

D. Kulišić*

OPĆE ZNAČAJKE POJAVA SAMOZAGRIJAVANJA I SAMOZAPALJENJA TVARI (I. DIO)

UDK 614.835
PRIMLJENO: 23.8.2005.
PRIHVACENO: 15.2.2006.

SAŽETAK: Radom su predočeni rezultati sustavne kritičke raščlambe vrsta i obilježja samo općih (zajedničkih) čimbenika vrlo složenih (uzajamno isprepletenih i na mnoge načine međuovisnih) fizikalnih, bioloških i/ili kemijskih te termodinamskih mehanizama iniciranja i razvoja procesa samozagrijavanja i nastanka samozapaljenja u cijelom nizu tomu sklonih tvari. Dobiveni su pomnom raščlambom i prisposodobom sadržaja niza dostupnih suvremenih znanstvenih i stručnih referenci, koje s teoretskog i/ili praktičnog motrišta obrađuju cjelinu ili neke posebne aspekte ovih pojava, u skladu s tradicionalnim i suvremenim iskustvima i spoznajama iz inozemne i hrvatske proizvodne, skladišne, transportne, distribucijske i upravnog nadzorne (inspekcijske) prakse sprečavanja nastanka materijalnih šteta i inih gubitaka zbog kvarenja kakvoće proizvoda ili nastanka požara i eventualnih eksplozija. Kakvoći raščlambe posebno su pridonijela vrlo bogata iskustva s motrišta hrvatske i inozemne kriminalističke, forenzične, osiguravateljske, interne industrijske/kompanijske i ine istraživačke prakse mnogobrojnih slučajeva požara i nekih eksplozija uzrokovanih takvim pojavama. Prikazane su i neke mogućnosti primjene te prednosti i nedostaci teoretske i poluempirijske raščlambe kritičnih parametara samozagrijavanja izvorno zasnovanih na Frank-Kamenetskijevom teoretskom modelu i nešto novijoj "metodi točke prijelaza". Na kraju je dan i pogodan pregled za brzu preliminarnu identifikaciju skupina i vrsta tvari ili tvoriva (materijala) poznatih po sklonosti procesu samozagrijavanja i samozapaljenja, uz naznake stanovitih ključnih propusta koji općenito i/ili specifično pogoduju nastanku takvih procesa.

Ključne riječi: požar, samozagrijavanje, samozapaljenje, požarno opasni egzotermni procesi i operacije, samooksidacija, obilježja samozagrijavanja, obilježja samozapaljenja, čimbenici utjecaja, pirofornost tvari, Frank-Kamenetskijev teoretski model raščlambe, "metoda točke prijelaza", prednosti i nedostaci "F-K modela", pregled tvari sklonih samozagrijavanju i samozapaljenju, prevencija samozagrijavanja i samozapaljenja, istraživanje uzroka požara

UVOD

Čovjek se s pojavama samozagrijavanja i samozapaljenja nekih tvari u svojem okružju povremeno susretao od pradavnih vremena (npr. samozapaljenja tresetišta ili sumporom bogatih plitkih slojeva minerala željeza), a posebno od početaka organiziranog ratarstva i stočarstva (npr. samozapaljenja pričuva sijena i ine stočne hrane, kompostana i gnojnice, spremišta uroda lana, konoplje i inog bilja pogodnog za izradu užadi i odjeće, sjemenja uljarica, hmelja, ječma, zobi i

* Mr. sc. Damir Kulišić, dipl. ing. kemije, Policijska akademija MUP-a RH, Visoka policijska škola, Av. Gojka Šuška 1, 10000 Zagreb. Autor je viši predavač na Visokoj policijskoj školi MUP-a RH, a kao vanjski suradnik na sveučilišnom studiju "Sigurnost i zaštita od požara i eksplozija" na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije (u razdoblju 1987. - 1998. g.), u Zagrebu, a od 2003. g. na obnovljenom istovrsnom stručnom studiju "Sigurnost i zaštita" na Veleučilištu u Karlovcu. Članom International Association of Arson Investigators (IAAI), tj. Međunarodne udruge istražitelja paleži, postao je 2002. g.

pšenice, spremišta sirove vune i sirovih koža itd.). Prema radovima Laupper, G. (1920.) i Browne, C.A. (1929.), prvi pisani tragovi o problemima s požarima uskladištenog sijena datiraju još iz razdoblja antičkog Rima.

Unatoč tomu, a ponajprije zbog iznimne složenosti tih pojava, prvi znanstveni pokušaji njihova rasvjetljavanja pojavljuju se tek u drugoj polovici 18. stoljeća. Tako 1760. g. Francuz Montet piše samo stručnu raspravu o tom problemu. Prvi djelatni pokušaj znanstvenog istraživanja poduzet je nakon buknuća sveuništavajućeg požara na ruskoj fregati "Marie", u luci Cronstadt, 20. travnja 1781. g. Grof Ivan Ščerničev, tadašnji dopredsjednik mornaričkog učilišta Admiraliteta u Petrogradu (St. Petersburgu), posumnjao je kako bi uzrok tog požara mogao biti u svezi s uskladištenom hrpom mnoštva mornarskih mreža (koje su se rabile kao viseći kreveti), koje su prije toga (poradi zaštite od vlage i produljenja vijeka njihova trajanja) bile potapane/namakane u prokuhanom lanenom ulju i ulju borove smole. Zato je još tijekom proljeća iste godine poduzeo niz pokusa poradi utvrđivanja sklonosti tim uljima natopljenih tvoriva samozagrijavanju. To je, vjerojatno, prvo znanstveno istraživanje sklonosti tvari samozagrijavanju i samozapaljenju a ujedno, vjerojatno, i prvo forenzično istraživanje uzroka požara uzrokovanog samozagrijavanjem i samozapaljenjem, izvorno zabilježeno u svjetskoj znanstvenoj i stručnoj literaturi.¹ Njegov istraživački rad polučio je golemo zanimanje, pa su ubrzo potom slične pokuse izveli njemački ljekarnik Johann Georgi i britanski znanstvenik Joseph Banks.² Međutim, osim empirijske potvrde postojanja takvih pojava, nisu postignuti nikakvi rezultati u smislu znanstvenog objašnjenja mehanizama njegova iniciranja i zbivanja do pojave požara. Znanstvenici i ine obrazovane osobe tog doba gledali su na tu pojavu na sličan način kao što je donedavna (do uspješnog završetka niza neovisnih znanstvenih istraživanja na svinjama) i nemali dio suvremenih znanstvenika i stručnjaka diljem svijeta gledao na pojavu "ljudskog samozapaljenja", kao na svojevrstnu paranormalnu pojavu, dostojnu tematike TV - serijala Dosje X.

Unatoč nizu pokušaja, uključujući laboratorijske pokuse i stručna istraživanja slučajeva požara uzrokovanih samozapaljenjem, zbog što

preciznijeg razlikovanja i razvrstavanja požarnih opasnosti od trgovinskih roba sklonih tim pojavama (npr. glasovita je stručna knjiga Francis C. Moore iz 1877., "Fires: Their Causes, Prevention and Extinction", za potrebe njujorkškog "The Continental Insurance Co." i inih tadašnjih velikih osiguravateljskih tvrtki), tek su početkom 20. stoljeća znanstveni radovi njemačkih znanstvenika grofa Schwartz, E. (1901.) i Miehe, H. (1907.) unijeli više svjetla u pojedine temeljne elemente mogućih mehanizama nastanka ovih pojava i tako utrljali put daljim uspješnijim istraživanjima, kasnijim sve pouzdanijim teoretskim objašnjenjima i svim aktualnim spoznajama o njima. One su ovim radom ukratko sublimirane za potrebe suvremene hrvatske znanstveno-istraživačke, tehnološke i transportne sigurnosne, protupožarne prevencijske, vatrogasne, osiguravateljske (aktuarske i interne protuprijevarne istražiteljske) i službene istražiteljske (kriminalističke, forenzične i sudbene) prakse.

VRSTE I BRZINE OPASNIH EGZOTERMNIH PROCESA KEMIJSKIH PROMJENA TVARI

Za naše razmatranje sa stajališta interesa opće protupožarne, protueksplozijske i relevantne re-dovite istraživačke (kriminalističke i forenzične) prakse u ovome području, sve brzine kemijskih reakcija oksidacije (u užem i u širem smislu riječi) možemo grubo razvrstati, kako se uobičajeno u praksi i razvrstavaju, u tri ili četiri glavne skupine:

- a) spora ili "tiha" oksidacija ili samooksidacija,
- b) brza ili burna oksidacija i
- c) vrlo brza ili eksplozivna oksidacija.

Umjesto skupine (c): "vrlo brze ili eksplozivne oksidacije", pojedini autori odmah navode njezine dvije podvrste:

- c₁) deflagacijska eksplozivna oksidacija i
- c₂) detonacijska eksplozivna oksidacija.

Predmet posebnog zanimanja ovog rada su požarno i eksplozijski opasni slučajevi *sporih* ili *"tihih" oksidacija* i inih *kemijski egzotermnih procesa* koji mogu prouzročiti samozagrijavanje i samozapaljenje.

Spora ili "tiha" oksidacija ili samooksidacija

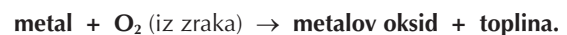
Sporom ili "tihom" oksidacijom (samooksidacijom, niskotemperaturnom oksidacijom) uobičajeno se naziva sve one spontane egzotermne kemijske i biokemijske reakcije ili procese kod kojih spajanje stanovite tvari s molekulama kisika iz zraka i/ili s drugom oksidacijskom tvari započinje i zbiva se bez značajnijeg ili posebnog dovodenja energije izvana, tj. sve one koji se spontano samoiniciraju i zbivaju pri normalnim (uobičajenim) temperaturama okolnog medija.³ Pritom, naravno, dolazi do uočljivih, s preventijskog i forenzičnog motrišta vrlo znakovitih, fizikalnih i kemijskih (u mnogim primjerima organskih tvari vegetabilnog ili životinjskog podrijetla - ujedno i mikrobioloških) promjena tvari i tvoriva izloženih takvim reakcijama ili procesima.

Njihovu pravodobnu preventijsku, a po potrebi i naknadnu forenzičnu, "uočljivost" i "prepoznatljivost", naravno, skoro u pravilu, omogućuju nam i jamče raspoložive brojne posve nove i osuvremenjene klasične metode i tehnike fizikalne, kemijske, biokemijske, pa i atomske i/ili visokosofisticirane (računalno poduprte) instrumentalne analize. Naime, na zdrava i dobro funkcionirajuća ljudska osjetila (vida, mirisa, okusa, opipa i sluha) - koja su na sigurnosno ili kriminalistički znakovite indicije opazajno (perceptijski) posebno razvijana, uvježbana i izoštrena te poduprta profesionalno razvijenim načinom preventijskog/kriminalističkog razmišljanja i sigurnosnom/kriminalističkom intuicijom, što se susreće u vrlo stručnih i vrlo iskusnih tehnologa i preventivaca, odnosno kriminalista i vještaka (kemičara, biokemičara i fizičara forenzičara), koji se posebno/vrlo često bave takvim preventijskim problemima, odnosno kriminalističkim istraživanjem slučajeva požara - može se dovoljno djelotvorno osloniti samo u vrlo ograničenom broju primjera znakovitih ili relevantnih tvari ili tvoriva, kao i u relativno rijetkim primjerima slučajeva požara uzrokovanih samooksidacijom. I to, naravno, samo za preliminarne, tj. predlaboratorijske, preventijske ili kriminalistički operative (izvidne i očevidne) istražiteljske potrebe. U slučaju požara (ili eventualne eksplozije), zadaća svih onih koji se time moraju pozabaviti je daleko složenija, jer se tu - kako će se daljim dijelovima ovog teksta konkretno pokazati i objasniti - ponajviše radi o svojevrsnom "svijetu" vrlo ograničenom broja vrlo

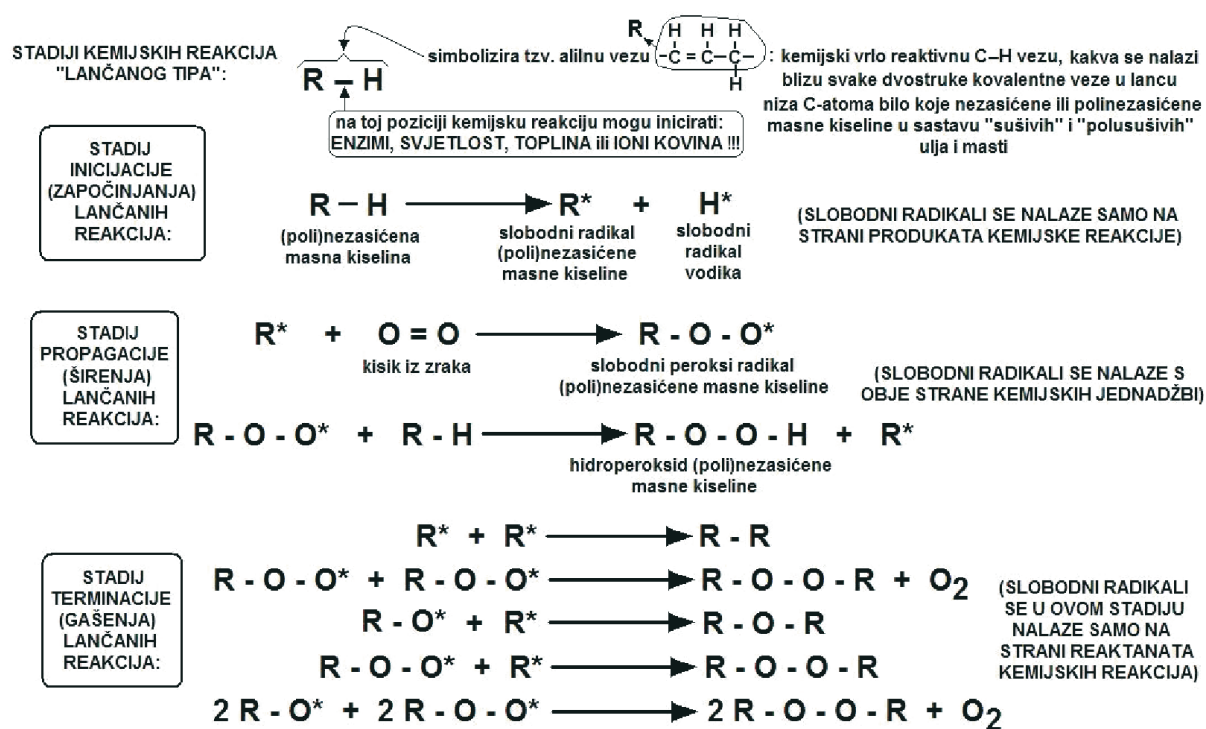
specifičnih vrsta, nerijetko fizički, kemijski, toplinski ili mikrobiološki vrlo nestabilnih i/ili, ponajčešće, iznimno malih količina (masa) - dokazno krucijalno važnih - raspoloživih makro i mikrotragova.

Zato se slobodno može reći kako je, baš ponajviše zbog zaista nebrojenih mogućnosti slučajnog nastanka požara - posve slučajno iniciranih spontanom kemijskim reakcijama i složenim procesima samooksidacije i/ili inim egzotermnim (požarno opasnim) reakcijama i procesima, baš kao i zbog nebrojenih mogućnosti i inačica "modus operandi" zločinačkog značajnog sofisticiranog iniciranja nastanka požara (zapravo njegova vješto prikrivenog podmetanja) - zloporabom lakodostupnih i primjenjivih stručnih znanja te za to pogodnih tvoriva ili tvar,⁴ taktika istraživanja uzroka i načina nastanka požara nužno morala usvojiti i neprestance razvijati holistički i heuristički multidisciplinarni i interdisciplinarni pristup istraživanju problematike "uzroka" požara, eksplozija i inih nesreća vrlo složenog mehanizma nastanka i razvoja te u sklopu njega rabiti metodu postupne eliminacije (tj. sustavnog i postupnog sužavanja kruga objektivno mogućih uzroka), kao najpouzdaniji pristup istražiteljskog izbjegavanja pogubno štetnih propusta i previda i izvođenja pogrešnih zaključaka.

Treba reći kako su u nekim slučajevima reakcije samooksidacije krajnje jednostavne i kako one pritom uzrokuju vrlo jednostavne egzotermne kemijske promjene tvari, kao prilikom samooksidacije nekih kovina (kada nastaju njihovi znakoviti oksidi, od kojih su nam u preventijskom i forenzičnom smislu najzanimljiviji tzv. "pirofori" metali):



Međutim, u nekim slučajevima, one su vrlo složene (samo)katalizirane, enzimatske i/ili kemijske reakcije lančanog tipa koje uzrokuju složenije/stupnjevite i paralelne egzotermne promjene ili procese, ovisne o cijelom nizu utjecajnih čimbenika, kao u slučaju samooksidacije nezasićenih masnih kiselina u sastavu tzv. sušivih i polusušivih ulja i masti (kada nastaju stanovite vrste hidroperoksida, peroksida, epoksida, aldehida, ketona, alkohola, organskih kiselina, alifatskih i cikličkih polimernih spojeva itd. - vidi sliku 1).⁵



Slika 1. Shema stadija općeg mehanizma vrlo složenih (samo)kataliziranih i/ili enzimatski potaknutih kemijskih reakcija lančanog tipa u nezasićenim masnim kiselinama, relativno visokozastupljenih u sastavu tzv. "sušivih" i bitno manje u sastavu tzv. "polusušivih" ulja

Figure 1. A stadium of general mechanism of very complex (self)catalysing and/or enzyme-initiated chemical reactions of a chain type in unsaturated fatty acids, relatively highly present in the so-called drying oils and much less present in the composition of the so-called semi-drying oils

Kako pod standardnom (normnom) temperaturom, u prirodnim i tehničkim znanostima, obično razumijevamo i preciziramo onu odabranu "sobnu" (25 °C), a pod "normalnom" onu od 0 °C, međutim - u ovom slučaju - zanimaju nas temperature ambijenta, oko samog mjesta mogućeg započinjanja i toka navedenih procesa. Ovisno o godišnjem dobu i zemljopisnom položaju, znamo da te temperature zraka i okoliša mogu biti od približno -50 °C do čak preko +50 °C.⁶

Okolni medij može činiti zrak ili ine povoljne plinovite atmosfere, odnosno okolne pogodne kapljevine, krutine ili stanoviti pogodan medij koji se sastoji od heterogenih faza - čvrstih tvari, kapljevina i/ili plinova (i para).

Odmah treba reći kako prije spomenuti, široko prihvaćani, ograničeni uvjeti za definiranje samo-oksidacije (spontanost reakcije i zbivanje pri

sobnoj temperaturi) ne pogađaju bit pravih uvjeta za razvoj takvih kemijskih reakcija, jer na većinu samo-oksidacija bitno jače ubrzavajuće djelovanje ima utjecaj svjetla (posebice ultraljubičastog) ili pojava tragova katalizatora od eventualno povišenih temperatura. Isto tako, postoje i stanoviti antioksidansi koji usporavaju ili sprečavaju samo-oksidaciju.⁷ Usto, mnoge oksidacije kisikom pri povišenoj temperaturi ne razlikuju se od oksidacija pri sobnoj temperaturi.

Praktički sve organske i dio anorganskih tvari spontano oksidiraju, uz oslobađanje topline, ako ih se izloži zraku. Međutim, u daleko najvećem broju primjera tih samo-oksidacija sklonih tvari, brzina njihovih spontanosti kemijskih reakcija s kisikom iz zraka je vrlo mala, a time i brzina oslobađanja topline reakcije.⁸ Samo u tvari poznatih po sklonosti samozagrijavanju i spontanom

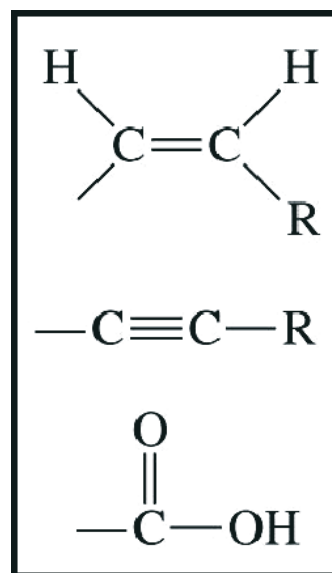
samo(za)paljenju brzina i egzoternost tih reakcija može biti relativno velika ili požarno i eksplozijski potencijalno opasna.

Spontana reakcija organskih spojeva s molekulskim kisikom iz zraka (O_2) je češća i sveprisutnija nego što se to obično misli. Tako, primjerice, u mnogim poznatim organskim/laboratorijskim i tehničkim otapalima (cikloheksan, metilcikloheksan, benzen, toluen, kloroform, etileter, izopropileter, izopropilni alkohol, dioksan itd.), neko vrijeme izloženima zraku, mogu se pronaći tragovi nastalih peroksida koji su početni produkti i nedvojbeni tragovi započete samooksidacije organskih spojeva.⁹

Osim po relativno (vrlo) maloj početnoj brzini procesa trajanja (a tim i po nerijetko relativno dugom vremenu/razdoblju trajanja) znakovite su po, početno, vrlo sporom (jedva zamjetnom ili posve neprimjetnom) oslobađanju topline te po izostanku bilo kakvog uočljivog tinjanja (ili plamćenja), zvuka i izostanku pojave emisije elektromagnetskog zračenja (EMZ) u području valnih duljina vidljive i ultraljubičaste (UV) svjetlosti (IC emisija može biti vrlo slabašna ili također ljudskim osjetilima topline, pa i grubo instrumentalno/klasično detektorski, skoro posve neuočljiva, sve do određenog višeg/bržeg/jače samoubrzavajućeg stadija tog procesa).

