范围。干粉灭火剂粒子粒径与其灭火效能直接相关联, 灭火组分临界粒径愈大, 灭火效果愈好。所以, 制备在着火空间可以均匀分散、悬浮的超细灭火粉体, 保证灭火组分粒子活性, 降低单位空间灭火剂使用量是提高干粉灭火剂灭火效能的一种很有效的手段^[2]。

2 超细高效干粉灭火剂

2.1 超细高效干粉灭火剂

单位灭火剂灭火效能与灭火剂粒子粒径密切相关,灭火组分临界粒径愈大,小于临界粒径的灭火粒子分数愈大,则灭火效果愈好。国标中能检测到的最小粒径为 $40\ \mu\text{m}$,小于此值具体分布却没有指明,而实际上各类灭火粒子临界粒径大都小于此值。例如: K_2SO_4 为 $16\ \mu\text{m}$, NaHCO_3 、 NaCl 为 $20\ \mu\text{m}$, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 为 $30\ \mu\text{m}$ 。因此,若将灭火剂粒子粒径减小至临界粒径时,则灭火效能会大大提高。例如,采用粒径小于 $20\ \mu\text{m}$ 的 K_2SO_4 制备干粉灭火剂,在其用量仅为 20% 时发现其灭火效能比普通 K_2SO_4 灭火剂高出 121%; 粒径小于 $43\ \mu\text{m}$ 的 NaHCO_3 灭火剂灭火效能是普通型的 221%, 灭火效能提高一倍多^[3]。当干粉灭火剂粒径小于临界粒径时,灭火剂粒子全部起灭火作用,干粉灭火效能大大提高,用量明显减少。将灭火剂粒径减少至 $5\ \mu\text{m}$, 甚至 $0.5\ \mu\text{m}$ 时,灭火效能急剧上升,该灭火效能是常规灭火剂能力的几十倍,用量也仅为其百分之几。这主要是因为:超细粉体比表面积大,活性高,形成均匀分散、悬浮于空气中相对稳定的气溶胶,受热分解速度快,捕获自由基能力强,故灭火效能急剧提高。文献记载:英国 KIDD 公司研制出粒径 $<5\ \mu\text{m}$ 的碳酸氢钾超细高效干粉灭火剂,经全淹没式灭火实验表明:灭火效能是一般灭火剂的 10 倍^[1]。张巍^[4]等采用水相合成法制备磷酸铵盐干粉灭火剂,以磷酸二氢铵为主料,加入滑石粉、云母粉、活性白土、硅油、白炭黑、硅酸钠等附料,成功制备了粒径在 $100\sim 500\ \text{nm}$ 的超微细磷酸铵盐干粉灭火剂。该干粉灭火剂价格较低,灭火效果佳,有望推广后产生较大经济效益和社会效益。

超细灭火粒子由于比表面积大,活性高,能在空气中悬浮数分钟,形成相对稳定的气溶胶,所以,不仅灭火效能很高,且使用方法也完全不同于一般传统干粉灭火剂,它类似卤代烷淹没式灭火。例如, KHCO_3 气溶胶灭火浓度仅为 1301 卤代烷 2.0%, 而灭火效能相当于它的 50 倍,且灭火后沉积物不明显,对火场造成污染很少^[3]。 KHCO_3 、 NaCl 、 KCl 、 K_2SO_4 、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 、 NaHCO_3 都可以用来制备气溶胶灭火剂。气溶胶灭火剂粒径要求 $<5\ \mu\text{m}$, 最好低于 $0.5\ \mu\text{m}$, 气溶胶目前已经成为独立的新的研究领域。

灭火组分在使用前必须经过超细粉碎机粉碎到国标所要求的粒径及其分布范围内,国内大多采用机械式气流粉碎机、球磨机等。由于超细干粉的优异灭火效能,超细粉体制备是当今超细粉碎技术的新热点、新动向,是生产超细干粉灭火剂的关键技术,我国在此领域已经取得不少进展。目前“冷气溶胶灭火剂”型超细高效干粉灭火剂研究开发成功在望,将成为干粉灭火剂

