

doi:10.3969/j.issn.1001-8352.2019.03.002

棉花的热危险性及其影响因素的研究^{*}

章文义^① 李玉艳^② 张建新^③ 徐 森^{②③} 潘 峰^{②③} 郑俊杰^{②③}

①江苏警官学院警务指挥与战术系(江苏南京,210031)

②南京理工大学化工学院(江苏南京,210094)

③国家民用爆破器材质量监督检验中心(江苏南京,210094)

[摘 要] 为评估棉花的热危险性,采用自热和自燃点测试装置,研究了含水量、含油量、堆积密度等对棉花自热性能的影响规律,以及立方体金属网篮的不同体积对棉花自燃温度的影响。结果表明:含水量、含油量及堆积密度越高,棉花内部温度越高,热危险性越大。但水的质量分数在0~50%的范围内,脱脂棉和长绒棉两种棉花均不属于自热物质;当油的质量分数为5%和10%时,长绒棉发生自燃时最高温度分别为635.6℃和539.7℃,属于自热物质;当油的质量分数为5%、10%和15%时,脱脂棉最高温度分别上升至161.7、169.8℃和184.1℃。立方体金属网篮的体积越大,棉花的自燃温度越低;研究发现,立方体网篮体积的对数(logV)和自燃温度的倒数(1/T)成线性关系,根据拟合曲线可预测不同体积下棉花的自燃温度。

[关键词] 棉花;自热;自燃温度;金属网篮;热危险性

[分类号] X932

Study on Thermal Hazard and Its Influence Factors of Cotton

ZHANG Wenyi^①, LI Yuyan^②, ZHANG Jianxin^③, XU Sen^{②③}, PAN Feng^{②③}, ZHENG Junjie^{②③}

①Department of Command and Tactic, Jiangsu Police Institute (Jiangsu Nanjing, 210094)

②School of Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology (Jiangsu Nanjing, 210094)

③National Quality Supervision and Inspection Center for Industrial Explosive Materials (Jiangsu Nanjing, 210094)

[ABSTRACT] To evaluate the thermal hazard of cotton, the effects of different moisture content, oil content and packing density on the self-heating of cotton were studied using self-heating and spontaneous ignition temperature tests. The thermal hazard increases with the increase of the moisture content, oil content and bulk density of the cotton. However, spontaneous ignition doesn't occur for degrease cotton and long staple cotton under the moisture content in the range of 0-50%. With 5% and 10% oil content, the highest temperature of the long staple cotton reaches to 539.7℃ and 635.6℃, respectively, therefore they are categorized into self-heating substance. When the oil content of absorbent cotton is 5%, 10% and 15%, the highest temperature of the degrease cotton rises to 161.7℃, 169.8℃ and 184.1℃. The larger the volume of the metal basket, the lower the auto ignition temperature of the cotton is. It is found that the logarithm (logV) of the cube basket volume is linearly related to the reciprocal of the auto ignition temperature (1/T). According to the fitting curve, the auto ignition temperature of cotton bale with various volumes can be predicted.

[KEYWORDS] cotton; self-heating; spontaneous ignition temperature; wire mesh baskets; thermal hazard

引言

棉花的主要成分是纤维素,棉纤维是各类天然纤维中最具燃烧危险性的一种,遇明火极易发生燃烧^[1-3]。因此,棉花在我国的危险品分类中属于第四

类“易燃固体、自燃物品和遇湿易燃物品”,在装卸、运输、储存过程中易造成人员伤亡和财产损毁^[4]。2013年7月,山西省棉麻公司临汾中储棉仓库露天堆垛由于雷电灾害发生特大火灾,过火面积约10 500 m²,经济损失4 838.73万元^[5];2004年5月,阜阳市华源纺织有限公司棉花仓库发生棉花堆

^{*} 收稿日期:2019-02-28
第一作者:章文义(1972-),男,博士研究生,主要从事爆炸防控技术教学科研工作。E-mail:171355553@qq.com
通信作者:郑俊杰(1973-),女,高级工程师,主要从事含能材料方面的研究。E-mail:839829396@qq.com

