

# 新型细水雾添加剂的制备及其灭火性能评价

刘江虹<sup>1</sup>, 金翔<sup>2</sup>, 廖光煊<sup>2</sup>

(1. 上海海事大学海洋环境与工程学院, 上海 201306;

2. 中国科学技术大学火灾科学国家重点实验室, 合肥 230026)

**[摘要]** 在研究传统细水雾添加剂的基础上, 取长补短, 采用物理工艺制备出新型复合添加剂, 针对典型火源(酒精池火、煤油池火与木垛火), 改变添加剂浓度开展了一系列灭火实验。结果表明: 新型复合添加剂显著增强了细水雾的灭火性能, 可提高灭火时间 5~8 倍。随着细水雾中添加剂含量的不断增加, 油池火的灭火时间呈现出先快速下降, 而后略微增长的趋势; 而木垛火的灭火时间表现为平缓下降, 并趋于稳定。含新型复合添加剂的细水雾灭火是物理化学复合作用机制, 但主导灭火机理是燃料表面的冷却与隔离作用。

**[关键词]** 细水雾; 添加剂; 制备; 灭火性能

**[中图分类号]** X932 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1009-1742(2010)09-0058-05

## 1 前言

细水雾灭火技术以其无环境污染(不会损耗臭氧层或产生温室效应), 灭火迅速, 耗水量低, 介质低廉, 对防护对象破坏性小以及适用于特殊场所火灾等特点, 已经成为卤代烷系列的主要替代, 备受全球各国的重视<sup>[1]</sup>。世界各国对细水雾灭火技术开展了广泛、深入的研究, 取得了一系列重要的成果。现在, 细水雾灭火技术已经开始应用于动力机舱、交通运输工具、舰船、计算机房、可燃性液体存储仓库等, 同时在民用建筑、古建筑、航空与航天飞行器机舱的应用研究方面也取得了令人鼓舞的成果<sup>[2~4]</sup>。

值得指出的是: 常规细水雾主要通过冷却燃料和氧化剂、汽化隔氧和稀释氧气浓度以及衰减热辐射降低热反馈等效应, 降低化学反应速率及火焰的传播速率, 达到控制和扑灭火灾, 属于抑制熄灭火灾的物理方法, 因此在某些特殊火灾场景下的应用存在不足<sup>[5]</sup>。研究人员发现: 常规细水雾难以有效扑灭位于障碍物保护下的火焰; 对于通风良好的空间, 由于雾滴的大量损失, 降低了常规细水雾的灭火有

效性; 在扑救类似木垛火等深位火焰时, 普通流量下, 常规细水雾难以有效扑灭, 容易发生复燃; 而且当环境温度位于 0℃ 以下时, 水会结成冰, 限制了低温情况下细水雾的应用。因此进一步提高常规细水雾的灭火有效性, 扩展其应用范围, 备受全球各国的重视, 其中发展清洁、高效的含添加剂细水雾成为当今国际火灾科学前沿的研究热点之一<sup>[6~10]</sup>。

文章在研究传统细水雾添加剂的基础上, 分析比较国内外水系添加剂的配方, 首先研制新型复合型细水雾添加剂, 其次通过模拟实验评价含新型添加剂细水雾灭火的有效性, 最后分析复合型细水雾添加剂的灭火机理, 为实际工程应用提供科学依据。

## 2 常规细水雾添加剂

根据添加剂的物理化学性质, 传统细水雾添加剂大致可划分为三大类<sup>[11, 12]</sup>:

第一类为无机盐类添加剂, 以水溶性的碱金属盐和碱土金属盐为灭火主剂, 辅以其他灭火助剂, 主要包括  $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{KHCO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{LiCl}$ ,  $\text{CaCl}_2$  等。无机盐类添加剂虽然可以有效提高细水

**[收稿日期]** 2009-04-20

**[基金项目]** 国家自然科学基金面上项目(50676092); 上海海事大学校基金项目资助(20100076)

**[作者简介]** 刘江虹(1966-), 男, 安徽贵池市人, 上海海事大学副教授, 博士, 主要从事火灾动力学演化机理及防治技术研究;

E-mail: liujh@shmtu.edu.cn

雾的灭火效率,但由于配方中的无机金属盐在水溶液中易电离,而电离后的大量金属离子不仅对贮存设备的耐腐蚀性有较高的要求,而且还会对火灾现场的精密仪器和金属材质的设备造成严重的损害,因而应用范围受到很大的限制。

