◆研究开发与生态设计◆

# 氟硅渣提纯制备硅溶胶复合膨胀型阻燃剂阻燃性能研究

郑金龙[1,2]，陈　凯[1]，薄其帅[1]，贾漫珂[1]，刘立明[1]，李昌新[2]，张俊峰[3]

（1. 三峡大学 材料与化工学院 湖北 宜昌　443000；2. 荆楚理工学院 药物合成与优化湖北省重点实验室，湖北 荆门　448000；3. 湖北及安盾消防科技有限公司 湖北 宜昌　443100）

［摘　要］氟硅渣是氟硅酸法生产氟化铝过程中产生的典型高硅固废，主要成分为$SiO_2$、$AlF_3·3H_2O$、$Al(OH)_3$及大量游离水。目前，企业普遍将其制浆后直接输送至磷石膏堆场堆存处置，不仅造成硅、氟资源浪费，还会污染磷石膏，降低其资源化利用价值。本研究从氟硅渣中高效回收硅资源并制备二氧化硅溶胶，进而开发环保型复合阻燃剂，为氟硅渣的高值化利用和磷化工固废协同治理提供新思路。首先利用物理/化学方法从氟硅渣中回收二氧化硅，并制备为硅溶胶，以此为主材与植酸、聚磷酸铵（APP）、季戊四醇等复配开发膨胀型阻燃剂。利用垂直水平燃烧、极限氧指数、锥形量热、烟密度试验对真空浸渍阻燃处理过的木材进行分析，确定植酸加入量为4 mL，APP、二氧化硅、季戊四醇加入量分别为1、10、2 g的膨胀型阻燃剂阻燃性能最佳，该配方可以有效降低木材燃烧过程中烟气的产生量，减少二氧化碳及一氧化碳的生成，且阻燃能力与商用型阻燃剂相当。

［关键词］氟硅渣；膨胀型阻燃剂；磷化工；木材阻燃；硅溶胶

［中图分类号］TQ314.2；TQ127.2　　［文献标志码］A　　［文章编号］2097-4566（2026）08-0007-10

## Study on the flame retardant performance of silica sol composite expanding flame retardants by purifying fluorosilicon slag

ZHENG Jinlong[1,2], CHEN Kai[1], BO Qishuai[1], JIA Manke[1], LIU Liming[1], LI Changxin[2], ZHANG Junfeng[3]

(1. *School of Materials and Chemical Engineering*, *China Three Gorges University*, *Yichang* 443000, *China*;
2. *Hubei Provincial Key Laboratory of Drug Synthesis and Optimization*, *Jingchu University of Technology*, *Jingmen* 448000, *China*;
3. *Hubei Jiandun Fire Technology Co.*, *Ltd.*, *Yichang* 443100, *China*)

**Abstract**: Fluorosilicon slag is a typical high-silicon solid waste produced during the aluminum fluoride production process using the fluorosilicic acid method. Its main components are $SiO_2$, $AlF_3·3H_2O$, $Al(OH)_3$, and a large amount of free water. Currently, enterprises generally pulp the fluorosilicon slag and directly transport it to the phosphogypsum storage site for disposal. This not only wastes silicon and fluorine resources but also pollutes the phosphogypsum, reducing its value for resource utilization. This study proposes to efficiently recover silicon from fluorosilicon slag and prepare silica sol, and then develop an environmentally friendly composite flame retardant. This provides new ideas for the high-value utilization of fluorosilicon slag and the collaborative treatment of phosphorus chemical solid waste. Firstly, silica is recovered from fluorosilicon slag using physical/chemical methods and prepared as silica sol. This is used as the main material and combined with phytic acid(PA), ammonium polyphosphate (APP), pentaerythritol, etc. to develop an expanding flame retardant. The vacuum impregnation flame retardation treatment of wood is analyzed using vertical horizontal combustion, limit oxygen index, cone calorimeter, and smoke density experiments. It is determined that the expanding flame retardant with a phytic acid volume of 4 mL, APP, silica, and pentaerythritol mass of 1, 10, and 2 g respectively has the best flame retardant performance. This formula can effectively reduce the generation of smoke during wood combustion, reduce the production of carbon dioxide and carbon monoxide, and has the

**收稿日期**:2026-07-20

**作者简介**:郑金龙(2000—　),男,湖北宜昌人,在读硕士研究生,研究方向为环保型阻燃剂开发、多功能复合阻燃技术等。

**通信作者**:李昌新(1987—　)男,湖北荆门人,博士后,副教授,主要研究方向为资源环境化工、化工新材料。

**基金项目**:湖北省技术创新计划重点研发项目(2025BEB055);湖北省教育厅科研计划重点项目(F2023026)

same flame retardant ability as commercial types.

**Key words**: fluorosilicon slag; expanding flame retardant; phosphorus chemical industry; wood flame retardant; silica sol

磷化工生产过程中会产生副产品氟硅酸，目前氟硅酸利用主要包括以下几种方式：制备氢氟酸或氟盐，如氟化铝、氟化钠、冰晶石等，制备白炭黑（二氧化硅）、磷矿选矿pH调整剂等[1-2]。但是回收氟资源的过程中会产生氟硅渣，氟硅渣含有对环境有害的氟，直接排放不仅污染环境，还会浪费资源[3-4]。企业现阶段主要将氟硅渣制浆后直接输送至磷石膏堆场堆存处置，不仅造成资源浪费，亦会对磷石膏造成染污，降低磷石膏质量[5-7]，影响其资源化利用。若能通过经济可行的工艺脱除氟等杂质，同时保留并提纯其中的二氧化硅，则可实现“以废制硅”——既消除氟的环境隐患，又获得高比表面积、高活性的二氧化硅产品，用于吸附剂、催化剂载体或填料等领域。目前利用含氟硅渣生产提纯二氧化硅的主要方法包括直接法和化学转化法。化学转化法是一种有效的氟硅渣处理方法，包括氨化法[8]、氟化铵法[9]以及氢氧化铝共沉淀法[10]等，可以回收氟化铝并提纯二氧化硅。

硅元素本身具有良好的成炭促进效应和热氧屏蔽能力[11]，是构建环境友好型阻燃体系的关键基础材料之一。将提纯后的二氧化硅进一步制成硅溶胶，可充分发挥其阻燃特性。硅溶胶不仅能提高聚磷酸铵（APP）分散性和稳定性，还能在高温下形成致密的三维网状骨架结构，增强材料隔热和阻燃性能，同时硅溶胶还能降低阻燃材料对木材机械性能的影响[12-13]；通过这种复合方法，可以有效减少APP分解时产生的有毒气体，同时提高材料整体阻燃性能。单一的硅溶胶阻燃效果并不好，因此硅溶胶常与其他阻燃剂一起使用协同阻燃。He等[14]研究了二氧化硅溶胶和碳酸钾对木材阻燃性、耐浸出性和热性能的协同效应，碳酸钾可以催化木材样品降解反应在较低的温度进行，导致水和二氧化碳增加，而硅溶胶可以形成紧凑炭渣屏障，可以阻碍热量转移和可燃气体释放。王发鹏等[15]将氮–磷–硫与二氧化硅溶胶复配，得到一种新型复合阻燃剂，对其阻燃性能进行测试，N–P–S/$SiO_2$复合阻燃剂处理的竹材残炭量提高、热稳定性好，硅溶胶提高了炭热稳定性及抗高温能力。含硅阻燃剂还可以与膨胀阻燃剂协同使用，含硅阻燃剂（SFR–H）与高聚磷酸铵/三聚氰胺氰尿酸盐（APP/MCA）膨胀阻燃体系协效阻燃可明显提高聚乙烯LOI（极限氧指数）值和降低燃烧热释放速率，在燃烧过程中，可形成含硅、硼、磷元素陶瓷状膨胀炭层，有效提高了热氧稳定性和阻隔性能[16]。