垛自燃火灾,直接财产损失 100 余万元^[6]。因此,研究棉花的热危险性对于棉花堆放、储存及运输具有重要意义。

目前,评估棉花自燃的方法主要采用金属网篮加热、交点温度、热重分析(TGA)和微量热仪法(C80,DSC)等^[7-9]。Bourbigot 等^[10]研究了在线性加热条件下棉花的热分解过程,研究表明,棉花在空气气氛中热分解分为两个阶段,在 18 种模型中,第一阶段的成核和核生长模型、第二阶段的扩散控制模型已被验证。Zhu 等^[11]利用差示扫描量热仪(DSC)、热重分析仪(TGA)、气质联用色谱仪(PY-GC-MS)研究了棉纤维和经过阻燃处理的棉纤维的热分解过程及其产物。文献[12-13]在加热速率为 0.2 ℃/min、升温范围为室温至 300 ℃条件下,利用 C80 微量热仪分析了棉花在干燥和潮湿情况下的自热危险性;结果表明,干燥棉花不属于自热物质,但潮湿棉花有自热危险性;棉花在受热分解之后会产生甲烷和氧气等物质,导致自燃。根据塞梅诺夫模型和弗兰克-卡梅尼茨基理论,计算了棉花在空气中氧化的热力学和动力学参数。通过对比可知,升温速率越高,反应热越大,射速越低。Ceylan 等^[14]研究了浸水对棉纤维热降解的影响。Wakelyn 等^[15]对棉包的可燃性进行了评估。包任烈等^[16]对不同温度、湿度状态下的棉花进行自燃温度测定和差热-热重分析;结果表明:棉花的自燃温度为 260 ~ 280 ℃;空气气氛中,起始分解温度比氮气气氛中的提前了 20 ℃,整个分解过程也发生了变化;相对湿度增加,自燃风险增大,但自燃温度仍在 220 ℃以上;霉变反应是自燃风险增大的主要原因。Alongi 等^[17]利用热重分析研究升温速率对棉花热分解的影响规律,研究表明,热分解及热氧化分解主要受升温速率的影响,棉花的分解温度随着升温速率的增大而升高。另外,为了解决棉花加工过程中回潮率的在线检测问题,张成梁等^[18]提出了一种基于相对湿度的棉花回潮率的在线检测方法。

因此,对棉花的热危险性进行研究,有助于判断不同条件下的棉花是否为运输危险货物,在其生产和储存方面 also 具有重要的指导意义。

1 试验

1.1 试验原料

试验中所用棉花分为两种:新疆特级长绒棉和脱脂棉。用蒸馏水及机油分别配制含水(机油)的样品,样品组分如表 1 所示。

表 1 样品组分		
Tab. 1 Composition of the samples		
棉花质量/g	水(机油)质量/g	水(机油)质量分数/%
145	0	0
145	4.5	3
145	7.6	5
145	16.1	10
145	25.6	15
145	36.3	20
145	145.0	50

1.2 试验方法

1.2.1 自热试验

自热危险性测试系统包括油浴烘箱和数据采集系统。烘箱为 20 L 化学品恒温试验箱,温度波动 $\leq \pm 0.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。边长为 100 mm 的金属立方体网篮,网孔 0.05 mm,容器上面敞开,每一个试样容器应放在立方体容器罩中,罩由网孔为 0.06 mm 的不锈钢网制成,稍大于试样容器,为了避免空气循环的影响,将这个罩装入另一个不锈钢笼内,笼由网孔为 0.059 5 mm 的不锈钢网制成,尺寸为 150 mm × 150 mm × 250 mm;铬铝热电偶的直径为 0.3 mm,一个放在试样中心,另一个放在容器和烘箱壁之间;数据采集系统主要由数据采集仪、储存设备及若干数据线组成,其中,数据采集仪由 Graphtec 公司生产,型号为 GL200。