第二类为可以改变细水雾黏性的有机化合物,主要由表面活性剂、遮光剂和黏性调节剂组成。它主要通过改善细水雾的流动性能和增强细水雾的遮光性来改善细水雾的灭火性能。由于此类添加剂不具有化学灭火作用,因而对细水雾的灭火效率的提高十分有限,并且此类添加剂中的表面活性剂、遮光剂和黏性调节剂均为高碳链烃,分子结构复杂,不仅合成困难,而且成本较高。

第三类为泡沫类添加剂。此类添加剂在灭火过程中可以产生大量泡沫,利用泡沫的隔热和隔氧作用不仅可以提高细水雾灭火效率,而且还可以提高抗复燃性。但是泡沫型添加剂在灭火现场火灾熄灭后会残留大量的泡沫,对被保护空间造成严重污染,一般只用于对环保要求较低的特殊场合。

因此,如果能将这些化合物作为细水雾的添加剂组分,将会大大提升细水雾的灭火性能,使细水雾灭火技术真正成为理想哈龙替代物。

### 3 复合细水雾添加剂的制备

对现有的3种添加剂组成进行了整合改进,取长补短,制备了具有3种添加剂绝大部分优点且基本克服其缺陷的一种新型细水雾灭火添加剂,其组成配方如表1所示。

表1 复合添加剂配方组成

Table 1 Formulation of composite additives

组分	质量百分浓度/%
氟表面活性剂	6.0
烷基酚聚氧乙烯醚	3.0
尿素	6.5
三乙醇氨	0.5
N,N-二甲基甲酰胺	15.0
乳酸钠	1.5
水	67.5

配置步骤为:把质量分数为6.0%的氟表面活性剂在缓慢搅拌下加入到质量分数为15.0%的N,N-二甲基甲酰胺中,搅拌至完全溶解,然后加入质量分数为67.5%的水稀释;并在缓慢搅拌下加入质量分数为0.5%的三乙醇氨、质量分数为6.5%的

尿素和质量分数为1.5%的乳酸钠;待三乙醇氨、尿素和乳酸钠完全溶解后,在溶液中加入质量分数为3.0%的烷基酚聚氧乙烯醚,搅拌直至形成澄清溶液,然后用醋酸或氢氧化钠调节其pH值至8,过滤后的溶液即可存储备用;添加剂用于细水雾灭火使用时,首先把上述配置的浓溶液加水稀释,直至氟表面活性剂的含量降低到0.2%~0.8%(质量百分浓度)的范围内,然后把稀释后的溶液加入到细水雾灭火系统的蓄水罐中,连接好相应管路;当火灾发生时,启动细水雾灭火系统中的氮气气瓶,在氮气压力的作用下,蓄水罐中的溶液作为灭火介质经过喷头以雾化状态喷出,扑灭相应火灾。

复合添加剂主要包括以下四类物质:一是可以有效增加细水雾化学灭火作用的物质,这类物质包括受热分解的热敏性物质和可以中断燃烧链反应的化学物质;二是碳氢表面活性剂,主要是提高细水雾的隔氧效果和降低火焰的热辐射作用;三是氟表面活性剂,主要作用是降低细水雾的表面张力,提高雾化效果;四是溶剂,作用是使得上述三类物质和水可以形成均一的液相,同时还可以提高细水雾的抗冻能力。由于第一类物质中含有金属离子,因此具有无机盐类添加剂可以有效提高细水雾灭火效率的优点,又由于此类物质是有机盐,在水溶液中不容易电离,故腐蚀性和无机盐相比大大降低;第二类物质中的碳氢表面活性剂和第三类物质中的氟表面活性剂,可以使得细水雾可以在燃烧表面形成一层水膜隔绝氧气和降低热辐射,这就继承了泡沫添加剂的抗复燃能力强的灭火特性,而且又由于这两类物质产生的泡沫数量很少,故可大幅度的减轻泡沫添加剂对灭火现场的污染;同时,第三类物质还可以有效的改善细水雾灭火介质的表面张力,进而改进细水雾的流动特性;第四类物质可以降低细水雾灭火介质的熔点,这对提高细水雾的温度适应范围具有重大意义。