膨胀型阻燃剂（IFR）是一种以氮、磷为主要组成的复合阻燃剂，通常由酸源、碳源和气源3种基本元素构成。聚磷酸铵含有大量磷元素和氮元素，受热释放出磷酸和氮化物，可同时作酸源和气源，广泛用于各种聚合物阻燃处理[17-18]。植酸（PA）是一种环境友好、生物相容性良好、无毒无害、原料廉价易得的天然有机酸，其磷质量分数可达28%；植酸酸性强于聚磷酸铵，可作为膨胀阻燃体系中的酸源组分，能与碳源发生酯化反应，从而催化并加速炭化过程，促进致密炭层形成[19-20]。膨胀阻燃剂中还有一个必不可少的元素即碳源，一般在木材阻燃研究中木材燃烧时即可提供碳源，也可以加入其他含碳材料作为额外碳源。季戊四醇就可以作为额外碳源引入，在燃烧时与其他阻燃组分一起发挥阻燃作用[21]，在木材表面形成炭层，保护木材内部不被继续消耗。

本研究基于膨胀阻燃体系酸源–碳源–气源协同阻燃机制，以植酸、季戊四醇、聚磷酸铵为基础阻燃组分，复配氟硅渣回收制备的二氧化硅溶胶，制备绿色环保型复合阻燃剂。通过真空浸渍处理木材，在显著提升木材阻燃性能、抑制热释放与有毒烟气释放的同时，有效保持木材力学性能；系统测试阻燃木材的质量增加率、热稳定性、燃烧行为与炭层微观结构，阐明复合阻燃体系的协同作用机制。通过以上研究，将磷化工废弃物开发为高价值的绿色阻燃剂，降低氟硅渣堆存环境风险，契合循环经济与绿色低碳发展要求，具有重要理论意义与工程应用价值。

## 1 材料与方法

### 1.1 实验材料与设备

材料：购买标准尺寸杉木（125 mm × 5 mm × 5 mm），无节子、缺陷等，干燥后待用；氟硅渣由湖北宜化集团有限责任公司提供；聚磷酸铵（APP），分析纯；植酸，分析纯；季戊四醇，分析纯。

设备：电热鼓风干燥箱；极限氧指数仪

（FTT0077，英国FTT公司）；锥形量热仪（FTT0007，英国FTT公司）；垂直水平燃烧仪（FTT0082，英国FTT公司）；烟密度仪（苏州阳屹沃尔奇5910，苏州阳屹沃尔奇检测技术有限公司）；傅里叶红外光谱（FTIR）（Nicolet iS20，美国赛默飞世尔科技公司）；20 L真空桶（上海力辰邦西仪器科技有限公司）。

### 1.2　氟硅渣中二氧化硅提纯

取10 g氟硅渣加入二次蒸馏水，93 ℃恒温水浴加热，并搅拌，随后趁热减压过滤，用少量热水清洗滤渣，烘干备用，滤液蒸发结晶可制得氟化铝。取上述滤渣烘干后固体2.5 g于锥形瓶中，加入10 mL浓硫酸并用玻璃棒慢速搅拌；在170 ℃油浴加热1 h[22]；冷却后，将硅滤渣–浓硫酸混合物少量多次转移至一定量水中，冷却至室温，抽滤，水洗后干燥即得二氧化硅固体。

### 1.3　阻燃剂及试材制备

阻燃剂溶液制备：称取一定量二氧化硅和聚磷酸铵加入烧杯中，再向其中加入适量水，电磁搅拌5 min后，加入植酸，再搅拌数分钟，最后加入季戊四醇制得阻燃剂。

阻燃试材制备：选取尺寸一致的杉木试材作为基材，将其随机分为3组。分别将各组试材置入真空浸渍罐中，注入对应的处理液（分别为自研PA-APP-$SiO_2$阻燃剂溶液、商用阻燃剂溶液及清水对照组）。启动真空泵抽至–0.098 MPa并保持一定时间以确保溶液充分渗入木材内部。浸渍结束后取出试材，擦除表面残留液体，先置于60 ℃烘箱中预干燥6 h，随后升温至103 ℃持续干燥直至试材质量恒定（即绝干状态）。最终得到的3组试样分别命名为PA-APP-$SiO_2$@杉木、商用@杉木及清水@杉木。

### 1.4　测试及表征

1）XRD分析　对提纯前后的氟硅渣进行分析，判断提纯产物是否符合二氧化硅晶型。

2）XRF分析　对提纯前后的氟硅渣所含元素进行分析，分析提纯得到的二氧化硅纯度。

3）极限氧指数测试　根据ISO 4589标准对试样进行测试，试样的尺寸为80 mm × 10 mm × 4 mm。每个样本需重复测试5次。

测试过程中，样品被放置在一个受控的燃烧室内，在给定的氧气浓度下点燃。随着测试进行，观察材料燃烧特性，确定其极限氧指数。极限氧指数计算公式如式（1）所示。

$$\text{极限氧指数（LOI）}=\frac{q_V(O_2)}{q_V(O_2)+q_V(N_2)}\times 100\%。\tag{1}$$

式中：$q_V(O_2)$为氧气流量，L/min，$q_V(N_2)$为氮气流量，L/min。

4）垂直水平燃烧测试　按照GB/T 2408规定对试样进行测试，试样尺寸为130 mm × 13 mm × 13 mm。

5）烟密度试验　根据GB/T 8627对试样进行测试，试样尺寸为25.4 mm × 25.4 mm × 6.2 mm。

6）锥形量热实验　根据ISO 5660对试样进行测试，试样的尺寸为100 mm × 100 mm × 3 mm。锥形量热仪热辐射功率为50 kW/m。测试试样燃烧指标包括初始点燃时间、热释放速率、总释放热、烟释放速率、烟总释放量、质量损失率、CO产率和$CO_2$产率等参数。

7）燃烧残余物傅里叶红外光谱（FTIR）分析：取锥形量热实验后残余物，压片后进行傅里叶红外光谱分析。

## 2　结果与分析

### 2.1　氟硅渣提纯前后XRF和XRD分析

氟硅渣提纯前后XRF分析结果见表1，XRD分析结果见图1。由表1可知，原始氟硅渣中Si、O质量分数分别为31.20%、57.24%，结合图1中原始氟硅渣XRD图谱与标准$SiO_2$特征峰高度匹配，可确定原始氟硅渣主要成分为二氧化硅；同时原始氟硅渣中$w$(F)达到5.10%，经提纯处理后，F质量分