参照联合国《关于危险货物运输的建议书试验和标准手册》第五修订版 33.3.1.6 试验 N.4:自热物质的试验方法^[19],将棉花塞满容器,上端与容器边缘齐平,将容器用罩罩住,并挂在烘箱中心,将烘箱温度升高至 140 ℃,并保持 24 h,如果样品在 24 h 试验时间内发生自燃或者试样温度比烘箱温度高 60 ℃,视为发生自热。

1.2.2 自燃点试验

自燃点测试装置包括:程序升温鼓风烘箱、数据采集系统、传感器和不同体积的不锈钢立方体网篮(体积分别为 100、421、1 000、8 000 cm³)。不锈钢立方体网篮网孔 0.05 mm。

试验装置如图 1 所示。

根据 GB/T 9343—2008 的定义,测量样品发生灼热燃烧时,周围空气的最低温度作为该样品的自燃温度^[20]。根据 IUPAC 规定的外推起始温度法,取峰前沿最大斜率处的切线与前沿基线延长线的交点温度作为自燃温度。

将样品装在不同体积的金属立方体网篮内,放



图 1 自燃点测试装置

Fig. 1 Test apparatus for the determination of auto ignition temperature

入程序升温烘箱中,将热电偶插入网篮内样品的中心位置处,测量其样品温度,其中一个置于与金属立方体网篮和烘箱内壁之间,测量炉体环境温度,电脑同步记录升温数据,升温速率为 0.2 ~ 0.3 ℃/min,升温范围为 30 ~ 350 ℃。

2 结果与讨论

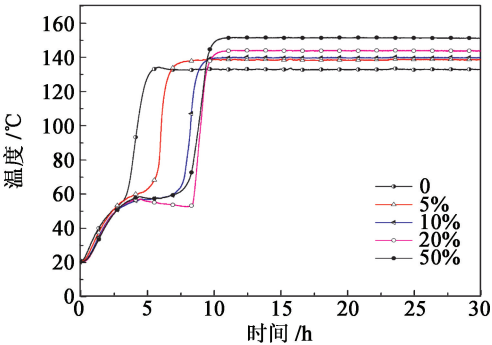
2.1 含水量对棉花自热的影响

图 2 为两种棉花在边长 100 mm 立方体网篮中,环境温度为 140 ℃ 条件下样品温度变化的曲线。样品中水的质量分数分别为 0、5%、10%、20% 和 50%。

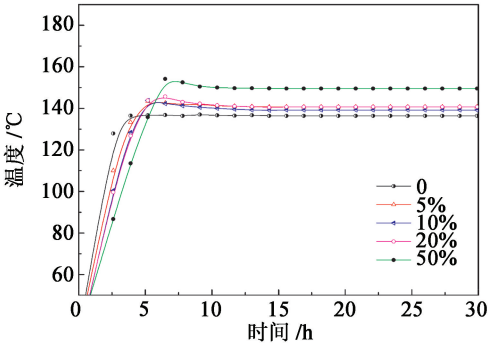
如图 2(a) 所示,长绒棉在以上 5 种含水量条件下均未发生危险的自热,但含水量越高,棉花内部温度越高;干燥棉花内部温度稳定在 132.5 ℃,水的质量分数分别为 5%、10%、20% 和 50% 时,棉花内稳定温度分别为 139.3、139.5、143.5 ℃ 和 151.0 ℃。同时,含水量不同时,棉花升温过程的响应时间也不同,含水量越高,响应时间越长;干燥棉花从 20 ℃ 升温至最高温度 133 ℃,所用时间为 5.6 h;水的质量分数为 50% 时,该响应时间增加至 11 h。

图 2(b) 为脱脂棉在不同水的质量分数时内部温度变化情况。在边长 100 mm 立方体、环境温度 140 ℃ 下,所有样品均未发生危险的自热。同长绒棉一样,含水量越高,脱脂棉内部蓄积的温度越高,所以含水量是影响棉花储存安全性的重要因素。

