

氟表面活性剂和氟聚合物 (XII)

——含氟灭火剂

窦增培^{1,4}, 葛峰², 何学昌^{1,4}, 姜红红³, 邢航^{1,4}, 肖进新^{1,4}

(1. 北京氟乐邦表面活性剂技术研究所, 北京 100096; 2. 浙江清华长三角研究院杭州分院智慧消防研究应用中心, 浙江 杭州 310000; 3. 浙江睦田消防科技开发有限公司, 浙江 杭州 310000; 4. 陇东学院 化学化工学院 陇东学院-氟乐邦表面活性剂工程技术中心, 甘肃 庆阳 745000)

摘要:介绍了氟表面活性剂在水成膜泡沫灭火剂(AFFF)、氟蛋白泡沫灭火剂(FP)、成膜氟蛋白泡沫灭火剂(FFFP)、抗复燃超细干粉灭火剂以及 Halon 灭火剂替代物中的应用。分析了国内研究生产现状,对含氟灭火剂的发展趋势和前景进行了展望。

关键词:含氟灭火剂;水成膜泡沫;氟蛋白泡沫;成膜氟蛋白;抗复燃超细干粉;哈龙替代物

中图分类号:TQ423.4 **文献标识码:**A **文章编号:**1001-1803(2016)12-0677-07

DOI:10.13218/j.cnki.csdc.2016.12.002

Fluorinated surfactants and fluoropolymers (XII)

Fluorocarbon – containing fire extinguishing agent

DOU Zeng – pei^{1,4}, GE Feng², HE Xue – chang^{1,4}, JIANG Hong – hong³, XING Hang^{1,4}, XIAO Jin – xin^{1,4}

(1. Beijing FLUOBON Surfactant Institute, Beijing 100096, China; 2. Intellectual Fire Research & Application Center of Hangzhou Branch of Yangtze Delta Region Institute of Tsinghua University, Zhejiang, Hangzhou, Zhejiang 310000, China; 3. Zhejiang Mutian Fire Science & Technology Development Co., Ltd, Hangzhou, Zhejiang 310000, China; 4. Longdong University – FLUOBON Surfactant Engineering Technology Center, College of Chemistry & Chemical Engineering, Longdong University, Qingyang, Gansu 745000, China)

Abstract: Various types of fluorocarbon – containing fire extinguishing agent were introduced, including aqueous film – forming foam (AFFF), fluoro – protein foam (FP), film – forming fluoro – protein foam (FFFP), anti – burn back superfine powder and Halon – substituted fire extinguishing agents. The current situation of research work and industrial production were described. Finally, the trend of development and outlook for fluorocarbon – containing fire extinguishing agents in China were presented.

Key words: fluorocarbon – containing fire extinguishing agent; aqueous film – forming foam; fluoro – protein foam; film – forming fluoro – protein foam; anti – burn back superfine powder; Halon substitute

有机氟化物具有高化学稳定性、高热稳定性、不燃性、高密度、高气体溶解度、高可压缩性、低表面张力、低热导率、低水溶性等特性。这些特性为有机氟化物在消防灭火领域的应用奠定了基础。

消防行业是有机氟化物应用的重要领域,这主要体现在2个方面:氟碳表面活性剂在水成膜泡沫灭火剂(AFFF)、氟蛋白泡沫灭火剂(FP)、成膜氟蛋白泡沫灭火剂(FFFP)及抗复燃超细干粉灭火剂中的应用;含

氟化合物在 Halon 灭火剂替代物中的应用。

本文先简要介绍火灾分类及灭火机理,再依次介绍各类含氟灭火剂的组成、特点及灭火机制,并对国内含氟灭火剂现状进行分析,最后展望了含氟灭火剂的发展前景。

1 火灾分类及灭火机制

燃烧是可燃物质与助燃物质(氧气或其他氧化剂)

收稿日期:2016-10-19

作者简介:窦增培(1983-),男,北京人,博士,电话:(010)62561871, E-mail: douzengpei@pku.edu.cn。

通讯联系人:肖进新,教授,博士,电话:(010)62561871, E-mail: xiaojinxin@pku.edu.cn。

发生的一种发光发热的氧化反应。可燃物质(一切可氧化的物质)、助燃物质(氧化剂)和火源(能提供一定的温度或热量),是可燃物质燃烧的三个基本要素。

中华人民共和国国家标准《火灾分类》^[1]按照可燃物类型和燃烧特性将火灾定义为六个不同的类别。

A类火灾:固体物质火灾。这种物质通常具有有机物性质,一般在燃烧时能产生灼热的余烬;常见的木材、纤维制品、纸张等燃烧是A类火灾,橡胶类和塑料类物质燃烧后期为A类火灾,而早期像B类火灾。

B类火灾:液体或可熔化的固体物质火灾。石油制品、油脂等的燃烧是典型的B类火灾;萘燃烧时会熔化且无灰烬,也属于B类火灾;近年来,金属有机化合物(如叔丁基锂及其戊烷溶液)频繁应用于科研生产领域,其燃烧温度非常低,且燃烧特性非常特殊,是否归于B类火灾有待研究。

C类火灾:气体火灾。天然气、丙烷及氯乙烯等气体燃烧产生的火灾。

D类火灾:金属火灾。钠和钾等低熔点金属及镁的燃烧是典型的D类火灾,这些金属燃烧时会很快转化为低密度液体,为灭火带来困难;高熔点金属在某些特殊工况下(如粉末状态、切削加工等)也会燃烧;同时,金属氢化物的燃烧与金属燃烧情况类似,也归属于D类火灾。

E类火灾:带电火灾。物质带电燃烧的火灾。

F类火灾:烹饪器具内的烹饪物(如动植物油脂)火灾。

缺少燃烧三要素中的任何一个,燃烧便不会发生。对于正在进行的燃烧,只要充分控制三要素中的任何一个,燃烧就会终止。所以,消防灭火技术可归结为这三要素的控制问题。通常有以下几种灭火机制:

窒息法:阻止空气流入燃烧区域或用不燃烧的物质冲淡空气(降低空气中氧含量),使燃烧物得不到足够的氧气而熄灭。

隔离法:将着火区域或物体与周围可燃物隔离,燃烧就会因缺乏可燃物而停止。

冷却法:降低燃烧物的温度至燃点以下,燃烧就会终止。

化学抑制法:将灭火剂喷入燃烧区使之与燃烧中产生的自由基或活性基团发生反应,使燃烧链反应中断,实现灭火。

消防灭火中常用灭火剂一般综合运用上述灭火机制实现灭火,含氟化合物在灭火剂领域占据重要地位。

2 水成膜泡沫灭火剂(AFFF)

伴随着现代工业产业的飞速发展,一些较为发达

的工业国家为了适应消防系统的需求,相继在20世纪60年代研发新型高效的灭火剂,AFFF就是其中之一。在此之前,曾被广泛使用的蛋白泡沫灭火剂,已不能满足扑灭较大规模可燃性液体泄露所引起火灾的需求,特别是不能达到快速控制火势以避免可燃性液体着火爆炸的要求。1964年,为应对飞行器事故引起的火灾,AFFF^[2,3]及其所用装备^[4]由美国海军研究所和3M公司共同研制开发,并凭借其控火速度快、效果显著、贮存时间长等特点,在随后的数十年中,被大多数工业发达国家广泛采用。

AFFF的核心组分是氟碳表面活性剂,国家标准GB/T 15308-2006中对AFFF的定义为“以碳氢表面活性剂和氟碳表面活性剂为基料的泡沫液,可在某些烃类表面上形成一层水膜”。除了氟碳表面活性剂和碳氢表面活性剂,AFFF中还需要泡沫稳定剂、抗冻剂、螯合剂、防腐剂、缓冲剂等组分。常见AFFF有3%型和6%型2种浓缩液,使用时与水混合后(称为“预混液”)喷射施放,或预混液贮存于灭火器中备用。

AFFF的原理是基于很低浓度的氟碳表面活性剂水溶液在油面上的铺展。氟表面活性剂最突出的性质之一是它能把水的表面张力降到很低,以致水溶液可在油面上铺展形成一层水膜,使油与空气隔绝。当一种液体滴加于另一种液体的表面,可出现三种情况:液滴下沉于底部,如水滴在油上;液滴浮于表面,如一滴石蜡在水面上;液滴在另一液体表面铺开形成一层液膜,如长链醇在水面上。第三种情况称为液体在液体上的铺展。

欲使水溶液在油面上铺展,必须满足铺展条件,即铺展系数 $S_{w/o} > 0$ 。

$$S_{w/o} = \gamma_o - \gamma_w - \gamma_{w/o} > 0$$

式中 γ_o 、 γ_w 和 $\gamma_{w/o}$ 分别表示油和水溶液的表面张力及油/水界面张力。

纯水不能在油面铺展,碳氢表面活性剂水溶液也不能在油面铺展。氟表面活性剂水溶液的表面张力可降到20 mN/m以下(甚至15 mN/m左右),油的表面张力通常在20~30 mN/m,因此氟表面活性剂水溶液突出的低表面张力使其能在油面上铺展一层水膜,由此发展了一种扑灭油品火灾的高性能灭火剂——水成膜泡沫灭火剂。AFFF的出现是灭火剂的革命——用水扑灭油类火灾。

AFFF的灭火作用是由漂浮于油面上的水膜层和泡沫层共同承担的。当把AFFF喷射到燃油表面时:泡沫迅速在油面上沿燃烧物(固体或液体)表面向四周扩散,并由泡沫析出的液体形成一层水膜,隔离可燃物和空气,水膜与泡沫层共同抑制燃油蒸发;泡沫析出

液体同时也冷却油面;泡沫中析出的水吸热变为水蒸气,蒸发后稀释了可燃物周围空气,降低了油面上氧的浓度;水溶液的铺展作用带动泡沫迅速流向尚未灭火的区域。除了水膜的封闭作用,氟碳表面活性剂的存在提高了泡沫的流动性(降低泡沫在液面上流动的剪切力),提高了泡沫的耐油性(氟碳链具有疏油性),也提高了泡沫的耐醇性,从而增强了泡沫的铺展性和镇火、灭火能力。高分子化合物的存在提高了泡沫的稳定性、抗烧性和抗醇性能。因而 AFFF 在隔离(封闭)、降温及窒息三重作用下实现灭火。在扑救 B 类火灾时,AFFF 的灭火作用主要依赖于其水溶液形成水膜在油面上的铺展^[5],进而封闭油面使油与空气隔绝;决定灭火性能的 2 个关键因素是 AFFF 在油面上的铺展性能和水膜对油面的密封性能^[6]。中华人民共和国国家标准《泡沫灭火剂》对 AFFF 的检验标准中也以铺展系数和抗烧时间 2 个指标进行评价^[7]。

Tuve 等^[3]最初提出的 AFFF 核心组分为长链氟碳表面活性剂,如图 1 所示。该 5 种化合物的水溶液均可以扑灭汽油火并防止复燃,其中组成为 0.25% A, 0.25% D 和 0.5% Polyox WSR-35(水溶性聚氧乙烯醚)的混合物水溶液效果较佳。美国 3M 公司合成了新型含氟表面活性剂,并提出了较为完善的 6% 型 AFFF 配方(见表 1),在进行直径 1.82 m 的圆形油盘的灭火实验中,灭火时间为 41 s(淡水)和 49 s(海水),抗烧时间为 360 s(淡水)和 294 s(海水)^[8]。此后,3M 公司继续拓展 AFFF 中氟碳表面活性剂的类型至数十种,包含多种类型的全氟辛基磺酰基($C_8F_{17}SO_2-$)、全氟辛酰基($C_7F_{15}CO-$)及全氟己基磺酰基(C_6F_{13}

