

# 制备参数对喷雾干燥的磷铵灭火粉性能的影响

## Effect of Preparation Parameters on Properties of Spray Dried Ammonium Dihydrogen Phosphate Fire-extinguishing Particles

傅宪辉, 沈志刚, 蔡楚江, 麻树林, 邢玉山

(北京航空航天大学 北京市粉体技术重点实验室, 北京 100083)

FU Xian-hui, SHEN Zhi-gang, CAI Chu-jiang, MA Shu-lin, XING Yu-shan

(Beijing Key Laboratory for Powder Technology Research and Development, Beijing University of Aeronautics and Astronautics, Beijing 100083, China)

**摘要:** 采用喷雾干燥和原位改性的方法制得超细球形空心疏水的磷酸二氢铵( $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ )灭火粉。结果表明: 在干燥气体进口温度为 180、200 和 220 的情况下所制得的粉体均为  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 。在没有添加羧甲基纤维素钠(CMC)的情况下, 非球形颗粒较多。当 CMC 的添加量分别为 0.5% 和 1.0% 质量分数时, 制得的颗粒球形度高, 空心颗粒增多。随着 CMC 添加量的增加, 粉体的堆积密度减少。提高粉体疏水性理想的硅油乳液添加量为 9% 质量分数。颗粒的疏水性增加是由于干燥过程中硅油乳液迁移到颗粒表面的缘故。灭火实验结果表明: 喷雾干燥制得的超细球形空心  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  灭火粉的灭火效能得到提高。

**关键词:** 喷雾干燥; 空心; 羧甲基纤维素钠; 原位改性; 灭火

中图分类号: T Q028 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2008)12-0065-05

**Abstract:** Superfine spherical hollow hydrophobic ammonium dihydrogen phosphate ( $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ) fire-extinguishing particles were produced by a spray drying method and modified *in situ* with silicon oil emulsion. The results indicated that the particles prepared at the inlet gas temperature of 180, 200 and 220 were composed of  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ . In the absence of carboxy methyl cellulose sodium (CMC), some nonspherical particles were formed. When 0.5% or 1.0% of CMC was added, the resulting particles had a good spherical shape and hollow particles increased. With an increase in the mass fraction of CMC, the bulk density of particles decreased. 9.0% silicon oil emulsion was the optimal proportion for improving the hydrophobic performance of particles. X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) analysis suggested that the hydrophobicity of particles was attributed to the migration of silicon oil emulsion to the surface of particles during the spray drying process. Fire-extinguishing test showed the extinguishing capability of superfine spherical hollow  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  fire-extinguishing particles prepared by spray drying was improved.

**Key words:** spray drying; hollow; CMC; *in-situ* modification; fire-extinguishing

磷酸铵盐干粉灭火剂是能够扑灭可燃固体、可燃液体、可燃气体以及电器设备火灾的一种干粉灭火剂, 其中  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  起主要灭火作用, 其在火焰中吸热, 并分解出氨和磷酸, 最后生成五氧化二磷, 其每一步反应都是吸热反应, 因此有较好的冷却作用。放出的游离氨可以减少燃烧反应产生的自由基的浓度, 起抑制火焰的作用, 致使火焰熄灭。同时由于  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  能在固体燃烧物质表面生成一层薄膜, 冷却后成为脆性覆盖物, 使燃烧表面与空气隔绝而防止复燃。磷酸铵盐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, 不需要特殊动力及使用温度广等特点, 已经获得广泛应用<sup>[1]</sup>。

迄今为止, 磷酸铵盐干粉灭火剂主要是通过粉碎的方法制得的。国外, Mitsui Toatsu Chemicals<sup>[2]</sup> 用锤式粉碎机制备了粒径小于 177  $\mu\text{m}$  的磷铵灭火粉, Chemguard Inc<sup>[3]</sup> 用粉磨机制备了粒径不超过 212  $\mu\text{m}$  的磷铵灭火粉, 这两种灭火粉由于粒径较大, 粉体的飘浮时间短, 因而灭火性能差。国内, 唐聪明等<sup>[4]</sup> 使用超音速气流粉碎机制得平均粒径为 7.28  $\mu\text{m}$ 、比表面积为 1.80  $\text{m}^2/\text{cm}^3$  超细磷酸铵盐灭火粉。张巍等<sup>[5]</sup> 用粉