Kemijske reakcije samooksidacije su posebno lako moguće, ili posve izvjesne, onda kada su nazočne posebne vrste i strukture atoma i molekula gorivih i drugih kemijski nestabilnih (lako reagirajućih, tzv. "reaktivnih") tvari ili posebno nestabilnih stanja ili kemijskih veza kisika (radikali kisika, atomski kisik, ozon, čisti kisik, kemijski dovoljno nestabilni spojevi s kisikom/bogati kisikom). Takva svojstva pokazuju, primjerice, mnoge kovine (metali), svi alkalijski i zemnoalkalijski metali, neki nemetali (sumpor, bijeli fosfor, ugljik) i mnoštvo organskih spojeva i složenijih tvari koje u svojoj kemijskoj strukturi ili građi imaju trostruke ($-C \equiv C-$) i/ili dvostruke ($-C=C-$) kovalentne veze (vidi sliku 2). Može se reći kako su vrsta i tijek reakcije samooksidacije ponajprije uvjetovani kemijskim, fizikalno-kemijskim i fizikalnim značajkama tvari, koje se spontano oksidiraju i oksidacijskih tvari koje u tim reakcijama sudjeluju (reducirajući se pritom), a potom i nekolicinom iznimno važnih općih i specifičnih uvjeta za proces zbivanja takvih

reakcija. Ti ključni uvjeti predočit će se uz svaku specifičnu skupinu tvari sklonih požarno (i eksplozijski) opasnoj samooksidaciji, samozagrijavanju i samozapaljenju u daljim pripremljenim radovima ovog autora.



Slika 2. Shema neke znakovite strukture molekula organskih spojeva s nezasićenim kovalentnim vezama sklonim samooksidaciji

Figure 2. A characteristic structure of organic compound molecules with unsaturated covalent bonds prone to self-oxidation

Općenito se može reći kako su osnovna obilježja procesa tzv. "tihe oksidacije" ili samooksidacije sljedeća:

- relativno spori procesi na površini gorive tvari (mogu trajati satima, danima ili mjesecima);
- s postupnim samoubrzavanjem mogu započeti već pri sobnim, pa i bitno nižim, temperaturama;
- relativno sporo oslobađanje manjih količina topline (u prisposobi s "burnom oksidacijom", tj. izgaranjem, a poglavito u prisposobi s eksplozivno brzim procesima oksidacije prilikom kemijskih eksplozija smjesa gorivih tvari sa zrakom ili kemijskih eksplozija egzotermnih spojeva iz skupine eksplozivnih tvari);

- temperature reakcija su, posebice u početnom stadiju, relativno niže ili malo povišene (ljudskim osjetilima posve nezamjetljive ili vrlo teško uočljive);
- nema pojave žara i/ili plamena (emisije svjetlosti) kao ni lako izmjerljivog porasta tlaka zbog sporog nastanka oksida (tj. zbog eventualnog razvijanja plinovitih produkata oksidacije kao što su CO₂, CO, SO₂, NO₂ ili H₂O(g));
- nastaju relativno vrlo male količine produkata ovih procesa (čvrstih, plinovitih i/ili parovitih oksida);
- takvi procesi mogu, ali i ne moraju uvijek, završiti samozapaljenjem gorivih tvari (statistički gledano, daleko češće završavaju nezamjetno - bez pojave ozbiljnijeg samozagrijavanja i bez samozapaljenja - zbog nedovoljne akumulacije topline unutar sustava gorive tvari, na koju utječe cijeli niz dalje navedenih ključnih/odlučujućih čimbenika koji omogućuju spontano zagrijavanje tvari do postizanja temperature njezina samozapaljivanja).

Samozagrijavanje tvari pod utjecajem samooksidacije i inih egzotermnih promjena tvari

Pojave samozagrijavanja moguće su u bilo kojem od agregatnih stanja tvari, tj. u onih u plinovitom, kapljevom ili čvrstom agregatnom stanju.

To je proces spontano postupnog (sporijeg ili bržeg) nagomilavanja (akumuliranja) sve veće i veće količine oslobođene topline u tvarima koji može biti uzrokovan stanovitim spontanom, vrlo složenim ili nešto jednostavnijim, stupnjevitim sukcesivnim, paralelnim i/ili kombiniranim fizikalnim, mikrobiološkim i/ili kemijskim egzotermnim promjenama tvari, kao što su:

- relativno slabi egzotermni fizikalni procesi adsorpcije (prijanjanja molekula) plinova ili para ili apsorbacije (upijanja, absorpcije, sorpcije) kapljevina na granici (površini) čvrste faze (tvari u čvrstom agregatnom stanju), kao primjerice požarno opasna spontana adsorpcija kisika (a potom i spontana oksidacija ugljika) na aktivnom (svježe proizvedenom) drvenom ugljenu, ili

primjerice adsorpcija nekih otrovnih plinova ili isparenja na česticama drvenog ugljena u filtrima vojnih ili industrijskih zaštitnih maski za zaštitu dišnih organa od bojnih ili industrijskih otrova,¹⁰ ili primjerice apsorbacija kapljevite vode ili adsorpcija vodene pare u tvari koje su (pre)osušene na razinu vlažnosti ispod one ravnotežne, u odnosu na vladajuću relativnu vlažnost okolnog zraka (tj. u odnosu na sadržaj vodene pare u zraku);¹¹

- slabiji ili jači egzotermni fizikalni procesi apsorbacije (upijanja) plinova na granici (površini) kapljevite faze (tvari u kapljevom agregatnom stanju);
- slabiji ili jači egzotermni kemijski procesi samooksidacije;
- slabiji ili jači egzotermni kemijski procesi polimerizacije;¹²
- slabiji ili jači egzotermni kemijski procesi izomerizacije;¹³
- slabiji ili jači egzotermni procesi kemijske razgradnje (razlaganja);¹⁴
- slabiji ili jači egzotermni procesi stanovitih fizikalnih promjena tvari;
- slabiji ili jači egzotermni procesi aerobnog disanja stanica živih organizama (metabolizma stanica) i djelovanja termofilnih i gljivičnih mikroorganizama;¹⁵
- slabiji ili jači egzotermni procesi hidratacije (reagiranja/spajanja tvari s vodom);¹⁶
- i ini slabiji ili jači egzotermni procesi.

Međutim, tu valja napomenuti kako sve spomenute egzotermne promjene tvari ne mogu ili ne moraju uvijek biti dovoljno egzotermne za uzrokovanje samozapaljenja ili spontanog samozapaljenja. Isto tako, svaka od navedenih vrsta egzotermnih promjena ne reagira jednako ili nije jednako osjetljiva na rast temperature koji je ključan za dovođenje tvari do stanja samozapaljenja/spontanog samozapaljenja i požara ili fizikalne, odnosno kemijske, eksplozije.¹⁷

Zato treba istaknuti kako su najčešći izvori požarno i/ili eksplozijski opasnog spontanog generiranja topline u tvarima egzotermne kemijske promjene. U najvećem broju slučajeva požara (ili eksplozija), iniciranih samozagri-

javanjem zbog takvih promjena, dominantnu ulogu su imali procesi oksidacije, polimerizacije, izomerizacije i razlaganja tvari. Pritom treba istaknuti kako su kemijske reakcije oksidacije (uključujući, naravno, i samooksidaciju s kisikom iz zraka) najučestalije od svih egzotermnih promjena tvari.

Kako je kisik prisutan u prostoru ambijenta (obično u okolnom zraku) njihova držanja najčešći oksidans u oksidacijskim procesima uzrokovanih samozagrijavanja i samozapaljenja tvari, posve zadovoljavajuće preventivno rješenje ovog problema najčešće se pronalazi u odgovarajućem načinu izoliranja takvih tvari od dodira s okolnim zrakom, tj. uporabom pogodnih, za zrak nepropusnih, pakiranih obloga ili njihovim držanjem/skladištenje u dobro zatvorenim/zabrtvljenim posudama ili spremnicima (eventualno i u atmosferi dovoljno visoke koncentracije plina CO₂, N₂, He ili Ar).

Zbog mogućnosti djelovanja mnoštva kombiniranih čimbenika utjecaja kontrolirajuće ili utječuće naravi, vrlo je teško predvidjeti kada stanovita, samozagrijavanju sklona, tvar (koja se, zbog takve sklonosti, ponekad još naziva i "aktivnom") može biti zahvaćena procesom samozagrijavanja.

Kako se najčešće susrećemo s požarima uzrokovanim samozagrijavanjem u masama tvari koje su u čvrstom agregatnom stanju, težište daljeg razmatranja ovog sigurnosnog i istražiteljskog problema posvećeno je njima.

Bogata iskustva kriminalističkog istraživanja slučajeva požara (pa i dijela eksplozija) uzrokovanih samozagrijavanjem i samozapaljenjem u čvrstih gorivih tvari pokazuju kako se istražitelji uzroka te vrste požara (i eventualne eksplozije) najčešće susreću s požarima (i eksplozijama) uzrokovanim:

1. oksidiranjem i polimeriziranjem masnih kiselina (sušivih ulja, ulja rabljenih pri toplinskoj obradi hrane i masnoća životinjskog podrijetla) u sklopu tvoriva celuloznog podrijetla (tj. onih drvnog podrijetla, odjeće i papira);

2. oksidacijom karboniziranih tvoriva (ugljena fosilnog podrijetla i drvenog ugljena);

3. enzimima inducirane oksidacije (bale sijena i kompost);

4. toplinom inducirane oksidacije tvoriva celuloznog podrijetla (obično vlakna drvnog podrijetla i odjeće);

5. reakcijama polimerizacije (plastike, gume, ljepila i čestica raspršivanjem nanesenih boja).¹⁸

Vrste tvari, više ili manje sklonih procesima samozagrijavanja (i samozapaljenja), kao i opći čimbenici koji utječu na te procese u njihovoj masi su danas relativno dobro poznati. Pogodan pregled vrsta tvari, odnosno znakovitih skupina tvoriva, poznatih po stanovitom stupnju moguće sklonosti procesu samozagrijavanja i samozapaljenja, predložen je u II. dijelu rada Tablicom 1.

Opći čimbenici koji, u većoj ili manjoj mjeri, utječu na mogućnost pojave takvih procesa u masama čvrstih tvari su:

1. Kemijska i fizikalna narav tvari.

2. Veličina i oblik hrpe, naslaga ili pakiranja te poroznost mase tvari.

3. Veličina čestica tvari (o kojoj ovisi i specifična površina mase samooksidaciji i/ili inim egzotermnim promjenama izložene tvari).¹⁹

4. Temperatura ambijenta skladištenja ili držanja tvari u prostoru stanovitog transportnog sredstva ili određene procesne tehnološke jedinice te temperatura mase uskladištavane, prevožene ili tehnološki obrađivane tvari.

5. Duljina trajanja razdoblja skladištenja, odnosno držanja tvari u prostoru stanovitog transportnog sredstva, ili razdoblja trajanja procesa tehnološke obrade unutar prostora stanovite procesne tehnološke jedinice.

6. Dostupnost zraka.²⁰

7. Koncentracija raspoloživog kisika dostupna česticama oksidaciji sklonih tvari.

8. Izoliranost mase tvari (kako glede konvekcijske i kondukcijske izmjene topline tako i glede izmjene mase tvari s okolinom, tj. glede otpora ulazu, izlazu ili strujanju i difuziji fluida - poglavito kisika iz zraka u oksidacijskim procesima/stadijima egzotermnih promjena u masi).

9. Način eventualnog pakiranja i slaganja jediničnih pakiranih masa (učinci eventualne višestruke pakiranosti, specifične složenosti te rasporeda) tvari.

10. Vlažnost tvari, atmosfere ambijenta njezina držanja i eventualni prodor padalinskih, poplavnih ili podzemnih voda.²¹

11. Gustoća tvari.

12. Sadržaj prirodnih ili umjetnih antioksidacijskih tvari ili dodanog kemijskog stabilizatora.²²

13. Sadržaj različitih vrsta onečišćenja (kontaminanata).²³

14. Sadržaj dviju ili više vrsta različitih (heterogeno ili homogeno izmiješanih) sastavnica u strukturi mase tvari.²⁴

Opća i posebna uloga svakog od njih te u sklopu niza relativno vrlo složenih mogućih kombinacija i inačica uzajamnih međudjelovanja s inim, ili sa skupinama inih, međusobno čvrsto isprepletenih i usko povezanih, čimbenika utječaja, bit će predmetom i daljih stručnih razmatranja u sklopu ovog i sljedećih tekstova o konkretnim znakovitim skupinama i pojedinim predstavnicima tvari sklonim štetnim i požarno opasnim pojavama samozagrijavanja i samozapaljenja.

Ovdje odmah treba istaknuti kako, u preventivskom smislu, najveći i pravodobni doprinos sigurnosti od takvih štetonosnih, pa i pogibelnih, pojava mogu i moraju dati ponajprije proizvođači tvari poznatih po sklonosti takvim opasnim pojavama. Naime, oni su zakonski obvezatni istražiti, sami primijeniti i osigurati mogućnost buduće špediterske i korisničke primjene odgovarajućih pouzdanih mehanizama i normi (posvemašnje ili "društveno prihvatljive") razine njihove djelotvorne kontrole, počevši od raspoloživih mogućnosti preventivne intervencije glede otklanjanja ili reduciranja vrsta i razina mogućih rizika koji proizlaze iz specifičnih značajki čimbenika opisanog kao "kemijska i fizikalna narav tvari".

Hoće li pojava spontanog zagrijavanja (samozagrijavanja) uzrokovati samozapaljenje ili spontano samopaljenje neke čvrste gorive tvari, ovisi ponajprije o nekoliko ključnih čimbenika:

- brzini generiranja (stvaranja) i uklanjanja (odvođenja) topline iz tvari koja se spontano oksidira i/ili na ine načine egzotermno mijenja (koje se izražavaju u $J s^{-1}$ ili W);

- temperaturi samopaljenja vlaknaste ili praškaste gorive tvari, odnosno ugljikovodika, plina ili pare stvorene/oslobođene tijekom procesa toplinske razgradnje i/ili (nepotpune) oksidacije, tj. tijekom procesa ine relevantne egzotermne promjene tvari;²⁵
- specifičnoj površini stanovitog ugljikovodika ili ine samooksidaciji i/ili inim egzotermnim promjenama izložene tvari (koja se izražava u $cm^2 g^{-1}$);²⁶
- sadržaju vlage u atmosferi i u tvari (koji može, kako će se poslije pokazati, imati nekoliko, posve različitih ili posve suprotnih, utjecaja na procese samozagrijavanja i samozapaljenja), a koja se u oba slučaja obično izražava u % relativne vlažnosti ili, za tvari, u $[g_{H_2O} kg_{tvari}^{-1}]$.

Proces razvoja samozagrijavanja do nastanka samozapaljenja u sklopu čvrstih tvoriva (materijala) se može zbivati samo ako ona imaju sva tri ova navedena svojstva.²⁷

- poroznost mase,
- permeabilnost (propusnost) mase i
- sposobnost oksidiranja.

Zato, kada zbog procesa samozagrijavanja stanovite tvari dođe do nastanka pojave tinjanja (tj. pojave užarenja i dimljenja) unutar pojedinih dijelova njezine mase, goriva tvar bi trebala reagirati karboniziranjem - bez pojave taljenja! U protivnom, dolazi do gubitka kakvoće svojstva poroznosti i permeabilnosti, a potom, zbog toga, i do inhibiranja (usporavanja, pa i možebitnog blokiranja) procesa samozagrijavanja u masi tvari.

Najveći dio požarno opasnim egzotermnim fizikalnim i/ili (bio)kemijskim promjenama sklonih vrsta čvrstih gorivih tvoriva već prirodno sadrži (odnosno nakon proizvodnje, žetve, vađenja, prerade, skladištenja ili pakiranja, dobivaju, tvore, koncentriraju ili i dalje zadržavaju) svoj specifičan fizikalno i/ili (bio)kemijski aktivan supstrat. (Bio)kemijski aktivan supstrat ključan je za mogućnost samoiniciranja i nesmetanog razvoja procesa njegovih egzotermnih promjena i koji za proces samozagrijavanja relativno lako može postići povoljnu čvrstu strukturu - sa sva tri prije navedena, nužno potrebna, svojstva (kao što je to primjerice u slučaju vlažnog sijena, balirane

svježe trave, naslaga stočne silaže, uskladištenih žitarica, uskladištenog sjemenja uljarica ili njihovih vrućih ostataka nakon tiještenja ulja, svježe iskopanih ugljena, svježe proizvedenog drvnog ugljena itd.).

U ostalih vrsta gorivih tvoriva njihova čvrsta porozna (dobro upijajuća) masa može, u prvim stadijima samoiniciranja i razvoja procesa samozagrijavanja, imati samo ulogu privremenog inertnog supstrata, tj. samo porozne, permeabilne te kasnijoj burnoj (tinjajućoj i plamtećoj) oksidaciji sklone, nosive podloge za upijen fizikalno i/ili (bio)kemijski spontano egzotermno reagirajući aktivni supstrat - kao što su to, primjerice, materijali pamučnih krpa ili drvene piljevine koji mogu biti natopljeni ili zamašteni lanenim ili inim samooksidaciji i polimerizaciji sklonim uljem.

Postoji i mogućnost, na koju ukazuje i relativno mali broj primjera slučajeva požara uzrokovanih samozagrijavanjem i samozapaljenjem, da čak i stanovita negoriva tvoriva čvrste porozne (dobro upijajuće) strukture mase, koja (što je vrlo važno) mogu podnijeti relevantno vrlo visoke temperature ambijenta držanja, bez pojava taljenja ili kemijskog razlaganja, kao što je primjerice termoizolacijska mineralna (tzv. kamena) vuna, u uvjetima izloženosti neuobičajeno visokim temperaturama ambijenta, kao posvemašnje (trajno) inertni supstrat ipak pogodujuće djeluju na razvoj procesa samozagrijavanja i pojavu samozapaljenja - čak i za one relativno vrlo/iznimno slabo aktivne supstrate, kao što su loživa ulja, dizelska goriva i maziva motorna ulja ili masti (koji su poznati po posve zanemarivoj sklonosti samooksidaciji i samozagrijavanju). Takvi temperaturno i samooksidacijski povoljni uvjeti lako mogu biti uspostavljeni u slučajevima curenja, istjecanja ili prskanja spomenutih slabo isparljivih gorivih kapljevina ili masti po negorivim termoizolacijskim oblogama parovoda ili inih cijevi postrojenja kojima kontinuirano struje vreli fluidi te dovoljno dugog razdoblja izloženosti vrelom nauljenom/zamaštenom termoizolacijskom materijalu kisiku iz zraka.

U najvećem broju slučajeva požara uzrokovanih samozagrijavanjem i samozapaljenjem, čvrste gorive podloge (kako aktivne tako i početno inertne supstrate) čine tvoriva organskog podri-

jetla, kao što su ona prirodnog, skoro uvijek biljnog, podrijetla (npr.: pamučni proizvodi, drvo i proizvodi na osnovi drva, žitarice, uljarice i prirodni ugljeni) ili tvoriva umjetne organske kemijske građe, kao što su ona na osnovi pojedinih vrsta (tj. netaljivih/ termoreaktivnih) i struktura (tj. spužvastih, poroznih ili usitnjenih) polimera.

Kako će se poslije pokazati, u nekim (kriminalistički relativno ili vrlo rijetkim) slučajevima, ulogu aktivnog - odnosno inertnog - supstrata mogu, u određenim uvjetima i pod određenim okolnostima, imati i stanovite normno gorive (ili barem uvjetno sagorive) tvari anorganskog podrijetla, kao što su vlažne prašine nekih lakih kovina (Mg, Al, Zn, Zr) ili neka čvrsta mineralna gnojiva (npr. tipa kutinskog "KAN" i "NPK") - kao aktivni supstrati - te masne strugotine, glodačka "šprena" ili sitniji otpiljci lakih kovina (Mg, Al, Zn), ali i pojedinih teških, kovina (Fe, U, Pt itd.) - kao inertni supstrati.

Sklonost samozagrijavanju u pojedinih gorivih tvarima, osim o prije navedenim i objašnjenim značajkama, ovisi također i o vrijednostima veličine mase tvari te o načinima i oblicima njenog odlaganja, držanja ili pakiranja, kao i o obilježjima okoline njezinog transporta, smještaja, obrade ili uporabe. Naime, takva požarno opasna sklonost nije svojstvo koje ovisi samo o požarno opasnim obilježjima pojedinih tvari, kao što su to primjerice značajke temperature plamišta i/ili temperature samozapaljenja. Zbog toga i nije baš tako jednostavno prosuditi razinu ove vrste opasnosti, osim na način postupne eliminacije svih onih znakovitih uobičajenih vrijednosti veličine mase, načina odlaganja, držanja ili pakiranja i uvjeta smještaja pojedinih vrsta i oblika tomu inače sklonih tvari za koje se pokusima može provjeriti kako se nisu sposobna samozagrijavati. Zato uvijek treba uzimati u obzir, kako znakovite posebnosti vrste, veličine i oblika odlaganja, slaganja ili pakiranja stanovite vrste tvari tako i znakovita obilježja uvjeta i okoline njezina držanja.

