

D. Kulišić*

OPĆE ZNAČAJKE POJAVA SAMOZAGRIJAVANJA I SAMOZAPALJENJA TVARI (II. 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 prisposobom 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

SAMOZAGRIJAVANJE U GOLEMIM MASAMA USKLADIŠTENIH TVARI

Zbog relativno velike osjetljivosti na procese samozagrijavanja i složenosti biokemijskih mehanizama njihova procesa, tj. zbog sprečavanja lako mogućih golemih materijalnih šteta od kvarenja kakvoće uskladištenih proizvoda, od nastanka požara (pa i eksplozija uskovitlanih oblaka čestica gorive prašine, iniciranih prisutnim tinjajućim česticama, generiranim eventualno nastalim poja-

* 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) postao je 2002. g.

vama samozapaljenja), kao i zbog njihove posebne strateške važnosti za nacionalnu sigurnost svake zemlje, stručno i znanstveno su najviše promatrani i proučavani uzroci i pojavnici procesa samozagrijavanja u slučajevima golemih skladišnih masa zrna žitarica i uljarica, smještenih u podnim skladištima i silosima.

Bogata iskustva tehnološke, osiguravateljske i kriminalističke prakse pokazuju kako se rezultati raščlambiranih slučajeva šteta u skladišnim masama zrna žitarica i uljarica mogu prisdobljivati i korisno primijeniti u boljem razumijevanju, predviđanju i predočavanju mogućih pojava oblika procesa samozagrijavanja unutar hrpa, naslaga ili pakiranja i u mnogih inih samooksidaciji, samozagrijavanju i samozapaljenju sklonih čvrstih gorivih tvari i tvoriva (sirovina, međuproizvoda, gotovih proizvoda i otpadaka) organskog sastava (biljnog, životinjskog, pa i sintetskog podrijetla), slično porozne i oksidaciji podložne strukture i slično djelujućih čimbenika iniciranja te pogodovanja razvoju procesa samozagrijavanja i samozapaljenja.

Tako je određeno kako se u skladišnih masa zrnatih ratarskih proizvoda može pojaviti bilo koji od sljedeća tri znakovita osnovna oblika samozagrijavanja:¹

1. mjestimično samozagrijavanje (kada su žarišta samozagrijavanja smještena na pojedinim mjestima u uskladištenoj hrpi);
2. slojevito samozagrijavanje (koje se zbiva u pojedinim slojevima skladišne hrpe);
3. potpuno samozagrijavanje (kada je samozagrijavanjem zahvaćena skoro cijela masa uskladištene tvari).

Kako je razumijevanje mehanizama nastanka navedenih mogućih oblika samozagrijavanja od posebne tehnološke važnosti za preveniranje materijalnih šteta, ali i od iznimne kriminalističke i forenzične važnosti u traseološkom smislu, prilikom istraživanja slučajeva požara (i eventualnih popratnih pojava eksplozija uskovitlane gorive prašine) u skladišnim, transportnim i procesnim prostorima takvih tvoriva, oni zaslužuju našu

posebnu pozornost glede stanovitih specifičnih uvjeta i okolnosti njihova nastanka i znakovitih zona lakouočljivih tragova pretpožarno razvijene biokemijske i toplinske degradiranosti te karboniziranosti u dijelovima mase takvih tvoriva koji pri promišljenom i stručno vođenom vatrogasnom djelovanju uvelike mogu biti sačuvani u izvornom obliku njihova razvoja na mjestu požara (pa čak i u većini slučajeva eventualne pojave naknadne aerosolne eksplozije). U tom slučaju, oni jasno upućuju na znakovit model mehanizma samozagrijavanjem uzrokovanog samozapaljenja u takvih vrsta tvoriva. Otuda i na pravi uzrok, a time i na nedvojben način nastanka svakog takvog požara - s tako dobro sačuvanim geometrijama zona tragova biokemijske i toplinske degradiranosti te karbonizacije i pojave tinjanja u dubini mase opožarenog tvoriva.

Nažalost, to je praktično izvedivo samo u slučaju podnih skladišta, za razliku od skladišnih silosa iz kojih je nužno prvo ispustiti, a tek potom vatrogasnom vodom do kraja pogasiti i dovoljno ohladiti cjelokupnu ispuštanjem izmiješanu (samozapaljenjem zahvaćenu i nezahvaćenu) masu tvoriva, prije ostvarivanja uvjeta dovoljno sigurnog pristupa k njoj i mogućnosti započinjanja njezina stručnog kriminalističko-tehničkog pregleda i postupnog sustavnog pretraživanja.

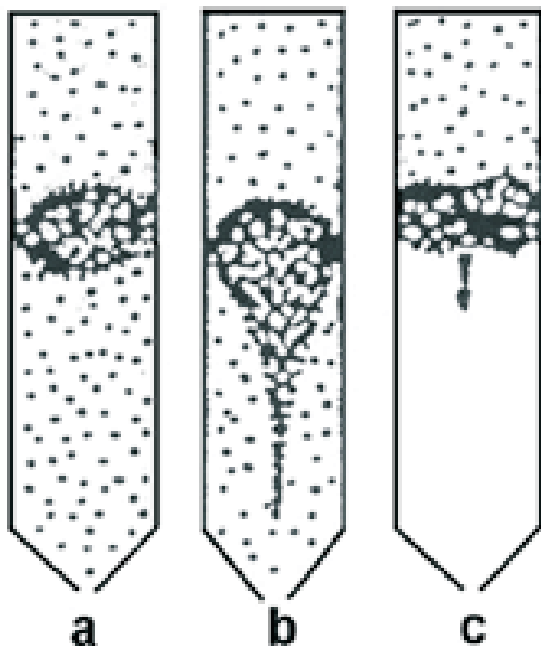
Mjestimično samozagrijavanje

Ako je uskladišteno tvorivo homogeno i ako je početna temperatura njegove mase pri uskladištenju bila identična onoj ambijenta skladištenja, najintenzivniji rast temperature zbit će se u zoni središta njegove mase, gdje se - u slučaju neuočavanja ili zanemarivanja pojave sve bržeg samozagrijavanja - tinjajuće samozapaljenje može i dogoditi.