碎的方法制得粒径分布为 100~500nm 的超微磷酸铵盐灭火粉。尽管上述灭火粉漂浮性好,但由于所制得的灭火粉粒径较小,加之形状为非球形,故流动性差,因而难于喷射,必须添加较多的惰性填料来提高其流动性。干粉灭火剂的生产通常是在粉碎后再添加硅油进行改性<sup>[6]</sup>,粉碎和改性分两步进行,工艺复杂,生产时间较长。此外,在改性过程中由于粉体摩擦,包覆在粉体表面的硅油易于被剥落,导致改性包覆不完全。

喷雾干燥是 19 世纪后期获得工业化成功的干燥方法,在食品、化学药品、医药品、洗涤剂、化肥、合成树脂、陶瓷、染料、农药等方面得到广泛的应用。根据实验条件的不同,喷雾干燥所制得的粉体形貌分别为球形、实心、空心和多孔等。目前有关喷雾干燥法制备得到磷酸铵盐干粉灭火剂的报道较少。

本工作针对目前磷酸铵盐干粉灭火剂存在的问题,采用喷雾干燥法制备超细球形空心  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  灭火粉,并在前驱体溶液中添加硅油乳液来进行原位改性。就制备参数对所制备的粉体的物相、形貌、堆积密度、接触角和活化指数等性能的影响进行了研究。

## 1 实验

### 1.1 实验装置

图 1 所示是喷雾干燥法制备超细球形空心  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  灭火粉实验装置的示意图。实验装置主要由空压机、压力容器、雾化器、加热器、干燥塔、旋风分离器和引风机组成。其中干燥塔长 2.3m,内径为 0.6m。

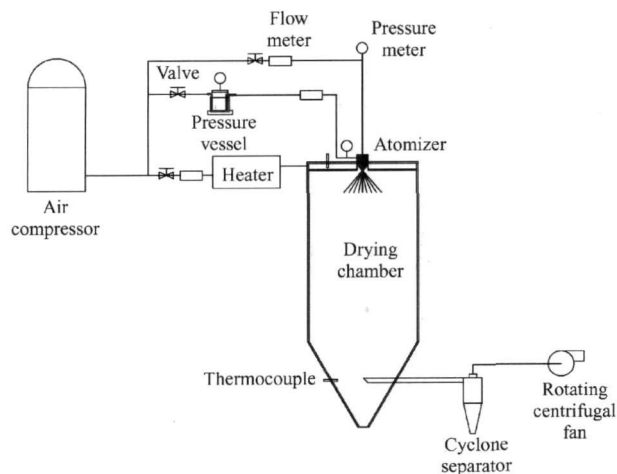


图 1 喷雾干燥法制备超细球形空心  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$

灭火粉实验装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of spray drying equipment for preparing superfine spherical hollow  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  fire extinguishing powders

### 1.2 前驱体溶液的配制及实验过程

将化学计量的  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  (分析纯,北京益利精细化学品有限公司)、FK-510 拒水拒油剂(北京中纺化工有限公司)、CMC (化学纯,国药集团化学试剂有限公司)、含氢硅油乳液(北京石景山航萃有机硅厂)添加到一定量的去离子水中,加热、搅拌,制得前驱体溶液。然后将前驱体溶液经过雾化器雾化,雾滴进入干燥塔后,在热风中并流蒸发干燥制得粉体,由旋风分离器收集,尾气经引风机排出。

为了研究制备参数对颗粒性能的影响,将所要研究的参数进行变化,其他参数保持不变。在本工作所进行的实验中,FK-510 拒水拒油剂浓度为 5% (质量分数),雾化压力为 0.5MPa,热风流量为  $70\text{m}^3/\text{h}$ ,进料量为  $3\text{L}/\text{h}$ ,初始溶液温度为  $40^\circ\text{C}$ 。CMC 的浓度和 FK-510 拒水拒油剂浓度是以实验中所用的去离子水的量为基准,而含氢硅油乳液的量以实验中所用  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  的量为基准。

### 1.3 粉体的表征

采用扫描电镜(S-450)观测粉体的形貌;粉体的平均粒径和比表面积是通过激光粒度分析仪(Mastersizer 2000)来分析;粉体的物相是通过 X 射线衍射分析仪(Rigaku Co Model D/max-2200PC)来鉴定。粉体活化指数的测定方法:取一个 200mL 的烧杯,倒入 150mL 的蒸馏水,称取 10g 待测样品置于烧杯中,搅拌 1min 后静置 5min,将水面漂浮的粉料烘干并称量。样品的活化指数  $H$  为:

$$H = \frac{\text{水面漂浮粉料的重量(g)}}{10\text{g}} \times 100\% \quad (1)$$

粉体水接触角采用压片法来测定,首先用 SSP-10A 液压式压片机(SHMADZU)将样品压制直径为 10mm、表面光滑的圆形薄片,然后在 JY-82 接触角测定仪(河北承德实验机总厂)上测量水在压片上的接触角;堆积密度测试方法如下:称取灭火粉试样 35g,置于 250mL 具塞量筒中;以 2s 一个周期的速度,上下颠倒量筒 10 个周期;将具塞量筒静置 3min 后,记录试样的体积  $V$ ;重复测量 3 次,计算平均值。松装密度  $d_{sz}$  按式(2)计算:

$$d_{sz} = \frac{35\text{g}}{V} \quad (2)$$

## 2 结果与讨论

### 2.1 喷雾干燥法制备的粉体物相分析

因为  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  是热敏性材料,在高温下易发生分解,生成氨气和磷酸。由于磷酸不能捕捉并终止燃

烧反应产生的自由基,所以  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  分解后制得的粉体不能用来灭火。故本工作研究干燥气体进口温度对喷雾干燥制得的粉体成分的影响。图 2 显示的是干燥气体进口温度分别为 180, 200 和 220 的情况下制得的粉体的 X 射线衍射(XRD)图,其中 CMC 的浓度为 0.5%(质量分数),含氢硅油乳液为 9%(质量分数)。从图 2 可以看出,在三种干燥气体进口温度的情况下,X 射线衍射图中 18 个特征峰的位置和相对强度次序与粉末衍射数据标准卡片中纯的  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  特征峰的位置和相对强度次序相同,且没有其他杂质峰的出现,可以推定制得粉体的成分仍为  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ,没有发生热分解。

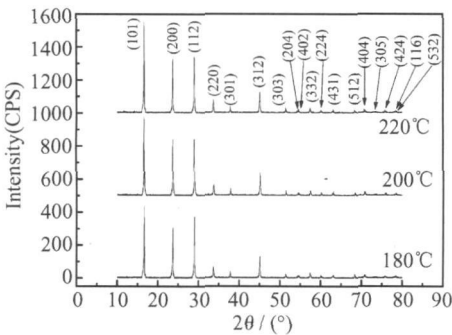


图 2 干燥气体进口温度为 180, 200 和 220 制得的粉体的 XRD 图

Fig 2 XRD patterns of the particles prepared at the inlet gas temperature of 180, 200, 220

2.2 CMC对喷雾干燥制备的粉体性能的影响

图 3 所示为不同 CMC 添加量的前驱体溶液制得

的粉体的电镜照片,其中进口气体温度为 220 ,含氢硅油乳液为 9%。从图 3a 可以看出,在没有添加 CMC 的情况下,所制得的粉体为球形颗粒和非球形颗粒的混合体,球形颗粒的球形度稍差,空心颗粒较少。当 CMC 的添加量为 0.5% 和 1.0% 时,较之没有添加 CMC 的情况,颗粒的球形度较好,颗粒表面较光滑,空心颗粒明显增多。当 CMC 的添加量从 0.0% 增加到 0.5% 时,粉体的堆积密度从 0.50g/mL 下降到 0.43g/mL。当 CMC 的添加量从 0.5% 增加到 1.0% 时,粉体的堆积密度从 0.43g/mL 下降到 0.40g/mL。这说明随着 CMC 添加量的增加,所制得的粉体中空心颗粒增多。由于球形颗粒的接触是单点的,因而不易团聚。此外,球形颗粒流动性好,有利于灭火粉的喷射。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<sup>[7]</sup>,空心颗粒比实心颗粒沉降速度小,从而使得球形空心的灭火粉能够飘浮较长的时间,所以在火焰熄灭之后,能够提供一个防止火焰复燃的环境。从以上分析中可以发现,CMC 的添加量为 0.5% 和 1.0% 时制得的灭火粉有利于提高灭火粉的灭火性能。图 3 中破损的球形空心颗粒形成的机理可能是,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,壳内水份快速汽化。由于外壳的孔隙率较低,水汽较难溢出,导致壳内内压增大,外壳开始膨胀变大。当外壳的局部部位不能承受内压时,外壳将破裂成多孔结构。