Poznato je kako se jednaki obujam iste vrste samozagrijavanju sklone čvrste gorive tvari ne ponaša jednako kada je sva njezina masa pakirana u obliku stanovitog simetričnog geometrijskog tijela (npr. odlaganjem u obliku stožaste ili piramidalne hrpe rasutog tvoriva - u nekom

podnom ili katnom skladištu ili odlagalištu, odnosno pakiranjem u obliku kugle, kocke, prizme pravokutnog presjeka ili valjka - unutar tako oblikovanih pakiranih bala ili vreća, tj. unutar slično tomu oblikovanih velikih skladišnih prostora silosa, teretnih vagona ili brodskih spremišta/stiva za rasute terete) ili u obliku relativno niskog/plitkog sloja, po tlu skladišta šire rasute hrpe/naslage. Razlog tomu je, naravno, mnogo bolja toplinska izoliranost unutarnjih slojeva mase čvrste gorive tvari okolnom masom iste pri prvospomenutom načinu pakiranja/skladištenja. Zbog toga su, primjerice, hrpe lanenim ili inim samooksidaciji sklonim uljem zamaštenih krpa mnogo podložnije samozagrijavanju od istih takvih krpa razasutih i obješenih na užu za sušenje rublja ili razasutih po tlu.

Tomu treba dodati kako pakiranje pojedinih vrsta samozagrijavanju slabije sklonih proizvoda u vreće umjerenih dimenzija može biti dovoljno djelotvorna mjera sprečavanja ili bitnog odlaganja početka procesa samoubrzavajućeg samozagrijavanja, čak i onda ako se one potom slažu u velike hrpe. To je zbog toga što takav način pakiranja i slaganja ipak može osigurati dovoljno hlađenje hrpa vreća kroz procjepe između naslaga vreća. Još bolji rezultati u preveniranju procesa samozagrijavanja postižu se ako je tvorivo od kojeg su vreće izrađene relativno nepropusno za zrak. Međutim, čak i donekle propusna tvoriva stijenki vreća mogu imati zadovoljavajući učinak u reduciranju dostupnosti kisika iz zraka unutarnjosti mase samozagrijavanju sklonog proizvoda.

Posve zatvoren i dobro zabrtvljen prostor pakiranja ili držanja samozagrijavanju više ili vrlo sklonih čvrstih tvari (npr. plastičnom folijom čvrsto omotanih bala, odnosno zabrtvljenih otvora kontejnera, silosa, spremnika ili stiva) može, u stanovitom trenutku, osigurati presijecanje daljeg, štetnijeg i požarno opasnog, razvoja procesa samozagrijavanja zbog natkritičnog reduciranja ili povemašnjeg eliminiranja čimbenika permeabilnosti (propusnosti) tako pakirane/držane čvrste mase gorive tvari - jednog od tri prije spomenuta nužna svojstva za nesmetan razvoj samozagrijavanja do nastanka samozapaljenja u sklopu čvrstih gorivih tvari - koji omogućava difuziju kisika (iz zraka) u dubinu mase tvari. Naime, bez dalje nesmetane opskrbe kisikom

proces samooksidacije i samozagrijavanja tvari se usporava i prekida. Tako se, primjerice, čak ni samozagrijavanju i samozapaljenju posebno vrlo sklone krpe zamaštene lanenim uljem neće uspjeti zbog samooksidacije bitnije samozagrijati ako ih se natrpa u poklopcem dobro zabrtvljenu metalnu kantu ili bačvu (proces prestaje čim se potroši sav raspoloživ kisik iz zraka u takvoj posudi).

Bitno reduciranje ili skoro posvemašnje eliminiranje prisutnosti kisika u atmosferi skladišnih pakiranja, posuda, spremnika ili silosa, u kojima nije predviđen/nužan redoviti ili povremeni boravak ljudi, može se postići i tehnološki složenijim, nešto skupljim, ali i trajnijim te pouzdanijim, prije već spomenutim, preventivskim rješenjem: inertiziranjem atmosfere pomoću pogodnog, kemijski dovoljno inertnog, plina (ponajčešće dušika ili ugljičnog dioksida, a za posebne slučajeve samo helija ili argona, koji su jedini kemijski dovoljno inertni za atmosferu skladištenja/pakiranja i eventualnu potrebu gašenja požara samooksidaciji, samozagrijavanju i samozapaljenju, zapravo spontanom samopaljenju, sklonih tzv. "pirofornih" gorivih kovina u prahu).

Najmanja vrijednost veličine temperature okoline ili temperature kojoj može biti izložena čvrsta goriva tvar, koja je nužna i dovoljna za nastanak pojave samozapaljenja putem požarno opasnog procesa samozagrijavanja, je općenito znatno niže vrijednosti veličine od najmanje temperature samopaljenja za istu čvrstu gorivu tvar - bez djelovanja procesa samozagrijavanja na nju. Tako je, primjerice, utvrđeno kako se pamučni (privremeno inertni) gorivi supstrat, obrađen lanenim uljem (kemijski aktivnim supstratom), može - nakon stanovitog vremena (nakon samozagrijavanja na dovoljno visoku temperaturu) - i samozapaliti ako ga se izloži temperaturama okoline nešto nižima od normalnih ($< 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ - zapravo, već negdje $\geq 10\text{ }^{\circ}\text{C}$).

Teškopredvidiva narav i mogući razmjeri veličine požarnih opasnosti od procesa samozagrijavanja i samozapaljenja postaju još razvidniji ako se pritom ima na umu kako je temperatura plamišta (tj. sposobnost pripaljivosti para plamenom) u lanenog ulja, kao kemijski aktivnog supstrata u procesu samozagrijavanja i samozapaljenja, tek negdje oko $222\text{ }^{\circ}\text{C}$, a njegova temperatura samopaljenja (tj. spontanog planuća

para u smjesi sa zrakom, u vreloj atmosferi) još i viša - tek oko 343 °C. Temperatura samopaljenja krpa od kemijski čistog pamučnog tvoriva, kao privremeno inertnog supstrata u prvim stadijima procesa samozagrijavanja, ovisno o obilježjima vrste i načina njihove izrade (tkanja) te odabrane normne metode ispitivanja, kreće se u rasponu između 230 - 302 °C.

Kako, dakle, u razvoju procesa samozagrijavanja i nastanku samozapaljenja primarnu ključnu ulogu imaju dva čimbenika: brzina stvaranja topline u tvari i brzina odvođenja topline iz tvari, nužno ih je detaljnije razmotriti.

Izmjena topline s okolinom mase stanovite čvrste tvari koja se samozagrijava događa se na njezinoj površini. Poznato je kako se toplina s tijela relativno nižih temperatura u okolnu atmosferu (zrak) odvodi uglavnom mehanizmom konvekcije (strujanja). Na svim onim mjestima gdje tijelo dodiruje površinu druge čvrste tvari izmjena topline zbiva se mehanizmom kondukcije (vođenja). Mehanizam izmjene topline s okolinom radijacijom (zračenjem) postaje utjecajan tek kod tijela zagrijanih na visoke temperature. To su, primjerice, sve one situacije kada se masa tvari do te mjere samozagrije da se objektivno može pretpostaviti kako je u njezinoj nutрини već došlo do pojave tinjajućeg samozapaljenja. U tom slučaju, a poglavito u slučaju konačnog nastanka plamtećeg izgaranja na površini njezine mase, uz još uvijek dominirajući konvekcijski mehanizam odvođenja topline u okoliš, vrlo intenzivno se zbiva i onaj radijacijskog tipa.

Znamo da ako se toplina stvara brže nego li se odvodi, dolazi do njezina akumuliranja u svim zonama (žarištima) zbivanja egzotermnih procesa unutar mase tvari, pa temperatura tvari na takvim mjestima raste. Opća jednadžba brzine akumuliranja energije u slučajevima pojave i nastavka procesa egzotermnih reakcija, primjerice u masama čvrstih tvari oblika kocke, izvedena sukladno I. glavnom stavku (zakonu) termodinamike (tzv. "zakonu održanja energije"²⁸), glasi ova jednadžba:²⁹

$$\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} = k \nabla^2 T + \rho Q A e^{-E/RT} \quad [1]$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{BRZINA} \\ \text{AKUMULIRANJA} \\ \text{TOPLINE} \end{array} \right\} = \left\{ \begin{array}{l} \text{BRZINA VODENJA} \\ \text{(KONDUKCIJE)} \\ \text{TOPLINE} \end{array} \right\} + \left\{ \begin{array}{l} \text{BRZINA STVARANJA} \\ \text{TOPLINE EGZOTERMNIM} \\ \text{REAKCIJAMA} \end{array} \right\}$$

gdje je:

ρ - gustoća tvari koja se izražava u $[\text{kg m}^{-3}]$;

C_p - specifični toplinski kapacitet (specifična toplina) tvari/tvoriva (materijala) koja se izražava u $[\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}]$;

$\frac{\partial T}{\partial t}$ - promjena temperature tvari s promjenom vremena koja se izražava u $[\text{K s}^{-1}]$;

k ili λ - koeficijent toplinske vodljivosti (prohodnost) tvari koja se izražava u $[\text{J m}^{-1} \text{K}^{-1} \text{s}^{-1}]$;

∇^2 - tzv. "nabla kvadrat", označuje Laplaceov operator parcijalne diferencijalne jednadžbe provođenja topline u Kartezijevu (tj. u trodimenzijskom) koordinatnom sustavu, za trodimenzijske čvrste tvari oblika kocke;

T - apsolutna temperatura koja se izražava u Kelvinima $[\text{K}]$;

Q - toplina egzotermnih reakcija koja se izražava u $[\text{J mol}^{-1}]$;

A - Arrheniusova empirijska konstanta nazvana "faktor čestine (frekvencije)", "preeksponecijalni faktor" ili "reaktivnost" koja se izražava u $[\text{s}^{-1}]$,³⁰

e - baza prirodnih logaritama (2,71828...);

E (ili E_a) - empirijska konstanta nazvana "prividna energija aktivacije" promatrane kemijske reakcije koja se izražava u $[\text{kJ mol}^{-1}]$;

R - opća plinska konstanta koja se izražava u $[\text{kJ mol}^{-1}]$.

Slično tomu, sukladno I. glavnom stavku (zakonu) termodinamike, mogu se lako izvesti i opće jednadžbe brzine akumuliranja energije u cilindričnim, valjkastim ili u kuglastim oblicima čvrstih tvari (promatranim u cilindričnom, odnosno u sfernom koordinatnom sustavu), a putem nešto složenijih ili vrlo složenih matematičkih izvoda i u stožastim, prizmatnim, pločastim, pa i u geometrijski puno složenijim ili posve nepravilnim oblicima čvrstih tvari, u svim slučajevima potrebe raščlanjivanja pojave generiranja egzotermnih reakcija u masama takvih geometrijskih oblika.

Mehanizam rasta topline u masi stanovitog samozagrijavanju sklonog tvoriva (materijala) može se pojednostavljeno predočiti i lakše pojmiti ako promotrimo krivulju br. 1 na slici 3, kojom je, funkcijom ekspanencijalnog rasta, predočena

brzina generiranja (stvaranja) topline (Q_{gen}),
ovisno o temperaturi mase tvoriva (T_m).

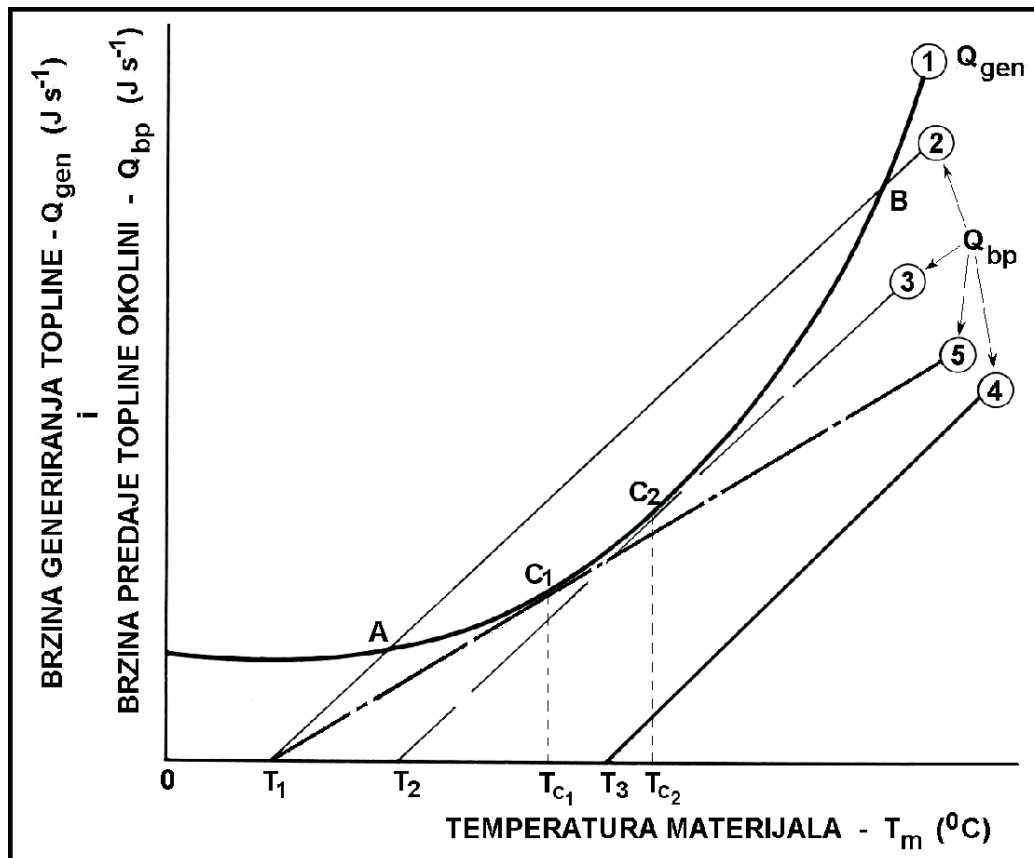
Dok god je temperatura mase promatranog tvoriva (T_m) jednaka temperaturi ambijenta (T_a) njegova smještaja, kojeg čini okolni zrak, predaja topline mase tvoriva njegovoj okolini jednaka je ničtici (vidi sliku 4).

Ako je temperatura ambijenta (okoline, tj. okolne atmosfere zraka) vrijednosti veličine T_1 (tj. $T_a = T_1$), brzina predaje topline tijela njegovoj okolini (Q_{bp} , tj. gubitka topline s tvoriva na njegovu okolinu) događat će se prema izrazu 2 (krivulja br. 2):

$$Q_{bp1} = K_1 (T_m - T_1) \quad [2]$$

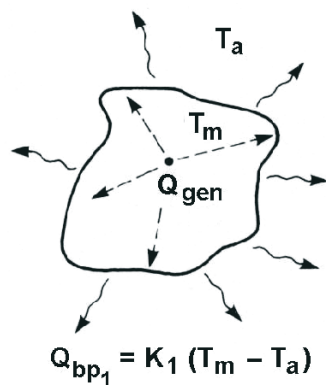
Na sjecištu tih dviju krivulja (u točki A) uspostavlja se stanje toplinske ravnoteže, što rezultira stabilnim stanjem.³¹ To znači kako se nekontrolirani rast količine topline (tzv. "toplinski bijeg") u masi tvoriva ne može dogoditi!

Drugim riječima, više će se topline predavati okolini nego li što će se u masi samozagrijavanju sklonog tvoriva stvarati, pa će se temperatura mase tvoriva neprestance održavati pri onoj temperaturi koja nije opasna za razvoj pojave ubrzanog samozagrijavanja i samozapaljenja (tj. pri onoj temperaturi koja je definirana položajem točke A).



Slika 3. Grafikon općeg prikaza mogućih brzina stvaranja (generiranja) topline u masi samozagrijavanju sklonih tvari i mogućih brzina predaje topline takvih tvari okolišu (tj. mogućih brzina "gubljenja" njihove topline u okolišu) pri različitim mogućim ambijentalnim uvjetima njihova držanja

Figure 3. General presentation of the possible rate of heat generation in substances prone to self-combustion and possible rate of heat release into the environment (i.e. possible rate of heat loss into the environment) in different ambient conditions



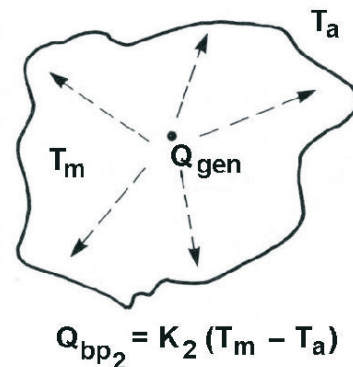
Slika 4. Izmjena egzotermnim procesima generirane topline u središtu mase samozagrijavanju sklonog tvoriva s njegovim ambijentom/okolnim zrakom (uglavnom konvekcijskim mehanizmom)

Figure 4. Exchange of heat generated by exothermic processes in the centre of a substance prone to self-combustion with ambient air (chiefly through a convection mechanism)

Međutim, ako kojim slučajem temperatura okoline držanja tog istog tvoriva poraste s temperature T_1 na temperaturu T_2 , brzina predaje topline okolini zbit će se prema krivulji br. 3. Ona ujedno tvori granični slučaj pri stanovitoj tzv. kritičnoj temperaturi zagrijanosti mase skladišne hrpe ili inog oblika skladišnog sloga tog tvoriva - T_{c2} . Grafički je definirana položajem dodirne točke C_2 koju krivulja br. 3 tvori kao tangenta krivulje br. 1. Položaj točke C_2 jasno ukazuje na uspostavljanje već vrlo opasnog stanja nestabilne toplinske ravnoteže.³²

Ako temperatura ambijenta T_2 , koju u predočenom općem primjeru "aktivnog" tvoriva možemo nazvati kritičnom temperaturom ambijenta, dalje poraste na vrijednost veličine T_3 , brzina predaje topline okolini zbit će se prema krivulji br. 4, pa će se proces požarno vrlo opasnog "toplinskog bijega" (neometanog samoubrzavajućeg rasta količine akumulirane topline) - tj. proces samoubrzavajućeg samozagrijavanja u masi promatranog tvoriva, sve do trenutka nastanka pojave samozapaljenja - zaista i dogoditi !!!

Kada se radi o slučaju nekog toplinski bolje izoliranog (sporije hlađenog), odnosno glede



Slika 5. Izmjena egzotermnim procesima generirane topline s okolnom (prevelikom ili toplinski dobro izoliranom) masom tvoriva oko središta najintenzivnijih egzotermnih (bio)kemijskih procesa (kondukcijskim mehanizmom)³³

Figure 5. Exchange of heat generated by exothermic processes with surrounding (too great or well insulated) mass of material around the centre of the most intense exothermic (bio)chemical processes (through a conduction mechanism)

količina (masa, dimenzija) prevelikog, pakiranja, hrpe ili sloja tvoriva sklonog samozagrijavanju (kao na slici 5), smještenom u okruženju atmosfere zraka jednake početne temperature (T_1), brzina predaje topline takvog toplinski bolje izoliranog tijela njegovoj okolini događat će se prema izrazu 3 (krivulja br. 5):

$$Q_{bp2} = K_2 (T_m - T_1) \quad [3]$$

gdje K_1 i K_2 predstavljaju nagibe (koeficijente smjera) navedenih krivulja u obliku pravca, za slučaj kada je $K_2 < K_1$, pa je i $Q_{bp2} < Q_{bp1}$!

Položaj krivulje br. 5 (tj. nagib i dodirno mjesto C_1 s krivuljom br. 1) ukazuje na uspostavljanje bitno drugačije, u ovom slučaju bitno niže, vrijednosti veličine kritične temperature ambijenta držanja takvog samozagrijavanju sklonog tvoriva, već pri T_1 . Ova krivulja ujedno pokazuje kako temperatura mase promatranog tvoriva (T_m) može u tom trenutku biti bitno više vrijednosti (npr. za 20 - 30 °C ili više) od vrijednosti veličine kritične temperature ambijenta (T_a), tj. kako masa tvoriva već može postići tzv. kritičnu temperaturu mase skladišne hrpe ili inog oblika skladišnog sloga tog tvoriva već pri T_{c1} .

Pojednostavljeno predočeni³⁴ mehanizam rasta topline u masi stanovitog samozagrijavanju sklonog tvoriva je tek jedan od ključnih čimbenika vezanih uz kompleksnu problematiku brzine stvaranja topline u tvari i brzine odvođenja topline iz njih, u sklopu još složenije problematike "uzroka" pojave požarno opasnog samo- zagrijavanja prilikom skladištenja prevelikih ili u neadekvatnim uvjetima (i/ili pri neadekvatnim specifičnim okolnostima) držanih hrpa, naslaga ili pakiranja samozagrijavanju sklonih tvari.

Vrlo kompleksna narav, složen individualni i, poglavito, istodobni uzajamni utjecaj mnoštva općih i za pojedine tvari vrlo specifičnih čimbenika uzroka problema požarno opasnog samozagrijavanja, u niza tomu sklonih (sličnih, ali i posve različitih) vrsta tvari, zahtijeva njihovo dalje, još detaljnije i cjelovitije/sveobuhvatnije, sustavno stručno razmatranje.