新的发展方向。在未来,以纳米技术制造的纳米级干粉灭火剂灭火效能将更高。因此,利用超细粉碎技术制造超细干粉灭火剂是现今消防技术研究的热点,也是传统干粉灭火剂今后重点发展方向。

2.2 纳米干粉灭火剂^[5]

现今全世界范围内掀起了纳米材料研究热潮,纳米材料研究日新月异,新成果不断涌现,如今纳米科技的研究几乎渗透到各个材料行业中,利用纳米技术改造传统材料使传统材料面临一场深刻的技术革命。纳米粒子因其独特的尺寸效应、局域场效应、量子效应而表现出常规材料所不具备的优异性能。当灭火剂颗粒变小至纳米尺寸时,粒子不再是惰性体,变为化学活性物质。因其表面原子严重缺乏,故化学活性很高。纳米灭火剂粒子在火场中与火焰接触面积成千上万倍地增加,纳米粉末对自由基的吸附、捕捉能力也将大大增加,因此,灭火效能急剧提高。所以利用纳米技术制备纳米干粉灭火剂,将灭火粒子粒径缩小至纳米尺寸时,纳米干粉灭火剂所呈现出的卓越灭火效能和微小灭火用量将彻底改变目前人们对常规干粉灭火剂的看法、观点,将干粉灭火剂带进一个崭新的时代。

然而,目前纳米干粉灭火剂仅处于实验室研究阶段,虽有着极佳的应用前景,但距离大规模工业生产有着很大距离。因为目前纳米技术整体还处于实验室探索研究中,实现工业化的极少,纳米制备技术还不完善,工业化要等 $10\sim 20$ 年后。同样纳米干粉灭火剂工艺很复杂,且纳米粒子不稳定,生产成本低,这些因素制约着纳米干粉灭火剂的推广使用。然而,随着纳米技术的成熟及其工业化,产业化,在不久将来纳米干粉灭火剂终将面世,它将极大地促进干粉灭火剂的推广和使用,是干粉灭火剂未来发展的重要方向。

2.3 超细干粉灭火剂应用前景

目前世界范围内掀起了淘汰“哈龙”灭火剂的环保运动,我国计划在 2005 年全面淘汰“哈龙”1211, 2010 年淘汰“哈龙”1301。因此,寻找开发新型环保高效灭火剂完全替代“哈龙”灭火剂势在必行,这也是当前国际消防科技领域最热门研究课题之一。超细干粉灭火剂尤其是纳米干粉灭火剂因其优异灭火性能在未来有望成为替代“哈龙”灭火剂的一类理想产品。

参考文献:

- [1] 石秀芝,韩伟平.超细粉体在消防灭火技术上的应用前景.消防技术与产品信息,1998(12):8~9.
- [2] 肖春江,张巍,景晓燕.超微磷酸铵盐干粉灭火剂的制备.

4.2 地下建筑火灾实体试验研究

国内有关地下建筑火灾烟气流动研究的报道较少,公安部四川消防研究所申请的“九五”国家科技攻关课题“地下商业街烟气流动特性研究”开展的研究较为系统。该项目在一面积为 640 m^2 可模拟地下商业街的地上建筑中进行44次模拟实体火荷试验,其中10 kg模拟火荷的试验33次,30 kg模拟火荷的试验2次,60 kg模拟火荷的试验1次,以500 kg的当量木材作为燃料的实体模拟火荷试验8次,实体模拟火荷密度达 30 kg/m^2 。

实体模拟火荷试验的起火室是以服装为主的商店($6.71\text{ m}\times 2.47\text{ m}$),起火室有一开向走道的门洞,尺寸为 $2.45\text{ m}\times 1.50\text{ m}$ 。在中部偏左设置一堆100 kg的木垛($50\text{ mm}\times 50\text{ mm}\times 1000\text{ mm}$),在木垛下点燃300 mL的酒精盘模拟货堆起火,采取机械送风、机械排烟方式。报警后,由联动系统启动送风、排烟系统,送风量 $24\text{ m}^3/(\text{m}^2\cdot\text{h})$,排烟量为 $72\text{ m}^3/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ 。