### 4 新型复合添加剂灭火性能评价

为了全面分析、评价研制的新型灭火添加剂对细水雾灭火性能的影响,利用火灾科学国家重点实验室的细水雾灭火模拟实验平台,针对不同火源(酒精池火、煤油池火与木垛火),改变添加剂浓度开展了一系列灭火实验。实验在3m×3m×3m的受限空间内进行,细水雾由恒压供水的压力型雾化喷头产生,位于火源正上方,垂直向下距离火源2.5m,喷头工作压力1.0MPa,雾滴平均粒径为

200 ~ 300  $\mu\text{m}$ 。在距离火源上表面中心 0.02 m 处布置第一个热电偶, 然后沿着表面中心线向上每隔 20 cm 布置一只热电偶, 共布置 6 对热电偶, 分别以 A, B, C, D, E, F 表示, 用于测量灭火前后火焰温度的变化。

火源选用具有代表性的酒精池火、煤油池火与木垛火。液体燃料用直径为 33 cm, 深度为 2 cm 的油盘盛装, 保持液面距离油盘上边缘 9 mm。木垛体积为 0.4 m  $\times$  0.4 m  $\times$  0.3 m, 由截面为 0.04 m  $\times$  0.04 m 的松木条组成, 木条间距 2.5 cm, 含湿量为 10%。木垛底部放置一个直径为 25 cm 小油盘, 装入 0.15 kg 酒精用于引燃。液体燃料预燃 30 s 后开始施加细水雾, 木垛火预燃 180 s 后开始施加细水雾。

#### 4.1 煤油池火

普通细水雾灭煤油火经历了 3 个阶段: 首先, 细水雾启动后, 流场扰动加剧, 火焰瞬间增大, 燃烧加剧; 随后更多的雾滴进入火羽流内, 吸热降低火焰区的温度, 减小雾滴运动阻力, 火焰逐步被细水雾覆盖起来, 并被挤压向油盘表面; 最后雾滴穿透火焰区, 到达燃料表面, 不断降低燃料表面温度, 减少可燃气体的蒸发, 最终导致火焰熄灭。其中第三阶段耗时最多, 而在添加剂的作用下, 雾滴到达油面后, 会迅速铺展开来, 形成一层致密覆盖膜, 直接阻止燃料蒸发, 因此大大缩短了灭火时间。图 1 给出了细水雾施加前后煤油火温度的变化。从图 1 可以看出, 在含 0.2% 复合添加剂细水雾作用下, 煤油火温度迅速下降, 灭火时间不到 2 s, 相比之下, 普通细水雾扑灭煤油火需要 10 s。图 2 给出了添加剂浓度对煤油火灭火时间的影响。可以看出, 随着细水雾中添加剂含量的不断增加, 灭火时间呈现出先下降, 而后略微上升的趋势。

#### 4.2 酒精池火

图 3 给出了细水雾施加前后酒精火温度的变化。从图中可以看出, 在细水雾作用下, 相对于煤油火, 酒精火温度下降更为平缓。同时也在实验中也观察到, 细水雾开启后, 酒精火并无瞬间增大现象, 这一点与煤油火有较大区别。由于酒精属于极性溶剂, 与水互溶, 当雾滴到达燃料表面后, 会直接稀释酒精燃料, 降低它的蒸发速率, 导致局部熄火。加入添加剂后, 雾滴到达燃料表面后, 不仅稀释液体燃料, 更主要的是在燃料表面快速铺上一层覆盖膜, 大大缩短灭火时间, 这与煤油火类似。图 4 给出了添加剂浓度对细水雾扑灭酒精火时间的影响。从图 4

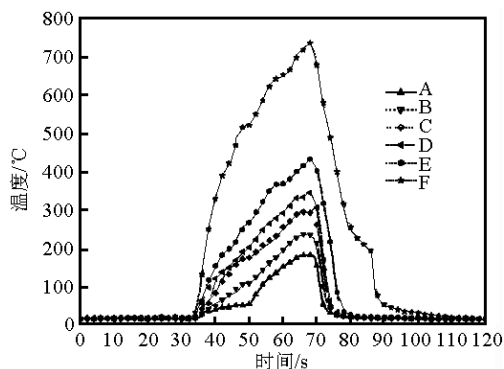


图 1 含 0.2% 添加剂细水雾作用下煤油火火焰温度的变化

Fig. 1 Flame temperature of diesel pool fire suppressed by water mist with 0.2% MC concentration