Tako je, primjerice, prije razvidno pokazano kako u slučaju brže predaje (gubitka) topline u okoliš, tj. bržeg hlađenja tvari (mehanizmima kondukcije ili vođenja, konvekcije ili strujanja i radijacije ili zračenja topline), od brzine generiranja (egzotermnog oslobađanja, tj. stvaranja) topline, temperatura tvari ostaje jednaka temperaturi okoliša.³⁵ U protivnom, ona počinje postupno rasti u hrpi (naslagama, slojevima ili pakiranju) tvari.³⁶

Međutim, zahvaljujući relativno vrlo slaboj toplinskoj vodljivosti (tj. vrlo maloj toplinskoj prohodnosti) najvećeg dijela čvrstih gorivih tvari poznatih po sklonosti samozagrijavanju³⁷, poglavito onih usitnjenih, zrnatih ili rastresitije vlaknaste ili porozne spužvaste, tkaninaste/tekstilne strukture, najveći dio egzotermnim promjenama oslobađane topline se zadržava unutar hrpi ili naslaga tvari.

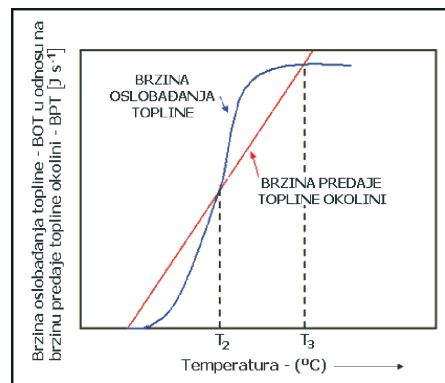
Rast temperature tvari, zahvaljujući egzotermnosti prije navedenih spontanih fizikalnih, mikrobioloških i/ili kemijskih promjena tvari, utječe na pojavu novih i/ili na ubrzanje započetih egzotermnih kemijskih reakcija, što uzrokuje dalji rast temperature tvari. Pritom, naravno, raste i brzina predaje (tj. gubljenja) dijela nastale topline (u) okolišu.

Međutim, kako je to prije i grafički pokazano, dok brzina predaje topline okolišu raste linearno s rastom temperature mase tvari, dotle brzina egzotermnih kemijskih reakcija, a time i brzina

egzotermnog generiranja topline u slojevima tvari, raste eksponencijalno s rastom temperature u masi tvari.³⁸

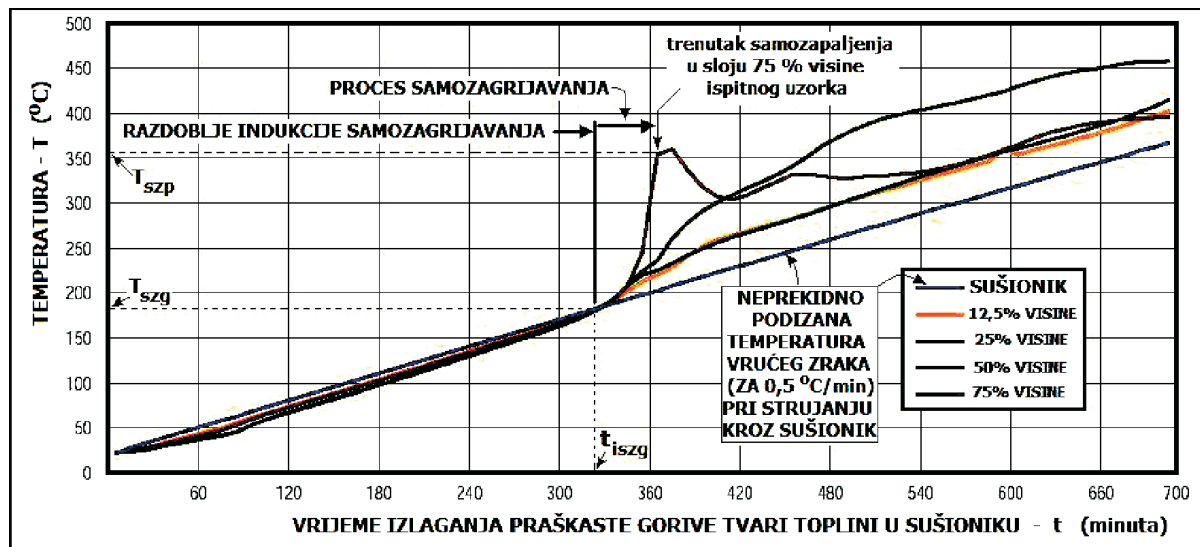
Zbog toga, brzina stvaranja topline može lako nadmašiti brzinu gubljenja topline na okoliš i uzrokovati rast temperature u hrpi, naslagama ili pakiranju tvari (vidi još i sliku 6).³⁹

Dakle, proces samozagrijavanja, zapravo, započinje u onom trenutku, tj. pri onoj temperaturi tvari, kada brzina stvaranja topline postane veća od brzine gubljenja topline na okoliš. Tu temperaturu nazivamo temperaturom nastupanja procesa samoubrzavajućeg samozagrijavanja, temperaturom "toplinskog bijega" procesa samozagrijavanja ili, pojednostavljeno, temperaturom nastanka samozagrijavanja (T_{szg}). Ona ne ovisi samo o kemijskim i fizikalnim obilježjima kao što su kinetika i entalpija (toplina) kemijskih reakcija, već i o cijelom nizu vrlo utjecajnih (prevencijski, kriminalistički i forenzično vrlo važnih) čimbenika.



Slika 6. Pojednostavljeni uopćeni prikaz situacije kada, pri stanovitoj temperaturi zagrijanosti tvari T_2 , brzina egzotermno oslobađane (tj. generirane) topline (BOT) postaje veća od brzine predaje topline okolini (BPT), tj. "gubljenja" topline u okolišu, kada nastupa sporiji ili brži proces samozagrijavanja tvari, i kada, nešto ili podosta kasnije, pri postizanju temperature T_3 nastupa njezino samozapaljenje (kao kod sijena) ili relativno brzo spontano samopaljenje (kao kod tzv. "pirofornih" tvari)

Figure 6. Simplified presentation of a situation when at a given temperature T_2 the rate of exothermically released heat becomes greater than the rate of release into the environment, i.e. the loss of heat into the environment with slower or faster self-heating process taking place, and at a subsequently reached temperature T_3 starts self-combustion (as with hay) or relatively fast spontaneous self-combustion (as with the so-called pyrophoric substances)



Slika 7. Grafički prikaz promjene temperature u različitim slojevima uzorka praškaste gorive tvari (sklone samozagrijavanju i samozapaljenju) s vremenom postupno vođenog prisilnog zagrijavanja u sušioniku za sušenje proizvoda vrućim zrakom poradi njegova dehidriranja (uklanjanja vlage iz materijala); (Ispitivanje je provedeno zbog forenzičnog utvrđivanja uzroka požara i odgovornosti za nastalu štetu na tehnološkoj jedinici (sušioniku) i materijalu. Ono je pokazalo kako je tehnološka operacija sušenja i dehidriranja vođena predugotrajno (dulje od razdoblja indukcije procesa samozagrijavanja u sloju te tvari, uobičajene debljine te pod forenzično identičnim i inim spornim uvjetima vođenja te tehnološke operacije), što je uzrokovalo nastupanje procesa samoubrzavajućeg samozagrijavanja (tj. pojavu tzv. "toplinskog bijega" tog procesa), a ubrzo potom i nastanak samozapaljenja materijala u tunelu sušioničke peći.)⁴¹

Figure 7. Temperature change in different layers of powdery combustible substance (prone to self-heating and self-combustion) with time of gradual forced heating in a hot air dryer used for dehydration. The testing was done to establish forensically the cause of fire and the responsibility for the damage to the dryer and material. It revealed that the drying and dehydration was too long (longer than the induction of self-heating process in the substance layer of usual thickness under forensically identical and other conditions in this operation) causing self-accelerating self-heating (heat escape) and, soon after, self-combustion of the material in the dryer tunnel

Kako bi proces samozagrijavanja uopće mogao započeti, tvari sklone tomu moraju stanovito vrijeme biti izložene nekoj, dovoljno visokoj (obično povišenoj),⁴⁰ temperaturi ambijenta (T_a) ili temperaturi nekog lokalno djelujućeg i jačeg (namjerno uvedenog ili slučajno nazočnog) umjetnog toplinskog izvora (T).

To vrijeme (zapravo, razdoblje) nazivamo vremenom ili razdobljem indukcije samozagrijavanja (t_{iszg}) - vidi sliku 7. Ono ovisi o temperaturi. Što je ta temperatura viša, razdoblje indukcije je - skoro u pravilu - kraće!

Dakle, ta inicijalna (početna, možebitno poticajna) temperatura držanja ili zagrijanosti stanovitog oblika i veličine hrpe, naslaga ili pakiranja neke samozagrijavanju sklone tvari

može biti odlučujući čimbenik za nastanak ili za izostanak pojave njezinog samozapaljenja.

Obično se takve za iniciranje procesa samozagrijavanja opasno povišene temperature, kojima mogu biti induksijski dovoljno dugotrajno izloženi pojedini oblici i veličine masa skladištenja, pakiranja ili obrade stanovitih tvari, susreće ponajčešće u industrijskim i poluindustrijskim procesima:

- ubrzanog (sušioničkog) prosušivanja najrazličitijih vrsta prevlažnih sirovina i proizvoda za ljudsku i životinjsku prehranu biljnog podrijetla;
- proizvodnje dehidriranih inačica prehrambenih artikala (zbog produljenja vijeka

- trajanja/konsumne uporabivosti takvih proizvoda);
- toplinske obrade sjemenja uljarica pri tiještenju ulja (zbog dobivanja većeg iscrpka ulja iz njih);
- mljevenja i prosijavanja žitarica ili inih samozagrijavanju sklonih tvoriva (zbog topline mehaničkog trenja tvoriva u mlinovima i na vibracijskim sitima);
- proizvodnje i slojevitog slaganja (jedne na druge ili jedne do drugih) nedovoljno ohlađenih šperploča, lesonitnih, iveričnih, laminatnih, pa i nekih vrsta gorivih heraklitnih ploča;
- dubokog prženja u ulju i pakiranja još vrelih (neohlađenih) masa pojedinih prehrambenih artikala dovoljno porozne strukture (uštipci, čips, pržene ribice i sl.);
- sušenja (i peglanja) u velikih praonica rublja, masnih krpa i inih tekstilnih proizvoda
- itd.

Osnove matematičkih modela pogodnih za preliminarnu preventivsku raščlambu opasnosti⁴²

"Frank-Kamenetskijev model" raščlambe

Matematički model, koji je već 1939. g. objavio i, u dopunjenom obliku, ponovo 1969. g. javnosti izložio ruski znanstvenik David A. Frank-Kamenetskii⁴³, na tragu prvih teoretskih radova na temu pojava samozagrijavanja (primjenjivih samo na plinove i kapljevine) svojeg nešto starijeg ruskog kolege Nikolaja Semenova iz 1928. g., danas se, među inim, vrlo uspješno primjenjuje:⁴⁴

- u kemijskom inženjerstvu i tehnologiji, tj. u planiranju, projektiranju, raščlambi, nadzoru i upravljanju pojedinim vrstama tehnoloških procesa i operacija;
- u inženjerstvu sigurnosti i zaštite od požara i eksplozija (ISIZOPIE);
- u suvremenom aktuarskom primijenjenom inženjerstvu (pri ekspertnom osiguravateljskom raščlanjivanju i prosuđivanju posebno velikih industrijskih i transportnih požarnih i eksplozijskih rizika);

- pri ekspertnom osiguravateljskom istraživanju načina, uzroka, uvjeta i okolnosti nastanka golemih materijalnih šteta uzrokovanih požarom ili eksplozijom i
- pri ekspertnom kriminalističkom (forenzičnom) istraživanju/vještačenju pojedinih slučajeva požara i eksplozija⁴⁵.

Kako za raščlanjivanje niza, za takvu vrstu analize pogodnih, primjera procesa samozagrijavanja - zbog pravodobnog preventivskog predviđanja kritičnih temperaturnih uvjeta skladištenja, transporta ili tehnološke obrade različitih veličina hrpa ili drugačijih oblika naslaga mnogih vrsta tvari sklonih samozagrijavanju i samozapaljenju - tako i za osiguravateljsko i kriminalističko prosuđivanje mogućnosti eventualnog postojanja takvih povoljnih uvjeta za razvoj procesa samozagrijavanja i nastanak samozapaljenja, u istraživanjima slučajeva požara (i eksplozija) nastalih pri radu s takvim tvarima.

Zbog toga se taj matematički model, prvobitno zasnovan na stacionarnoj teoriji simetrično hlađenih tijela, a poslije proširivan i na nesimetrično hlađena tijela, stanja pada koncentracije kisika ili samooksidaciji podložne tvari te u smislu nestacionarne teorije hlađenja tijela, pa i na neke slučajeve nešto kompleksnijih kemijskih reakcija i slučajeve izloženosti tvoriva toplinskoj obradi, pothlađivanju i upadanju vrućih tijela/čestica, pouzdano primjenjiv za sve tvari relativno jednostavnog kemizma egzotermnog reagiranja, u njegovu čast, naziva "Frank-Kamenetskijevim modelom" ili, skraćeno, "F - K modelom".⁴⁶

Naime, ako stanovita požarno ili eksplozijski opasna tvar egzotermno kemijski reagira samo jednom kemijskom reakcijom i ako se kinetika takve reakcije daje prikazati Arrheniusovim izrazom (za brzinu reakcija nultog reda), ponašanje takve tvari se može vrlo uspješno analizirati Frank-Kamenetskijevim modelom.

U čvrstih tvari sklonih samozagrijavanju moguća su dva tipa egzotermnih kemijskih reakcija. One mogu biti:

- jednomolekulske (unimolekulske) ili
- višemolekulske (polimolekulske).

U jednomolekulske ubrajaju se, primjerice, kemijske reakcije egzotermnog razlaganja i

izomerizacije. Premda su takve reakcije naizgled vrlo jednostavne, jer nema drugog reaktanta, u mnogim slučajevima one se zapravo zbivaju u stadijima, tj. stupnjevito, a nerijetko i uz autokatalitičke reakcije, što može zakomplicirati i onemogućiti uspješnu primjenu Frank-Kamenetskijevog modela raščlambe. Premda se kemijske reakcije polimerizacije, u najširem smislu, ne mogu nazivati jednomolekulskima, jer su za zbivanje reakcija takve vrste nužne barem dvije molekule reagirajućih tvari, može ih se tako tretirati ako se radi o molekulama iste vrste tvari.

Kako je već prije istaknuto, među pojavama samozagrijavanja najčešće su kemijske reakcije oksidacije. One su primjer reakcija višemolekulskog tipa. Frank-Kamenetskijev teoretski model polazi od pretpostavke kako je kisik (iz zraka) nužan za tok procesa samooksidacije uvijek dostupan u suvišku, što vrijedi samo za slučaj čvrstih tvari porozne strukture. Taj model nije primjenjiv u svim onim slučajevima oksidacije u kojima one mogu biti ograničavane manjkom potrebnog kisika, premda danas već postoje stanoviti izvedeni teoretski modeli koji su pogodni za raščlambe oksidacijskih procesa i pri takvim ograničavajućim okolnostima.

Frank-Kamenetskijevim modelom ne mogu se raščlanjivati sve one situacije u kojima dolazi do više od jedne kemijske reakcije ili u kojima dolazi do pojave autokatalitičkih reakcija, ili u kojima se pojavljuje izvor ili ponor energije nekemijske naravi (npr. entalpija promjene faze), premda su i za neke takve posebne situacije, također, kasnije razvijene stanovite pogodne inačice teoretskih modela raščlambe.

Prije predloženim konkretnim primjerom (slika 7) je pokazano kako je, osim ključnog pitanja može li se požarno (ili eksplozijski) opasan proces samoubrzavajućeg samozagrijavanja u masi stanovite vrste tvari uopće inicirati, vrlo važno znati i u kojem razdoblju izloženosti pojavi samozagrijavanju pogodujućim uvjetima i okolnostima se takav proces zaista može spontano i pokrenuti.

Kada se primjenom Frank-Kamenetskijevog modela odrede kritični uvjeti pogodni za iniciranje procesa samoubrzavajućeg samozagrijavanja, više nije teško izračunati i trenutak kada takvi uvjeti mogu biti uspostavljeni.

Ako se prirodno (ili eventualno interventno prisilno) hlađenje mase stanovite tvari zbiva dovoljno velikom brzinom, pa kritični uvjeti ne mogu biti postignuti (vidi ponovo teoretska obrazloženja uz slike 3 ili 6), njezina temperatura će se neprestance održavati malo iznad temperature okoline njezina držanja te takvom može ostati, s tog motrišta, neograničeno (naravno, pod pretpostavkom da ne dođe do bitnog pada koncentracije ili posvemašnjeg utroška/nestanka bilo kojeg od reaktanata).⁴⁷

Već je prije istaknuto kako nekoliko komada ugljena na hrpi, mali svežanj (nevelika bala) sijena, razastrta masna/nauljena krpa ili mala hrpica/tanke naslage piljevine na podu ne tvore opasnost od samozagrijavanja (i samozapaljenja), za razliku od golemih hrpa ili naslaga ugljena kakve primjerice postoje pred ugljenokopima, velikih stogova ili velikih naslaga sijena u kamarama ili skladištima sijena, odnosno velikih hrpi, naslaga ili pakiranja/bala, drvenih strugotina, piljevine, otpadnog papira i otpadnih krpa u skladištima sirovina tvornica papira, gdje pojave samozagrijavanja i opasnosti od samozapaljenja čine uobičajeni (očekivani) tehnološki problem.

Što su dimenzije hrpa, bala ili inih uobičajenih oblika skladištenja ili pakiranja stanovite čvrste gorive tvari (zrnate, vlaknaste ili šupljikave strukture) veće, rizik od razvoja procesa samozagrijavanja i pojave samozapaljenja u njezinoj masi bit će veći.

To proizlazi iz činjenice kako je generiranje topline (egzotermnih reakcija) proporcionalno ukupnoj masi čvrste gorive tvari, stanovite gustoće, a time i njezinom ukupnom obujmu, dok je njezino hlađenje proporcionalno ukupnoj veličini hlađenju izložene površine, pa je zato i njezina sklonost samozagrijavanju proporcionalna omjeru njezina obujma i površine (V/S). Znamo kako je taj omjer najveći u geometrijskog tijela oblika kugle, a najmanji u vrlo tanke ploče (ili folije), tj. u jednake mase na veliku površinu tankoslojno nanesenog materijala.

Tako, primjerice, ako pretpostavimo kako je geometrija hrpe promatranog praškastog ili krupnijeg zrnatog gorivog materijala najslabija geometrijskom tijelu stošcu, kojemu je polumjer (r) približno jednak njegovoj visini (h), stvaranje topline bit će proporcionalno obujmu hrpe [$V_{st} = 1/3 (\pi r^2 h)$], a obujam hrpe je, kako vidimo iz

formule, proporcionalan polumjeru hrpe na treću potenciju (r^3 ; ako je: $r \approx h$).

Međutim, hlađenje takve hrpe bit će proporcionalno ukupnoj površini hrpe oblika stošca [$S_{st} = \pi r (r + l)$]⁴⁸, a ona je proporcionalna polumjeru hrpe na drugu potenciju (r^2).⁴⁹

Kritične veličine, iznad kojih se samozapaljenje hrpe stanovite tvari lako može dogoditi, tj. ispod kojih se samozapaljenje obično ne događa, nazivaju se "kritičnim polumjerom" ili "kritičnim promjerom" hrpe takve skladištene tvari, poznate po sklonosti samozagrijavanju i samozapaljenju.

Kako je to prije, slikom 7, i poslije, slikama 11 i 15, tj. na opisanom primjeru samozapaljenja praškaste organske tvari u tehnološkom dehidratoru, i pokazano, utjecaj temperature lokalne (ambijentalne) atmosfere, na mjestu tehnološke obrade (npr. operacije sušenja ili dehidriranja) ili na mjestu držanja/skladištenja ili transporta takvih tvari, može biti dvojak.

Naime, previsoke temperature okolnog ambijenta mogu stvoriti povoljne uvjete, ne samo za pojavu i razvoj egzotermnih procesa/kemijskih reakcija promjena tvari, već ujedno mogu i otežati (usporavati) proces predaje (uglavnom konvekcijskog i kondukcijskog odvođenja) egzotermno oslobađane topline okolišu.

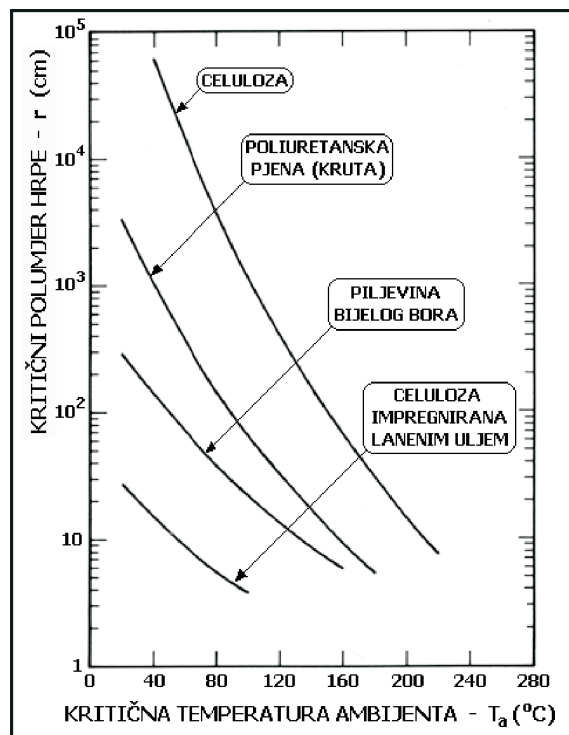
Zato se i glede tog čimbenika može reći kako postoje stanovite kritične razine temperature iznad koje se proces samozapaljenja lako može dogoditi, odnosno ispod koje se samozapaljenje obično ne događa. Nazivaju se "kritičnim temperaturama ambijenta" držanja ili "kritičnim temperaturama površine" hrpe stanovite tvari.