在室温至 300 ℃ 温度范围内,利用 C80 微量热仪研究干燥棉花和含水棉花的放热过程,数据表明:含水棉花的热稳定性降低,相比干燥棉花的初始放



(a) 长绒棉



(b) 脱脂棉

图 2 水的质量分数对两种棉花温度的影响

Fig. 2 Effect of mass fraction of water on temperature of two kinds of cotton

热温度降低,最大放热量增加^[12-13]。

棉花放热主要有 3 种类型:吸湿放热、发酵放热和氧化放热。棉花主要成分是纤维素,约占总质量的 90% 左右,此外还含有水分、蜡质、果胶质等。纤维素、蜡质、果胶质都是微生物的营养物质,纤维素具有较强的吸湿性。当棉花中水的质量分数达到 12%,空气中的相对湿度达到 85%,温度在 30 ℃ 左右,棉花就会被多种微生物侵袭分解。微生物在生长、繁殖过程中要进行呼吸,这就会产生热量。而棉纤维是热的不良导体,热量不易扩散,大量堆积下就会发生内部温度持续缓慢上升。随着温度的逐渐上升,能引起纤维素的霉变,加速氧化分解,直至棉花垛温度达到其自燃温度^[21]。

2.2 含油量对棉花自热的影响

图 3 为两种棉花在不同含油量(质量分数)时内部温度随时间的变化曲线。长绒棉在该条件下质量分数为 3% 时未发生危险的自热,但棉花内部温度上升至 176 ℃,随后温度稳定在 159 ℃ 左右。油的质量分数分别为 5% 和 10% 时,长绒棉均发生自燃,最高温度分别达到 635.6 ℃ 和 539.7 ℃,如图 3(a) 所示。

图 3(b) 为脱脂棉在不同含油量(质量分数)时

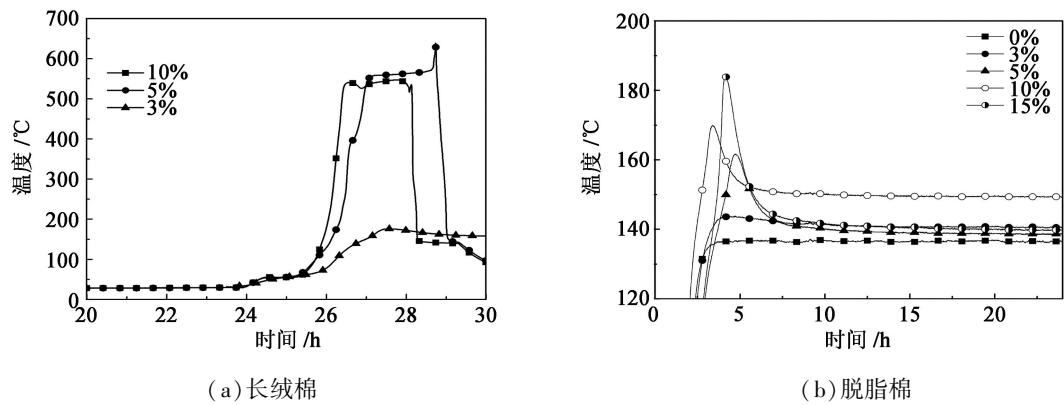


图 3 油的质量分数对两种棉花温度的影响
Fig. 3 Effect of mass fraction of oil on temperature of two kinds of cotton

内部温度变化曲线,质量分数分别为 3%、5%、10% 和 15% 时,对应的升温峰值分别为 143.8、161.7、169.8 °C 和 184.1 °C。升温过程中,均出现明显的升温峰值,且随着含油量的增加,内部温度呈现明显的增大趋势;但脱脂棉在油的质量分数为 15% 时仍未发生自燃,不属于自热物质,随后温度逐渐下降,并稳定在 150 °C 左右。

本试验中,采用的机油敞口放置时间较长,主要成分为有机酸,沥青状物质,有机酸中含有不饱和碳碳双键,容易和空气中的氧气发生氧化反应而放出大量热量^[22],所以棉花中含油量越大,棉花储存过程越容易发生自燃。棉籽中含有脂肪酸,因此,籽棉在储存过程中同无籽棉相比更危险^[13]。