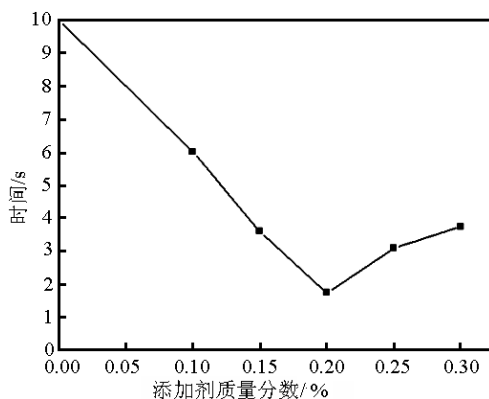


图 2 不同添加剂浓度下细水雾扑灭煤油火的时间  
Fig. 2 Extinguishing time of the diesel pool fire as a function of MC concentration

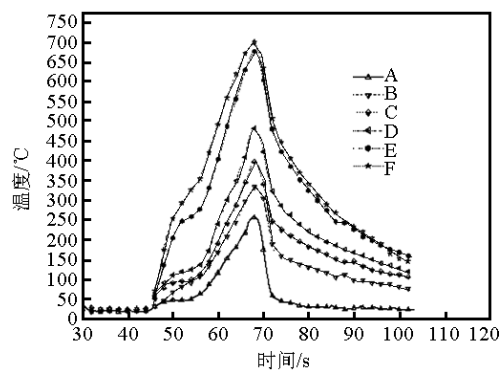


图 3 含 0.2% 添加剂细水雾作用下酒精火火焰温度的变化

Fig. 3 Flame temperature of ethanol pool fire suppressed by water mist with 0.2% MC concentration

可以看出, 随着添加剂含量的不断增加, 灭火时间同样呈现出先下降, 而后略微增加的趋势。但是酒精闪点远低于煤油, 常温下也保持较高的蒸发速率, 因

此扑灭酒精火比扑灭煤油火更加困难。

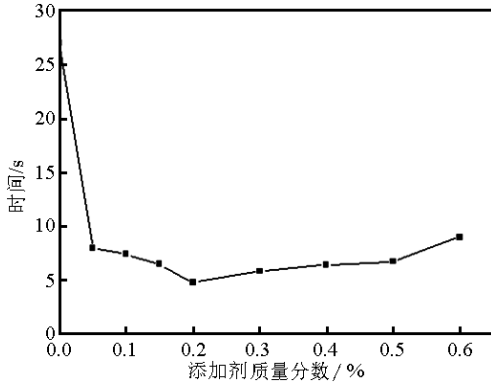


图4 不同添加剂浓度下细水雾扑灭酒精火的时间  
Fig. 4 Extinguishing time of the ethanol pool fire as a function of MC concentration

#### 4.3 木垛火

图5给出了添加剂对细水雾施加前后木垛火温度变化的影响。从图5可以看出,木垛火大约需要150s达到完全燃烧。稳定燃烧30s后,开启细水雾,火焰温度立即下降,燃烧得到有效抑制,木垛外表面火焰首先熄灭。添加剂对木垛外表面火焰熄灭影响较小,但加速了其内部火焰熄灭过程,缩短了整体灭火时间。与油池火不同,添加剂对细水雾扑灭木垛火性能提高幅度较小,并且随着细水雾中添加剂含量的不断增加,灭火时间逐步下降,并处于稳定,如图6所示。

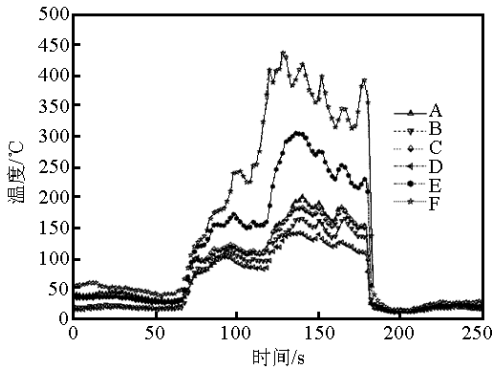


图5 含0.8%添加剂细水雾作用下木垛火火焰温度的变化

Fig. 5 Flame temperature of wood crib fire suppressed by water mist with 0.8% MC concentration