Polazeći od tih čimbenika određena je i teoretska ovisnost između vrijednosti veličina "kritičnih temperatura ambijenta" i "kritičnih polumjera" ili inih pogodnih znakovitih "kritičnih dimenzija" za hrpe, odnosno za ine geometrijske oblike pakiranja ili držanja, stanovite vrste tvari sklonih samozagrijavanju i samozapaljenju (vidi slike 8 i 9).

Što je temperatura ambijenta držanja stanovite tvari viša, to je dopušten manji polumjer ili ina relevantna dimenzija njezina skladištenja u obliku hrpe, tj. pakiranja (i obrnuto). Ako je okolna temperatura samo malo niža od kritične temperature, do pojave samozagrijavanja u hrpi ili

u inom geometrijskom obliku držanja te tvari će najvjerojatnije doći, ali se tvar u njoj, vrlo vjerojatno, neće samozapaliti. Ako je temperatura ambijenta samo malo viša od kritične temperature, samozapaljenje se vrlo lako može dogoditi, ali tek nakon stanovitog duljeg razdoblja.

Ovdje još treba upozoriti kako se ponekad smisao složenice "kritična temperatura ambijenta



Slika 8. Dijagram ovisnosti "kritičnog polumjera" hrpe skladištenog, odnosno tehnološki (toplinski) obrađivanog, tvoriva sklonog samozagrijavanju i samozapaljenju o "kritičnoj temperaturi ambijenta", tj. o "kritičnoj temperaturi površine" hrpe tvari (Tsuchiya, Sumi, 1977.)

Figure 8. Diagram showing the interdependence of the critical radius of a heap of stored, heat-treated material prone to self-heating and self-combustion and the critical ambient temperature, i.e. the critical surface temperature of the heap (Tsuchiya, Sumi, 1977)

(skladištenja)" ili njoj po vrijednosti obično identična (odnosno relativno vrlo bliska) "kritična temperatura površine (uskaladištenog) tvoriva" pogrešno poistovjećuje sa smislom složenice

"najviša dopuštena temperatura ambijenta (skladištenja)" ili čak sa smislom "najviše dopuštene temperature (usklađene) tvoriva", jer su to tri (tj. eventualno četiri) posve različite veličine.

Slično prije objašnjenom "razdoblju indukcije samozagrijavanja", razdoblje procesa samozagrijavanja, potrebno za nastanak pojave samozapaljenja u hrpi/pakiranju tvari, se ponekad naziva "razdobljem indukcije samozapaljenja". Što je temperatura ambijenta držanja hrpe/pakiranja stanovite tvari sklone samozagrijavanju i samozapaljenju viša od njezine "kritične temperature ambijenta", "razdoblje indukcije samozapaljenja" te tvari će biti kraće!

Kako, dakle, sklonost razvoju procesa samozagrijavanja u hrpi/naslage ili pakiranju stanovite tvari ovisi o ravnoteži između brzine stvaranja topline u njoj i brzine predaje topline okolini, Frank-Kamenetskijev teoretski model u problematiku kemijskog inženjerstva i tehnoloških operacija s procesima samopaljenja i izgaranja uvodi jednu novu bezdimenzijsku značajku, nazvanu Frank-Kamenetskijeva bezdimenzijska značajka (δ), kojom se na odgovarajući način (u odgovarajućem suodnosu) međusobno povezuje skupinu, za razvoj takvih procesa relevantnih, parametara. Ova značajka zadovoljavajuće (dovoljno dobro), kao broj bez dimenzija (tj. bez jedinice mjere), opisuje stanje te ravnoteže, ali se može prepoznati i kao stanovita vrsta Damköhlerovog broja koji na bezdimenzijski način predstavlja omjer:

$$\delta = \frac{\text{značajka razdoblja zagrijavanja}}{\text{značajka razdoblja reakcija}} \quad [4]$$

Spomenuti parametri, koje na takav bezdimenzijski način povezuje "Frank-Kamenetskijeva značajka", opisuju relevantna fizikalna i kemijska svojstva tvari sklone samozagrijavanju i samozapaljenju, relevantnu značajku veličine (npr. polumjer) njezine hrpe ili naslage i temperaturu okoline u kojem se takva tvar nalazi.

Na taj se način, za svaku tvar, sklonu samozagrijavanju i samozapaljenju, koja se skladišti, transportira ili tehnološki procesira u stanovitom geometrijskom obliku (npr. u obliku stošca, kocke, prizme, valjka, kugle itd.), nizom pokusa može odrediti vrijednost veličine Frank-Kamenetskijeve značajke (δ). Kada se ona izračuna, lako se može prisposodobiti s literaturno

objavljenim podacima ili dostupnim računalnim bazama podataka vrijednost veličine kritičnog Frank-Kamenetskijevog broja (δ_c) za takvu vrstu i takav oblik držanja tvari.

Ako je tako izračunana vrijednost veličine δ veća od δ_c , može se, sa stajališta protupožarne preventive, očekivati kako će se hrpa, naslaga ili pakiranje te vrste tvari samozagrijavati do samozapaljenja pri bilo kojoj temperaturi ambijenta ili pri bilo kojoj veličini hrpe/naslage/pakiranja koja je veća od one koja je uzeta u obzir pri određivanju vrijednosti veličine δ .⁵⁰

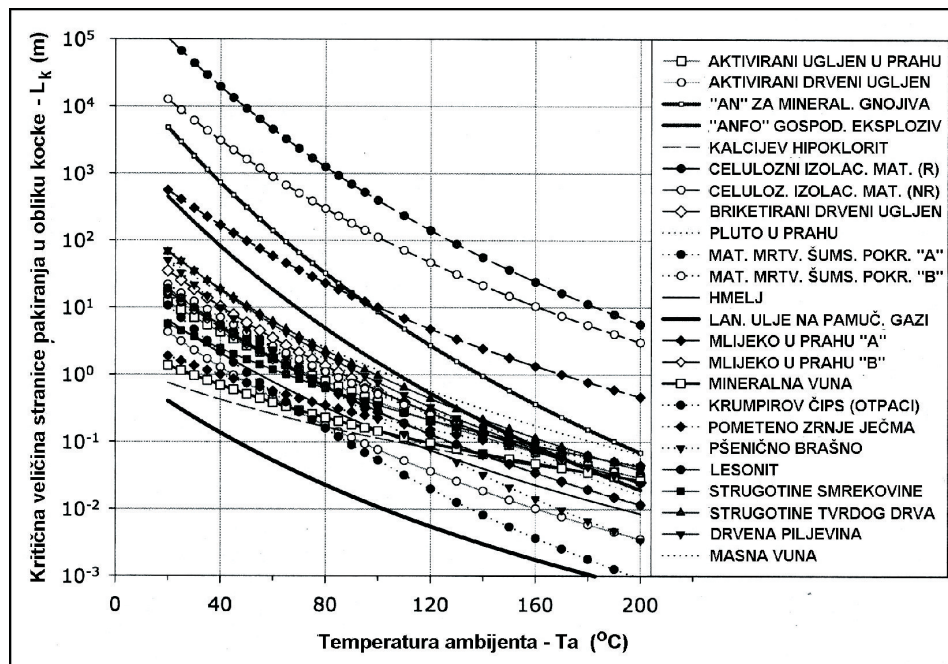
Ukoliko je kojim slučajem dobiveno kako je $\delta = \delta_c$, može se reći kako je masa hrpe, naslage ili pakiranja tvari/tvoriva taman toliko velika ili je proces hlađenja na njezinim graničnim površinama taman toliko brz, ili je brzina egzotermnih kemijskih reakcija u masi tvari taman toliko koliko je nužno za mogućnost (vrlo labilnog) održavanja toplinski kritično stabilnog stanja.

Analogno tomu, sa stajališta potreba kriminalističkog, osiguravateljskog ili inog istraživanja slučajeva požara hrpa ili naslaga tvari sklonih samozagrijavanju i samozapaljenju, nakon forenzičnog određivanja δ , lako se može utvrditi je li stanovita opožarena hrpa ili naslaga sporne vrste tvari, stanovitih (očevidom i daljim operativnim radom nedvojbeno utvrđenih) pretpožarnih dimenzija, bila podložna procesu samozagrijavanja do samozapaljenja, ako je pretpožarno držana ili tehnološki obrađivana pri stanovitoj (također operativno nedvojbeno utvrđenoj) temperaturi ambijenta.

Prednosti ove metode pokusnog preventivnog, osiguravateljskog ili forenzičnog ispitivanja sigurnosno upitnih ili kriminalistički spornih oblika i dimenzija pakiranja, hrpa ili naslaga, sigurnosno upitnih, tj. kriminalistički spornih, vrsta tvari ili materijala, pri sigurnosno upitnim ili kriminalistički spornim temperaturama ambijenta, poradi računskog određivanja δ (a po potrebi i eventualno ujedno nepoznate referentne vrijednosti veličine δ_c) i njegove prisposodbe s δ_c , su u tomu što nije uvijek nužno provesti ispitivanja na velikom broju uzoraka ili dimenzija hrpa, naslaga ili pakiranja upitne ili sporne tvari za dobivanje dovoljno pouzdanih pokazatelja. Pokazalo se kako se to u mnogim (ali ne i u svim!) primjerima tvari i tvoriva može uspješno izvesti i s geo-

metrijskim oblicima pokusnih pakiranja, hrpa ili naslaga tvari ili tvoriva relativno malih dimenzija, pri čemu se pokusom traženi kritični parametri, vrlo često (ali ne i u svim slučajevima!), mogu uspješno dobiti ekstrapoliranjem i za jednake geometrijske oblike upitne/sporne tvari, mnogostruko većih dimenzija, koje iz praktičnih razloga - kao što su: količina potrebne upitne ili za ispitivanje raspoložive sporne tvari; moguće uzrokovanje mnogostruko većih požarnih opasnosti pri ispitivanju; mnogostruko veći troškovi ispitivanja itd. - nisu nimalo pogodni za laboratorijsko, pa ni za poligonsko, ispitivanje (vidi sliku 9).

Kako bi se takvim pokusima moglo doći do podataka nužnih za izračunavanje vrijednosti veličina Frank-Kamenetskijjeve značajke (δ), pokusno se mijenja veličine uzorka tvari i temperature njezina okružja (ambijenta) zbog otkrivanja kritičnih uvjeta koji pogoduju poticanju razvoja procesa samozagrijavanja u masi stanovite promatrane tvari. Vrijednosti veličine "kritične temperature ambijenta" držanja ili "kritične temperature površine" hrpe, naslaga ili pakiranja te tvari (T_a) utvrđuju se ponavljanjem pokusa (tj. postupnim pokusnim približavanjem točnoj vrijednosti T_a "metodom pokušaja i pogrešaka").



Slika 9. Ovisnost vrijednosti veličine znakovite dimenzije pakiranja u obliku kocke (L_k), u nekih samozagrijavanju vrlo sklonih ili slabije podložnih tvoriva, o kritičnoj temperaturi ambijenta (T_a) držanja geometrijski tako oblikovanih bala ili inih načina pakiranja navedenih vrsta tvoriva, odnosno u slučaju njihova odlaganja u rasutom stanju u jednako oblikovane spremišne ili silosne prostore. Splet krivulja omeđen je dvama ekstremima u ponašanju među samozagrijavanju sklonim tvorivima - gore: celuloznim termoizolacijskim tvorivom, kemijski obrađenim (retardiranim - R) protiv gorenja (kakvo se u obliku ploča rabi za oblaganje potkrovlja) koje je vrlo otporno na samozagrijavanje, i dolje: lanenim uljem nauljenoj pamučnoj gazi, koja je najsklonija samozagrijavanju (Babrauskas, 2003., str. 370.)⁵¹

Figure 9. Dependence of the size of the cube packaging L_k in some materials very prone or less prone to self-heating at critical ambient temperature (T_a) for this or other type of packaging, or when deposited in identically designed storage spaces or silos. The curves exhibit two extremes among materials prone to self-heating - up: thermo-insulating cellulose material, chemically treated (retarded - R) against combustion (used for covering attic walls) and very resistant to self-heating, and down: linseed oil cotton gauze, most prone to self-heating, Babrauskas, 2003, p. 370)

Frank-Kamenetskijeva bezdimenzijska značajka (δ) izračunava se pomoću sljedećeg izraza [5]:

$$\delta = \frac{E}{R} \frac{\rho Q}{\lambda} \frac{r^2}{T_a^2} A e^{\left(\frac{-E}{RT_a}\right)} \quad [5]$$

Njegovim pogodnim matematičkim preuređenjem dobiva se sljedeći izraz [6]:

$$\ln\left(\frac{\delta T_a^2}{r^2}\right) = M - \frac{E}{RT_a} \quad [6]$$

gdje je [7]:

$$M = \ln\left(\frac{E}{R} \rho \frac{QA}{\lambda}\right) \quad [7]$$

E ili E_a je prividna energija aktivacije egzotermne kemijske reakcije (empirijska je konstanta izražena u $\text{kJ} \times \text{mol}^{-1}$), a r je mjera veličine hrpe promatrane tvari. M je konstanta koju tvori prirodni logaritam broja ključnih svojstava tvari, tj. broja koji opisuje znakovit međudodnos važnih fizikalnih, kemijskih i toplinskih parametara obilježja promatrane tvari koje prema pretpostavkama ovog teoretskog modela ne ovise o T ni r . Osim veličine E , ti parametri su: ρ (gustoća tvari/materijala); Q (toplina reakcije); A (Arrheniusova empirijska konstanta nazvana "faktor frekvencije", "čimbenik čestine" ili tzv. "preeksponencijalni faktor"); λ (koeficijent toplinske vodljivosti ili prohodnosti tvari) i R - opća plinska konstanta (izražava se u $\text{kJ} \times \text{mol}^{-1}$). Njihove vrijednosti posebno se određuju (mjere normnim ili inim pogodnim metodama) ili pronalaze u znanstvenoj i stručnoj literaturi, dok se za dobro poznate (već ispitane) homogene vrste tvari pronalaze u tehničkim priručnicima ili u dostupnim računalnim bazama podataka.⁵²

Kako je oblik krivulje ovisnosti: $\ln\left(\frac{\delta T_a^2}{r^2}\right)$

omjeru $\frac{1}{T_a}$ izvedenom iz izraza [6] pravocrtan

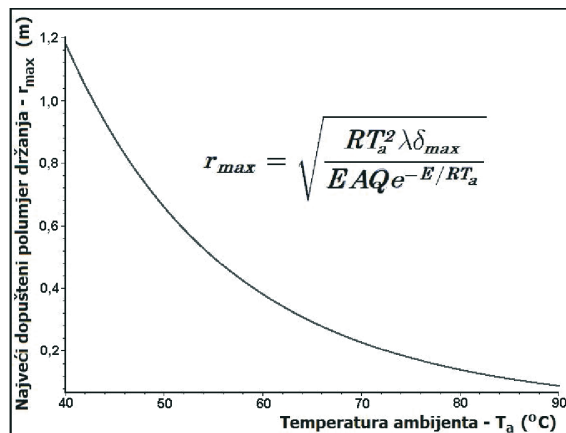
(tipa $y = b - ax$), s odsječkom na osi y u vrijednosti veličine konstante M [7] i s nagibom krivulje (pravca) u vrijednosti veličine druge konstante N koju tvori omjer [8]: $N = \frac{E}{R}$, a koja je izvedena iz

desnog razlomka izraza [6], ta svojstva ove krivulje se onda uspješno rabe za određivanje tražene Frank-Kamenetskijeve značajke (δ).

Vrijednosti veličina M i N određuju se na osnovi značajki (tj. nagiba i odsjeka na osi y) pravca koji na najbolji način odgovara nizu točaka dobivenih pokusima u ispitnoj aparaturi tipa "peć - košarica" ("oven basket"), pojedinačnim izlaganjima odgovarajuće geometrijski oblikovanih (najčešće kockastih) zrnatih, vlaknastih ili praškastih (dakle, samo čvrstih) uzoraka ispitne/sporne tvari, jednakih dimenzija, odgovarajuće ispitne gustoće pakiranja (u finoj metalnoj mrežici/"košarici", otvora okaca oko 0,25 mm), različitim fiksnim temperaturama u izotermalnoj pokusnoj peći, tzv. "izoperiboličnim" uvjetima ispitivanja, prema tzv. "FRS (Fire Research Station) metodi"⁵³.

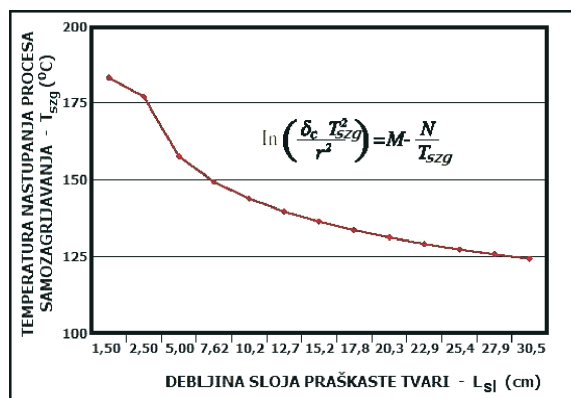
Vrijednost dobivene veličine δ potom se prisposobljuje s vrijednosti veličine kritične Frank-Kamenetskijeve značajke (δ_c) kako bi se utvrdilo je li može ili je li moglo doći do pojave razvoja procesa samozagrijavanja koji može rezultirati samozapaljenjem, tj. koji je rezultirao istražiteljski pretpostavljenim možebitnim slučajem samozapaljenja.

Tako dobiveni podaci se onda, prema istom matematičkom modelu, rabe i u izračunu kritičnih veličina (r_c) i najviše dopustivih veličina (r_{\max}) hrpa ili naslaga takve tvari u ovisnosti o različitim ambijentalnim temperaturama rukovanja s njima (T_a), primjenom odgovarajućih vrijednosti veličine δ_c , odnosno δ_{\max} (vidi neke primjere na slici 9 i 10⁵⁴), tj. za forenzični izračun natkritičnih veličina (r , r_{szg}) hrpa ili naslaga takve tvari u ovisnosti o različitim ambijentalnim temperaturama koje iniciraju proces samozagrijavanja (T_{szg}) - vidi sliku 10.



Slika 10. Krivulja ovisnosti najvećeg dopustivog polumjera hrpi ili naslaga držanja mlijeka u prahu, ovisno o temperaturi ambijenta skladištenja, transporta ili rukovanja tom tvari

Figure 10. Curve showing the relation between the greatest permitted heap radius or layer of powdered milk, and storage, transport or handling ambient temperature



Slika 11. Primjer dijagrama ovisnosti pojave temperature nastanka samozagrijavanja (T_{szg}) o debljini sloja praškaste gorive tvari (L_{sl}) sklone procesu samozagrijavanja i samozapaljenja, izrađenog za forenzične potrebe (slučaj u svezi slika 7 i 17)⁵⁶

Figure 11. Diagram showing the relation between self-heating temperature (T_{szg}) and layer thickness of powdery, combustible substance (L_{sl}) prone to self-heating and self-combustion used for forensic purposes (Figures 7 and 17)

Kako se samozagrijavanje i samozapaljenje pojedinih vrsta tvari, pod povoljnim uvjetima, može dogoditi i onda kada se takve tvari nalaze u obliku više ili manje ravnomjernih ili mjestimičnih naslaga (na podu; na neredovito čišćenim strojevima; na nečišćenim zidovima/pregradama, podestima ili na možebitno djelomice spušenom, ili dovoljno gusto rešetkastom, stropu pogona/skladišta), to je onda vrsta, starost, debljina i zbijenost (gustoća)⁵⁵ takvih naslaga (uz ine forenzično važne, uvodno pobrojane, opće čimbenike utjecaja), također, od posebnog istražiteljskog (očevid) i forenzičnog (laboratorij) interesa.

Jedan takav, vrlo znakovit, primjer utjecaja spomenutih čimbenika, istražen i izračunan prema prije opisanom Frank-Kamenetskijevom modelu, prikazan je na slici 11.

U predočenom preuređenom izrazu za određivanje spomenute ovisnosti putem Frank-Kamenetskijeve bezdimenzijske značajke (δ), smisao i jedinice mjere uporabljenih oznaka parametara su sljedeće:

T_{szg} - temperatura nastanka procesa samozagrijavanja [K]; r - polovica debljine praškastog sloja, tj. $r = L_{sl}/2$ [m]; δ_c - prije opisana kritična Frank-Kamenetskijeva bezdimenzijska značajka; M i N - prije opisane konstante ovisne o znakovitim obilježjima praškaste gorive tvari.