**表1　氟硅渣提纯前后的主要成分**

**Table 1　The main components of fluorosilicon slag before and after purification**

| 项目 | $w$(F)/% | $w$(Si)/% | $w$(O)/% | $w$(Al)/% |
|---|---|---|---|---|
| 原始氟硅渣 | 5.10 | 31.20 | 57.24 | 5.52 |
| 提纯后二氧化硅 | 0.06 | 40.07 | 58.48 | 0.29 |

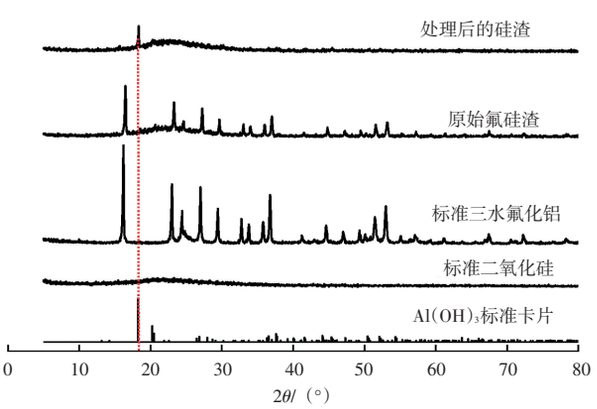



图1　提纯前后氟硅渣XRD

Fig. 1　XRD of fluorosilicon slag before and after purification

数降低至0.06%，可推断原始硅渣中存在氟化铝等含氟铝盐杂质，该提纯工艺可有效脱除氟化物杂质，获得高纯度二氧化硅产品。此外少量铝离子可能会以氢氧化铝的形式吸附在二氧化硅沉淀表面。

### 2.2 单因素实验优化阻燃剂配方

在进行木材阻燃研究过程中，通过垂直燃烧实验发现，单独使用二氧化硅、聚磷酸铵（APP）、植酸或季戊四醇对杉木进行浸渍处理后，这些木材在遇到火焰后迅速燃烧，表明这些阻燃成分单独使用时并不能发挥出很好的阻燃作用。后续通过不同组分复配，可显著提高木材阻燃性能。为深入探究复合阻燃材料中各组分最佳用量，通过单因素实验来研究二氧化硅、聚磷酸铵、植酸和季戊四醇加入量对杉木阻燃性能的具体影响。

#### 2.2.1 植酸用量对阻燃效果的影响

单独使用植酸作为阻燃剂时，植酸加入量对木材质量增加率、燃烧过程质量损失率和阻燃性能的影响见表 2 和图 2。在杉木阻燃处理研究中发现，未添加植酸时，杉木极易燃烧且火势迅速蔓延；添加 1mL 植酸时，仍无法有效抑制杉木燃烧，火焰明显。当植酸用量超过 2 mL 后，阻燃效果显著提升，杉木能够自发熄灭。同时，随着植酸用量增加，木材质量增加率呈上升趋势，燃烧过程中的质量损失率逐步下降。综合各项指标，确定 4 mL 为植酸用于杉木阻燃处理的最佳用量。由于植酸酸性很强，因此植酸用量不能过多，否则将会对木材内部结构造成影响，导致木材机械性能下降。

**表 2 不同植酸加入量试样质量增加率和燃烧数据**

**Table 2 Weight gain rate and combustion data of samples with different phytic acid addition amounts**

| 试样编号 | 植酸加入体积/mL | 质量增加率/% | 燃烧过程质量损失率/% | 余焰时间+余灼时间/s |
|---|---|---|---|---|
| 1 | 0 | 2.11 | 37.87 | 120 |
| 2 | 1 | 3.42 | 12.18 | 74 |
| 3 | 2 | 5.30 | 2.84 | 29 |
| 4 | 3 | 5.52 | 2.77 | 31 |
| 5 | 4 | 5.74 | 2.52 | 20 |




图 2 不同植酸用量下杉木燃烧后的正面及切面

Fig. 2 Combustion conditions of samples with different phytic acid addition amounts

#### 2.2.2 二氧化硅加入量对阻燃效果的影响

称取一定质量（0、5、10、15 g）二氧化硅至 250 mL 烧杯中，并加入 1 g 聚磷酸铵，加入 100 mL 水，搅拌 5 min 后，加入 4 mL 植酸，再搅拌数分钟，制备成阻燃材料后对木材进行浸渍处理，并通过垂直燃烧实验对木材阻燃能力进行判断，数据见表 3。表 3 实验数据分析表明，木材质量增加率随二氧化硅加入量增加呈上升趋势。通过分析木材燃烧质量损失率与燃烧时间可知，在无二氧化硅添加时，APP 与植酸的组合虽具备一定阻燃能力，但效果欠佳；当二氧化硅添加量为 5 g 时，二氧化硅与 APP 竞争作用达到最强，反而加速木材燃烧，致使阻燃性能下降；随着二氧化硅添加量持续增加，二氧化硅与 APP 的竞争关系减弱，二氧化硅与 APP、植酸协同作用增强，有效提升木材阻燃能力。综合以上判定，二氧化硅添加量为 10 g 时，木材阻燃效果最佳。

**表 3 不同二氧化硅加入量试样增重率和燃烧数据**

**Table 3 Weight gain rate and combustion data of samples with different silica addition amounts**

| 二氧化硅加入量/g | 质量增加率/% | 燃烧过程质量损失率/% | 余焰时间+余灼时间/s |
|---|---|---|---|
| 0 | 1.97 | 4.56 | 37 |
| 5 | 3.82 | 4.82 | 33 |
| 10 | 5.69 | 2.84 | 25 |
| 15 | 6.12 | 2.06 | 34 |

#### 2.2.3 聚磷酸铵（APP）加入量对阻燃效果的影响

称取 10 g 二氧化硅至 250 mL 烧杯中，并加入一定质量（0、1、2、4 g）聚磷酸铵，加入 100 mL 水，搅拌 5 min 后，加入 4 mL 植酸，再搅拌数分钟，

制备成阻燃材料对木材进行浸渍处理，通过垂直燃烧实验对木材阻燃能力进行判断，相关结果见表4。

**表4　不同APP加入量试样质量增加率和燃烧数据**

**Table 4　Weight gain rate and combustion data of samples with different APP addition amounts**

| APP加入量/g | 质量增加率/% | 燃烧过程质量损失率/% | 余焰时间+余灼时间/s |
|---|---|---|---|
| 0 | 3.21 | 3.31 | 45 |
| 1 | 5.76 | 2.84 | 19 |
| 2 | 5.91 | 43.88 | 68 |
| 4 | 6.12 | 56.30 | 77 |

由表4可知，聚磷酸铵加入量增加可以明显提高木材质量增加率，但是根据燃烧过程中木材的质量损失率和燃烧时间可以看出，聚磷酸铵加入量过多反而会降低木材的阻燃能力，这可能是由于阻燃材料处理木材时，二氧化硅和聚磷酸铵在木材内部会有位点竞争，导致阻燃能力下降[23]。因此阻燃剂中聚磷酸铵的最佳用量为1 g。