#### 4.4 含添加剂细水雾的灭火机理

研究表明,常规细水雾的灭火机理主要为冷却吸热,包括气相火焰冷却与燃料表面冷却,隔氧、稀释氧气浓度以及衰减热辐射。对于具体的灭火场景,上述灭火机理均同时发挥作用,但主导灭火机理却不尽相同。加入添加剂后,由于改变了水的物理化学性质,必

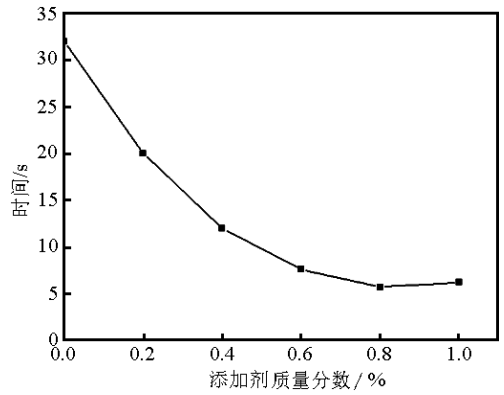


图6 不同添加剂浓度下细水雾扑灭木垛火的时间  
Fig. 6 Extinguishing time of the wood crib fire as a function of MC concentration

将导致不同机理对灭火的相对贡献发生变化。

文章研制的添加剂为复合型物质,其中多种组分均对细水雾灭火机理产生影响。添加剂中属于碱金属盐,在火焰中高温分解出的Na以蒸气或失去电子的阳离子形式存在。它可与火焰中的活性自由基H, O和OH发生链式反应<sup>[13]</sup>,大量消耗燃烧所需的活性基团,抑制自由基之间的放热反应,从而中断燃烧的链式反应,使燃烧得到抑制。因此乳酸钠增加了细水雾的化学灭火作用。根据阿仑尼乌兹反应定律,化学灭火作用的强弱决定于Na的摩尔浓度。文中的细水雾所含乳酸钠质量分数不超过1.5%,远低于金属钠盐5%的最佳浓度值<sup>[14]</sup>,因此乳酸钠化学灭火作用仅起到辅助细水雾灭火。

添加剂中尿素属于受热易分解物质,温度高于130°C,即发生分解,分解产生的CO<sub>2</sub>和NH<sub>3</sub>起到惰性气体灭火作用,并且吸收大量热,降低了火焰温度。因此尿素增强了细水雾的物理灭火作用。与乳酸钠类似,细水雾中尿素含量较少,其对物理灭火作用的提高幅度也很有限。

而向细水雾中加入少量的氟表面活性剂,则可以大幅度降低水的表面张力,如图7所示,使得水溶液能够迅速在燃料表面铺展开来,并形成保护膜,不仅减少了火焰对燃料表面的热反馈,更为重要的是直接阻止可燃气体的挥发,将燃料与氧气隔离开来,达到快速灭火作用。文章研制的添加剂虽使火焰在物理化学复合作用下熄灭,但其主导灭火机理是燃料表面的冷却与隔离作用。从图7可以进一步看出,对于液体池火,氟表面活性剂最佳灭火浓度约为临界胶束浓度(CMC)的2~3倍;对于木垛火,其最佳灭火浓度约为临界胶束浓度(CMC)的8~10倍。这是因为,对于液体池火,表面水溶液膜主导细水雾

灭火过程。当细水雾中氟表面活性剂达到临界胶束浓度后,表面即已形成较为稳定保护膜,继续增加表面活性剂的浓度,只表现在水溶液内部胶束浓度的增加,表面性质变化不大<sup>[15]</sup>。而对于木垛火,由表面活性剂形成的保护膜则难以做到完全覆盖木垛表面,发挥隔离灭火作用。只有当表面活性剂足够多时,在木垛表面覆盖较厚泡沫层后,添加剂才能有效发挥隔离灭火作用。

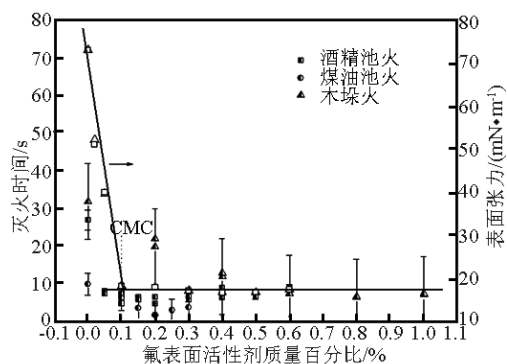


图7 细水雾中氟表面活性剂含量与表面张力及灭火时间之间的关系

Fig. 7 Relationship between fluorinated surfactant concentration, surface tension and extinguishment time