Kako se u kriminalistički istraživanom (forenzično i osiguravateljski spornom) slučaju požara radilo o tehnološkoj operaciji sušenja i dehidriranja sloja praškaste organske tvari debljine sloja između 10 i 20 cm, nedvojbeno je dokazana mogućnost razvoja procesa samozagrijavanja i samozapaljenja jer je izmjerena T_{szg} (166 °C; vidi na dijagramu slike 7) bila bitno manja od viših temperatura vrelog zraka standardno rabljenog za njegovo sušenje i dehidriranje, pa je iz toga i zaključeno o propustu nedopušteno (požarno opasno) predugotrajnog izlaganja te tvari utjecaju programirano vođenog zagrijavanja zraka (od 20 do 400 °C, brzinom zagrijavanja od 0,5 °C/min). Drugim rječima, tvar je - nošena na pokretnoj traci - presporo prolazila kroz vrela zrak tunelske peći/sušionika!

Praktične koristi od primjene Frank-Kamenetskijevog teoretskog modela, tj. po tom modelu razrađene, prije ukratko opisane, metode

ograničenog pokusnog ispitivanja mogućih oblika i dimenzija pakiranja, hrpa ili naslaga sigurnosno upitnih vrsta tvari, pri sigurnosno upitnim temperaturama ambijenta njihova držanja (pri čemu se nedostajući kritični parametri dobivaju ekstrapoliranjem na osnovi onih pokusom određenih), za potrebe prevencije ili forenzike, razvidne su već pri temeljnoj teoretskoj raščlambi (mogućih utjecaja i mogućih/propuštenih preventivskih rješenja) samo prvonavedenog općeg čimbenika utjecaja na mogućnost pojave takvih štetnih procesa u masama čvrstih tvari: "kemijska i fizikalna narav tvari".

Naime, eventualno mogućim proizvodno-procesnim utjecajem proizvođača na smanjivanje topline reakcije (Q) ili na povećanje koeficijenta toplinske vodljivosti (λ) mase promatrane tvari može se, polazeći od izraza [5]; (za δ), dovoljno sniziti razina njezine sklonosti samozagrijavanju. Isto tako, svaka moguća tehnološka intervencija kojom se može poboljšati kemijska stabilnost (tj. smanjiti tzv. reaktivnost) promatrane tvari, primjerice snižavanjem vrijednosti veličine tzv. preeksponecijalnog faktora (A) ili povećanjem vrijednosti veličine prividne energije aktivacije (E), rezultirat će padom razine njezine sklonosti samozagrijavanju. Pritom moramo imati na umu kako učinak prividne energije aktivacije, s motrišta samo općeg čimbenika "kemijska i fizikalna narav tvari", pojačava i njezin utjecaj u sklopu eksponenta izraza [5].

Koristi od preventivskog djelovanja (tj. za osigurateljsko i forenzično istraživanje slučajeva nastalih šteta/požara kao općeopasnih događaja) na osnovi temeljite raščlambe pozitivnih/negativnih utjecaja i inih uvodno pobrojanih općih čimbenika, koji su - bilo eksplicite ili implicite (neizravno) - obuhvaćeni Frank-Kamenetskijevom bezdimenzijskom značajkom (δ), predočenom izrazom [5], razvidne su iz prethodnog dijela rasprave popraćene primjerima, a i iz poslije obrađenih značajki pojava samozagrijavanja (i samozapaljenja) u pojedinih skupina i znakovitih primjera tomu sklonih tvari.

Neki, lako uočljivi, nedostaci opisane metode vidljivi su već pri pozornijem pogledu na grafikon predočen slikom 9. Naime, pokusi s tvarima dovoljno bogatim sušivim i polusušivim uljima i/ili mastima pokazali su kako se već manje krpe,

mase samo 50-tak grama, nauljene lanenim uljem i zgužvane u grudu, mogu samozagrijati do samozapaljenja ako se drže pri sobnoj temperaturi. Međutim, prema predočenom grafikonu, do pojave samozapaljenja, u oblik kocke gužvanjem zbijene, krpe nauljene lanenim uljem, držane pri sobnoj temperaturi (T_a) od 25 °C, može doći samo ako su njezine stranice (L_k) veće od 0,3 m, što je razvidno pogrešan zaključak. On, naravno, može biti i posljedica nedovoljne točnosti podataka rabljenih u teoretskom izračunu. Osim toga, kako svaka od grafikonom predočenih funkcija $L_k = f(T_a)$ ima specifičan stupanj nagiba i oblik zakrivljenosti, to se sudskim vještacima lako može (poglavito kada su u pitanju golemi odštetni zahtjevi) postaviti i vrlo "škakljivo" pitanje je li objektivno moguće, na osnovi samo nekolicine (sa znanstvenog i forenzičnog motrišta možebitno nedovoljno relevantnog broja) pokusima određenih vrijednosti veličine ovisne promjenjive varijable L_k , teoretskim ekstrapoliranjem izvesti (preventivski ili forenzično) dovoljno pouzdane zaključke i na ostale nedostajuće (poglavito na one sudbeno sporne) vrijednosti veličine ove ovisne promjenjive varijable.

Zbog toga, kada god je to, glede gabarita i oblika mase pakiranja protupožarno upitne ili već opožarene vrste tvoriva, praktično izvodivo, bilo bi najbolje provesti pokusna ispitivanja u tzv. "punoj/realnoj skali", jer se tek putem njih mogu dobiti za prevenciju dovoljno pouzdani, tj. za forenzičarske i sudbene potrebe prihvatljivi, ključni podaci.

Tomu treba dodati kako su provedena istraživanja pokazala kako Frank-Kamenetskijev teoretski model, posve sigurno, nije primjenjiv, barem u sljedećim primjerima samozagrijavanju sklonih tvari, tj. u slučajevima:⁵⁷

- tzv. "bagasse", tj. otpadnog tvoriva koje zaostaje nakon proizvodnje šećera iz šećerne trske (zbog ključne uloge kretanja vlažnosti na proces samozagrijavanja);
- benzoil peroksida ($C_{14}H_{10}O_4$ zbog višestrukih kemijskih reakcija i učinaka promjene faze);
- kalcijevog hipoklorita [$Ca(ClO)_2$ zbog dva posve različita režima kemijskih reakcija];

- ugljena (zbog jakih utjecaja tijekom kretanja kisika i vlage te problema tipično dugih vremenskih konstanti jer se ne može pouzdati u rezultate izvedene putem jednadžbi za tzv. stacionarna stanja);
- čvrstih mineralnih gnojiva (zbog višestrukih kemijskih reakcija, velikih promjena u toplinskoj vodljivosti tvoriva, kretanja vlage i pojave taljenja tijekom procesa samozagrijavanja);
- stogova sijena (zbog vrlo teško predvidivih specifičnosti procesa biološkog samozagrijavanja uzrokovanog djelovanjem mikroorganizama);
- termoizolacijskih obloga parovoda (ili inih cijevi kojima protječu vrela fluida) natopljenih gorivim kapljevina (u slučajevima gorivih kapljevina visokog stupnja isparljivosti i male brzine/slabe egzotermnosti procesa samooksidacije s kisikom iz zraka);
- natrijevog ditionita ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ zbog reagiranja dvjema egzotermnim kemijskim reakcijama razlaganja pri različitim temperaturama te požarno/eksplozijski vrlo opasnog reagiranja u eventualnom dodiru s vodom); sintetskih bojila, stanovitih vrsta (zbog djelovanja vrlo složenih kemijskih reakcija);
- umjetne gume, tipa SBR lateks (zbog kombiniranog djelovanja endotermnih i egzotermnih kemijskih reakcija).

Zbog toga je, u svakom od navedenih slučajeva, nužno provesti temeljite pokuse, u skladu s realno (u redovitoj praksi) rabljenim veličinama i oblicima pakiranja ili inim načinima držanja, načinima slaganja skladišnih ili transportnih masa te mogućim rasponima temperatura ambijenta njihova držanja ili transporta. Ako to nije izvedivo, treba nabaviti i rabiti gotov, provjereno pouzdan, odgovarajući računalni model (ekspertni program) izrađen na osnovi tuđih empirijskih iskustava, tj. rezultata temeljitih znanstvenih raščlamba niza ranije provedenih praktičnih ispitivanja relevantne vrste tvari, u tzv. "punoj skali".

Raščlamba ispitnom "metodom točke prijelaza"

Za praktično i relativno vrlo brzo određivanje parametara kinetičke brzine reakcije samooksidacije tvari i posebno za praktično istraživanje utjecaja veličine zrna/čestica i utjecaja miješanja različitih podvrsta samozagrijavanju i samozapaljenju sklonih tvoriva, kao što su primjerice mješavine različitih vrsta ugljena, na kritičnu temperaturu ambijenta (T_a), pokazala se vrlo pogodnom relativno novija metoda "male skale", nazvana "metodom točke prijelaza".⁵⁸ Jednostavnost ove ispitne metode zasniva se na vrlo kontroverznoj (teoretski i empirijski argumentirano vrlo osporavanoj) pretpostavci kako su mali uzorci metodom posve zanemarenog oblika ispitivane tvari, izloženi relativno sporom podizanju temperature ili različitim konstantnim temperaturama u ispitnoj aparaturi (sličnoj tipu "peć - košarica"), skloni samoubrzavajućem samozagrijavanju pri istoj temperaturi kao i hrpe, naslage ili pakiranja takve tvari bilo kojih realnih oblika i stvarnih dimenzija veličine. Međutim, rezultati pokusa na samozagrijavanje u pojedinim vrstama ugljena, primjenom ove metode, potvrdili su njezinu valjanost u pojedinim primjerima samozagrijavanju i samozapaljenju sklonih tvari i pokazali su neke njezine prednosti, ali i neke specifične nedostatke, u prispodobi s prije opisanim složenijim klasičnim Frank-Kamanetskiijevim pristupom. Neosporavanom se čini jedino njezina kakvoća u primjeni pri prispodobi sklonosti samozagrijavanju u dviju vrlo sličnih tvari.

"Metoda točke prijelaza" polazi od pretpostavke da ako je kretanje temperature u središnjem dijelu promatrane hrpe, odnosno naslage ili pakiranja određenog oblika (tj. ispitnog uzorka), samozagrijavanju sklone tvari lokalno vodoravno, tj. kada nema razlike u temperaturi (kada nema izmjene topline) između središta i površine ispitnog uzorka u "košarici" (obično kockasto oblikovanog, veličine stranica 50 mm), onda se može primijeniti pojednostavljenu jednadžbu jednodimenzijskog akumuliranja topline - bez njezinog člana kojim se opisuje difuzija topline (brzina vođenja/kondukcije topline)⁵⁹ prema ovom izrazu:

$$\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} \approx \rho Q A e^{-E/RT} \quad [9]$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{BRZINA} \\ \text{AKUMULIRANJA} \\ \text{TOPLINE} \end{array} \right\} \approx \left\{ \begin{array}{l} \text{BRZINA STVARANJA} \\ \text{TOPLINE EGZOTERNIM} \\ \text{REAKCIJAMA} \end{array} \right\}$$

Matematičkim preuređenjem dobiva se sljedeći izraz:

$$\ln \left[\frac{dT}{dt} \right]_{T_{ts}} = \ln \left(\frac{QA}{C_p} \right) - \left(\frac{E}{RT_{ts}} \right) \quad [10]$$

gdje je:

ρ - gustoća tvari u hrpi (naslagi, pakiranju); [kg m⁻³];

C_p - specifični toplinski kapacitet (specifična toplina) tvari [J kg⁻¹K⁻¹];

$\frac{\partial T}{\partial t}$ - promjena temperature tvari s promjenom vremena [K s⁻¹];

T_{ts} - apsolutna temperatura u "točki sjecišta", zapravo u točki samog središta uzorka [K];

Q - toplina egzotermnih reakcija [J kg⁻¹];

A - Arrheniusova empirijska konstanta, tzv. "faktor čestine (frekvencije)", "preeksponecijalni faktor" ili "reaktivnost" [s⁻¹];

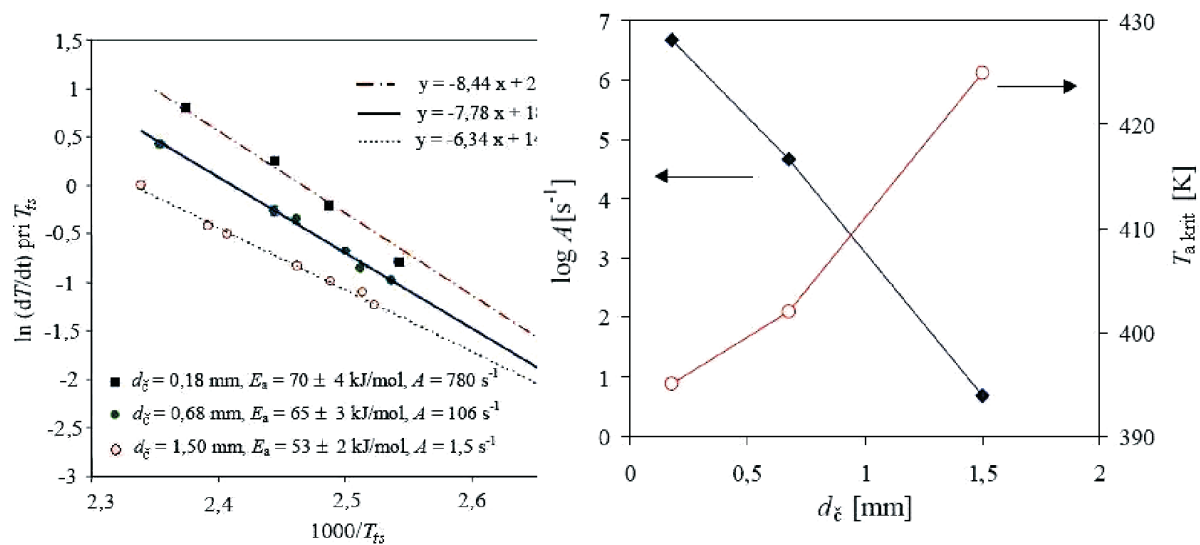
E (ili E_a) - empirijska konstanta nazvana "prividna energija aktivacije" promatrane kemijske reakcije [kJ mol⁻¹];

R - opća plinska konstanta [kJ mol⁻¹].

Kinetički grafikon za određivanje kinetičkih parametara oksidacije izvodi se na osnovi prijelaznih vrijednosti veličina podataka (T_{ts} i dT/dt pri T_{ts}) ispitnog uzorka tvari. Na taj se način izbjegava potreba za višekratnim ponavljanjem pokusa (metodom "pokušaja i pogrešaka") i izbjegava mogući problem netočnog ugađanja i održavanja konstantne vrijednosti veličine temperature ispitne peći, što je značajka (čest problem) praktičnih ispitivanja prema već opisanom Frank-Kamanetskijevom modelu.

"Metoda točke prijelaza" omogućuje brzo određivanje kinetičkih parametara oksidacije - energije aktivacije (E ili E_a), reaktivnosti (A) i kritične temperature ambijenta (T_a). Rezultati dijela objavljenih znanstveno-istraživačkih radova o uspješnoj primjeni ove metode ohrabruju pretpostavke kako se ona može uspješno uporabiti i u nekim inim specifičnim primjerima samo-oksidaciji, samozagrijavanju i samozapaljenju sklonih tvari.

Jedan primjer dijela rezultata uspješne primjene ove metode proširene na ispitivanje učinaka veličine čestica ugljena (a potom i na ispitivanje učinaka miješanja različitih vrsta/triju tipova ugljena) indonezijskog podrijetla na sklonost samozagrijavanju i samozapaljenju predočen je slikama 12 i 13.



Slike 12 (lijevo) i 13 (desno): Grafički prikaz (uz reduciranu apscisu) rezultata laboratorijskih pokusa "male skale" s uzorcima pakiranja (naslaga u 50 milimetarskoj ispitnoj košari) jednog od uvoznih vrsta indonezijskog ugljena tipa "Pinang", iz Istočnog Kalimantanana, prosijavanjem izdvojenih različitih promjera zrna/čestica (d_p), pri jednakoj ispitnoj vlažnosti (8,8 % tež.) i gustoći tvari ($\rho = 725$ kg m⁻³), predložen je krivuljama (pravcima) ovisnost $\ln(dT/dt)$, pri T_{1s} , o $1/T_{1s}$. Iz njihovih nagiba proizlazi kako je utjecaj veličine zrna/čestica na vrijednost veličine A bitno veći nego li na vrijednost veličine E_a . Rast reaktivnosti i energije aktivacije sa smanjivanjem vrijednosti veličine promjera čestica najvjerojatnije je posljedica veće reakcijske površine koju imaju sitnije čestice ugljena.⁶⁰ Vrijednosti veličine reaktivnosti (A) su izračunane na osnovi značajke (tj. odsjeka na osi y) pravca koji na najbolji način odgovara nizu točaka dobivenih pokusima u ispitnoj aparaturi i na osnovi određene/poznate vrijednosti veličine specifičnog toplinskog kapaciteta ($C_p = 1260$ Jkg⁻¹K⁻¹)

Figures 12 (left) and 13 (right): Graph (with reduced abscissa) showing the results of small scale lab experiments with packaging samples (layer in 50 mm test basket) of an imported Indonesian coal, Pinang, from Eastern Kalimantan; sifting of different diameter particles (d_p) at equal humidity (8.8 % weight) and density ($\rho = 725$ kg m⁻³), showing the relation by curves (straight lines), $\ln(dT/dt)$ at T_{1s} , or $1/T_{1s}$.

The slant means that the influence of the particle size on A is significantly greater than on the magnitude of E_a . The increase of reactivity and energy activation with the drop in the particle size is most likely the consequence of the greater reaction surface of smaller particles. The values of reactivity (A) are calculated from the segment on the y axis that best corresponds to the series of points obtained in the testing and on the basis of the determined/known specific heat capacity ($C_p = 1260$ Jkg⁻¹K⁻¹)

LITERATURA

Akgün, F. i Arisoy, A.: Effect of Particle Size on the Spontaneous Heating of a Coal Stockpile, *Combustion and Flame*, 99, 1994., 137 - 146.

Alfirević, I. et al.: *Inženjerski priručnik; Temelji inženjerskih znanja*, Školska knjiga, Zagreb, 1996.

Allin, K. et al.: *Tatortarbeit nach Bränden, Handlungsanleitung für die Praxis*, Bundeskriminalamt, Wiesbaden, 1997.

Babrauskas, V.: *Ignition Handbook, Fire Science Publishers/Society of Fire Protection Engineers*, Issaquah WA, 2003.

Babrauskas, V.: Pyrophoric Carbon...The Jury is Still Out, *Fire and Arson Investigator*, 51, 2 2001., 12-14.

Beever, P. F.: *Self-Heating and Spontaneous Combustion*, 2nd Edt., SFPE Handbook of Fire Protection Engineering, Society of Fire Protection Engineers (SFPE), Section 2, Chapter 12, 1995., str. 2-180.

Bowes, P.C.: *Self-Heating: Evaluating and Controlling the Hazards*, Her Majesty's Stationery Office, London, 1984.

Bowes, P.C.: *Self-heating: Evaluating and Controlling the Hazards*, Elsevier, Amsterdam, 1984.

Bretherick, L.: *Handbook of Reactive Chemical Hazards*, 2nd Edt., Butterworth, 1979.

Bruch, S.: Vorsätzliche Brandstiftungskriminalität, *Archiv für Kriminologie*, 174, 1984., 3-4, 65-76.

Bureau of Alcohol, Tobacco and Firearms, ATF Arson Investigative Guide, The Department of the Treasury, U.S. Government Printing Office, Washington, 1990.

Bureau of Alcohol, Tobacco and Firearms, 1997 Arson and Explosives Incidents Report, Department of the Treasury: ATF-Arson and Explosives Programs Division-National Repository Branch, U.S. Government Printing Office, Washington, 1998, s. 20, 24, 26.

Carpenter, D. i Jomaas, G.: Spontaneous Combustion of Paint Loaded Filters, Combustion Science and Engineering, Inc. (CSE), *Javno prezentirano tehničko izvješće o ispitivanju (od 14. siječnja 2002.) za potrebe američke tvrtke "Iowa Waste Reduction Center"* (internet).

Carper, K.L. et al.: *Forensic Engineering*, Elsevier, New York, 1989.

Carson, P.A. i Mumford, C.J.: *The Safe Handling of Chemicals in Industry*, Vol. 1 i 2, Longman Scientific and Technical, Harlow, John Wiley and Sons, New York, 1988.

Chief, Forensic Science Branch, Bureau of Alcohol, Tobacco Department of the Treasury, *Crime Scene and Evidence Collection Handbook, and Firearms*, National Office Laboratory, Rockville, 1983.

Chong, L.V., Shaw, I.R. i Chen, X.D.: Thermal ignition kinetics of wood sawdust measured by a newly devised experimental technique, *Process Safety Progress*, 14, 1995., 266-270.

Cote, A.E. et al.: *Fire Protection Handbook*, 18th Edition, National Fire Protection Association, Quincy (MA), 1997.

Crewse, D.O.: FSA Methods in Arson for Profit Investigations, Interfire, *interfire.com*, (10.3.2000.)

Daéid, N. N. et al.: *Fire Investigation*, CRC Press, Boca Raton, 2004.

DCC, Guidelines for Accident Investigation, Second Edition, The Dow Chemical Company - Corporate Safety, Loss Prevention and Security, 2030 Dow Center - Midland, November 1985.

DeForest, M.J.: *Incendiary Devices, u: Principles of Improvised Explosive Devices*, Paladin Press, Boulder, 1984.

DeHaan, J.D.: Spontaneous Ignition, Part II: Investigation, *Fire and Arson Investigator*, 46, 4, 1996., 8.-11.