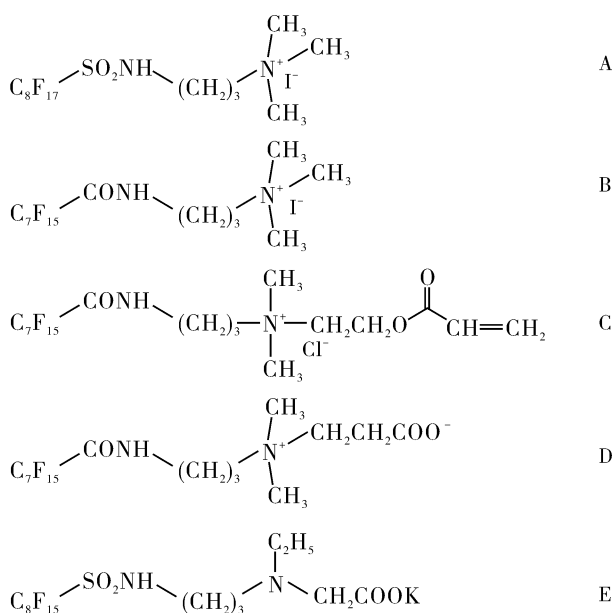


图 1 应用于 AFFF 的氟碳表面活性剂结构^[3]

Fig. 1 Structures of fluorocarbon surfactants used in AFFF^[3]

SO_2-)化合物^[9]。2000 年,3M 公司进一步提出了一系列全氟 α -甲基-烷基羧酸衍生物($C_nF_{2n+1}CF(CF_3)CONHR$, $n=5\sim 10$, R 为碳氢结构单元)的合成方法及该类化合物在 AFFF 中的应用。表 2 为一个典型的 3% 型 AFFF 配方,该型灭火剂经淡水或海水稀释后在 4.7 m² 圆形油盘中进行测试,结果列于表 3,完全满足美国国防部标准^[10]。除 3M 公司以外,德国 Gruenau Illertissen 公司^[11]、英国 Chubb Fire & Security 公司^[12]、美国 Verde Environmental 公司^[13]、日本 Dainippon Ink & Chemicals 公司^[14]等均在该领域占有一席之地。

表 1 3M 公司 6% 型 AFFF 的配方^[8]

Tab. 1 Formulation of 6% AFFF provided by 3M company^[8]

组分	w/%
$C_6F_{13}SO_2N(CH_2COO^-)C_3H_6N^+(CH_3)_3$	4
$C_8F_{17}SO_2N(C_2H_5)CH_2COOK$	2
$C_4H_9O(CH_2CH_2O)_2H$	25
Pluronic F-77 ¹⁾	5
$N(C_2H_4OH)_3$	1.5
H_2O	62.5

注:1)聚氧乙烯/聚氧丙烯/聚氧乙烯嵌段共聚物,平均分子量 6 600,聚氧乙烯含量 70%。

表 2 3M 公司 3% 型 AFFF 的配方^[10]

Tab. 2 Formulation of 3% AFFF provided by 3M company^[10]

组分	w/%
$C_7F_{15}CF(CF_3)CONHC_3H_6N(CH_3)_2O$	1.5
$n-C_8H_{17}SO_4Na$	2
$C_4H_9O(CH_2CH_2O)_2H$	25
椰油酰两性基丙酸钠	3
H_2O 及共溶剂	68.5

表 3 3M 公司 3% 型 AFFF 的灭火性能^[10]

Tab. 3 Fire extinguishment and burn-back test of 3M 3% AFFF^[10]

测试项目	淡水稀释	海水稀释	美国国防部标准
发泡倍数	8.2	7.8	>5.0
25% 析液时间/s	204	202	>150
灭火时间/s	40	40	<50
抗烧时间/s	410	369	>360

我国 AFFF 的研究起步较晚。1979 年,公安部天津消防研究所和上海有机化学研究所共同研制出第一代 AFFF,并在 1983 和 1995 年研制成功第二和第三代产品。近年来,北京大学^[15]、中国科学技术大学^[16]、国内一些消防公司^[17,18]等提出了多种 AFFF 配方。

3 氟蛋白泡沫灭火剂(FP)

蛋白泡沫灭火剂是以动/植物蛋白质水解液为主

要成分的灭火剂,可用于扑救 A 和 B 类火灾,是开发较早的泡沫灭火剂。受益于较低的成本,蛋白泡沫灭火剂至今仍占有很大的市场份额。但运用蛋白泡沫灭火剂扑救 B 类火灾时,泡沫不能抵抗油类的污染,采用液下喷射法时泡沫上升到油面后本身含的油足以使其燃烧,导致泡沫的破坏,灭火效果较差。因此,科研人员将氟表面活性剂添加进普通泡沫灭火剂中制成 FP。与普通蛋白泡沫灭火剂相比,FP 具有以下性能特点:表/界面张力低;泡沫流动性好;抗油类污染强,可液下喷射。

在灭火过程中,FP 具有以下优点:1)灭火速度快:由于氟表面活性剂降低了表面张力,从而降低了液体的剪切力和流动阻力,提高了泡沫的流动性,使泡沫能迅速覆盖在火焰表面,阻隔空气中的氧气达到灭火目的;2)灭火效率高:灭火速度比普通蛋白泡沫灭火剂快 3~4 倍,且不复燃,具有自封作用,将局部火焰自行扑灭。

FP 是 20 世纪 60 年代国外开发出的灭火剂,目前美国 National Foam System 公司、英国 Imperial Chemical Industries 公司^[19]和日本 Asahi Glass 公司^[20]都有此类灭火剂。表 4 为一种 6% 型海水型氟蛋白泡沫灭火剂配方,该灭火剂以胶原蛋白水解产物和四氟乙烯五聚体氧基苯磺酸钠($C_{10}F_{19}O - C_6H_4 - SO_3Na$)为主体,泡沫丰富,可以实现高效灭火并防止复燃。研究还表明,与胶原蛋白水解后添加 $C_{10}F_{19}O - C_6H_4 - SO_3Na$ 制成的灭火剂相比,胶原蛋白与四氟乙烯五聚体氧基苯磺酰氯($C_{10}F_{19}O - C_6H_4 - SO_2Cl$)共同碱水解得到的灭火剂抗复燃能力更强^[19]。