**2.2.4**　季戊四醇加入量对阻燃效果的影响

基于前期已明确植酸、二氧化硅、聚磷酸铵用量对木材阻燃能力的影响，本实验为进一步提升膨胀体系阻燃性能，引入季戊四醇作为额外碳源。在植酸加入量为4 mL的条件下探究季戊四醇加入量对阻燃性能的影响，结果见表5。结果表明，即便不添加聚磷酸铵和季戊四醇，二氧化硅与植酸相互作用仍能使杉木展现出显著阻燃效果。而季戊四醇的加入可有效增强阻燃性能，且随着季戊四醇用量增加，阻燃效果逐步提升，当季戊四醇用量达2 g时，阻燃体系性能达到最强。继续增加季戊四醇用量，阻燃能力不再提升，推测是因过量的季戊四醇可能促进燃烧，不利于阻燃效果的优化。

**表5　季戊四醇加入量对试材质量增加率和燃烧情况的影响**

**Table 5　Effects of pentaerythritol addition on weight gain rate and combustion of test materials**

| 季戊四醇加入量/g | 质量增加率/% | 燃烧过程质量损失率/% | 余焰时间+余灼时间/s |
|---|---|---|---|
| 0 | 3.61 | 22.58 | 59 |
| 1 | 4.12 | 3.20 | 29 |
| 2 | 5.53 | 1.64 | 11 |
| 4 | 5.96 | 3.41 | 31 |

**2.2.5**　膨胀阻燃剂各组分最优用量

单因素实验结果表明当植酸加入量为4 mL，APP、二氧化硅、季戊四醇加入量分别为1、10、2 g时所得膨胀阻燃剂对木材阻燃能力提升效果最好。使用PA-APP-$SiO_2$膨胀阻燃剂、商用阻燃剂及清水对木材进行真空浸渍处理[24]，得到以下处理材（见表6）。

**表6　阻燃剂处理木材分组**

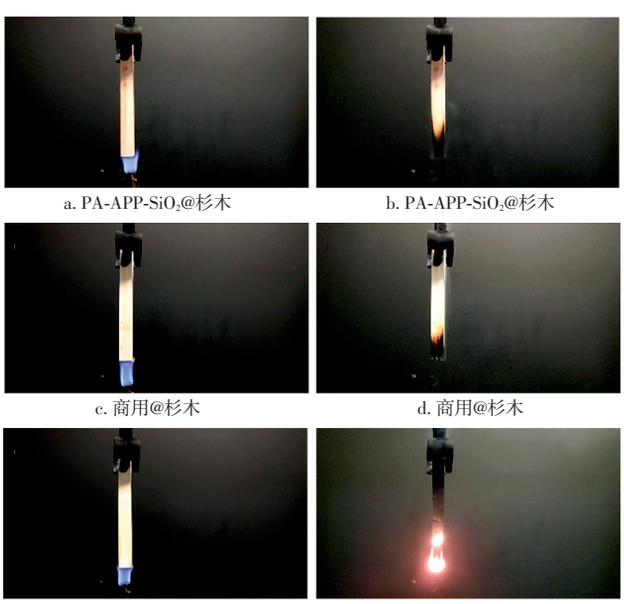
**Table 6　Groups of wood treated with flame retardants**

| 组别 | 阻燃剂 | 处理方式 |
|---|---|---|
| PA-APP-$SiO_2$@杉木 | PA-APP-$SiO_2$膨胀阻燃剂 | 真空浸渍 |
| 商用@杉木 | 商用阻燃剂 | 真空浸渍 |
| 清水@杉木 | 清水 | 真空浸渍 |

**2.3**　阻燃材料阻燃能力测试

1）　LOI及垂直水平燃烧测试结果

在水平燃烧实验中，PA-APP-$SiO_2$@杉木、商用@杉木、清水@杉木3组处理木材均达UL-94 HB级，无法区分阻燃性能差异。在垂直燃烧测试中（见图3），PA-APP-$SiO_2$@杉木与商用@杉木两组材料均表现为离火自熄，火焰均未蔓延至夹具，每次实验的余焰时间$t_1$、$t_2$、$t_3$均为0 s，符合UL-94 V-0标准。而清水@杉木组在首次施焰后火焰均蔓延至夹具，无法按照垂直燃烧法进行定级。说明PA-APP-$SiO_2$阻燃材料阻燃效果可以达到商用水平，处理后木材可达到难燃水平。以上现象与三者的极限氧指数（见图4）指示的阻燃性能一致，其中PA-APP-$SiO_2$@杉木为44.5%，商用@杉木为45.5%，清水@杉木仅为22.8%。



a. PA-APP-$SiO_2$@杉木　b. PA-APP-$SiO_2$@杉木

c. 商用@杉木　d. 商用@杉木

e.清水@杉木　f. 清水@杉木

图3　不同阻燃剂垂直燃烧施焰前和施焰后燃烧效果

Fig. 3　Vertical combustion effects of different flame retardants before and after flame application

2）　烟密度实验结果

不同阻燃剂处理烟密度试验结果见表7。表7

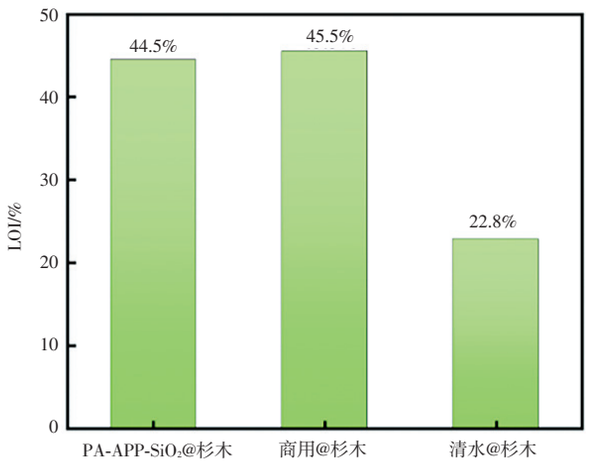



图 4　不同阻燃剂处理极限氧指数结果

Fig. 4　Results of limiting oxygen index treated with different flame retardants

**表 7　不同阻燃剂处理烟密度实验结果**

**Table 7　Experimental results of smoke density treated with different flame retardants**

| 组别 | 烟密度等级(SDR) | 灼烧后现象 |
|---|---|---|
| PA-APP-$SiO_2$@杉木 | 20.88 | 试样均完全炭化 |
| 商用@杉木 | 27.18 | 试样均完全炭化 |
| 清水@杉木 | 38.97 | 完全炭化且部分烧毁 |

结果显示，木材经过植酸–二氧化硅–聚磷酸铵膨胀阻燃材料处理后，其烟密度等级明显降低，并且在灼烧过程中，清水@杉木组木材会完全炭化并烧毁，PA-APP-$SiO_2$@杉木组木材只是完全炭化但仍能保持完整形态。植酸–二氧化硅–聚磷酸铵阻燃材料中加入聚磷酸铵作为气源，但是最终结果显示该阻燃剂仍能较好地改善燃烧过程中烟气产生量[25]，对比商业阻燃剂，产生延期量更少，具有更好的抑烟能力。