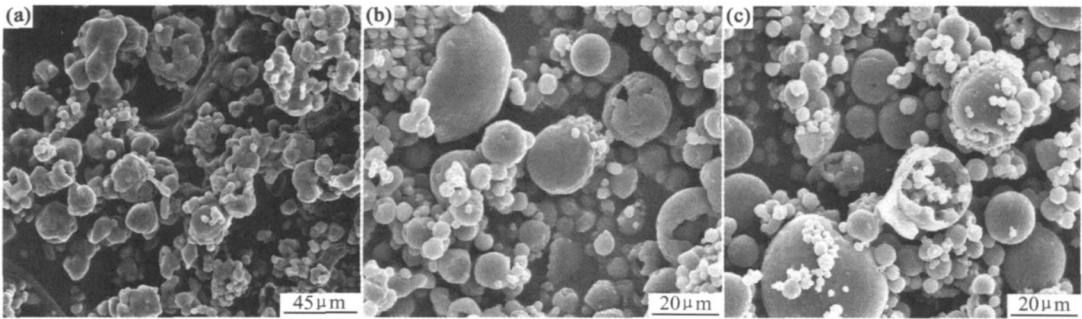


图 3 不同 CMC 添加量的前驱体溶液制得的粉体的电镜照片 (a) 0.0%; (b) 0.5%; (c) 1.0%

Fig 3 SEM micrographs of the particles prepared from precursor solution containing different proportions of CMC (a) 0.0%; (b) 0.5%; (c) 1.0%

2.3 原位改性

由于磷酸铵盐灭火粉易于吸湿团聚,导致灭火粉灭火效能降低,故需进行疏水化处理。在干燥气体进口温度为 220 ,CMC 为 0.5% 的情况下,通过在前驱体溶

液中添加硅油乳液来进行原位改性以达到改变粉体润湿性的目的,其结果如表 1 所示。纯的  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  粉与水的接触角为 7°,活化指数为 0%。当硅油乳液的添加量为 3% 和 9% 时,粉体与水的接触角分别增加到

60 和 67 ,活化指数也增加为 90% 和 93%, 可以推断此时在颗粒的表面形成一层疏水层。当硅油乳液的添加量从 9% 增加到 15%, 粉体的接触角从 67 降低到 44 , 与之对应的是, 活化指数从 93% 减少到 49%, 疏水性能明显降低。通过以上分析, 硅油乳液添加量为 9% 时制得颗粒不易吸水团聚, 有利于提高灭火粉的灭火性能。

表 1 不同硅油乳液添加量情况下制得的粉体水接触角和活化指数

Table 1 Effect of silicon oil emulsion on water contact angle and activation index of the particles

Mass fraction of silicon oil emulsion/ %	Activation index / %	Water contact angle/ ( ° )
3.0	90	60
9.0	93	67
15.0	49	44

2 4 XPS 分析

对不同硅油乳液添加量制得的  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  粉进行 XPS 测试, 结果如图 4 所示。从图 4 可以看出, 在粉体的表面探测到 C, F, O, P, Si, N 等元素。根据

XPS 谱图中各元素峰的高度以及各元素的灵敏度因子, 计算出不同硅油乳液添加量制得的颗粒表面元素的组成, 结果如表2所示。因为实验的原料被均匀地混合在前躯体溶液中, 因此可以认为初始时刻液滴中各溶质的浓度是均匀的<sup>[8]</sup>。通过化学计量, 得出液滴表面各元素的含量, 如表 3 所示。对比表 2 和表 3, 喷雾干燥制得颗粒的表面的Si元素的百分含量远高于

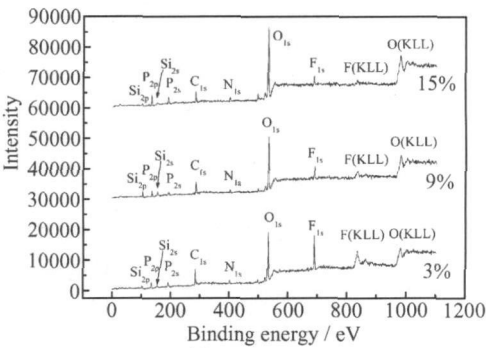


图 4 不同硅油乳液添加量制得的粉体的 XPS 全谱图  
Fig 4 XPS survey spectra of all elements for the particles prepared from the solution containing different amount of silicon oil emulsion

表 2 不同硅油乳液添加量的情况下制得的粉体表面的成分

Table 2 Surface composition from XPS analysis of the particles prepared from the solution containing different amount of silicon oil emulsion

Mass fraction of silicon oil emulsion/ %	Atom fraction / %					
	Carbon	Fluorine	Oxygen	Phosphor	Silicon	Nitrogen
3.0	27.7	17.6	35.4	9.9	5.7	3.6
9.0	24.5	6.6	42.6	9.4	12.4	4.5
15.0	19.1	3.8	52.8	16.5	3.8	4