Od tehnološke preventijske, ali i kriminalističke i forenzične, praktične važnosti je empirijska spoznaja kako mjestimično samozagrijavanje obično nastaje u masama zrnatih tvari u kojih vlaga nije ravnomjerno raspoređena. To su slučajevi kada su u skladišta stavljane partije zrnja koje su u pojedinim dijelovima mase imale povećan sadržaj vlage. Na svim takvim mjestima (mogućim ishodištima procesa samozagrijavanja) lako može doći do postupnog rasta temperature i svih inih popratnih pojava tog procesa. Zbog

¹ Uz autorove manje dopune pojašnjenjima tehničke naravi te komentar i tekstualno isticanje pojedinih preventivski, kriminalistički i forenzično posebno važnih značajki ovih pojava, njihova obilježja su, skoro u cijelosti, prenesena prema tekstu i grafičkim prikazima: *Ritz, J., Knjiga 2., 1997., str.137-139.*

relativno slabe ili male toplinske vodljivosti zrnene mase, taj proces ostaje lokaliziran i ne dolazi do njegova bržeg širenja (vidi sliku 14a); (Ritz, 1997.). Međutim, razvojem štetnika u takvom, za njih vrlo povoljnom (hranjivom, toplom i vlažnom), mediju on postaje opasan za cjelokupnu uskladištenu količinu. Dakle, takav pojavni oblik samozagrijavanja lako može nastupiti samo u slučaju ako prijam i uskladištenje robe u silos/skladište nije pravilan. Zato se ponajprije mora paziti kako se u isti prostor ne bi stavljala roba različitog stupnja vlažnosti.



Slika 14. Shematski prikaz uzdužnog okomitog presjeka mase zrnja zahvaćenog mjestimičnim procesom samozagrijavanja u skladišnom silosu

Figure 14. Schematic representation of the vertical cross-section of a grain mass with localised self-heating process in a storage silo

Istražitelji mogu tu vrlo važnu indiciju na eventualno nehajno dopuštanje uspostave jednog od ključnih povoljnih uvjeta za nastanak možebitnog samozapaljenja lako provjeriti, već tijekom očevida mjesta požara, tako što će angažiranoj stručnoj osobi ili pozvanom sudskom vještaku/forenzičaru omogućiti uvid u službeno izuzete skladišne liste, zapise o izmjerenim temperaturama i liste laboratorijskih nalaza o kakvoćama (uključujući podatke o prosječnoj vlažnosti)

pojedinih partija sukcesivno ili naknadno uskladištavanog zrnja u isti (istražiteljski i forenzično sporni) opožareni skladišni prostor.²

Naime, ako je u silos, pored normalno osušenog zrnja, stavljena i stanovita količina zrnja s povišenim sadržajem vlažnosti, u tom dijelu zrnene mase lako dolazi do razvoja raznovrsnih biokemijskih procesa, dodatnog povećanja vlažnosti, povišenja temperature, aktiviranja mikroorganizama i sličnih (forenzično vrlo indikativnih) štetnih pojava. Ako se ne poduzmu nužni preventivni zahvati, takvi procesi mogu biti uzrokom neugodnih posljedica u zrnenoj masi, kao što su gubitak sipkosti, potom, pojave grudanja i, na koncu, stvaranje tvrde tehnološki i prehrambeno neuporabive mase zrnja (u kojoj eventualno neuočeni i/ili nespriječeni nastavak procesa daljeg samozagrijavanja može rezultirati i pojavom samozapaljenja i požara).

Kako bi se to spriječilo, uskladištenu masu zrnja treba povremeno ili stalno, ali na tehnološki pravilno vođen način, prozračivati ili povremeno (na pojavu indicija nedopustivo brzog samozagrijavanja) prebacivati u drugi (prazni) skladišni dio ili silo-odjeljak.

Ako se prebacivanje uskladištenog zrnja obavi u početku procesa samozagrijavanja, kada cjelokupna masa zrnja još nije izgubila svoja tehnološki/prehrambeno vrlo važna fizička i (bio)kemijska svojstva, mjestimice eventualno pokvarene (biokemijski "upaljene") manje količine zrnja (vidi sliku 14b) će se izmiješati sa zdravim te će se proces samozagrijavanja bitno usporiti ili će skoro posve prestati.

Međutim, ako se s time zakasni, tj. ako se prebacivanje mase ne obavi na vrijeme, na mjestu samozagrijavanja će se stvoriti čvrsti sloj pokvarenog zrnja. Sve zrnje ispod tog sloja će prilikom eleviranja slobodno izlaziti iz silo-odjeljka, a taj otvrdnuli sloj može ostati neko vrijeme nepomičan na mjestu nastanka (vidi sliku 14 c). Težina sloja zdravog zrnja, iznad sloja

² Pritom je također vrlo važno (forenzično vrlo korisno) prisposobiti stanje u istražiteljski nespornim okolnim skladišnim hrapama ili silo-odjeljcima, koji nisu bili izloženi toplinskom djelovanju požara i vatrogasne vode, kako bi se moglo stručno provjeriti zbiva li se i u njima (od odgovornih tehnologa i skladištara) nezamijećeni i već požarno opasno uznapredovali proces samozagrijavanja i može li se u slučaju opožarenog objekta raditi o možebitno slučajnoj skladišnoj pogrešci ili o sustavno (i dugotrajno) vladajućem nehaju ili neznanju stručno i poslovno odgovornih osoba u požarom zahvaćenju tvrtki.

pokvarenog, i težina samog sloja pokvarenog zrnja dovest će, prije ili kasnije (npr. prilikom prve pojave dovoljno jakih vibracija stijenki silosa), do urušavanja ove mase na donji dio silo-odjeljka. Mehanički udar ove mase može biti toliko jak da razbije donji dio (lijevak) odjeljka silosa.

Pojava mjestimičnog samozagrijavanja, zbog nasipanja partija zrnja nejednake vlažnosti na istu skladišnu hrpu, je češća u podnih skladišta.