3）　锥形量热实验结果

点燃时间是衡量阻燃材料性能的关键指标。不同阻燃剂处理锥形量热实验结果见表 8。由表 8 可知，PA-APP-$SiO_2$@杉木组的点燃时间（TTI）较清水@杉木组延长 2 s，且燃烧过程质量损失速率降低 27.67%，表明植酸–二氧化硅–聚磷酸铵膨胀阻燃剂可显著延缓木材燃烧进程，降低可燃组分分解速率，提升阻燃效能。其作用机制包括：二氧化硅形成的隔离膜有效阻隔氧气与燃烧物接触；阻燃剂中的植酸和聚磷酸铵协同作用，聚磷酸铵受热分解产生的聚磷酸促使有机物脱水成炭，植酸高温分解生成的水和氧化物抑制燃烧；P-N 阻燃体系促使炭层膨胀形成致密保护层[26]，多重作用共同延长 PA-APP-$SiO_2$@杉木组的点燃时间并降低质量损失率。3 组处理材热释放速率（HRR）和总释放热（THR）见图 5。由图 5 可知，所有样品热释放分 4 阶段：初始平缓阶段（受辐射热吸热，持续短，热

**表 8　不同阻燃剂处理锥形量热实验结果**

**Table 8　Cone calorimetric test results of test material treated with different flame retardants**

| 组别 | TTI/s | 峰值 HRR/(kW·m$^{-2}$) | 平均 HRR/(kW·m$^{-2}$) | THR/(MJ·m$^{-2}$) | MLR/(g·s$^{-1}$·m$^{-2}$) |
|---|---|---|---|---|---|
| PA-APP-$SiO_2$@杉木 | 7 | 139.27 | 43.37 | 24.69 | 2.39 |
| 商用@杉木 | 7 | 99.55 | 49.57 | 20.47 | 2.01 |
| 清水@杉木 | 5 | 281.05 | 94.42 | 23.17 | 3.31 |

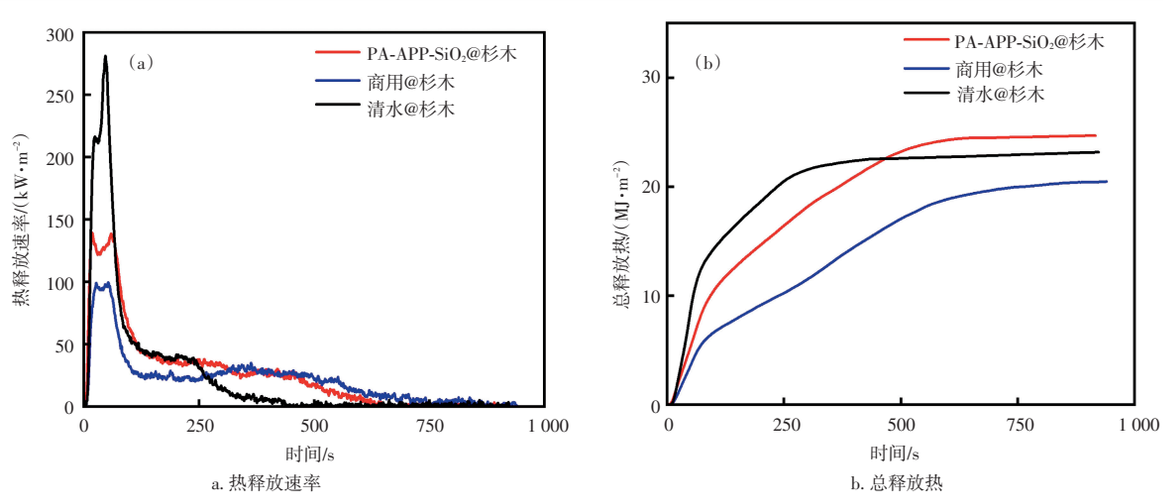



图 5　3 组处理木材热释放速率和总释放热

Fig. 5　Heat release rate and total heat release of the three groups of treated wood

释放速率基本不变）、放热阶段、平缓阶段、结束燃烧阶段。

木材中各组分吸收热量达到最大值时，木材开始发生分解，释放出可燃性气体[27-29]，随着温度不断升高，可燃性气体逐渐增多并达到可燃值时材料发生燃烧并瞬间释放出大量热量，此时热释放速率基本呈直线上升的趋势，并达到最大热释放速率。此阶段中PA-APP-$SiO_2$@杉木组HRR峰值比清水@杉木组降低50.08%，平均HRR下降54.06%，表明植酸–二氧化硅–聚磷酸铵膨胀阻燃剂处理可以有效降低木材燃烧过程中热量释放，使木材中可燃组分分解速率降低，减少生成挥发性可燃物质，降低火灾发生时危险系数。

植酸–二氧化硅–聚磷酸铵膨胀阻燃剂中加入季戊四醇作为额外碳源促进材料成炭，随着木材可燃组分不断发生热分解，炭层逐渐缓慢形成，可燃性气体释放有所降低，材料处于平稳燃烧阶段，此时热释放速率基本呈平稳直线趋势。最后材料可燃组分基本燃烧完全或材料表面炭层逐渐致密，阻止内部材料继续向外部释放可燃性气体，燃烧结束，此阶段热释放速率呈下降趋势，明显区别于平缓阶段，但也高于初始的平缓阶段。

由实验结果可知，PA-APP-$SiO_2$@杉木组的总热释放略高于商用@杉木组和清水@杉木组，这归因于含硅阻燃剂中额外碳源季戊四醇，在提升木材阻燃性能的同时，延长了燃烧时长，致使总释热量增加。植酸–二氧化硅–聚磷酸铵膨胀阻燃剂对木材燃烧的抑制作用主要体现在：一方面，提升木材耐热性与着火温度，延缓点燃；另一方面，降低木材燃烧时有机物分解速率，减少可燃成分生成，有效控制燃烧过程的热释放速率。

4）　烟释放性能分析

3组处理木材总烟释放量（TSP）和释放速率（SPR）峰值见表9，烟释放速率（SPR）和总烟产量见图6。通过表9和图6可以看出，PA-APP-$SiO_2$@杉木组与清水@杉木相比，总烟释放量（TSP）下降44.77%，烟释放速率峰值降低了61.29%，说明植酸–二氧化硅–聚磷酸铵膨胀阻燃剂可以减少木材燃烧时烟气的产生和释放。在燃烧过程中，聚磷酸铵生成非挥发性磷氧化物及聚磷酸，覆盖在木材表面，可以通过隔绝空气而达到阻燃目的。而植酸受热分解也可以产生不可燃物质，覆盖在基材表面，减缓基材燃烧，植酸在传质过程中起到阻隔作用[30]，抑制氧气介入与烟产生，保护基体。而PA-APP-$SiO_2$@杉木组总烟释放量稍高于商用阻燃剂，是由于聚磷酸铵（APP）短时间内产生氨气，而氨气释放可以稀释氧气浓度，有利于火焰熄灭。

**表9　3组处理木材烟释放量和释放速率峰值**

**Table 9　Peak smoke emission and release rate of three groups of treated materials**

| 样品编号 | TSP/$m^2$ | SPR峰值/($m^2 \cdot s^{-1}$) |
|---|---|---|
| PA-APP-$SiO_2$@杉木 | 0.420 9 | 0.008 4 |
| 商用@杉木 | 0.250 1 | 0.006 8 |
| 清水@杉木 | 0.762 1 | 0.021 7 |

5）　一氧化碳和二氧化碳产量

3组处理材料一氧化碳产率和二氧化碳产率见图7。如图7所示，PA-APP-$SiO_2$@杉木组燃烧过程中CO产量显著低于商用@杉木组，$CO_2$释放模式与空白对照相似，呈现快速释放特征。这表明植酸–