DeHaan, J.D.: *Kirk's Fire Investigation*, 5th Edt., Prentice-Hall, Inc., Upper Saddle River, NJ., 2002.

Demidov, P.G.: *Goreniye i svoystva goryuchikh veshchestv*, Izdatel'stvo Ministerstva Kommunal'nogo Khozyaystva RSFSR, Moskva, 1965.

Dixon, B.M.: The potential for self-heating of deep-fried food products, *FBI Arson Symposium*, Fairfax, VA, kolovoza 1995.

Drysdale, D.: *An Introduction to Fire Dynamics*, 2nd Edt., Wiley, 1998.

Durmišević, I. i Basarić, M.: *Istraživanje požara i paljevina*, Stručna biblioteka Službe javne bezbednosti, Beograd, 1972.

Esih, I.: Kemija, u: *Inženjerski priručnik; Temelji inženjerskih znanja*, Školska knjiga, Zagreb, 1996.

Federal Bureau of Investigation, FBI Laboratory Division: Arson Examinations; General Chemical Analysis Examinations, u: *Handbook of Forensic Science*, US Department of Justice, Federal Bureau of Investigation, Washington, 1990., s. 13-16, 41-43 i 72-74.

FM-5-31 (Field Manual No. 5-31), Boobytraps, Headquarters, Department of the Army, Washington, 1965.

Frank-Kamenetskii, D.A.: *Diffusion and Heat Transfer in Chemical Kinetics*, 2nd Edt., Plenum Press, New York, 1969.

Fullmer, J.Z.: On Spontaneous Combustion, *Annals of Science*, 17, 1961., 65-80.

GENERAL CHARACTERISTICS OF SELF-HEATING AND SELF-COMBUSTION OF SUBSTANCES (PART I)

SUMMARY: The paper presents the results of a systematic analysis of the types, characteristics and common factors of very complex and interdependent physical, biological and/or chemical and thermodynamic mechanisms responsible for the initiation of self-heating and self-combustion of a multitude of substances. The results reflect a careful analysis and comparison of a wide range of available recent studies that deal theoretically and/or practically with all or with certain aspects of these phenomena. The paper reflects the traditional and recent experience and knowledge gained from the international and Croatian production, storage, transport, distribution and inspection practises of damage and loss prevention which is due to deterioration in product quality or to fire and explosion incidents. The analysis is particularly supported by the experiences of the Croatian and international criminal, forensic, insurance, internal industrial and other investigations into numerous incidents of fire and explosion caused by these phenomena. The paper also presents some applications and merits and shortcomings of theoretical and semi-empirical analyses of key self-heating parameters founded originally in the Frank-Kamenetski theoretical model and the somewhat more recent crossing point method. A substance list assists in the preliminary rapid identification of groups and types of substances (materials) known for their proneness to self-heat and self-combust. The paper also gives a list of major misguided behaviours that generally and/or specifically favour such processes.

Keywords: *fire, self-heating, self-ignition, spontaneous heating of goods in stock, spontaneous ignition, spontaneous combustion, reactive material hazards, pyrophoricity, generation of pyrophoric material, self-heating (self-ignition) hazardous processes and operations, auto-oxidation, potential for self-heating, hazards evaluating, Frank-Kamenetskii theory, geometric-scaling tests, oven-basket tests, crossing point method, general self-ignition prevention failures, list of substances liable to spontaneous combustion, fire investigation, forensic investigation, evidence of spontaneous combustion*

*Subject review
Received: 2005-08-2
Accepted: 2006-02-15*

FUSNOTE

¹ Ščerničev, I.G., Physique expérimentale, Acta Academiae Scientiarum Imperialis Petropolitanae, **1** (1779.) 3-18. Navedeni časopis (zapravo veliki zbornik od ukupno 179 radova) publiciran je tek 1782. g., a njegov znanstveni rad je posebno istaknut kao iznimno zanimljivo znanstveno otkriće (preneseno prema: Babrauskas, V., 2003., str. 371.).

Glede stvarnog primata u znanstvenom i forenzičnom istraživanju pojava samozagrijavanja i samo(za)paljenja, ovdje treba spomenuti vrlo zanimljivu tvrdnju Smart, R.C. (1947.) kako je znanost 17. stoljeća, navodno već 1646. g., ponudila teoriju prema kojoj je utjecaj (tj. vrlo velika sklonost oksidaciji s kisikom iz zraka, tzv. «*piroformost*») prisutnog minerala «*pirita*» (tj. FeS_2) ključan za probleme pojava samozapaljenja unutar hrpa svježe iskopanog ugljena (vidi detaljnije fusnotu 1 u III. dijelu ovog rada).

² Prema: Fullmer, J.Z. (1961.).

³ Uzrok svih spontanijeh kemijskih procesa je *afinitet* kemijski reagirajućih istovrsnih ili raznovrsnih atoma tvari da tvore elementarne tvari ili kemijske spojeve. *Afinitetu* pogoduje smanjenje *entalpije* (sadržaja energije), odnosno povećanje *entropije* (tj. stupnja nereda) reakcijskog sustava. No, brzina kemijskih procesa ne ovisi samo o vrijednosti veličine *afiniteta* nego i o kočenju njegova djelovanja različitim otporima koji mogu biti vrlo veliki, osobito uz niske temperature. Tako je, primjerice, zakočen proces kemijskog spajanja vodika i kisika (pomiješanih u idealnom obujamskom omjeru smjese 2:1, koju nazivamo «*plin praskavac*») u vodu iako za kemijsko spajanje postoji golem *afinitet*, što je vidljivo pri aktivaciji smjese unosom vrlo male energije (primjerice vrlo slabašne električne iskre), kada nastaje eksplozivna kemijska reakcija.

⁴ Što bi se sve već u preliminarnom stadiju očevida mjesta požara moralo uzeti u obzir i, potom, vrlo pomno, strpljivo i mukotrpno kriminalistički i forenzično istraživati, višestrano i višespektno prispodobno provjeravati, odbacivati ili potvrđivati i dokazivati. Vidi posebno Kulišić, D. (2002. ili 2003. i 2003.a) i reference u «*Pregledu rabljene i preporučane šire literature*».

⁵ Tu se mora podsjetiti kako je oznaka **R** u *kemiji organskih spojeva* uobičajeni način pojednostavljenog (skraćenog, uopćenog) prikazivanja preostalih (kemijskom formulom neprikazanih) dijelova ili cijelih *lanaca* stanovite ili bilo koje *molekule ugljikovodika* (bez obzira na njihovu duljinu, tj. broj **C**-atoma u nizu, i eventualnu *zasićenost* ili *nezasićenost* kemijskih veza između **C**-atoma koji grade konkretni ugljikovodični lanac stanovite molekule), pa su tako i u dalje predočenom uopćenom primjeru *mehanizma zbivanja lančanih kemijskih reakcija* njome simbolizirani svi mogući molekulska lanci ugljikovodika koji pripadaju *mononezasićenim* ili *višestruko (poli) nezasićenim masnim kiselinama*.

⁶ Eksperimentalno je nađeno kako se pri porastu temperature za 10 °C brzina kemijske reakcije udvostruči, pa čak i utrostruči (cit. Filipović, I. i Lipanović, S., 1991., str. 457.).

⁷ Opće svojstvo im je da se dadu lako oksidirati. Tako primjerice *sulfiti, jodidi, benzilalkohol, hidrokinon* ili *difenilamin* u koncentracijama od svega 0,001% smanjuju brzinu samooksidacije organskih spojeva na brzinu koja se može zanemariti. *Difenilamin* se primjerice rabi za kemijsko stabiliziranje *nitroceluloze* od požarno i eksplozijski vrlo opasnog spontanog autokatalizirajućeg kemijskog razlaganja, samooksidacije, samozagrijavanja i samozapaljenja pri skladištenju streljiva i eksploziva.

⁸ Najpoznatiji primjer vrlo spore oksidacije jedne anorganske tvari je *hrđanje* željeza. Kako takve reakcije oslobađaju toplinu toliko sporo da njihova temperatura rijetko kada poraste za više od koji djelić stupnja ili, u stanovitim iznimnim okolnostima, samo nekoliko stupnjeva u odnosu na temperature njihove okoline, one ne mogu zagrijati čak ni posebno lakozapaljive gorive tvari do temperature njihova samopaljenja.

⁹ Pravodobno neuočenim, neprepoznatim i odgovarajućim/propisanim mjerama i postupcima neonemogućenim ili neprekinutim, takvim reakcijama lako mogu nastati požarno opasne, a u nekim slučajevima (primjerima tvari) i eksplozijski dovoljne količine peroksida koji imaju sva obilježja vrlo nestabilnih eksplozivnih tvari.

¹⁰ Pod *apsorpcijom* u kemiji razumijevamo upijanje plinova u čvrste ili kapljevite tvari (tj. u čvrsti ili kapljeviti *apsorbensi*). Pod *adsorpcijom* razumijevamo stvaranje sloja plina ili pare na površini čvrste ili, što je rjeđe, kapljevite tvari (tj. na površini čvrstog ili kapljevite *adsorbensa*). *Apsorpcija* se razlikuje od *adsorpcije* po tomu što *apsorbirana* (upijana) tvar prožima obujam ili masu *apsorbirajuće* (upijajuće) tvari. Ovisno o naravi djelujućih sila, razlikujemo dva tipa *adsorpcije*: **kemijsku adsorpciju (kemisorpciju)** i **fizikalnu adsorpciju (fizisorpciju)**. Pri *kemisorpciji* svaki pojedini sloj molekula, atoma ili iona se na *adsorbens* vezuje putem kemijskih veza. Pri *fizisorpciji*, adsorbirane molekule se za površinu *adsorbensa* drže pomoću puno slabijih *van der Waalsovih* sila.

Kako su čestice drvenog ugljena u spomenutim filtrima zaštitnih maski dodatno obrađene s odgovarajućim kemijskim reagensima za kemijsko neutraliziranje jedne ili više vrsta otrovnih tvari, to se odmah po *fizikalnoj adsorpciji* otrovnog plina ili pare zbivaju i odgovarajuće kemijske reakcije vezivanja ili razgradnje otrovne tvari, pa se tu zapravo radi o odgovarajućem (ciljanom) složenom fizikalno-kemijskom procesu **kemisorpcije** relevantnih otrovnih tvari.

¹¹ Relevantan (pa i za iniciranje daljih stadija procesa samozagrijavanja pokatkad opasan) udio inicijalno spontano generirane topline u strukturi mase čvrste gorive tvari može potjecati čak i od relativno vrlo brzog oslobađanja latentne **topline** (*entalpije adsorpcije i kondenzacije vodene pare na relativno vrlo velikim* (praškastim, vlaknastim ili šupljikavim/poroznim) **površinama presušene čvrste gorive tvari, apsorpcije vode ili apsorpcije vlage u strukturu takve tvari**, kao što se to zna dogoditi kod presušanih otpadaka prerade drveta ili presušene ugljene prašine i sitnozrnatog ugljena (dakle, obrnuto od ohlađujućeg učinka procesa isparavanja vlage iz tvari, tj. utroška topline iz mase tvari i okoline na latentnu *toplinu isparavanja* kapljevine vode). Pritom treba imati na umu kako upijena voda/vlaga ima relevantan utjecaj na povećanje toplinske vodljivosti porozne tvari, posebno u rasponu temperatura 60 – 100 °C.

¹² **Spontana egzotermna polimerizacija monomera**, od kojih se proizvode pojedine vrste polimernih masa, kao što su *stiren, metil metakrilat, vinil acetat i etilen oksid*, započinje pod utjecajem topline, svjetla, mehaničkog udara i/ili stanovitog kemijskog katalitičkog dodatka, odnosno onečišćenja stanovitim tvarima katalitičkog utjecaja na polimerizaciju. Pritom takvi procesi mogu vrlo lako posve izmaći kontroli (tzv. «*bijeg kemijskih reakcija*»), što onda rezultira požarom i/ili eksplozijom. Kako se takvu neželjenu/opasnu polimerizaciju monomera ne može spriječiti eliminiranjem *zraka* iz ambijenta njihova držanja, jer za započinjanje i zbivanje kemijskih reakcija tog tipa nisu potrebne molekule takvih «*vanjskih*» tvari, pri transportu i skladištenju im se dodaju *inhibitori polimerizacije* čija uloga je sprečavanje započinjanja kemijskih reakcija spontane polimerizacije.

¹³ Kako se ovdje radi o procesu egzoternog preuređivanja/preslagivanja atoma ili dijelova molekula unutar strukture (oblika grade) samih molekula tvari, u najvećem broju slučajeva eventualna nazočnost ili prodor *kisika* iz okolne atmosfere (*zraka*) nema utjecaja na taj proces. Međutim, postoje i neki specifični (prevencijski, kriminalistički i forenzično vrlo zanimljivi) slučajevi u kojima njegova eventualna nazočnost može biti ključna za iniciranje i zbivanje tog procesa. Zato se proces požarno/eksplozijski opasnog samozagrijavanja, samo u slučajevima takvih tvari, može uspješno spriječiti eliminiranjem *zraka* iz ambijenta njihova držanja.

¹⁴ To svojstvo pokazuju svi **kemijski nestabilni spojevi** kod kojih kemijsko razlaganje može nastupiti pod utjecajem mnoštva različitih čimbenika/uzroka kao što su: izlaganje malo povišenoj temperaturi, izlaganje svjetlosti, mehanički podražaj (udarac, trenje, tlačenje, smicanje), biološko djelovanje, kemijsko djelovanje različitih nazočnih nečistoća itd., pri čemu se oslobađa toplina. Najpoznatiji predstavnici takvih kemijskih spojeva su prije spomenuta *nitroceluloza* i mnogobrojni *organski peroksidi*. Kemijske reakcije razlaganja tih spojeva su najčešće, pri normalnim temperaturama, relativno spore, ali samozagrijavanjem tvari na više temperature dolazi do njihova samoubrzavanja koje nerijetko završava samozapaljenjem ili eksplozijom.

¹⁵ Premda **proces aerobnog disanja**, kao ključna funkcija metabolizma još živućih stanica u plodovima žitarica, uljarica i u dovoljno vlažnih biljnih tvari namijenjenih stočnoj prehrani, i **metabolizam** i **razmnožavanje bakterija, gljivica** i inih **mikroorganizama**, pa ni onih tzv. «*termofilnih*», ne može mjestimice (lokalno) zagrijati masu tvari biljnog podrijetla iznad 40 – 70 °C (ovisno o vrsti žitarice ili uljarice i vrsti *enzima*, pri *aerobnom disanju* stanica), odnosno 75 ili 80 °C (djelovanjem *termofilnih bakterija*), ukupna toplina generirana takvim mikrobiološkim procesima može biti posve dovoljnom za iniciranje i ubrzavanje cijelog niza daljih požarno (i eksplozijski) opasnih fizikalnih i kemijskih egzotermnih promjena u nutrini mase tvari, kakve su moguće samo pri nešto povišenim temperaturama tvari.

¹⁶ Tu se mora podsjetiti (vidi *ADR podrazred 4.3 opasnih tvari*) kako stanovite vrste kemijskih spojeva, uglavnom anorganskih, reagirajući s vodom, oslobađaju požarno i eksplozijski opasne količine topline. Najveći dio anorganskih kemijskih spojeva koji opasno egzotermno kemijski reagiraju s vodom nije zapaljiv (npr. *CaO – kalcijev oksid* ili «*živo vapno*»). Premda se u takvim slučajevima zapravo ne radi o reakcijama *spontanog samozagrijavanja*, one mogu lako uzrokovati **spontano zapaljenje (samopaljenje)** blizu prisutnih gorivih tvari ili reakcijom stvorenih gorivih plinova. Naime, temperatura takvih tvari nije ključan čimbenik za taj proces jer je brzina njihove reakcije s vodom dovoljno velika i pri sobnim, pa i puno nižim, temperaturama.

¹⁷ Mnoge industrijske eksplozije uzrokovane su samozagrijavanjem, koje nije bilo posljedica oksidacijskih reakcija, već *polimerizacije, kemijskog razlaganja ili izomerizacije*, u kapljevitom fazi. Naime, takvi egzotermni procesi u tomu sklonim kapljevitim tvarima/ukapljenim plinovima su relativno vrlo brzi (burni), bez sporih stadija u zbivanju kemijskog procesa, za razliku od relativno vrlo sporih oksidacijskih procesa u poroznim čvrstim tvarima, kojima je brzina oksidacijskih reakcija ograničena/uvjetovana relativno vrlo malom brzinom molekulske difuzije kisika iz okolnog zraka kroz pore čvrste tvari.

¹⁸ Prema toč. 5.3.6.3.1, *NFPA 921, 2004., str. 22.*

¹⁹ Ako se stanovita kemijska reakcija zbiva na samoj površini čestica reagirajuće čvrste tvari (reakcija u heterogenoj fazi), njihova veličina čini najkritičniju varijablu takve reakcije. Prema poslije opisanom Frank-Kamenetskijevom teoretskom modelu pretpostavlja se posve suprotni ekstremni slučaj, tj. kao da se reakcija zbiva u obujmu homogeno dispergirane tvari (kao reakcija u homogenoj fazi). Čini se kako je takva gruba teoretska pretpostavka ipak prihvatljiva za većinu samozagrijavanja sklonih poroznih, permeabilnih (propusnih) i oksidaciji sklonih čvrstih tvari. Međutim, postoje i stanovite iznimke, kao kod čestica ugljena koje su vrlo slabe permeabilnosti i vrlo slabo kemijski aktivne – osim na samoj svojoj površini. Zato i ne iznenađuje kako čestice prašine ugljena pokazuju relativno vrlo veliku ovisnost kemijske aktivnosti o veličini čestica koja se (za normno uzimani pittsburgški ugljen, prema istraživanjima Nagy, J. i Verakis, H.C., 1983.) može posredno predočiti izrazom $T_h = 7,8 + 54 d^{0,25}$, gdje je T_h – kritična temperatura vruće ploče ($^{\circ}\text{C}$) a d – promjer čestica (μm). Istraživanja učinaka veličine promjera čestica (d) na pojave samozagrijavanja u hrpama ugljena (Akgün, F. i Arisoy, A., 1994.) su pokazala kako se brzina reakcijom oslobođane topline (BOT, engl. HRR) može prikazati izrazom $Q \propto Y_{O_2} d^n$, tj. kako ona linearno ovisi o udjelu mola kisika (Y_{O_2}) i eksponencijalno promjenjivom udjelu vrijednosti veličine d , pri čemu je n temperaturno ovisan eksponent (kojemu se vrijednost veličine kreće od -0,33, pri 25 $^{\circ}\text{C}$, do -0,74, pri 75 $^{\circ}\text{C}$). Prema njima, vrlo male veličine čestica ugljena nemaju nikakvog učinka. Međutim, postoje velika neslaganja oko graničnih vrijednosti veličina d koje se kreću u vrlo širokom rasponu (0,05 – 5 mm), ovisno o vrsti ugljena. Za druge vrste samozagrijavanja sklonih tvari, ti podaci su još oskudniji. Za hrpe strugotina kore jasike (stabla iz porodice vrba) je nađeno kako veličina čestica nema utjecaja na svojstva samozagrijavanja (vidi dalje i fusnote 26 i 60).

²⁰ To je «*conditio sine qua non*» za sve procese samozagrijavanja u kojima spontana oksidacija s kisikom iz zraka ima presudnu ili ključnu ulogu u pojedinim (inicijalnim i/ili završnim) ili u svim stadijima tog procesa. Uloga zraka kao rashladnog medija također je iznimno važna za mogućnost prirodnog (i eventualno nužnog prisilnog) konvekcijskog hlađenja/prozračivanja mase tvari. Pri tomu treba imati na umu kako, posebice pri uporabi prisilnog prozračivanja mase uskladištene tvari, ako ono nije vođeno pod optimalnim uvjetima brzine strujanja zraka i njegove temperature te relativne vlažnosti – umjesto očekivanog uspoređivanja procesa samozagrijavanja – može uzrokovati njegovo ubrzanje, kao u slučajevima poslije predočenim slikom 16!

²¹ **Vlaga** utječe na procese samozagrijavanja u većine zrnatih i vlaknastih tvari. U hrpe, naslage ili pakiranja tvari prodire konvekcijski (strujanjem) i difuzijom. Istim mehanizmima prijenosa mase i izlazi iz njih. Glavni učinci vlage na procese samozagrijavanja mogu se podijeliti u tri kategorije: (a) utjecaj na povećanje ili smanjenje koeficijenta toplinske vodljivosti čvrste tvari (λ); (b) izravni utjecaj na akumuliranje ili gubljenje topline tvari, zbog njezina isparavanja, odnosno kondenzacije i (c) kemijske ili biološke reakcije koje ovise o nazočnosti vode (vidi još fusnotu 11, 55 i drugi dio fusnote 1 u III. dijelu rada).

²² Nekim vrstama industrijskih proizvoda, kao što su mnogi prehrambeni i stanoviti polimerni, dodaju se **umjetni antioksidansi**. Kako je već prije spomenuto, postoji mnogo kemikalija koje se rabe i za tu svrhu (iz skupine fenola, amina itd). Oni mogu uspješno sprečavati ili bitno usporavati proces samooksidacije s kisikom iz zraka (tj. kvarenja kakvoće proizvoda i samozagrijavanja), ali samo dotle dok se u specifičnim kemijskim reakcijama protuoksidacijskog djelovanja ne potroše. Nakon toga, proces samooksidacije i samozagrijavanja tvari se može bitno ubrzati.