Slojevito samozagrijavanje

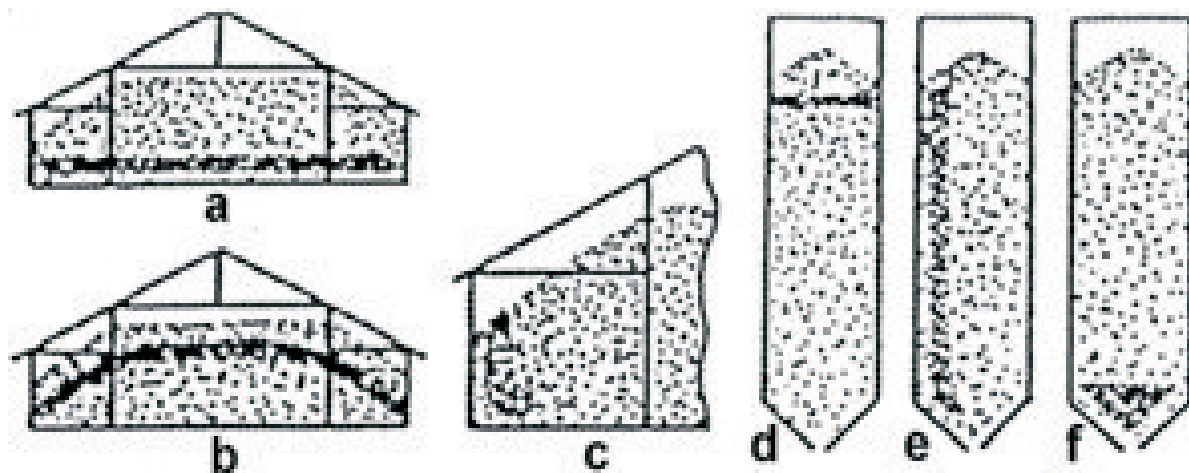
Slojevito samozagrijavanje u masama uskladištenog sjemenja može se pojaviti u svim tipovima skladišta kao posljedica lošeg izolacijskog materijala za gradnju skladišta ili kao posljedica djelatnog/prisilnog prozračivanja (aktivne ventilacije) ako se ono provodi pri nepovoljnom vremenu glede temperature i relativne vlažnosti zraka.

Slojevi samozagrijavanja mogu biti paralelni s podom ili okomiti na nj, a ovisno o uzročniku i objektu, mogu biti pri donjem ili gornjem dijelu skladišta (vidi sliku 15); (Ritz, 1997.).

Prema tomu, postoji:

- "donje vodoravno" slojevito samozagrijavanje,
- "gornje vodoravno" slojevito samozagrijavanje i
- "okomito" slojevito samozagrijavanje.

Donje vodoravno slojevito samozagrijavanje je najopasniji oblik samozagrijavanja (slika 15a i f). Ono nastaje na dubini 20 - 50 cm od poda skladišta. Toplina koja se pri tomu stvara prelazi u gornje slojeve uskladištenog zrnja tako da u kratko vrijeme cijela količina biva podvrgnuta negativnim posljedicama samozagrijavanja. Do pojave tog tipa samozagrijavanja najčešće dolazi u



Slika 15. Shematski prikazi okomitih presjeka mogućeg izgleda masa sjemenja zahvaćenih različitim vrstama slojevitog samozagrijavanja u podnim skladištima i u skladišnim silosima

Figure 15. Schematic representation of vertical cross-section of a possible appearance of a grain mass with different types self-heating in storages and silos

Kazalo oznaka:

- a i f - primjeri donjeg vodoravnog slojevitog samozagrijavanja
 b i d - primjeri gornjeg vodoravnog slojevitog samozagrijavanja
 c i e - primjeri okomitog slojevitog samozagrijavanja

- a and f - examples of bottom horizontal layer self-heating
 b and d - examples of top horizontal layer self-heating
 c and e - examples of vertical layer self-heating.

podnim skladištima ako se uskladištava zrnati proizvod s povećanom vlažnošću ili je on ovlažen malo prije stavljanja u skladište. Taj oblik samozagrijavanja često se opaža i u ranu jesen kada se još toplo zrnje sipa na hladan pod skladišta.

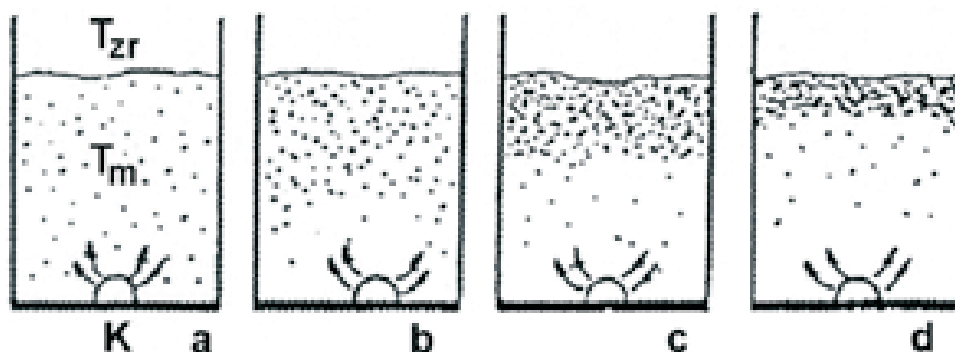
Naime, ako se na hladan pod sipa toplija zrnena masa ona se hladi, a zbog toga dolazi i do povećanja relativne vlažnosti zraka među-zrnevljenog prostora. Zbog povećanja relativne vlažnosti zraka u šuplinama između zrna, na zrnju se kondenzira vlaga koja potom prodire u zrno. To omogućava intenziviranje fiziološkog procesa "disanja" (složenih biokemijskih promjena) u tako navlaženom sloju zrnja što rezultira pojavom samozagrijavanja.

Do pojave ovog oblika samozagrijavanja u silosima dolazi u slučaju kada zrnati proizvod nije dovoljno ohlađen, prije nastupa hladnih razdoblja, tj. kada je uskladištena masa toplija od zraka ispod silosa. To se obično događa u lijevku silo-odjeljka kada je temperatura vanjskog zraka vrlo niska (slika 15 f).

Gornje vodoravno slojevito samozagrijavanje zbiva se u gornjim slojevima hrpe na dubini 70 - 150 cm od površine. Ako je hrpa visine 1,5 m, samozagrijavanje doseže do dubine svega 25 cm od površine. Ovaj se oblik samozagrijavanja u većini slučajeva pojavljuje u skladištima s velikom površinom, gdje se tvorivo uskladištava u debelim naslagama i tamo gdje se primjenjuje djelatno prozračivanje (aktivna ventilacija) zrnene mase.