表 4 6% 型氟蛋白泡沫灭火剂的配方^[19]

Tab. 4 Formulation of 6% FP^[19]

组分	w/%
胶原蛋白水解物 ¹⁾	8
四氟乙烯五聚体氧基苯磺酸钠	1.44
尿素	16
硫脲	8
异丙醇	16.6
月桂基硫酸三乙醇胺	1.6
聚氧乙烯/聚氧丙烯共聚物	8
水	40.36

注:1)以胶原蛋白水解投料量计。

我国天津消防科学研究所于 1982 年研制成功 YEF3 型 FP^[21],该灭火剂以动物蹄角粒水解蛋白和 6201 氟碳表面活性剂($C_{10}F_{19}O - C_6H_4 - SO_3Na$ 和 $C_8F_{15}O - C_6H_4 - SO_3Na$ 混合物)为核心组分,碳氢表面活性剂、稳定剂、缓冲剂和防腐剂等为辅助,混合后得到 3% 型和 6% 型 FP。该 FP 具有泡沫性能好、灭火迅

速和抗复燃能力强的特点,可与国外产品媲美(20 世纪 80 年代技术水平)。

4 成膜氟蛋白泡沫灭火剂(FFFP)

FP 原料易得、价格低廉,添加的氟表面活性剂改善了蛋白泡沫的流动性和疏油能力,其中含有的二价金属离子增强了泡沫的阻热和贮存稳定性,是国内目前使用最多的泡沫灭火剂。AFFF 由于表面张力极低,析液时间较快,可以在烃类燃料表面形成水膜,灭火迅速,并对挥发性较强的烃类燃料具有很好的封闭能力,且贮存性能稳定,是泡沫灭火剂的发展方向。然而 FP 和 AFFF 也存在不尽如人意的一面:FP 的灭火性能和封闭性能均不如 AFFF,且储存期相对较短;AFFF 的抗烧性能不如蛋白类泡沫,且价格昂贵,不利于推广应用。因此开发 FFFP,将 FP 和 AFFF 的优势结合起来,使其具备先进性和实用性^[22]。

FFFP 首先见于 20 世纪 60 年代,英国 John Kerr & Co 公司^[22]及法国 Elf Atochem 公司^[23]均有产品推出。典型的 FFFP 配方如表 5 所示,其核心组分 J1 由全氟烷基碘($C_nF_{2n+1}I$, $n = 6$ (46.5%), 8 (34.0%), 10 (12.0%), 12 (3.9%) 和 14 (3.6%))与一定比例的丙烯酸/丙烯酰胺加成得到,其结构可表示为 $C_nF_{2n+1} [CH_2 - CH(COOH)]_8 [CH_2 - CH(CONH_2)]_{12}I$ 。该灭火剂用淡水或海水稀释后可用于 B 类火灾扑救,其性能指标如表 6 所示。测试结果显示该型 FFFP 兼具高

表 5 3% 型 FFFP 的配方^[23]

Tab. 5 Formulation of 3% FFFP^[23]

组分	w/%
水解蛋白	36.0
J1	1.6
$C_6F_{13}C_2H_4SO_2NHC_3H_6N^+(CH_3)_2CH_2COO^-$	2.7
水	59.7

表 6 3% 型 FFFP 的性能^[23]

Tab. 6 Performance of 3% FFFP^[23]

测试项目	淡水稀释 海水稀释	
	发泡倍数	8.5
环己烷表面铺展时间 ¹⁾ /s	15	16
25% 析液时间/s	570	540
表面张力/(mN · m ⁻¹)	15.8	15.6
丙酮密封实验(低温) ²⁾ /(mg · min ⁻¹)	55	80
丙酮密封实验(高温) ²⁾ /(mg · min ⁻¹)	102	113

注:1)将 50 mL 环己烷加入直径 11.8 cm 的结晶皿中,用微量注射器向环己烷表面加入 0.5 mL 稀释后的 FFFP,FFFP 开始滴加至铺满环己烷表面所需时间即为铺展时间。2)50 mL 丙酮加入直径 9.8 cm 的结晶皿中;稀释后的 FFFP 搅拌发泡 2 min 后将 18 g 泡沫转移至丙酮表面,用天平监测结晶皿质量改变;由于丙酮挥发,质量会减小,FFFP 密封性越好,质量减小幅度越小。

发泡倍数、低表面张力、快速铺展能力和高抗溶性能;灭火实验结果表明,该型 FFFP 具有灭火速度快和抗复燃能力强等优点。

我国在 20 世纪末才开始研制开发 FFFP,直到 2002 年上半年才有类似产品的报道^[24]。

5 抗复燃超细干粉灭火剂

干粉灭火剂具有灭火效能高、适用范围宽及适于储存等特点,是一类重要的灭火剂。但其疏油性往往较差,用于灭油类火时,喷射到着火油面上的干粉粒子会很快沉入油中,油面上的局部残留火极易引起整个油面的复燃。碳氟链具有既疏水又疏油的特性,通过氟表面活性剂对干粉表面进行处理可以得到抗复燃干粉灭火剂,是灭火剂发展的一个重要方向。

美国 Ansul 公司^[25]最早开展抗复燃干粉灭火剂的研究,其实施方式为:2 g 含氟化合物(全氟辛基化合物、全氟辛基磺酰基化合物或二者混合物)溶于 100 g 丙酮,再向其中加入 100 g 碳酸钠粉末(比表面积 1 400 cm²/g),搅拌得到浆状物,过筛收集滤渣,干燥后得到抗复燃碳酸钠干粉。一系列含氟化合物被用于该研究,结果显示 C₇F₁₅CONH(CH₂)₃N⁺(CH₃)₂CH₂CH₂COO⁻, C₇F₁₅CONH(CH₂)₅N(CH₃)₂ 和 C₈F₁₇SO₂NH(CH₂)₃N⁺(CH₃)₃I⁻ 三者等质量混合处理干粉表面得到的抗复燃干粉流动性好、不被油品浸润、能够在油面上漂浮并自行完成铺展,其灭火性能和抗复燃能力较好。