表 3 化学计量的初始液滴表面的成分

Table 3 Stoichiometric surface composition of initial droplet

Mass fraction of silicon oil emulsion/ %	Atom fraction / %					
	Carbon	Fluorine	Oxygen	Phosphor	Silicon	Nitrogen
3.0	3.19	0.19	64.4	15.97	0.27	15.97
9.0	3.69	0.19	63.9	15.71	0.8	15.7
15.0	4.19	0.19	63.39	15.46	1.3	15.46

液滴表面 Si 元素的百分含量, 这表明在喷雾干燥过程中, 硅油倾向于迁移到颗粒的表面, 以降低颗粒的表面能。另外, 还发现颗粒表面 Si 元素的百分含量越高, 其疏水性越强, 这已经被粉体的接触角和活化指数所证实。如果硅油混杂在所制备的颗粒中, 则需要更多的硅油才能达到和传统表面改性相同的效果, 这样导致一些硅油被浪费和制备成本的上升。硅油迁移到颗

粒的表面则避免上述缺点的发生。

2 5 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、宽、高各为 2m 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 1.5m。边长为 120mm 的燃料盘放在灭火室地面的正中, 另两个直径为 20mm 的燃料筒放在灭火室的角落处, 距壁面

100mm。汽油预燃 30s 后,用压力为 0.6MPa 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三次实验,以三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。

本工作选用了喷雾干燥制得的超细球形空心  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  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。这三种灭火剂的性质列于表 4 中。在上述相同的灭火条件下进行灭火性能测试,其结果如表 4 所示。从表 4 中可以看出,喷雾干燥制得的干粉灭火剂的临界灭火用量为 300g,且在 10s 内将火焰熄灭。其灭火效能为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  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  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熔化、汽化和分解<sup>[9]</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 4 三种灭火剂的性质和灭火效能

Table 4 Properties and fire-extinguishing performance of three kinds of fire-extinguishing agents

Fire-extinguishing agent	Mean particle size/ $\mu\text{m}$	Fire-extinguishing time/ s	Critical fire-extinguishing amount/ g
A	11.25	10	300
B	48.98	16	750
C	51.6	20	900

3 结论

(1) 在干燥气体进口温度分别为 180, 200 和

220 的情况下所制得的粉体主要成分为  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ , 没有发生热分解。

(2) 在没有添加 CMC 的情况下, 所制得的粉体中非球形颗粒较多。但当 CMC 的添加量分别为 0.5% 和 1.0% 时, 所制得粉体的球形度好, 颗粒表面较光滑, 空心颗粒增多。

(3) 原位改性的结果表明, 硅油乳液添加量为 3% 和 9% 时, 所制得的粉体的疏水性较好。XPS 分析结果表明, 颗粒的疏水性增加是干燥过程中硅油乳液迁移到颗粒的表面所致。

(4) 灭火实验结果表明, 喷雾干燥制得的超细干粉灭火剂灭火时间仅为 10s, 临界灭火用量为 300g, 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

[1] 周文英, 邵宝州, 张媛怡, 等. 磷酸铵盐干粉灭火剂[J]. 消防技术与产品信息, 2004, (7): 70-76.

[2] MITSUITOATSU CHEMICALS. Method to manufacture material of powdery fire extinguishing agent [P]. Japan Patent: 7275393, 1995-10-24.

[3] CHEMGUARD INC. Fire extinguishing material[P]. USA Patent: 5393437, 1995-02-28.

[4] 唐聪明, 徐卡秋, 赵春霞. 超细磷酸铵盐干粉灭火剂研究[J]. 精细化工, 2004, 21(5): 398-400.

[5] 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.

[6] 周文英, 邵宝州, 陈丽, 等. 干粉灭火剂生产概述[J]. 消防技术与产品信息, 2003, (6): 39-42.

[7] 理查特 丹尼斯. 气溶胶手册[M]. 北京: 原子能出版社, 1988.

[8] CHARLESWORTH D H, MARSHALL W R J R. Evaporation from drops containing dissolved solids[J]. A I Ch E Journal, 1960, 6(1): 9-23.

[9] CURTIS T EWING, FRANCIS R FAITH, JAMES B ROMANS, et al. Extinguishing class B fires with dry chemicals: scaling studies[J]. Fire Technology, 1995, 31(1): 17-43.

基金项目: 北京市教育委员会共建资助项目(JD100060518)  
收稿日期: 2008-05-08; 修订日期: 2008-08-16  
作者简介: 傅宪辉(1969 ), 男, 博士生, 主要从事微纳米粉体的制备技术的研究, 联系地址: 北京市海淀区学院路 37 号北京航空航天大学北京市粉体技术重点实验室(100083)。E-mail: fxhbuaa@buaa.edu.cn