Gornje vodoravno slojevito samozagrijavanje najčešće se pojavljuje u kasnu jesen ili u proljeće, a također nastaje zbog razlike u temperaturi zrnene mase i temperature vanjskog zraka. Ako je temperatura zrnene mase i međuzrnevljenog prostora niska, a temperatura i relativna vlažnost vanjskog zraka visoka, tada će na mjestu dodira i miješanja jednog i drugog zraka doći do povećanja vlažnosti zrna, a time i do samozagrijavanja.

Proces stvaranja gornjeg vodoravnog slojevitog samozagrijavanja pri uporabi djelatnog prozračivanja shematski je prikazan slikom 16. (Ritz, 1997.).



Slika 16. Proces stvaranja gornjeg vodoravnog slojevitog samozagrijavanja u masi uskladištenog sjemenja pod utjecajem upuhivanog zraka više temperature i relativne vlažnosti

Figure 16. Process creating a top horizontal self-heating layer in a grain mass by injection of air of higher temperature and relative humidity air

Donje vodoravno slojevito samozagrijavanje je opasno zbog toga što zagrijan i vlažan zrak (zahvaljujući manjoj gustoći) prodire kroz zrnenu masu prema površini, pri čemu se susreće s hladnim zrnem, pa ovdje dolazi do razmjene topline. Zrak se hladi, povećava mu se relativna vlažnost, a time i ravnotežna vlažnost zrnene mase. Na taj se način sloj samozagrijavanja frontalno širi prema površini po cijeloj uskladištenoj masi.

Kao što se na crtežu vidi, vlaga je u početku jednakomjerno raspoređena po cijeloj zrnenoj masi (slika 16a). Ako je zrak koji se tjera kroz otvor (K) hladniji od uskladištene mase, on će prodirući prema površini hrpe primiti toplinu i nešto vlage. Temperatura vanjskog zraka (T_{zr}) na površini hrpe je niža od temperature mase (T_m), pa se zagrijan zrak u dodiru s hladnim zrnjem na površini hladi. U isto vrijeme povećava se i relativna vlažnost, pa dolazi do kondenzacije vlage u gornjim sloje-

vima. Na taj način povećava se vlaga uskladištene mase. Znači, vlaga se pomiče od poda prema površinskim dijelovima hrpe i postupno se koncentrira u gornjim slojevima (slika 16 - ad b, c i d). Brzina premještanja vlage ovisi ponajprije o razlici temperatura zrnene mase i vanjskog zraka, a zatim o jačini prozračivanja. U gornjem vlažnom sloju nakupljaju se mikroorganizmi, koji intenziviraju proces samozagrijavanja.

U proljeće i početkom ljeta, kada unutarnji dijelovi zrnatih proizvoda imaju još zimsku temperaturu, a površinski dijelovi se zagrijavaju toplinom vanjskog zraka, također može doći do kondenzacije vodene pare i do pojačanih procesa. Ovaj oblik samozagrijavanja nastupa iz istih razloga i u isto vrijeme u silosima te u podnim skladištima gdje se zrnati proizvodi skladište u hrpama.

Valja napomenuti kako do pojave ovog oblika samozagrijavanja može doći i prilikom transporta u vagonima ili brodovima, te ako se neka vrsta zrna transportira u posudama ili sličnoj ambalaži. Ovo samozagrijavanje može se uočiti kod dovoljno suhog zrna ako se naglo promijene temperature.

To se može dogoditi i u slučaju ubacivanja/istresanja mase zrnja u relativno vrlo vruć ambijent skladištenja ili brodskog/željezničkog transporta, pa do pojave samozagrijavanja i eventualnog samozapaljenja može doći i u plićim dijelovima mase, pri njezinim rubovima, jer intenzivnije zagrijavanje samo površinskog sloja tvoriva manje debljine može biti dovoljnim za iniciranje pojave samoubrzavajućeg (tj. "toplinskog bijega") samozagrijavanja.³

Okomito slojevito samozagrijavanje najčešće se pojavljuje kod zrnatih proizvoda koji su uskladišteni u silosima, no često do njega dolazi i u podnim skladištima.

Uzroci pojave ove vrste samozagrijavanja mogu biti različiti:

- nejednako zagrijavanje ili rashlađivanje zidova skladišta,

- raslojavanje zrnene mase u skladištu,
- dodir uskladištene zrnene mase s vlagom i sl.

Često se zidovi podnog skladišta i silosa zagrijavaju s jedne strane sunčevom toplinom,⁴ a u silosima to zagrijavanje može nastati i prenošenjem topline s jednog na drugi odjeljak. Raslojavanje zrnene mase za vrijeme punjenja silosa također dovodi do samozagrijavanja. Sjemenke korova, štura zrna i druge lake primjese, koje u većini slučajeva imaju povišenu vlažnost, smještaju se uz zidove odjeljka, a to predstavlja vrlo povoljno okruženje za razvoj gljivica i bakterija i, jasno, za početak procesa samozagrijavanja. Ovaj oblik samozagrijavanja nastaje i zbog naglih i velikih promjena temperature u slojevima zrnja pored zida odjeljka, posebice ako se takve promjene događaju u kratkim vremenskim razmacima. Tada nastaje promjena relativne vlažnosti zraka i vlažnosti uskladištene mase.

Potpuno samozagrijavanje

Ovaj oblik samozagrijavanja nastaje kao posljedica povećavanja vlažnosti cijele uskladištene mase unutar koje temperatura postupno sve brže raste. Pri ovom obliku samozagrijavanja u zagrijanom stanju će se naći cjelokupna masa uskladištenog proizvoda, osim njezinih rubnih dijelova. Oblik potpunog samozagrijavanja nastaje, zapravo, kao posljedica zapuštanja prva dva oblika samozagrijavanja (tj. nereagirana na vodoravno i na okomito slojevito samozagrijavanje), no često nastaje u partiji zrnatih proizvoda s povišenom vlažnošću i s velikim količinama primjese. Od primjese su najopasniji dijelovi biljaka i nedozrele sjemenke. Ako se u takvim slučajevima ne primijene potrebne preventivne mjere, može doći do posvemašnjeg uništenja uskladištene mase, pa i do razvoja razbuktalog požara uzrokovanog tinjajućim samozapaljenjem u dubini hrpe ili zrnene mase uskladištenog proizvoda.