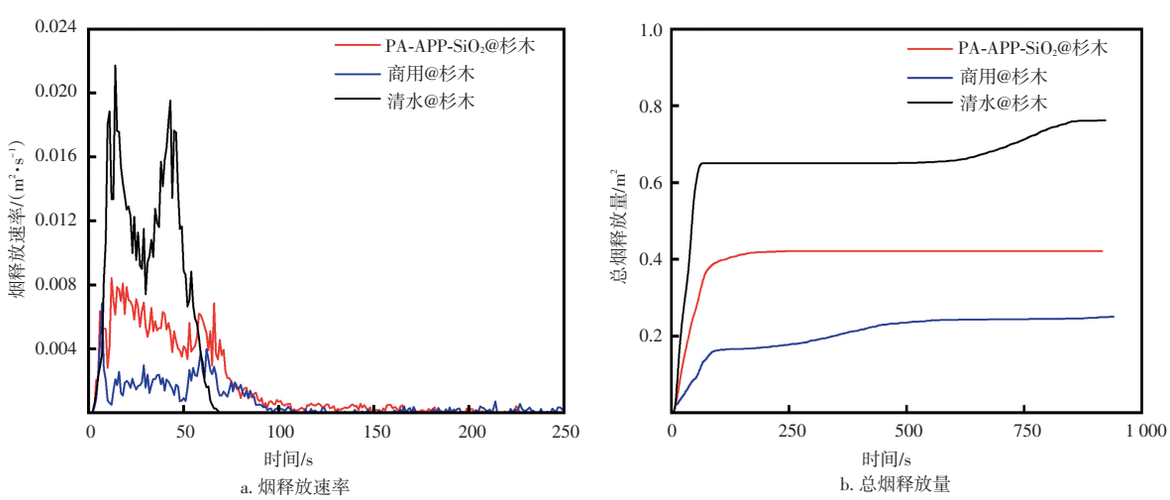



图6　3组处理木材烟释放速率和总烟产量

Fig. 6　Smoke release rate and total smoke yield of three groups of treated materials

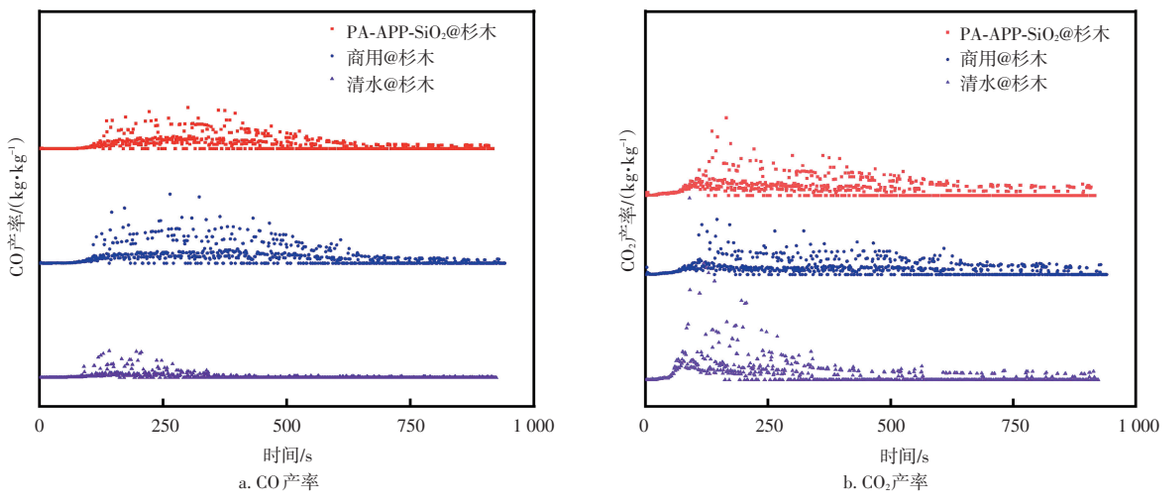



图 7　3 组处理木材一氧化碳产率和二氧化碳产率

Fig. 7　Carbon monoxide yield and carbon dioxide yield of three groups of treated materials

二氧化硅–聚磷酸铵膨胀阻燃剂在初期促使 $CO_2$ 快速释放，随着燃烧进行，阻燃体系促进成炭，致密炭层有效抑制杉木的持续燃烧，减少 $CO_2$ 后续生成与释放。二氧化硅通过促进燃烧产物炭化，形成稳定炭质阻隔层，进一步降低 $CO_2$ 产率。然而，植酸–二氧化硅–聚磷酸铵膨胀阻燃剂中聚磷酸铵与植酸含有的磷元素，虽可催化杉木聚糖脱水炭化，且聚磷酸铵分解产生的不可燃氨气能抑制燃烧，但同时造成体系内氧气浓度下降，致使木材燃烧不充分，最终导致 CO 生成量增加。

### 2.4　植酸–聚磷酸铵–二氧化硅膨胀阻燃剂阻燃机制分析

对 PA-APP-$SiO_2$@杉木组和清水@杉木组燃烧后的残炭进行傅里叶红外光谱分析（见图 8），结果发现，相较于清水@杉木组，PA-APP-$SiO_2$@杉木组在 1 692、1 175、868 $cm^{-1}$ 处出现特征峰，分别对应 P═O、Si—O—Si、P—OH 振动，表明阻燃成分有效渗入木材内部，有利于发挥阻燃作用。此外，3 430 $cm^{-1}$ 处为木材羟基和醚键伸缩振动吸收峰，1 387 $cm^{-1}$ 处峰源自 C—H 键弯曲振动，1 587 $cm^{-1}$ 处峰由芳香族化合物中 C═C 键振动产生，说明木材燃烧残炭中或含芳香族结构。这些芳香族结构一般来源于木材中纤维素和木质素在高温下热解和燃烧过程中形成碳化物 [31]。而 PA-APP-$SiO_2$@杉木组在 1 387、1 587 $cm^{-1}$ 处峰比对照组强度有所降低，是由于植酸–二氧化硅–聚磷酸铵膨胀阻燃剂中含有植酸，植酸是一种强酸，在强酸环境下，木材纤维素发生水解，溶解于强酸溶液中 [32]。PA-APP-$SiO_2$@杉木组检测到 Si—O—Si 特征峰，表明二氧化硅在木材内部交联形成网络结构，加固木材细胞壁，维持燃烧过程中木材结构完整性，进而提高残炭率。

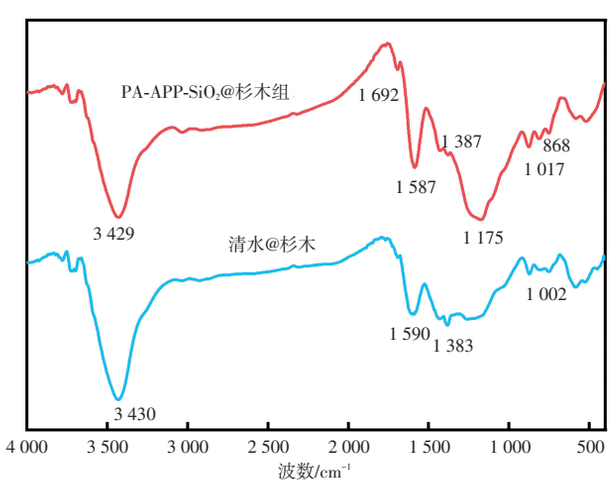



图 8　PA-APP-$SiO_2$ 和清水处理杉木残炭红外分析

Fig. 8　Infrared analysis of residual carbon of Chinese fir treated with PA-APP-$SiO_2$ and water