近年来,干粉灭火剂的一个发展方向是超细干粉灭火剂,即质量分数为 90% 的颗粒粒径小于或等于 20 μm 的固体粉末灭火剂^[26]。超细干粉灭火剂具有

容积效率高、初始成本低、灭火速度快、对环境无不良影响等优点。由于微粒极为细小,超细干粉灭火剂的表面活性大幅增强,微小颗粒易于均匀分散、悬浮于空气中形成相对稳定的气溶胶,以占满三维空间的方式与火焰接触,产生隔离法灭火效果;同时,微小颗粒在火焰中受热分解速度加快,捕捉自由基或活性基团能力提高,能够更好地发挥化学抑制的灭火机理。超细干粉灭火剂的灭火效率是 Halon1301 的 8 倍,是普通干粉的 6~9 倍,是二氧化碳气体灭火剂的 10 倍,是七氟丙烷灭火剂的 12 倍,是 IG541 灭火剂(惰性气体灭火剂)的 20 倍^[27-29]。超细干粉灭火剂可用于 B、C 类和 A/B 混合火灾的扑救。常见的超细干粉灭火剂为磷酸铵盐灭火剂,性能突出,但仍存在疏油性差的固有缺陷。因此,抗复燃超细干粉灭火剂是当前干粉灭火剂的研究重点之一,也是 Halon 替代物的研究方向之一。

赵春霞^[30]提出了一种制备抗复燃超细磷酸铵灭火剂的方法:磷酸二氢铵、硫酸铵及粉碎助剂混合后用气流法进行超细粉碎,得到平均粒径为 5 μm(比表面积 5 436 cm²/g)的颗粒;将 0.2% 颗粒质量的氟表面活性剂(结构如图 2 所示)溶于少量丙酮中,加入粉体中并恒温高速搅拌处理数小时后烘干得到超细磷酸铵盐干粉灭火剂。测试表明,该灭火剂吸湿性、流动性、疏水性、疏油性及松密度等理化指标均满足标准要求。灭火实验以 90 号汽油为燃料,在直径 686 mm 的油盘中进行。汽油预燃 60 s 后,将干粉通过高压氮气喷施于油盘中,1 s 内即实现灭火,且具备抗复燃能力。与普通干粉灭火剂相比,抗复燃超细干粉灭火剂具有灭火速度快、灭火成功率高及干粉用量少等优点^[30,31],是未来干粉灭火剂的研究开发重点。

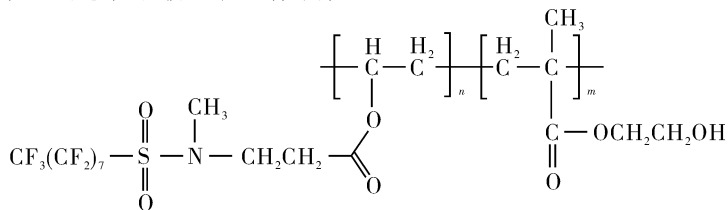


图 2 超细磷酸铵盐干粉灭火剂表面处理剂^[30]

Fig. 2 Surface treating agent for superfine ammonium phosphate dry powder fire extinguishant^[30]

6 Halon 灭火剂替代物

三氟一溴甲烷(CF₃Br, Halon1301)和二氟一氯一溴甲烷(CF₂ClBr, Halon1211)以其很高的灭火效率、较低的毒性、良好的扩散性能和无残留,作为灭火剂已广泛应用多年,能够快速有效地扑灭常见火灾。但由于 Halon 灭火剂化学性质的特殊性,其释放后会长期滞留在臭氧层中,持续消耗大气层中的臭氧分子,对臭氧层造成严重的破坏。因此,1994 年签署的《关于消耗

臭氧层物质的蒙特利尔协定书》全面禁止了 Halon 灭火剂的生产,对 Halon 灭火剂的使用、运输、存储等都进行了越来越严格的限制。多年来世界各国都在开发 Halon 灭火剂替代物。

Halon 灭火剂替代物有水基泡沫灭火剂、细水雾灭火剂、惰性气体灭火剂及新型氟化物灭火剂等。其中氟化物灭火剂是当前研究重点,关注的化合物(部分产品已实用)有:三氟甲烷(CHF₃, HFC23)^[32]、六氟丙烷(CF₃CH₂CF₃, HFC236fa)^[33]、七氟丙烷(CF₃CHF

CF₃, HFC227ea)^[33-35]和全氟己酮(C₂F₅COCF(CF₃)₂, Novec1230)^[36]等,上述灭火剂与 Halon1301/1211 的性能比较见表7^[33,37]。与 Halon 灭火剂类似,上述灭

火剂也是通过隔绝可燃物与氧气接触、降低空间中氧含量并且与火焰中自由基或活性基团反应等方式,综合运用隔绝、窒息及化学抑制法实现灭火。

表7 Halon 替代物和 Halon1211/1301 的性能^[33,37]

Tab. 7 Performance of Halon substitutes and Halon1211/1301^[33,37]

	Halon1211	Halon1301	HFC236fa	HFC227ea	Novec1230	HFC23
化学式	CF ₂ ClBr	CF ₃ Br	CF ₃ CH ₂ CF ₃	CF ₃ CHFCF ₃	C ₂ F ₅ COCF(CF ₃) ₂	CHF ₃
沸点/°C	-3	-58	-1	-16.4	49.2	-84
ODP ¹⁾	5.1	12.0	0	0	0	0
GWP ²⁾	1300	6900	9400	3500	1	-
ALT ³⁾ /a	16	65	242	39	0.014	-
B类火灾灭火质量分数/%	-	5.0	-	8.6	-	18.0
庚烷火灾灭火质量分数/%	3.2	-	6.3	6.6	3.5	12.5
NOAEL ⁴⁾ /%	0.5	5.0	10.0	9.0	10.0	50.0
LOAEL ⁵⁾ /%	1	7.5	15.0	10.5	>10.0	>50.0