³ Kako bi se takvo što moglo dogoditi, promatrani sustav mora biti u vrlo velikoj mjeri *natkritičan*. Tako su neka istraživanja pokazala kako se *primarno razvijane pojave rubnog samoubrzavajućeg samozagrijavanja* skladišnih oblika masa tvoriva u obliku *kugle* pojavljuju ako je veličina vrijednosti $\delta > 14,25$; u obliku *beskonačnog valjka*, pri prijelaznoj vrijednosti $\delta = 12,25$; u obliku *ravnog bloka/ploče*, pri prijelaznoj vrijednosti $\delta = 9,25$ itd. (prema: Bowes, P.C., 1984.).

⁴ Za vedrih dana *upadna gustoća toplinskog toka sunčevog zračenja* (Q_{up}) može dostići vrijednosti veličine oko 1 kW m^{-2} , što nije zanemarivo, poglavito pri (uobičajenom) skladištenju pojedinih vrsta samozagrijavanju sklonih tvoriva na otvorenom prostoru (npr. sijena) ili u spremištima tamnih boja vanjskih površina krovnih i zidnih stijenki, najdulje izloženih suncu, relativno velikih vrijednosti veličine *difuzivnosti temperature* (koeficijenta temperature vodljivosti - $\alpha = \lambda \rho^{-1} C_p^{-1}$) i relativno male vrijednosti veličine *specifičnog toplinskog kapaciteta* (C_p) tvoriva od kojih su te stijenke napravljene.

SAMOZAPALJENJE TVARI

Mehanizam nastanka tinjajućeg samozapaljenja u čvrstih gorivih tvari organskog podrijetla bitno se razlikuje od poznatih mehanizama njihova samopaljenja ili pripaljivanja nekim vanjskim izvorom toplinske energije. Naime, kada se cijela masa (kao kod samopaljenja), ili samo dio mase (kao kod pripaljivanja) takve čvrste gorive tvari izloži dovoljno brzom i dovoljno jakom zagrijavanju izvana, njezino zapaljenje obično nastupa zahvaljujući burnim oksidacijskim reakcijama s kisikom iz zraka koje se zbivaju uglavnom u plinovitoj fazi, tj. nad površinom čvrste gorive tvari. Do zapaljenja i izgaranja na takav način dolazi zahvaljujući nastanku samopaljenja dovoljno predgrijanih ili vanjskom izvoru energije pripaljivanja, dovoljno visoke temperature, izloženih gorivih plinovitih i gorivih čvrstih produkata toplinske razgradnje tvari (nastalih razgradnjom strukture tvari pod utjecajem dovoljno snažnog vanjskog izvora topline). Međutim, u slučaju razvoja pojave tinjajućeg samozapaljenja, reakcije egzotermne pirolize ili brze oksidacije s kisikom iz zraka se događaju na samoj površini čestica čvrste gorive tvari ili na samoj površini kapljevine nanese na porozno gorivo tvorivo (npr. nauljene/masne krpe), tj. u čvrstoj fazi. Zbog toga i nije moguće u čvrstih gorivih tvari organskog podrijetla prisposobljavati njihovu sklonost samopaljenju ili pripaljenju (pod utjecajem nekog vanjskog izvora zagrijavanja) njihovoj sklonosti samozapaljenju (pod utjecajem eventualnog samozagrijavanja).

Mehanizmi nastanka samozapaljenja (nastali pod utjecajem spontanog oksidacijskog samozagrijavanja ili pod utjecajem samozagrijavajućeg spontanog egzotermnog kemijskog razlaganja), ili nastanka samopaljenja ili pripaljivanja (pod utjecajem nekog vanjskog izvora toplinske energije), u čvrstih gorivih tvari anorganskog podrijetla su, u skoro svih tomu sklonih tvari, vrlo slični ili skoro posve jednaki. Svi se zbivaju u čvrstoj fazi i njihovo izgaranje ili vrlo egzotermna kemijska razgradnja je uvijek tinjajućeg ili žarećeg tipa (bez pojave plamćenja).

Kao što u skupini paleži (tj. podmetnutih požara), čestinom pojavljivanja (s motrišta statistike), skoro posve dominira mehanizam pripaljivanja gorive tvari nekim izvana zlo-

namjerno prinesenim ili zlonamjernom vanjskom intervencijom hotimice stvorenim inicijalnim izvorom energije paljenja, tako i mehanizam nastanka samozapaljenja, objektivno moguć samo u stanovitim vrsta gorivih tvari i pod stanovitim uvjetima, nedvojbeno dominira kao tipičan mehanizam nastanka zapaljenja gorivih tvari slučajne (akcidentalne) naravi.

Zbog takve njegove, najčešće slučajne, naravi - mehanizam nastanka samozapaljenja se, posve neopravdano i štetno (ponajprije s motrišta istražiteljskog počela skepse), rijetko kada hipotetski drži kriminalistički spornim ili upitnim, a još rjeđe ozbiljno i dosljedno razmatra u smislu možebitne prikrivene paleži.⁵

Međutim, činjenica je kako se sklonost samozagrijavanju i samozapaljenju u pojedinim vrsta tvari i tvoriva itekako lako može zlorabiti za podmetanje požara, kao i to da se baš neke od takvih tvari i tvoriva (kao primjerice poslije spominjano prokuhano i/ili sikativima obrađeno laneno ulje) stručno preporučaju za vremenski odgođeno prikriveno podmetanje požara u sklopu mnogih tekstova, relativno lako dostupnih, priručnika za saboterska, diverzantska i teroristička djelovanja. Drugim riječima, nužni uvjeti i povoljne okolnosti za razvoj procesa samozagrijavanja i samozapaljenja u hrpama ili naslagama tomu sklonih tvari ili tvoriva mogu biti i zlonamjerno podešeni i aranžirani, tj. manje količine takvih tvari ili tvoriva mogu biti zlorabljene za vremenski odgođeno iniciranje požara u sklopu naslaga ili hrpa samozagrijavanju i samozapaljenju nesklonih, ali lakozapaljivih, materijala (npr. u naslagama ili u džepovima odjeće, između slojeva posteljine, u koševima punim papirnatih ili tekstilnih otpadaka, u pogodnim međuprostorima namještaja obloženog spužvastim i tekstilnim materijalima itd.).