Kemijski stabilizatori su bitno šireg spektra djelovanja i dodaju se pojedinim industrijskim proizvodima kada samooksidacija nije jedini problem kemijske nestabilnosti stanovite tvari (npr. nitroceluloze, pri proizvodnji homogenih baruta – vidi ponovo fusnotu 7).

²³ Postoji mnogo mogućih **onečišćavala**, koji mogu biti nepažnjom (ali i zlonamjerno/sabotažom) uneseni (ubačeni) tijekom proizvodnje, prerade, pakiranja, skladištenja ili transporta, koji mogu poboljšati kemijsku aktivnost («reaktivnost») samozagrijavanju sklonih (pa čak i niza tomu nesklonih) proizvoda. To može biti, primjerice, prisutnost nezasićenih masnih kiselina, tj. ulja vegetativnog ili ribljeg podrijetla, u strukturi onih tvoriva koja ih prirodno ne sadrže (npr. masne krpe). Takav učinak na pojedine tvari može imati: natrijev acetat, olovov acetat, bakar, magnezij, mangan, olovo, kalijev karbonat, olovov karbonat, kobalt, vanadijev pentoksid, željezo, željezovi oksidi, željezovi sulfidi (npr. «pirit»), živa i mnogi ini.

²⁴ Poznato je kako do pojave samozagrijavanja čiste pamučne krpe ili lanenog ulja u posudi ne može doći. Međutim, ako se takva krpa natopi tim uljem i zgužvana ostavi na zraku sobne temperature, pojava samozagrijavanja masne krpe je neizbježna (vidi iduća objašnjenja uloga aktivnog i pasivnog supstrata u procesima samozagrijavanja i samozapaljenja).

²⁵ **Temperatura samopaljenja** vlaknaste ili praškaste gorive tvari, odnosno ugljikovodika, plina ili pare oslobođene tijekom procesa toplinske razgradnje i/ili (nepotpune) oksidacije, tj. tijekom procesa ine relevantne egzotermne promjene tvari, je nedvojbeno iznimno važna za samozapaljenje ili spontano paljenje neke tvari te ovisi o značajkama svake gorive tvari. Zbog toga se daleko veća preventivna, odnosno kriminalistička i forenzična, pozornost mora posvetiti/usmjeriti prema onim tvarima koje imaju niže vrijednosti veličine temperature samopaljenja i za koje je poznato kako tijekom procesa samozagrijavanja oslobađaju zapaljive i eksplozivne plinove ili pare. Pritom, ipak, treba voditi računa kako su stanovite tvari s relativno visokom temperaturom samopaljenja eksplozivnije od onih s nižim temperaturama samopaljenja!

²⁶ **Specifična površina** neke gorive tvari je svojevrsna mjera za onu površine takve tvari koja je izložena stanovitaj oksidacijskoj atmosferi (najčešće kisiku iz zraka) i/ili inom egzotermno reagirajućem plinovitom ili parnom mediju, promatrana po gramu te tvari i izražena u [$\text{cm}^2 \text{g}^{-1}$]. Sve gorive tvari s relativno vrlo velikom specifičnom površinom sklone su samozagrijavanju i samozapaljenju. Tako će se poslije pokazati kako mnoge gorive – samooksidaciji sklone – kapljevine nanesene po čvrstim vlaknastim ili praškastim gorivim tvorivima ili upijene u takva porozna tvoriva tvore opasnost od samozapaljenja. Tomu je tako jer vlaknasta, praškasta ili porozna tvoriva omogućuju kapljevinama da se raspodijele po relativno vrlo velikoj površini i time im osiguravaju još bolji i opsežniji dodir s kisikom iz zraka ili s inim egzotermno reagirajućim plinom ili parom. Zbog toga su takva šupljikava čvrsta goriva tvoriva i općenito sklonija zapaljenju od onih kompaktnih (veće gustoće materijala). Osim toga, fino usitnjeni, vlaknasti i porozni gorivi materijali, zbog njihove bitno slabije toplinske vodljivosti od istovrsnih materijala koji su kompaktne strukture, znatno lakše akumuliraju toplinu.

²⁷ Vidi toč. 5.3.6.2.1, NFPA 921, 2004., str. 20.

²⁸ Može se izreći ovako: «U posve izoliranom sustavu količina je sadržane energije stalna bez obzira na oblik koji poprima. U bilo kakvu procesu, povećanje količine bilo kojeg oblika energije nužno je praćeno smanjenjem količine bar jednog od preostalih oblika energije». Ako sustav nije posve izoliran od svojeg okoliša, razvidno je kako se energija sadržana u sustavu povećava (ili smanji) upravo za iznos energije koja je ušla u sustav (ili izašla iz njega). Kako je mnoge oblike energije teško ili nemoguće odrediti u njihovu stvarnom iznosu (kao npr. potencijalnu, kinetičku, ali i unutarnju i još neke oblike energija), dok se razmjerno lako mogu odrediti njihove promjene, to se I. glavni stavak termodinamike navodi i ovako: «U posve izoliranom sustavu zbroj promjena količine svih oblika energije jednak je ničiti». Ako pak sustav nije posve izoliran, tada je zbroj promjena jednak količini energije koja je ušla u sustav ili iz njega izašla.

²⁹ Ako zanemarimo relativno vrlo mali dio utroška energije nužan za nesmetano kontinuirano zbijanje takvih reakcija i, početno (do probijanja i stvaranja tzv. «požarnih kanala» i, putem njih, pojave strujanja isparenja, plinova i dima iz hrpe ili naslage tvari), zanemariv utjecaj mehanizma prijenosa/gubitka topline na okoliš strujanjem ili tzv. konvekcijom te (do postizanja bitno veće temperature zagrijanosti cijele mase tvari u obliku hrpe ili naslage), također, zanemariv mehanizam prijenosa/gubitka topline na okoliš zračenjem ili tzv. radijacijom.

³⁰ **A** je zapravo efektivni broj sudara između molekula egzotermno kemijski reagirajućih tvari (primjerice, između molekula ugljikovodika i molekula kisika prilikom oksidacije) koji jako ovisi o svojstvima egzotermno reagirajuće tvari (primjerice o vrsti ugljikovodika sklonog samooksidaciji s kisikom iz zraka).

³¹ Kako se može vidjeti, stanje ravnoteže u prijemu i predaji topline ponovo se može uspostaviti i pri puno višoj temperaturi, označenoj točkom **B** na grafikonu. Međutim, to više nije stanje stabilne toplinske ravnoteže, već stanje nestabilne toplinske ravnoteže! Naime, već i najmanji rast temperature će izazvati generiranje topline koje će biti brže od predaje topline okolini.

³² Kako je poznato, takvo stanje kritične temperature zagrijanosti mase tvoriva se ne može vječno održavati, zbog nastupanja ili intenziviranja djelovanja niza čimbenika teško predvidljiva konačnog utjecaja, koji mogu posve neočekivano i relativno lako naglo ubrzati proces spontanog generiranja topline, a time i nekontroliranog rasta temperature, u masi tvoriva. Čak i u slučaju hrpa, naslage ili pakiranja tvari koje su (glede svoje veličine, temperature, hlađenja itd.) održavane ispod kritičnih uvjeta, teoretski neograničeno skladištenje nije moguće zbog neizbježnog postupnog smanjivanja kakvoće proizvoda (npr. u slučaju ratarskih proizvoda).

³³ Zbog razvijanja relativno nevelikih temperatura na vanjskim površinama hrpa, naslage ili pakiranja samozagrijavanju sklonih tvoriva, udio mehanizmom toplinskog zračenja (radijacije) izmjenjivane (samozagrijavanjem generirane) topline s okolinom je skoro zanemariv, sve do nastanka plamećeg požara.

³⁴ Naime, pojednostavljeno je pretpostavljeno kao da je temperatura cijele mase promatranog tvoriva jednaka. No, temperatura u masi tvari sklonih samozagrijavanju nikako nije jednolika. Ona je najviša u središtu, a najniža na rubovima mase. Odatle i proizlazi značajka takvih tvari da se proces samozagrijavanja i samozapaljenja početno razvija u dubini njihove mase, a tek potom širi prema vanjskoj površini, jer se ona i najbrže hladi.

³⁵ Brzinu predaje (odvođenja) topline može se povećati fizičkim dodiranjem s površinom tvari koja je dobar vodič (konduktor) topline, razgrtanjem, rastresanjem i miješanjem mase tvari ili prebacivanjem tvari u novu hrpu/naslagu, čime se olakšava prirodno konveksijsko odvođenje topline i takvim provjetranjem ohlađuju vruća središta/jezgre uznapredovalih egzotermnih procesa ili upuštanjem i cirkuliranjem inertnog plina kroz hrpe ili naslage poradi prisilnog konveksijskog hlađenja vrućih središta/jezgri egzotermnih procesa i poradi istiskivanja kisika nužnog za samooksidaciju.

³⁶ Razmotrimo to na primjeru tvari posebno opasno sklonih spontanom samozagrijavanju i samozapaljenju kao što su ona iz skupine *sušivih ulja*, u kojih je **laneno ulje upijeno u pamučni otpad** (tzv. «*stupu*») nedvojbeno jedno od najopasnijih (vidi u II. dijelu rada *Tablicu 1*). Ono postupno spontano kemijski reagira s kisikom iz zraka tvoreći, konačno, čvrstu «*kožicu*» kao rezultat složenog procesa «*sušenja*», tj. stanovitih sukcesivnih i paralelnih kemijskih reakcija, iniciranih kemijskom reakcijom oksidacije, i popraćenih oslobađanjem topline. Ako se *laneno ulje* nanese na čvrstu, relativno slabo poroznu, površinu kao što je drvo, egzotermno oslobađana toplina oksidacije i inih sukcesivnih i paralelnih egzotermnih kemijskih reakcija se relativno brzo odvodi s površine i predaje okolišu. Međutim, u slučaju da se tim uljem naulji pamučni otpad ili ino vrlo porozno gorivo tvorivo (krpe, piljevina, strugotine drveta, spužve itd.), egzotermnim reakcijama oslobađana količina topline se ne može dovoljno brzo odvoditi iz zone reakcija i predavati okolišu (okolnoj atmosferi ili okolnom čvrstom tvorivu) tako da dolazi do postupnog rasta temperature u takvom poroznom tvorivu. To uzrokuje ubrzanje kemijskih reakcija oksidacije i inih egzotermnih kemijskih reakcija, što dovodi do sve bržeg rasta temperature. Ako se taj proces nesmetano nastavi (tj. bez povremenog razgrtanja zbog provjetravanja/konvekcijskog ohlađivanja hrpe takvog tvoriva ili nezatvaranjem u metalne posude zbog sprečavanja daljeg dotoka svježeg zraka/kisika), temperatura nauljenog poroznog tvoriva može postupno nastaviti rasti sve do nastanka njegova spontanog samozapaljenja. Taj proces obično traje nekoliko sati do par dana. Odlaze li se nauljena masa takvog tvoriva pored izvora toplinske energije ili u dodiru s njima kao što su elementi sustava grijanja ili prijenosa topline, rizik od (mnogo bržeg!) nastanka samozapaljenja je daleko veći.

³⁷ Izuzimajući veće komadiće **gorivih kovina** koji su izvrsni vodiči topline. Stanovite **kovine** (Mg, Al, Zn i još neke) su poznate po umjerenoj sklonosti samozagrijavanju, ali samo onda kada se nalaze u obliku metalne prašine – čime se zapravo postiže, za samozagrijavanje ključno povoljno, smanjenje njihova prosječnog *koeficijenta toplinske prohodnosti* u masi – i pod kemijskim utjecajem vlage. Naime, poslije će se detaljnije pokazati kako se spontanom egzotermnom kemijskom reakcijom samooksidacije čestica kovine s kisikom iz molekula vode (H₂O) razvija zapaljiv i u smjesi sa zrakom eksplozivan plin vodik (H₂). Pogibelj od eksplozije i požara je najveća kada se vlažan prah kovine nalazi zatvoren u posudi (kada nema provjetravanja zone atmosfere iznad sloja praškaste kovine).

³⁸ Vidi ponovo *fusnote 6, 26 i 33!*

³⁹ Prema: *Drysdale, D. (1998.)*.

⁴⁰ To uglavnom vrijedi samo za tvari sklone *samozapaljenju*, za razliku od nekih tzv. «*pirofornih*» tvari koje se *samozagrijavaju* i *spontano pale* ubrzo (normno gledano: do 5 minuta) po izlaganju zraku (kisiku iz zraka) i pri bitno nižim temperaturama od onih tzv. «*normalnih*» ili «*sobnih*»!

⁴¹ Potrebni oznakama i objašnjenjima dopunjen grafikon iz slučaja opisanog u radu *Kong, D. (2003.)*.

⁴² Primjenjivog u preventivnim raščlambama opasnosti i procjenama opasnosti ili rizika od samozagrijavanja i samozapaljenja hrpa, naslaga ili specifičnih oblika i načina pakiranja samo onih tvari koje su poznate po sklonosti jednostavnom egzotermnom kemijskom reagiranju, tj. u slučajevima forenzičnih raščlambi raspoloživih podataka i pri prosudbama mogućnosti eventualnog uspostavljanja predpožarnih i/ili predeksplzijskih uvjeta povoljnih za razvoj samoubrazavajućeg samozagrijavanja i nastanak samozapaljenja tvari takvih reakcijskih svojstava.

⁴³ Vidi: *Frank-Kamenetskii, D.A. (1969.)*.

⁴⁴ Vidi posebno: *Gray, B.F., 2002., str. 2-211 – 2-228.; Beever, P. F., 1995., str. 2-180. i Bowes, P.C., 1984.*

⁴⁵ Glede **eksplozija**, posebno su zanimljivi slučajevi **spontanog egzotermnog razlaganja kemijski nestabilne nitroceluloze** u sastavu **homogenih (koloidnih) baruta**, u sklopu streljiva, u skladištima oružja, streljiva i eksploziva, zbog čega lako može doći do njihova samozagrijavanja i samozapaljenja (nastanka požara i eksplozija), te slučajevi **eksplozije slučajno uskovitlane prašine gorivih tvari** čije skladišne hrpe ili slojevite nakupine su prije toga bile zahvaćene procesom samozagrijavanja i samozapaljenja.

⁴⁶ Premda je njegov prvi teoretski model te vrste iz 1939. g. vrlo bitno dopunjen jednim kasnijim radom britanskog znanstvenika *Philipa H. Thomasa (1958.)*.

⁴⁷ Naravno da u realnim situacijama postupno dolazi do smanjivanja koncentracija kemijski reagirajućih tvari u tvorivu što se onda očituje usporevanjem (a nakon stanovitog vremena i prestankom zbivanja) egzotermnih kemijskih reakcija, a time i padom temperatura njezine mase.

⁴⁸ Veličina **I** je duljina *izvodnice* (tj. kosog brida plašta od vrha do oboda kružnice osnovice) stošca.

⁴⁹ Slično praktično razmatranje proporcionalnosti utjecaja polumjera sloga (naslage) tvari na proces generiranja topline i proces hlađenja je moguće izvesti i forenzično istražiti i za takva pakiranja ili naslage tvari sklonih samozagrijavanju i samozapaljenju koje su bile formirane približno obliku uspravnog valjka, kojemu je polumjer (**r**) jednak (ili približno jednak) njegovoj visini (**h**), ali i za

drugačije parametre dimenzija i ostalih mogućih geometrijskih oblika pakiranja/slogova takvih tvari (primjerice, bale u obliku kocke – kao na slici 9, prizme ili kugle).

⁵⁰ Preciznije rečeno, zaključci koji proizlaze iz situacije kada se utvrdi kako je $\delta > \delta_c$ su: **masa tvari je prevelika** ili se **presporo hladi** na svojim graničnim površinama, ili je **brzina egzotermnih kemijskih reakcija prevelika za mogućnost uspostavljanja toplinski stabilnog stanja**.

⁵¹ Vrijednosti veličina ovisnosti L_k o kritičnoj T_a za velika i vrlo velika kockasta pakiranja navedenih tvoriva izračunana su teoretskim ekstrapoliranjem na osnovi rezultata praktičnih ispitivanja u tzv. «maloj skali», uz pretpostavku kako je njihovo hlađenje neučinkovito (tj. ako je *Biotova* bezdimenzijska značajka, koja govori o omjeru otpora prijelazu topline konvekcijom u fluidu i otpora prolazu topline kondukcijom unutar mase tijela – $Bi = h r \lambda^{-1} = 1,7$).

⁵² Tako, primjerice, za *mlijeko u prahu* vrijednosti tih veličina su: $\rho = 640 \text{ kg m}^{-3}$; $Q = 22,6 \times 10^6 \text{ J kg}^{-1}$; $C_p = 1922,8 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$; $A = 7 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$; $\lambda = 0,1132 \text{ J s}^{-1} \text{ m}^{-1} \text{ K}^{-1}$; $E = 1,034 \times 10^5 \text{ J mol}^{-1}$, a omjer $N/T_a \approx 40$ (prema *Weber et. al, 1998.*).

⁵³ Detaljnije vidi *Beever, P. F., 1995.*

⁵⁴ Dijagram izrađen na osnovi oglelnog izračuna: *Sawade, D., 2004.*

⁵⁵ Povećanje **gustoće** (ρ) hrpe, naslaga ili pakiranja poroznog tvoriva, naravno, samo do stanovite vrijednosti veličine ρ (**koja osigurava još uvijek dovoljnu poroznost i permeabilnost** strukture mase samooksidaciji sklone tvari za dotok kisika iz zraka strujanjem i difuzijom), rezultira rastom mase samozagrijavanju sklone vrste tvari, po jedinici njezina obujma, pa se proces samozagrijavanja može ubrzavati zbog većih *količina* nazočne i za egzotermnu reakciju raspoložive reagirajuće gorive tvari. Iz *izraza* [5] je razvidno kako rastom vrijednosti veličine ρ opada vrijednost veličine kritičnog polumjera (r_c) hrpe ili ine znakovite dimenzijske značajke pakiranja tvari, prema sljedećem odnosu: $r_{c2} = r_{c1} \times (\rho_1 \rho_2^{-1})^{0,5}$. U vlažnih tvari, podložnih mikrobiološkim procesima samozagrijavanja, povećanje gustoće tvari (do određene mjere koja ne ugrožava difuziju kisika iz zraka) može uzrokovati slabljenje učinka prozračivanja (onemogućiti dovoljno brzu izmjenu topline s okolinom) i usporavanje sušenja tvari, što može uzrokovati rast brzine procesa samozagrijavanja.

⁵⁶ U *SI* sustav mjernih jedinica preračunano i manje dopunjeno prema primjeru iz slučaja: *Kong, D. (2003.)*.

⁵⁷ Prema: *Babrauskas, V., 2003., str. 371.*

⁵⁸ Vidi radove *Chong, L.V., Shaw, I.R. i Chen, X.D. (1995.) 266-270; Nugroho, Y.S., McIntosh, A.C. i Gibbs, B.M. (1998.) 2981-2989. i Babrauskas, V., 2003., str. 414-417.*

⁵⁹ Prispodobi s prije predočenim vrlo složenim «*općim izrazom*» [1] *brzine akumuliranja energije u trodimenzijskim oblicima čvrstih tvari, u slučajevima egzotermnih reakcija*.

⁶⁰ Navedeno je posljedica međusobnog utjecaja *veličine čestica, energije aktivacije, reaktivnosti tvari* (ugljena) i *kritične temperature ambijenta*. Kvalitativno ih se može proanalizirati mijenjanjem količine oslobođene topline q (Wm^{-3}), prema desnom članu *izraza* [9]. Manje čestice postaju mnogo reaktivnije (imaju višu vrijednost A), premda im također raste i vrijednost veličine *energije aktivacije*. Ako vrijednosti veličine q ostanu na jednakoj razini, tada je za manje *dimenzije čestica* tvari potrebna i manja vrijednost veličine $T_{a,krit.}$ (vidi *sliku 13*). Prema tomu, povećanje dimenzija čestica ugljena pokazuje dva posve suprotna učinka na samooksidaciju ugljena tako što snižava vrijednost veličine A , ali zato povećava vrijednost veličine $T_{a,krit.}$. Brzina generiranja topline u naslaga sitnijih čestica je veća iz dvaju razloga. Prvo, jer se *aktivitet* (idealno reagirajuća koncentracija tvari/faktor učinkovitosti) približava 1, što rezultira većim brzinama oksidacije po jedinici obujma i , drugo, zbog rasta vrijednosti veličine koeficijenta prijenosa mase s opadanjem vrijednosti veličine čestica tvari. Zbog *veće specifične površine tvari* [$cm^2 g^{-1}$] dolazi do veće brzine izdvajanja tvari. Veće vrijednosti veličine *aktiviteta* i *koeficijenata prijenosa mase* se odražavaju većom *reaktivnošću*. Naime, zbog *veće reaktivnosti*, manje čestice generiraju više topline (q). Međutim, opadanje vrijednosti veličine čestica također utječe i na rast izmjene (gubitaka) topline zbog konvekcije, jer *koeficijent izmjene topline* raste s opadanjem vrijednosti veličine *dimenzija čestica* zbog rasta vrijednosti veličine *specifične površine tvari* (prema *Nugroho, Y.S., McIntosh, A.C. i Gibbs, B.M., 2004., str. 3.*).