分析相关实验结果，可以得出植酸–聚磷酸铵–二氧化硅膨胀阻燃剂可以有效地阻止木材燃烧，表现出优异的阻燃能力。植酸–聚磷酸铵–二氧化硅膨胀阻燃剂作为一种膨胀型阻燃剂，其主要成分是二氧化硅、植酸（酸源）、聚磷酸铵（酸源+气源）、季戊四醇（碳源）。考虑到植酸、聚磷酸铵作为酸性阻燃成分对木材进行处理后会影响木材的机械性能 [33]，而 $SiO_2$ 胶团在酸性催化加热条件下会发生缩聚反应，在植酸作用下，硅溶胶在木材内经干燥脱水后形成 $SiO_2$ 凝胶。$SiO_2$ 凝胶的网络结构起骨架作用，增强复合材料炭层热稳定性，同时还能抑制热量和烟气产生 [34]，进而弥补植酸和聚磷酸铵对

木材结构造成的影响，同时提高木材阻燃能力。

植酸和聚磷酸铵，在燃烧时分解产生的酸性物质能够与碳源发生酯化反应，促使碳源脱水，同时还会产生不可燃物质覆盖木材表面阻止进一步燃烧[35-37]。而二氧化硅和聚磷酸铵分解生成的多磷酸铵在高温条件下可以生成焦磷酸硅聚合物，提高炭化层完整性，进一步阻止外界氧气与木材内部接触，阻止燃烧的进一步进行。由于聚磷酸铵中还含有大量氮元素，在受热分解时还会产生氨气、氮气等不可燃气体稀释氧气浓度，阻止燃烧进行，但是在阻燃过程中木材燃烧不充分、氧气不足，会放出大量毒气（例如CO）和烟雾。膨胀阻燃剂中一般炭源都是木材本身提供，而加入季戊四醇作为一种额外碳源后，在燃烧时先消耗额外炭源与其他二氧化硅一起在木材表面生成致密的炭层，可以有效保护木材不被消耗。因此植酸-聚磷酸铵-二氧化硅膨胀阻燃剂的机制包括气相阻燃和凝聚相阻燃。

## 3　结论

基于植酸、季戊四醇、聚磷酸铵的基础阻燃组分，并引入氟硅渣回收制备的二氧化硅溶胶在材料内部形成支撑。通过单因素试验确定了植酸、二氧化硅、聚磷酸铵及季戊四醇的加入量分别为4 mL，1、10、2 g时，制备的膨胀型阻燃剂（PA-APP-$SiO_2$）具有良好的阻燃能力，木材极限氧指数可达44.5%，并且可以有效降低木材燃烧过程中烟气的产生量，减少二氧化碳及一氧化碳的生成。本研究实现了磷化工固废氟硅渣的高值化资源化利用，将固废处置与绿色阻燃剂开发有机结合，缓解磷化工固废堆存带来的环境压力，符合循环经济、低碳环保、绿色制造的发展理念，具有重要的理论价值、生态效益与工程应用前景。

## [参考文献]

[1] 何宾宾，张晖，傅英，等.浅议磷肥副产氟硅酸资源化利用技术研究[J].山东化工，2017，46(7)：208-209.

[2] 刘玉强.磷肥工业副产含氟硅胶的综合利用[J].硫磷设计与粉体工程，2023(2)：24-28，6.
Liu Yuqiang. Comprehensive Utilization of Fluorine-containing Silica Gel By-product of Phosphate Fertilizer Industry[J].Sulphur Phosphorus & Bulk Materials Handling Related Engineering，2023(2)：24-28，6.

[3] 刘海霞.氟硅酸综合利用工艺技术研究进展[J].无机盐工业，2017，49(3)：9-13.
Liu Haixia. Research progress in technology of comprehensive utilization of fluosilicic acid[J]. Inorganic Chemicals Industry，2017，49(3)：9-13.

[4] 王睿哲，朱静，李天祥.磷肥副产氟硅酸综合利用研究现状与展望[J].无机盐工业，2018，50(12)：9-12.
Wang Ruizhe，Zhu Jing，Li Tianxiang. Research status and progress of comprehensive utilization of fluosilicic acid from phosphate fertilizer plant[J].Inorganic Chemicals Industry，2018，50(12)：9-12.

[5] Wu Fenghui，Ren Yuanchaun，Qu Guangfei，et al. Utilization path of bulk industrial solid waste：A review on the multi-directional resource utilization path of phosphogypsum[J]. Journal of Environmental Management，2022，313：114957.

[6] Dong Wanqiang，Sun Ningjie，Deng Xiangyi，et al. Study on the occurrence state of main components of phosphogypsum dihydrate and its impurity distribution[J]. RSC Advances，2024，14(31)：22280-22291.

[7] Fang Ji，Ge Yingyong，Chen Zhijie，et al. Flotation purification of waste high-silica phosphogypsum[J]. Journal of Environmental Management，2022，320：115824.

[8] 隋岩峰，刘松林，杨帆.氟硅酸铵氨化制备纳米二氧化硅的实验研究[J].无机盐工业，2018，50(2)：33-36.
Sui Yanfeng，Liu Songlin，Yang Fan. Experimental study on preparation of nano silica by ammoniation of ammonium fluosilicate[J].Inorganic Chemicals Industry，2018，50(2)：33-36.

[9] 隋岩峰，刘松林，秦红.氟化铵溶解含氟硅渣制备氟硅酸铵的实验研究[J].无机盐工业，2020，52(1)：76-78.
Sui Yanfeng，Liu Songlin，Qin Hong. Experimental study on preparation of nano silica by ammoniation of ammonium fluosilicate[J].Inorganic Chemicals Industry，2020，52(1)：76-78.

[10] 薛兵，杨保俊，王仲汉，等.原位改性法由氟硅酸废水制备纳米沉淀白炭黑[J].无机盐工业，2016，48(1)：58-61.
Xue bing，Yang Baojun，Wang Zhonghan，et al. Study on nano precipitated silica from fluosilicic acid wastewater by situ modification[J].Inorganic Chemicals Industry，2016，48(1)：58-61.

[11] Yan Long，Xu Zhisheng，Wang Xinghua. Influence of nano-silica on the flame retardancy and smoke suppression properties of transparent intumescent fire-retardant coatings[J]. Progress in Organic Coatings，2017，112：319-329.

[12] Yang Hongyu，Wei Shanyang，Zhao Xinli，et al.Effect of APP-TA-silica sol compound flame retardant on fire resistance of Chinese fir and the fire spread numerical simulation in buildings[J].Wood Science and Technology，2025，59(2)：27.

[13] Zhao Shunkun，Wei Shanyang，Zhao Xinli，et al. Effectiveness of APP-TA-silica sol composite flame retardant in enhancing fire resistance of wooden buildings[J]. Journal of Building Engineering，2025，103：112142.