⁵ Za razliku od ostala tri, kriminalistički mnogo češće preliminarno dvojbena, moguća mehanizma *možebitno slučajnog načina nastanka požara*, kao što je možebitno slučajno nastalo *samopaljenje* (npr. isušenih i karboniziranih ostataka hrane u atmosferi prevrele el. pećnice), možebitno slučajno nastalo *spontano samopaljenje* (npr. čestica bijelog fosfora ili ine slično *«piroforne»* tvari na zraku, odnosno u vlazi) i možebitno slučajno nastalo *pripaljivanje* (npr. otpadaka u košu, neugašenim opuškom), i to zbog cijelog mnoštva najrazličitijih mogućih vrsta kvarova, otkaza, propusta ili pogrešaka, različitog mogućeg uzroka, izvora/podrijetla i naravi.

Treba reći i to kako se među mnogim novinarima tzv. "crnih kronika", ali nerijetko i među osobama koje rade na poslovima i zadaćama kriminalističke policije, a nažalost čak i među pojedinim nedovoljno stručnim i iskusnim stručnim osobama, koje bi svojim specijalističkim znanjem i iskustvom trebale biti od ključne stručne pomoći u radu ekipa za kriminalističke očevide požara (i eksplozija), a koje nisu protupožarne, kemijske, kemijsko-tehnološke ili tom području prirodnih i tehničkih znanosti bliske/interdisciplinarno čvrsto povezane struke,⁶ pojam samozapaljenja nerijetko miješa s pojmom jedne druge podvrste posve slučajno (nenamjerno, nehatno, akcidentalno) nastalih požara, tj. svih onih nastalih utjecajem najrazličitijih vrsta tehničkih ili tehničko-tehnoloških kvarova, otkaza ili propusta, kao što su zapaljenja gorivih tvari slučajnim vanjskim pripaljivanjem tvari pod utjecajem izvan mase gorive tvari slučajno stvorene i njoj slučajno dovedene toplinske energije kratkog spoja, zemljospoja, izbijanja statičkog elektriciteta, užarenih ili pregrijanih površina, skoro posve adijabatskog stlačivanja, elektromagnetskog zračenja itd. Zato se, ponekad, u dnevnim tiskovinama (ali i u pojedinim službenim stručnim mišljenjima o uzroku požara) mogu pročitati krajnje površno sročene i stručno posve netočne formulacije kako je, primjerice, došlo do "samozapaljenja vozila" (umjesto: "požara uzrokovanog nastankom kratkim spojem na elektroinstalaciji" ili "požara uzrokovanog prskanjem ili izlivanjem motornog goriva iz oštećenog ili labavo spojenog crijeva za dovod goriva u rasplinjač po vrelim površinama bloka motora" itd.) ili kako je došlo do "samozapaljenja produžnog kabela" (umjesto: "požara uzrokovanog kratkim spojem" ili "pregrijavanjem preopterećenih elektroinstalacija") i navedenim primjerima sličnih pojmovnih "bisera".

Zato treba istaknuti kako su pojave samozapaljenja u stanovitim (tomu sklonih, tzv. "aktivnih") tvari i tvoriva isključivo rezultat neprekinutog procesa spontanog zagrijavanja

(samozagrijavanja) takvih tvari ili tvoriva, od njihove ishodišne temperature (temperature njihova uskladištenja i ambijenta držanja/okoliša) do najniže temperature samozapaljenja (T_{szp}) cjelokupnog složenog sastava promatrane gorive tvari ili pak najniže temperature, zapravo, toplinskog (početno, samo tinjavog) samopaljenja (T_{sp}) barem jedne od najzapaljivijih karboniziranih čvrstih sastavnica (iz smjese pritom oslobađanih čvrstih, parnih i plinovitih produkata toplinske razgradnje) gorivog tvoriva, na račun njihove unutarnje toplinske energije. Bez obzira je li takav proces potaknut i/ili omogućen da se razvije posve slučajno (zbog nehaja/nepoštovanja mjera sigurnosti i zaštite od požara ili zbog djelovanja spleta nesretnih okolnosti, bez mogućnosti ljudskog utjecaja, tj. pod utjecajem tzv. "više sile") ili eventualnim zlonamjernim ljudskim uplitanjem ili djelovanjem. To, u svakom slučaju, treba kriminalističkim radom pažljivo istražiti, provjeriti, proanalizirati i razjasniti, tj. otkriti i čvrstim materijalnim dokazima potkrijepiti ili dokazati, što nije nimalo laka ni jednostavna zadaća.

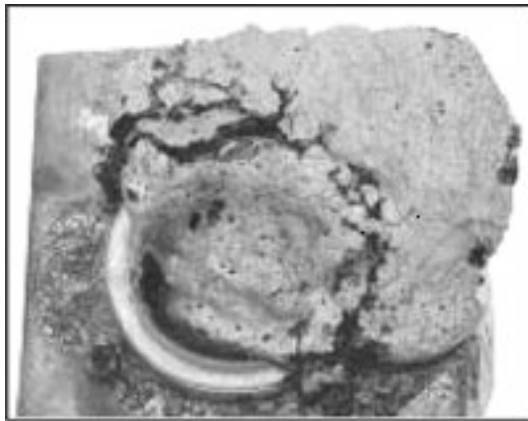
Što je niža temperatura pri kojoj dolazi do započinjanja samoubrzavajućeg procesa samozagrijavanja, to je tvar ili tvorivo požarno opasnije. Kako je to prije predočeno, toplina, nužna za nesmetan tijek i postupno samoubrzavanje reakcija koje vode ka samozapaljenju, stvara se u procesu mikrobioloških promjena i/ili samooksidacije gorive tvari s kisikom iz zraka u procesu međumolekularne oksidacije i inim dovoljno egzotermnim procesima.