点火后,1'07"青烟流出起火室口;2'00"清烟流至走道对面墙壁沿墙壁下沉;2'39"启动送风、排烟系统;3'29"与起火室门中心y坐标轴平行、相距3.5 m的第一截面处烟气下沉到约1.5 m高的位置;4'40"烟气充满第一截面以右的走道空间内;5'24":烟气流动迅速,距第一截面7 m的第二截面以右走道内充满烟雾;5'55"距起火室32.50 m的第四截面以左走道中,未见烟雾,距起火室17.50 m的第三截面以左走道中仍疏散自如;6'45"火焰升至室内吊顶,迅速遮盖起火室中部吊顶板;7'01"起火室内红色火焰夹杂着黑烟翻滚之后,整个起火室透红、透亮,一股火焰喷出起火室门口;7'20"火焰喷出起火室后,断断续续喷抵走道对面的墙壁;7'25"火焰直喷走道对面的墙壁,火舌下卷;7'45"宣布灭火。

从实验的数据来看,由于地下建筑的封闭性强,烟气的出路有限,只能从排烟口、通风口或疏散出口排出,极易在疏散通道聚集,因而地下建筑应以机械排烟为主要手段。机械补风量为 $24\text{ m}^3/(\text{m}^2\cdot\text{h})$,排烟量为 $72\text{ m}^3/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ 基本可以满足安全疏散的要求。机械排烟系统的排烟口,应按防烟分区进行有组织的设计布置,宜设在走道正上方的天棚上,且距安全疏散出口较远的地方,即避开安全疏散出口。地下建筑的防火防烟分区的面积在 $300\text{ m}^2\sim 400\text{ m}^2$ 之间较为适宜。地面出口位置宜设置在主导风向的上风方向,且与地面排烟口保持20 m~30 m的距离。轰燃能否发生与建筑物内可燃物品种、数量和布置状况,可燃物燃烧速度以及建筑物内装修情况等密切相关^[8]。

5 建议及展望

地下建筑火灾中的烟气直接关系到人民的生命安全,我国现行的规范还无法充分满足地下建筑性能化防火设计研究的需要。国内外已建立的数学模型在火灾烟气模拟方面取得了一定的成果,但仍有待于进一步完善。实体试验取得的数据较少,还不能深入揭示地下建筑火灾烟气流动的基本规律,因此笔者建议今后开展地下建筑火灾的试验研究,取得丰富的数据,进一步完善火灾烟气流动模型,优化程序设计,建立丰富的火灾数据库,不断修订和完善现行规范以满足未来地下建筑性能化防火设计的需要。

参考文献:

- [1] 中国火灾统计年鉴[M].公安部消防局,北京:中国公安大学出版社,2001年。
- [2] 中国火灾统计年鉴[M].公安部消防局,北京:中国公安大学出版社,2002年。
- [3] 马建云.建筑火灾烟气及其控制[J].云南消防,2001,(3).
- [4] 杨春欣等.火灾数值模拟方法及应用[J].中国安全科学学报,1994,1(4):11-22.
- [5] 曲毅,李剑乾.建筑防排烟系统刍议[J].消防技术与产品信息,2003,(8).
- [6] 丛北华.计算机模拟在火灾科学与工程研究中的应用[M].中国科学技术大学火灾科学国家重点实验室,安徽合肥,2003,3.
- [7] Glenn P. Forney, Daniel Madrzykowski, and Kevin B. McGrattan. Understanding Fire and Smoke Flow Through Modeling and Visualization [J]. IEEE Computer Graphics and Applications, 2003, 4: 9-12.
- [8] 兰彬.地下商业建筑防火及防烟设计参数探讨[J].消防科学与技术,2001,20(4):1-3.

收稿日期:2004-07-05;修回日期:2004-08-30

电话:(0316)2068511

E-mail:weihong8021@yahoo.com.cn

(上接第72页)

- 灭火剂与阻燃材料,2001,(50):39~40.
- [3] 吴颐伦.新型高效干粉灭火剂.消防技术与产品信息,2000(7):8~13.
- [4] 张巍,肖春红,景晓燕等.超微磷酸铵盐干粉灭火剂的制备.消防技术与产品信息,2001(4):39~40.
- [5] 李培春.纳米粉末灭火剂的可行性及应用前景.中国粉体技术,2003,9(4):47~48.