## 5 结语

通过对传统添加剂的组成进行整合改进,取长补短研制出一种新型复合细水雾添加剂,并针对不同火源,改变复合添加剂的浓度研究了对细水雾灭火有效性的影响,得到以下结论:

1) 新型复合细水雾添加剂显著增强了细水雾的灭火性能,最大可缩短灭火时间5~8倍。随着细水雾中添加剂含量的不断增加,油池火的灭火时间呈现出先快速下降,而后略微上升的趋势;而木垛火的灭火时间表现为平缓下降,并趋于稳定。

2) 文章研制的添加剂为复合型物质,多种组分对细水雾灭火机理产生影响。其中乳酸钠增加了细水雾的化学灭火作用,尿素和表面活性剂增强了细水雾的物理灭火作用,火焰是在物理化学复合作用下熄灭,但主导灭火机理是燃料表面的冷却与隔离作用。

3) 燃料性质不仅影响常规细水雾的灭火性能,也同样对添加剂的增强灭火作用产生重要影响。对于油池火,添加剂灭火关键是表面活性剂在油池表面快速成膜;而对于木垛火,仅表面成膜还难以有效发挥添加剂的隔离作用。

## 参考文献

- [1] 刘江虹. 细水雾抑制熄灭固体火焰的模拟实验研究[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2002
- [2] Grant G, Brenton J, Drysdale D. Fire suppression by water sprays[J]. Progress in Energy and Combustion Science, 2000, 26: 79 - 130
- [3] Liu Zhigang, Andrew K K. Review of water mist fire suppression technology: part one - fundamental studies[J]. Journal of Fire Protection Engineering, 2000, 10: 32 - 50
- [4] Liu Zhigang, Andrew K K. Review of water mist fire suppression technology: part two - application studies[J]. Journal of Fire Protection Engineering, 2001, 11: 16 - 43
- [5] Gerard G Back, Craig L Beyler, Rich Hansen. The capabilities and limitations of total flooding, water mist fire suppression systems in machinery space applications[J]. Fire Technology, 2000, 36: 8 - 23
- [6] Richard G G. FY2002 Annual Report: Next Generation Fire Suppression Technology Program[R]. National Institute of Standards and Technology, NIST TN - 1451, 2002
- [7] Finnerty A E. Water - based fire - extinguishing agents[A]. Proceedings of Halon Option Technical Working Conference[C]. Albuquerque, NM, 1995. 461 - 471
- [8] Shilling H, Dlugogorski B Z, Kennedy E M. Extinction of diffusion flames by ultrafine water mist doped with metal chlorides[A]. Proc 6<sup>th</sup> Australasian Heat and Mass Transfer Conf Sydney[C]. New York, 1998
- [9] Edwards M, Watkins S, Glockling J. Low pressure water mist, fine water spray, water source and additives: evaluation for the royal navy[A]. Proceedings of the 8<sup>th</sup> International Fire Science and Engineering Conference[C]. Interflam '99, Edinburgh, Scotland, 1999, 1: 639 - 650
- [10] Kim A K. Fire suppression performance of water mist systems with Additives[A]. Proceedings of Safety Science and Technology International Symposium[C]. Beijing, 2000. 561 - 566
- [11] Yang Jiancheng. Technical Support for the Study of Droplet Interactions with Hot Surfaces - Final Technical Report[R]. Building and Fire Research Laboratory. National Institute of Standards and Technology, 2003: 102 - 115
- [12] NFPA 18. Standard on Water Additives for Fire Control and Vapor Mitigation[S].
- [13] Friedman R. Principles of Fire Protection Chemistry, 2nd Edition[M]. Quincy, MA: National Fire Protection Association, 1989
- [14] Cong Beihua, Mao Tao, Liao Guangxuan. Experimental investigation on fire suppression effectiveness for pool fires by water mist containing NaCl additive[J]. Journal of Thermal Science and Technology, 2004, 3(1): 65 - 70
- [15] 郑忠, 胡纪华. 表面活性剂的物理化学原理[M]. 广州: 华南理工大学出版社, 1995

(下转 68 页)