Procesi samoubrzavajućeg samozagrijavanja dijela tvari sklonih samozagrijavanju i samozapaljenju mogu započeti već i pri relativno nižim temperaturama (5 - 10 °C)⁷, vrlo lako pri uobičajenim sobnim temperaturama (18 - 25 °C),

⁶ Kao što to jesu, primjerice, osobe *biokemijske, biološke, fizičarske, medicinske, agronomске, šumarske, rudarsko-geološke, metalske* ili barem *kriminalističke* struke.

⁷ Treba imati na umu kako stanovite *kemijski nestabilne (vrlo aktivne, tzv. «reaktivne») tvari*, kao što su prije spominjani *«hipergolni oksidansi»* i *«hipergolni reducensi»*, mogu uzrokovati vrlo brzo samozagrijavanje i samozapaljenje, što onda nazivamo «spontanom paljenjem», i pri mnogo nižim temperaturama. Ovdje treba napomenuti kako *«hipergolnim» svojstvom* nazivamo sposobnost svake one *gorive tvari* koja se može *spontano zapaliti* ili *spontano eksplodirati* pri kontaktu s nekom *oksidacijskom tvari*, odnosno svake one *oksidacijske tvari* koja može svojim snažnim oksidacijskim djelovanjem izazvati *spontano zapaljenje* ili *spontanu eksploziju* neke *gorive tvari*.

a poglavito lako pri pogrešno vođenim ili nedovoljno/neodgovarajuće nadziranim tehnološkim operacijama toplinske obrade tvoriva organskog podrijetla, odnosno pri skladištenju prevrućeg (nedovoljno ohlađenog) toplinski obrađivanog tvoriva. Ponajčešće, kako je to već prije predočeno, poradi sušenja ili dehidriranja (uklanjanja vlage) iz praškastih, zrnatih ili vlaknatih tvari biljnog ili životinjskog podrijetla, sklonih procesima samozagrijavanja (vidi sliku 17). Dakle, u ljetnim razdobljima ili u još toplijim tehnološkim (procesnim ili operacijskim) mikroklimatskim uvjetima obrade, skladištenja ili držanja takvih tvari rizik od samozapaljenja je znatno veći, pa su takve pojave u takvim uvjetima daleko češće.



Slika 17. Ugašeni tinjajući karbonizirani ostaci praškastog tvoriva organskog podrijetla iz jedne "užarene jezgre", nakon pretrpljenog procesa samozagrijavanja i samozapaljenja u sloju tog praškastog tvoriva, podvrgnutog tehnološkoj operaciji prisilnog sušenja i dehidriranja u tunelskom sušioniku s vrućim zrakom (slučaj u svezi grafikona na slici 7)

Figure 17. Extinguished carbonised residue of powdery organic substance from a single burning core, following the process of self-heating and self-combustion in a layer subjected to forced drying and dehydration with hot air in a tunnel dryer (graph in Figure 7)

Vrijeme skladištenja, transporta ili tehnološke obrade, izraženo minutama ili satima (preračunanim u dane, tjedne ili mjesece), u kojem se proces samozagrijavanja u hrpi (ili u inom uobičajenom obliku držanja ili obrade) tomu sklone tvari može razviti do pojave tinjajućeg samozapaljenja (t_{szp}), može se, također (polazeći od zakona iz područja izmjene topline), izraziti

putem odgovarajućeg proporcionalnog odnosa prema znakovitom polumjeru (r) hrpe (ili prema inoj tipičnoj značajci geometrijskog oblika držanja ili obrade tvari) i difuzivnosti temperature (tj. koeficijentu temperaturene vodljivosti - $\alpha = \lambda \rho^{-1}C_p^{-1}$) mase promatrane vrste tvari [11]:⁸

$$t_{szp} \propto r^2 \alpha^{-1} \quad [h]. \quad [11]$$

Kako eksponent tipične značajke geometrijskog oblika držanja tvari ne mora nužno biti 2, to se prije predočeni izraz [11], u najopćenitijem obliku, može izraziti i na sljedeći način [12]:

$$t_{szp} = b r^n, \quad [12]$$

gdje se tražene vrijednosti veličina konstanti b i n mogu odrediti na osnovi raspoloživih podataka, tj. ekstrapolacijom vrijednosti veličina dobivenih na osnovi niza rezultata iz dovoljnog broja pokusa.

Sličan izraz [13] predložili su Read, A.J. et al. (1967.):

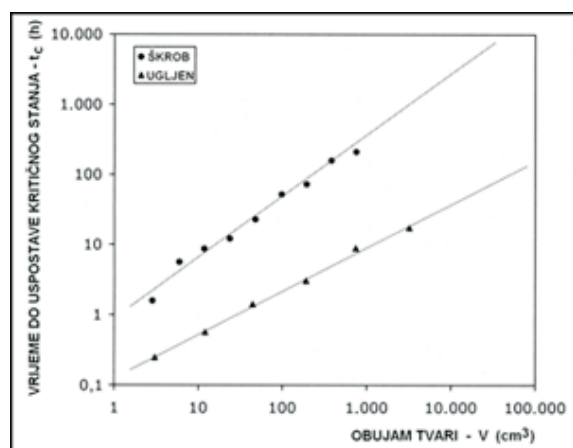
$$t_{szp} \propto (r^2 \alpha^{-1})^{2/3}. \quad [13]$$

Uz dovoljan broj pokusa dobivenih podataka, moguće je i izravno ekstrapolirati odnose između vrijednosti veličine r prema t_{szp} , jer se taj odnos može grafički predočiti ravnom crtom u log-log dijagramu.

Na sličan način, može se rabiti i znakovita značajka praktično mogućeg obujma (V) hrpe, naslaga, odnosno obujma stanovitog oblika pakiranja, mase tvari pri ispitivanju (i ekstrapoliranju) protoka vremena nužnog za ulaz svake pojedine veličine pakiranja promatrane vrste tvari u kritično stanje (t_c), pri svakoj onoj najmanjoj temperaturi ambijenta (T_a) potrebnoj za dovođenje svake praktično moguće veličine pakiranja promatrane vrste tvari, definiranog geometrijskog oblika, u odgovarajuće vrlo opasno stanje nestabilne toplinske ravnoteže, tj. u kritično stanje (kada je vrijednost veličine T_a , za zadani geometrijski oblik i odabranu veličinu obujma V pakiranja, kritična), kao u radu Leuschke, G. (1980.), rezultati kojega su predočeni slikom 18.