2.3 堆积密度对棉花热危险性的影响

图 4 为干燥脱脂棉在不同堆积密度时内部温度变化曲线。容器仍为边长 100 mm 的立方体金属网篮,烘箱温度为 140 °C,棉花堆积密度分别为 100、200、300 kg/m³ 和 400 kg/m³。

由图 4 可知,堆积密度越大,棉花内部温度越高,4 种密度下棉花内部温度分别为:136.5、140.5、

142.3 °C 和 149.5 °C。因为棉花的热传导系数 δ 很小,仅为 0.07 W/(m·K),因此,棉花的蓄热能力很好,堆积密度越大,蓄热能力越强,棉花内部越容易蓄热,自燃的风险增加^[23]。

2.4 金属网篮体积变化对棉花自燃温度的影响

图 5 为不同网篮体积下长绒棉温度变化曲线。图 5(a) ~ 图 5(d) 中,立方体网篮体积分别为 100、422、1 000 cm³ 及 8 000 cm³,对应的自燃温度分别为 236.8、234.2、216.4 °C 和 206.2 °C。

其他条件不变时,随着立方体金属网篮体积增大,长绒棉的自燃温度随之降低。进一步说明了棉花的堆积体积越大,内部越容易积聚热量,导致自燃的风险越大。

研究发现:金属网篮体积的对数 (logV) 与温度的倒数 (1/T) 呈线性关系;即利用 logV 与 1/T 作图,对试验得到的点进行拟合,两者呈线性关系,如图 6 所示。金属网篮的体积与自燃温度的关系为:

$$\log V = a + b(1/T)。$$
 (1)

式中:V 和 T 的单位分别为 m³ 和 K;a、b 的值分别为 -29.18、12 922.02。

3 结论

采用自热和自燃点测试装置对棉花在不同条件下的热危险性进行了系统研究,结论如下:

1) 随着含水量、含油量和堆积密度的增加,棉花的热危险性均增大。

2) 棉花的自燃温度随着立方体网篮体积的增大而减小,立方体网篮体积分别为 100、422、1 000 cm³ 及 8 000 cm³,对应的自燃温度分别为 236.8、234.2、216.4 °C 以及 206.2 °C。

3) 研究发现棉花的自燃温度 (T) 与金属网篮体

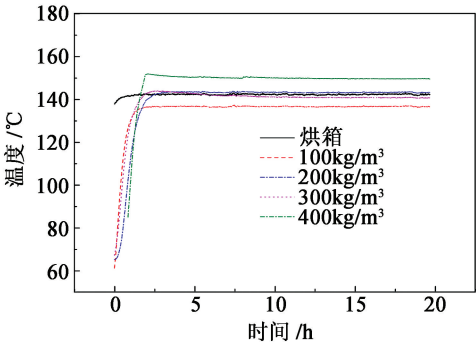


图 4 堆积密度对脱脂棉温度的影响
Fig. 4 Effect of packing density on temperature of absorbent cotton