[14] He Shaorui，Wu Weihong，Zhang Mengjiao，et al. Synergistic effect of silica sol and $K_2CO_3$ on flame-retardant and thermal properties of wood[J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry，2017，128(2)：825-832.

[15] 王发鹏，袁华，陈宏鹏，等.新型氮-磷-硫/单分散二氧化硅复合阻燃剂的阻燃效果[J].世界竹藤通讯，2020，18(4)：21-24.
Wang Fapeng，Yuan Hua，Chen Hongpeng，et al. Flame Retardancy of A New Nitrogen-Phosphorus-Sulfur/ Mono-disperse Silicon Dioxide Flame Retardant[J].World Bamboo and Rattan，2020，18(4)：21-24.

[16] 何继辉,赵建青.含硅阻燃剂与膨胀型阻燃剂的协同阻燃性[J].高分子材料科学与工程,2010,26(3):31-34.
He Jihui, Zhao Jianqing. Synergistic Flame Retardancy and Mechanism of Silicon-Containing Flame Retardant and Intumescent Flame Retardant[J]. Polymer Materials Science & Engineering,2010,26(3):31-34.

[17] Gu Junwei, Zhang Guangcheng, Dong Shanlai, et al. Study on preparation and fire-retardant mechanism analysis of intumescent flame-retardant coatings[J]. Surface and Coatings Technology, 2007,201(18):7835-7841.

[18] Zhou Qianqian, Liu Changkun, Zhou Keqing, et al. Synergistic effect between solid wastes and intumescent flame retardant on flammability and smoke suppression of thermoplastic polyurethane composites[J]. Polymers for Advanced Technologies, 2020, 31(1):4-14.

[19] Fan Shutong, Gao Xun, Yang Xi, et al. Infusing phytate-based biomass flame retardants into the cellulose lumens of Chinese fir wood attains superior flame retardant efficacy[J]. International Journal of Biological Macromolecules,2024,258:128975.

[20] Wang Kaihao, Meng Dan, Wang Shuheng, et al. Impregnation of phytic acid into the delignified wood to realize excellent flame retardant[J]. Industrial Crops and Products,2022,176:114364.

[21] Chen Xilei, Jiao Chuanmei, Li Shaoxiang, et al. Preparation and properties of a single molecule intumescent flame retardant[J]. Fire Safety Journal,2013,58:208-212.

[22] 艾怡君,李婷婷,夏举佩.氟化铝生产副产物-硅渣酸化过程及其动力学[J].过程工程学报,2023,23(1):115-123.
Ai Yijun, Li Tingting, Xia Jupei. Acidification process and kinetics of silicon slag from aluminum fluoride production[J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2023, 23(1): 115-123.

[23] 夏燎原,吴义强,李贤军,等.$SiO_2$/APP复合凝胶在木材中的原位生成及其阻燃抑烟特性[J].功能材料,2016,47(5):5105-5110.
Xia Liaoyuan, Wu Yiqiang, Li Xianjun, et al. $SiO_2$/APP composites gel formation in-situ timber and properties of flame retardance and smoke suppression[J].Journal of Functional Materials,2016,47(5):5105-5110.

[24] Yue Kong, Wu Jinhao, Xu Liqin, et al. Use impregnation and densification to improve mechanical properties and combustion performance of Chinese fir[J]. Constraction and Building Materials,2020,241:118101.

[25] Xu Li, Song Xiaokai, Li Shengcai, et al. Effect of different boundary conditions on the combustion properties and fire characteristics of typical woods[J]. Energy,2024,307:132696.

[26] 吴晓梅,李含音,王飞.植酸基阻燃剂对泡桐木材燃烧性能和热稳定性的影响[J].东北林业大学学报,2025,53(3):125-130.
Wu Xiaomei, Li Hanyin, Wang Fei.The Effect of Phytic Acid-Based Flame Retardants on the Combustion Performance and Thermal Stability of Paulownia Wood [J].Journal of Northeast Forestry University,2025,53(3):125-130.

[27] Jian Hao, Liang Yuqing, Deng Chao, et al. Research Progress on the Improvement of Flame Retardancy, Hydrophobicity, and Antibacterial Properties of Wood Surfaces[J]. Polymers,2023,15(4):951.

[28] Zhan Wang, Xu Zhiyuan, Chen Le, et al. Research progress of carbon-based materials in intumescent fire-retardant coatings: A review[J]. European Polymer Journal,2024,220:113486.

[29] 何梦凡,李晓玉,连海兰,等.木材阻燃技术的研究进展[J].林业机械与木工设备,2022,50(3):21-29,36.
He Mengfan, Li Xiaoyu, Lian Hailan, et al. Research Progress in Wood Fire Retardant Technology [J]. Forestry Machinery & Woodworking Equipment,2022,50(3):21-29, 36.

[30] 曾令顺,李承禹,雒翠梅,等.壳聚糖/明胶/植酸复合阻燃涂料的制备及性能[J].北京林业大学学报,2024,46(7):112-122.
Zeng Lingshun, Li Chenyu, Luo Cuimei, et al. Preparation and properties of chitosan/gelatin/phytic acid compositeflame retardant coatings[J]. Journal of Beijing Forestry University,2024,46(7):112-122.

[31] Zheng Kaiyue, Hu Song, Gong Zhijie, et al. Interaction among cellulose, hemicellulose and lignin during pressurized pyrolysis: importance of deoxygenation and aromatization reactions [J]. Energy,2025,314:134320.

[32] 吴冰玉,刘咏,化全县.木质纤维素酸解过程的研究进展[J].应用化工,2022,51(7):2025-2028,2033.
Wu Bingyu, Liu Yong, Hua Quanxian. Research progress of lignocellulose acidolysis[J]. Applied Chemical Industry, 2022, 51(7):2025-2028, 2033.

[33] 雒翠梅,王旭洁,母军,等.外源酸催化对木材半纤维素热降解规律的影响[J].北京林业大学学报,2022,44(4):147-156.
Luo Cuimei, Wang Xujie, Mu Jun, et al. fects of exogenous acid catalysis on the thermal degradation law ofwood hemicellulose [J]. Journal of Beijing Forestry University, 2022, 44(4): 147-156.

[34] Liu Qiangqiang, Chai Yubo, Ni Lin, et al. Flame retardant properties and thermal decomposition kinetics of wood treated with boric acid modified silica sol[J]. Materials,2020,13(20):4478.

[35] 吴义迎,吴凡,王兴龙,等.有机磷系阻燃剂的研究现状及展望[J].山东化工,2022,51(18):87-89.
Wu Yiying, Wu Fan, Wang Xinglong, et al. Research Status and Prospect of Phosphorus Flame Retardants[J]. Shandong Chemical Industry,2022,51(18):87-89.

[36] Cleament M T, Rotimi S E, Sinha R S. et al. Flame retardancy efficacy of phytic acid: an overview [J]. Journal of Applied Polymer Science,2022,139(27):e52495.

[37] Kulkarni S, Xia Zhiyu, Yu Shiran, et al. Bio-based flame-retardant coatings based on the synergistic combination of tannic acid and phytic acid for nylon-cotton blends[J]. ACS Applied Materials & Interfaces,2021,13(51):61620-61628.