注:表内数据来源于多个文献,不同文献数据间略有差异;1) ODP:臭氧损耗潜能值(Ozone Depletion Potential);2) GWP:温室效应潜能值(Global Warming Potential);3) ALT:大气存活时间(Atmosphere Life-time);4) NOAEL:未观察到有害作用的剂量(No Observed Adverse Effect Level);5) LOAEL:观察到有害作用的最低剂量(Lowest Observed Adverse Effect Level)。

国内研发的 Halon 灭火剂替代物须遵照相关法律法规进行。根据公安部消防局于2001年下发的《关于进一步加强哈龙替代品及其替代技术管理的通知》(公消[2001]217号)要求:我国已于2005年停止生产 Halon1211,2010年停止生产 Halon1301。对于气体灭火药剂:根据《中国消耗臭氧层物质逐步淘汰国家方案》对受控物质的要求,禁止使用含氢氯氟烃、含氢溴氟烃、全氟烃类物质和五氟乙烷作为 Halon 灭火剂替代物,可以使用惰性气体以及含氢氟烃的物质(如 HFC23, HFC227ea 和 HFC236fa)作为 Halon 灭火剂替代物。目前,国内已有厂家可以提供七氟丙烷等产品,国家也制定了相关标准^[38]来规范市场。

全氟己酮是美国3M公司于2002年开发的一种灭火剂^[39],它对环境友好,对人员安全,不具有导电性,灭火后不留残渣,不会损害设备,并且拥有优良的灭火性能,适用于需要洁净灭火剂且有人工作的场所。目前该产品正在国内快速推广^[36]。国内亦有相关研究^[40],但截至目前尚未有产品推出。

7 国内含氟灭火剂发展现状

我国的有机氟化学研究始于20世纪50年代后期,最初主要为国防建设服务。含氟灭火剂的相关研究起步较晚,研究单位也较为集中。1976年公安部天津消防研究所和上海有机化学研究所研制出6201型氟碳表面活性剂,在此基础上,1979年研制出国产第一代 AFFF,并在青岛娄山消防器材厂投产。此后,公安部天津消防研究所又分别于1983和1995年研制成

功第二和三代 AFFF;1982年研制出国产第一代 FP;1993年研制出国产 FFFP。在含氟气体灭火剂领域,1997年浙江化工研究院研制并生产出七氟丙烷灭火剂;2000年浙江莹光化工有限公司、2001年常熟市中昊化工新材料有限公司、2002年山东海化集团有限公司灭火剂厂也相继研制成功并投入生产。2001年浙江蓝天环保科技股份有限公司、2002年浙江莹光化工有限公司先后研制成功并投入生产六氟丙烷灭火剂。2002年浙江莹光化工有限公司研制成功并投产三氟甲烷灭火剂^[41]。

总体来看,我国含氟灭火剂的原创能力不足,跟踪模仿研究较多。在含氟液体灭火剂领域(AFFF, FP 和 FFFP),全氟辛基磺酰氟(PFOS)和全氟辛酸(PFOA)衍生物为代表的长链氟碳表面活性剂仍是应用重点;在干粉灭火剂领域,抗复燃超细干粉灭火剂仍处于实验室研究阶段,尚未进行规模化生产;在气体灭火剂领域,国内可以提供七氟丙烷灭火剂等产品,但缺乏前瞻性研究。

8 含氟灭火剂发展趋势及展望

随着《关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约》的签订和履约进程不断推进,基于 PFOS/PFOA 类化合物的有机氟化物生产、运输、储存及使用等方面受到越来越严格的限制。含氟灭火剂领域受到的冲击较大,主要体现在以下两方面:在液体灭火剂领域,当前广泛使用的基于 PFOS/PFOA 类化合物的灭火剂(AFFF, FP 及 FFFP)在近年内即将禁用;在超细干粉

灭火剂领域,PFOS/PFOA 类化合物作为干粉表面处理剂也即将被禁止使用。因此,开发基于短碳氟链的液体灭火剂和干粉表面处理剂是当前的研究重点。

日本 Daikins Industries 公司已经研制出基于全氟己基($C_6F_{13}-$)化合物的 AFFF 并在国内推广,美国 3M 公司等也在大力推进短碳氟链灭火剂的相关研究。国内亦有基于全氟己基化合物的 AFFF 的研究^[42]。但已有的研究表明,只有当碳氟链长度低于或等于 4 碳时,化合物才没有生物累积性^[43],所以基于全氟己基化合物的灭火剂(及干粉处理剂)的限制乃至禁用只是时间问题。因此,在含氟液体灭火剂和干粉处理剂领域,前瞻性的研究必须基于全氟丁基化合物(或碳链更短的含氟化合物)展开。目前我国已有基于全氟丁基的 AFFF 的专利^[44]。

在 Halon 灭火剂替代物领域,相关化合物的应用受到《关于消耗臭氧层物质的蒙特利尔协定书》的限制。在今后一定时期研究重点仍会集中于六氟丙烷、七氟丙烷及全氟己酮等化合物,相关产品的国产化是摆脱对进口产品依赖的唯一手段。