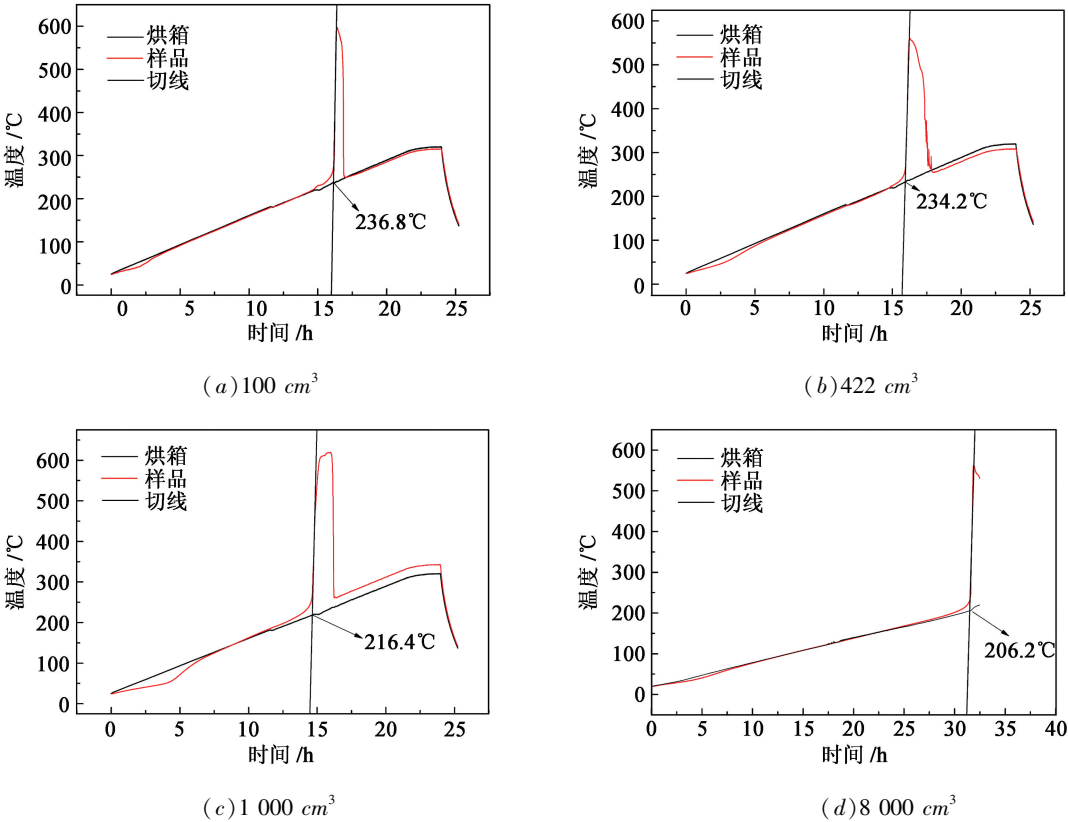


图5 金属网篮的体积对棉花自燃温度的影响

Fig. 5 Effect of cylindrical wire mesh basket sizes on auto ignition temperature of the cotton

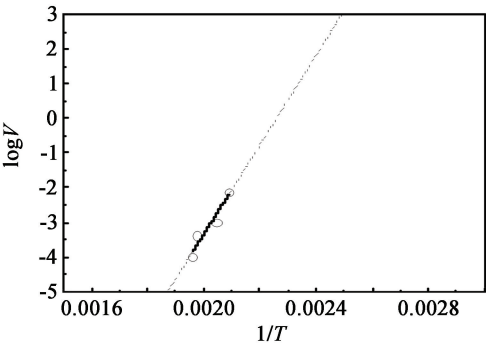


图6 自燃温度与网篮体积的对应关系

Fig. 6 Relationship between spontaneous ignition temperature and volume of the cylindrical wire mesh baskets

积(V)的关系为: $\log(V)$ 与 $1/T$ 呈线性关系。

参 考 文 献

[1] HARTZELL-LAWSON M M, HSIEH Y L. Characterizing the non cellulotics in developing cotton fibers [J]. Textile Research Journal, 2000, 70(9): 810-819.

[2] RJIBA N, NARDIN M, DRÉAN J Y, et al. A study of the surface properties of cotton fibers by inverse gas chromatography [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2007, 314(2): 373-380.

[3] RJIBA N, NARDIN M, DREAN J Y, et al. Comparison of surfaces properties of different types of cotton fibers by inverse gas chromatography [J]. Journal of Polymer Research, 2010, 17: 25-32.

[4] Dangerous Goods Regulations [M]. Recognized by the world's airlines, 58th, 2017.

[5] 朱江. 棉花堆垛火灾扑救对策探讨:以临汾中储棉仓库火灾扑救为例 [J]. 武警学院学报, 2014, 30(12): 27-29.