随着我国基础设施建设的迅速展开,尤其是机场、交通场站和码头等人流物流密集场所,以及能源运输、储存及使用规模的不断扩大,相关行业对高性能灭火剂的需求不断提高,市场前景光明。同时,受《关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约》和《蒙特利尔议定书》的限制,开发新型低毒无污染的含氟灭火剂也是对国内研究机构的重大挑战。今后数年是新型含氟灭火剂开发的关键时期,需要国内相关行业的通力合作。其中,消防管理部门对目前国内含氟灭火剂的生产、使用和排放问题进行深入调查并采取相应措施,着手制定新型灭火剂产品中短链氟碳化合物的开发扶持策略;灭火剂生产厂家也应积极改进产品配方,调整产品结构;消防研究机构则应大力开展基于短碳氟链的新型灭火剂的研究,在保证环境友好及人员安全的前提下,努力提高泡沫灭火剂类产品的性能。只有消防管理部门、生产厂家和研究机构共同努力,才能应对相关国际条约对我国含氟灭火剂领域的冲击,成功实现国内消防产品的升级换代,拉近与国外先进水平的差距,最终实现打破国外厂家在本领域的垄断和对进口产品的依赖。

参考文献:

- [1] 中华人民共和国公安部. 火灾分类:GB/T 4968 - 2008 [S]. 北京:中国标准出版社,2009.
- [2] TUVE R L, PETERSON H B, JABLONSKI E J, et al. A new vapor - securing agent for flammable - liquid fire extinguishment [J]. Naval Research Laboratory Report, 1964, 3 :6957.
- [3] TUVE R L, SPRING S, JABLONSKI E J. Method of extinguishing

liquid hydrocarbon fires; US3258423 [P]. 1966 - 06 - 28.

- [4] SHEINSON R S, WILLIAMS B A. Preserving shipboard AFFF fire protection system performance while preventing hydrogen sulfide formation [J]. Fire Technology, 2008, 44(3) :283 - 295.
- [5] 杨宁,梁峰,王立伯. 油类火灾灭火剂及其应用研究进展[J]. 消防技术与产品信息, 2004(5) :31 - 32.
- [6] 肖进新,高展,王明皓,等. 水成膜泡沫灭火剂性能的实验室测定方法[J]. 化学研究与应用, 2008, 20(5) :569 - 572.
- [7] 中华人民共和国公安部. 泡沫灭火剂:GB 15308 - 2006 [S]. 北京:中国标准出版社,2007.
- [8] FRANZEN V L. Fire extinguishing composition comprising a fluoroaliphatic surfactant fluorine - free surfactant; US3772195A [P]. 1973 - 11 - 13.
- [9] BERGER T W. Aqueous film - forming foam fire extinguisher; GB2056275A [P]. 1981 - 03 - 18.
- [10] STERN R M, FAN W Q. Aqueous film - forming foam compositions; US6015838 [P]. 2000 - 01 - 18.
- [11] ROBERT G, STEFAN K. Water - based foam fire extinguisher with good stability; DE19708733A1 [P]. 1998 - 09 - 10.
- [12] NORMAN E C, REGINA A C. Alcohol resistant aqueous film forming firefighting foam; US5207932 [P]. 1993 - 05 - 04.
- [13] SCOGIN W L, COX C. Microbiological aqueous film forming foam (AFFF) fire - fighting formulation; US6527970 [P]. 1994 - 08 - 04.
- [14] ITOU T, SUZUKI Y. Water forming film foam fire fighting agent; JPS5850971A [P]. 1983 - 03 - 25.
- [15] 肖进新. 一种水成膜泡沫灭火剂; CN1759905A [P]. 2004 - 10 - 15.
- [16] 盛友杰,赵传文,陆守香. 低氟环保型水成膜泡沫灭火剂及其制备方法; CN104190041A [P]. 2014 - 12 - 10.
- [17] 刘伟,童祥友. 耐海水型抗溶性水成膜泡沫灭火剂及其制备方法; CN103463790A [P]. 2013 - 08 - 19.
- [18] 俞雪兴,谈龙妹,吴京峰. 一种低粘度抗溶水成膜泡沫灭火剂; CN1539532 [P]. 2004 - 10 - 27.
- [19] HOWARD R D. Fire - fighting foams; GB2011784A [P]. 1978 - 12 - 18.
- [20] MATSUO H, GOTO T, YAMAUCHI M. Protein foam extinguishing agent composition; JPH04174678A [P]. 1992 - 06 - 22.
- [21] 金洪斌. YEF3 型氟蛋白泡沫灭火剂[J]. 消防科技, 1982(1) :14 - 17.
- [22] THOMPSON G. Film forming fluoroprotein foam concentrate; WO8803425A1 [P]. 1987 - 11 - 12.
- [23] GARCIA G, DURUAL O. Alcohol resistant film - forming fluoroprotein foam concentrates; US5824238A [P]. 1998 - 10 - 20.
- [24] 赵德君,刘征. 成膜类氟蛋白泡沫灭火剂特性及其市场优势[J]. 消防技术与产品信息, 2003(1) :65 - 67.
- [25] WARNOCK W R, FLATT D V, EASTMAN J R. Anti - reflash dry chemical agent; US3553127A [P]. 1971 - 01 - 05.
- [26] 公安部消防局. 超细干粉灭火剂:GA 578 - 2005 [S]. 北京:中国标准出版社,2006.
- [27] 李凤生. 超细粉体技术[M]. 北京:国防工业出版社,2000.
- [28] 周文英,任文娥,左晶. 超细微粒灭火剂研究进展[J]. 消防技术研究, 2010(11) :41 - 46.