[6] ZHU J. On the fire-fighting countermeasure of the cotton stacking[J]. Journal of Chinese People's Armed Police Force Academy, 2014, 30(12): 27-29.

[7] 汤进. 棉花加工企业火灾成因及消防安全对策[J]. 中国棉花加工, 2013 (5): 41-42.

[8] WORDEN J T. Spontaneous ignition of linseed oil soaked cotton using the oven basket and crossing point methods [D]. College Park: University of Maryland, 2011.

[9] KHATTAB M A, EL-ASHAEL A A, KANDIL S H. Effect of contamination of cotton fabric with linseed oil on the activation energies of pyrolysis and oxidation of the fabric [J]. Fire and Materials, 1999, 23:131-137.

[10] THOMPSON N J. The spontaneous heating of oils [J].

- Journal of the American Oil Chemists' Society, 1928, 5 (11), 317-326.
- [10] BOURBIGOT S, CHLEBICKI S, MAMLEEV V. Thermal degradation of cotton under linear heating[J]. Polymer Degradation & Stability, 2002, 78(1):57-62.
- [11] ZHU P, SUI S Y, WANG B, et al. A study of pyrolysis and pyrolysis products of flame-retardant cotton fabrics by DSC, TGA, and PY-GC-MS [J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2004, 71(2):645-655.
- [12] WANG Q S, SUN J H, GUO S. Spontaneous combustion identification of stored wet cotton using a C80 calorimeter [J]. Industrial Crops and Products, 2008, 28(3):268-272.
- [13] ZHAO X J, XIAO H H, WANG Q S, et al. Study on spontaneous combustion risk of cotton using a micro-calorimeter technique [J]. Industrial Crops and Products, 2013, 50:383-390.
- [14] CEYLAN Ö, VAN LANDUYT L, RAHIER H, et al. The effect of water immersion on the thermal degradation of cotton fibers [J]. Cellulose, 2013, 20(4):1603-1612.
- [15] WAKELYN P J, HUGHS S E. Evaluation of the flammability of cotton bales [J]. Fire and Materials, 2002, 26(4/5):183-189.
- [16] 包任烈, 张永丰, 顾海昕, 等. 棉花自燃风险性的热分析研究 [J]. 消防科学与技术, 2012, 31(1):100-103.
- BAO R L, ZHANG Y F, GU H X, et al. The research of cotton's self-ignition risk by thermal analysis[J]. Fire Science and Technology, 2012, 31(1):100-103.
- [17] ALONGI J, CAMINO G, MALUCELLI G. Heating rate effect on char yield from cotton, poly(ethylene terephthalate) and blend fabrics [J]. Carbohydrate Polymers, 2013, 92(2):1327-1334.
- [18] 张成梁, 冯显英, 杨丙生, 等. 基于相对湿度的棉花回潮率在线检测 [J]. 沈阳工业大学学报, 2013, 35(4):445-450.
- ZHANG C L, FENG X Y, YANG B S, et al. Online detection of cotton moisture regain based on relative humidity[J]. Journal of Shenyang University of Technology, 2013, 35(4):445-450.
- [19] Recommendations on the transport of dangerous goods: manual of tests and criteria [M]. New York and Geneva: United Nations, 2015.
- [20] 全国塑料标准化技术委员会. 塑料燃烧性能试验方法 闪燃温度和自燃温度的测定:GB/T 9343—2008 [S]. 北京:中国标准出版社, 2008.
- [21] 潘田震, 邵学民. 对一起棉花堆垛自燃火灾的调查 [J]. 消防科学与技术, 2004, 23(6):604-605.
- [22] 顾海昕, 张永丰, 曹丽英. 不同温湿度下棉花分解气体测试实验研究[C]//2013 中国消防协会科学技术年会论文集. 合肥, 2013:298-304.
- [23] HAGEN B C, FRETTE V, KLEPPE G, et al. Onset of smoldering in cotton: effects of density [J]. Fire Safety Journal, 2011, 46(3):73-80.