(下转第 717 页)

由图 2 可以看出,加入不同体积的提取液可以制成不同 V_c 与 PG 当量的面膜。由于化橘红中黄酮含量高而且具有天然抗氧化性,在经济上优于其他提取物,且在安全性上优于人工合成的抗氧化剂。但由于提取液本身含有水分,当加入的提取液过多时,面膜太稀不易涂抹,根据面膜的外观及稀释度的需要,选择加入面膜的提取液体积 1.5 mL 为宜。因此化橘红抗氧化面膜的较佳配方为:6.0 g 矿物质粉,2.0 g 甘油,1.5 mL 提取液,0.1% 的柚子精油以及 0.2% 的尼泊金甲酯。

2.4.2 产品抗氧化性能评价

制得的面膜为均匀膏体,对皮肤温和无刺激,符合规定香气,干燥时间为 $(1\ 000 \pm 10)$ s, 25 °C 下 pH 为 6.58 ± 0.02 , (40 ± 1) °C 保持 24 h,恢复至室温后与试验前无明显差异。-5 ~ -10 °C 保持 24 h,恢复至室温后与试验前无明显差异,符合 QB/T 2872 - 2007 的相关规定。

定性评价:将苹果切成两半,一半铺未加化橘红提取液的面膜,一半铺加了化橘红提取液的面膜,20 min 后铺有未加化橘红提取液的面膜的苹果表面呈黄褐色,而铺有化橘红提取液的面膜的苹果表面湿润且为淡黄色^[11]。

3 结论

以化橘红为原料,在单因素试验基础上通过正交试验优化了化橘红中黄酮的提取工艺,较佳提取工艺条件为:乙醇体积分数 80%,料液比 1:50,提取温度 80 °C。在此条件下,黄酮的提取率为 3.19%。将化橘

红提取液添加到面膜中,以 V_c 和 PG 作为标准参照,开发出具有抗氧化功能的面膜产品,为化橘红的资源利用提供了参考。

参考文献:

- [1] 中华人民共和国药典委员会. 中华人民共和国药典:一部[S]. 北京:化学工业出版社,2005:149.
- [2] 伍柏坚,林励,陈康,等. 化州柚花不同花期黄酮类成分含量的动态变化研究[J]. 中药新药与临床药理,2007,18(5):377-379.
- [3] KANOKORN S, SURACHAI P, SUPASON W. An efficient method for the large scale isolation of naringin from pomelo (*Citrus grandis*) peel [J]. International Journal of Food Science and Technology, 2009, 44(9):1737-1742.
- [4] 陈永刚,刘晓涵,林励,等. 超声波提取法提取化橘红中黄酮类物质的工艺优选[J]. 中药材,2009,31(1):138-141.
- [5] WANG H, CAO G H, PRIOR R L. Total antioxidant capacity of fruits [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1996, 44(3):701-705.
- [6] WANG S Y, JIAO H. Scavenging capacity of berry crops on superoxide radicals, hydrogen peroxide, hydroxyl radicals, and singlet oxygen [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2000, 48(11):5677-5684.
- [7] 张东升,陈亮,辛秀兰,等. 黑莓籽油脂脂肪酸成分及抗氧化活性研究[J]. 中国粮油学报,2011,26(11):55-58.
- [8] SELLAPPAN S, AKOH C C, KREWER G. Phenolic compounds and antioxidant capacity of georgia-grown blueberries and blackberries [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2002, 50(8):2432-2438.
- [9] 王雯,上官新晨,蒋艳,等. 响应曲面法优化超声辅助提取化橘红总黄酮[J]. 食品研究与开发,2013,34(14):30-35.
- [10] 蒋彩云,李小华,苏烁. 黑莓籽抗氧化面膜的制备[J]. 江苏调味副食品,2013(3):13-16.
- [11] 肖小华,刘海虹,黄贤锋,等. 荔枝皮抗氧化高分子面膜的研制[J]. 分析测试学报,2010,29(S1):47-48.

(编辑:杨旭)

(上接第 683 页)

- [29] 李碧英. 冷气溶胶灭火剂的制备及性能研究[D]. 南京:南京理工大学,2004.
- [30] 赵春霞. 抗复燃超细磷酸铵盐干粉灭火剂的合成研究[D]. 成都:四川大学,2005.
- [31] 牛世栋,杜建科,潘然,等. 新型抗复燃干粉灭火剂的制备与性能试验[J]. 消防科学与技术,2016(7):987-989.
- [32] 覃况. B 类火作用下哈龙替代型含氟灭火剂的热分解特性[D]. 南京:南京理工大学,2015.
- [33] 胡博. 哈龙替代灭火剂在民用飞机手提式灭火瓶中的应用研究[J]. 科技视界,2015(28):105-106.
- [34] 余明高,廖光焯,张和平,等. 哈龙替代产品的研究现状及发展趋势[J]. 火灾科学,2002,11(2):108-112.
- [35] HYNES R G, MACKIE J C, MASRI A R. Stock-tube study of the pyrolysis of the Halon replacement molecule CF_3CHFCF_3 [J]. Journal of Physical Chemistry A, 1999, 103:54-61.
- [36] 米欣,张杰,王晓文. 新型洁净灭火剂 Novec 1230 介绍及应用[J]. 消防技术与产品信息,2012(4):32-34.

- [37] 朱渝生. 哈龙替代技术应用研究[D]. 重庆:重庆大学,2005.
- [38] 中华人民共和国公安部. 七氟丙烷(HFC227ea)灭火剂:GB 18614-2012 [S]. 北京:中国标准出版社,2012.
- [39] RIVERS P E, MINDAY R M, BEHR F E, et al. Use of fluorinated ketones in fire extinguishing compositions: US6478979B1 [P]. 2002-11-12.
- [40] 杜建科,王平,乙华,等. 全氟乙基异丙基酮的制备方法:CN102992986A [P]. 2013-03-27.
- [41] 刘玉恒,金洪斌,叶宏烈. 我国灭火剂的发展历史与现状[J]. 消防技术与产品信息,2005(1):82-87.
- [42] 徐衡,赵顺平,谦谦,等. 直接充当水成膜泡沫灭火剂主剂的全氟己烷表面活性剂的制备方法:CN102500087A [P]. 2012-06-20.
- [43] OLSEN G W, CHANG S C, NOKER P E, et al. A comparison of the pharmacokinetics of perfluorobutanesulfonate (PFBS) in rats, monkeys, and humans [J]. Toxicology, 2009, 256(1/2):65-74.
- [44] 肖进新. 碳 4 氟表面活性剂复配及其在水成膜泡沫灭火剂的应用:201610129840.7 [P]. 2016-03-09.

(编辑:李保林)