⁸ Prema: Babrauskas, V., 2003., str. 396.

U mnogim slučajevima tehnološke prakse i forenzičnog istraživanja slučajeva industrijskih požara (i eksplozija) uzrokovanih samozapaljenjem javlja se potreba za određivanjem (spleta) funkcija/krivulja ovisnosti vremena potrebnog za postizanje kritičnog stanja (t_c) o vrijednostima veličine znakovite geometrijske značajke definirane oblika tvari, pri zadanim (uobičajenim ili najvišim mogućim operativnim) temperaturama ambijenta (T_a) njezine tehnološke obrade, kao u slučaju na slici 19 (gdje je, umjesto ravne crte, dobivena krivulja sigmoidalnog oblika, tj. u obliku koji sliči slovu "S"); (O'Connor, 1991.)



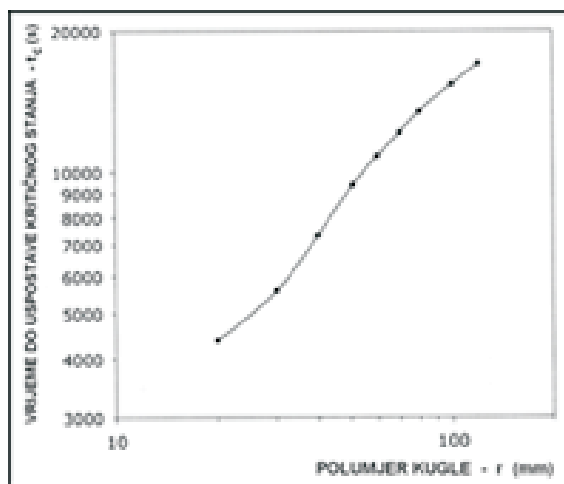
Slika 18. Prikaz ovisnosti vremena potrebnog za uspostavljanje kritičnog stanja nestabilne toplinske ravnoteže o veličini obujma pakiranja za dvije tvari u praškastom stanju. Svaka točka u ovom log-log dijagramu je rezultat pokusa započetog pri temperaturi ambijenta (T_a) koja rezultira uspostavom kritičnog stanja, nakon protoka odgovarajućeg vremena (t_c)

Figure 18. Relation between the time required to establish the critical state of unstable heat balance and the size and volume of packaging for two powdery substances. Each point in this log - log diagram is the result of testing begun at ambient temperature (T_a) that establishes the critical state after a certain length of time (t_c)

U svim takvim slučajevima ekstrapolacija neće biti moguća, pa je nužno izvesti puno veći broj pokusa kako bi se dobio što točniji oblik tražene krivulje.

Do pojave samopaljenja ili pripaljivanja sve intenzivnije razvijajućih gorivih plinovitih i parnih

produkata toplinske razgradnje tvari u zonama dovoljno pregrijanih žarišta procesa samozagrijavanja, odnosno u zonama kasnije već formiranih žarišta tinjavog samozapaljenja i nastavka tinjavog izgaranja, u nutrini mase poroznog gorivog tvoriva, ne može doći zbog:



Slika 19. Prikaz ovisnosti vremena potrebnog za uspostavljanje kritičnog stanja nestabilne toplinske ravnoteže o veličini polumjera kuglastih pakiranja mlijeka u prahu izloženih temperaturi ambijenta (T_a) od 195°C⁹

Figure 19. Relation between the time required to establish the critical state of unstable heat balance and the radius of spherical powdered milk packaging at ambient temperature (T_a) of 195°C

a) preuskih pora strukture tvoriva koje onemogućuju samopaljenje i plamteće izgaranje gorivih plinova i para, još uvijek dovoljno ohlađujućim učinkom sličnim plamenogasećem djelovanju tzv. "hvatača plamena"¹⁰,

b) preniske koncentracije (difuzijom/presporo prodirućeg) kisika za potporu puno bržem oksidacijskom procesu plamtećeg izgaranja i/ili

⁹ Preneseno iz: Babrauskas, V., 2003., str. 397.

¹⁰ Šire poznat kao tzv. «Davyjev učinak» metalne mrežice (ili metalne spužve, perforirane metalne ploče, kolone zrnatog ili vlaknastog pakiranja mase čvrste negorive tvari, ili bilo kakvog – pa čak i gorivog – šupljikavog, zbijenog zrnatog, vlaknastog ili poroznog tvoriva) na prolaz plamena.

c) presporog strujanja razvijajućih pirolitičkih plinovitih i parnih produkata unutar pora tvoriva za održavanje procesa njihova plamtećeg izgaranja.



Slika 20. Slučaj tinjajućeg samozapaljenja baliranog hmelja u skladištu

Figure 20. Case of smouldering self-combustion of baled hops in storage

Kako bi, po završetku procesa samozagrijavanja i po nastanku tinjajućeg samozapaljenja čestica u dubini mase stanovitog poroznog čvrstog gorivog tvoriva, moglo doći i do njezina buknuća plamenom požara, razvidno je kako je nužno da prije budu ostvareni ovi uvjeti:

1. Takvo tvorivo, naravno, mora biti ponajprije organskog podrijetla i sklono procesu samozagrijavanja.

2. Njegovo samozagrijavanje mora biti dovoljno intenzivno da uzrokuje samoubrzavajuće samozagrijavanje, tj. svojevrsni "toplinski bijeg" tog procesa.

3. "Toplinski bijeg" procesa samozagrijavanja mora uzrokovati pojavu tinjajućeg samozapaljenja i daljeg samopodržavajućeg širenja tinjajućeg izgaranja čvrstih karboniziranih¹¹ čestica oko žarišta (tzv. "užarenih jezgri/gnijezda") tog procesa, u dubini mase tvoriva.

¹¹ Do pojave i stadija *plamtećeg izgaranja* može doći samo onda kada se radi o *prilpaljenju, samopaljenju* ili *samozapaljenju toplinski (pirolitički) prethodno razgradivih čvrstih gorivih tvari organskog podrijetla*, tj. *samo onih koje imaju sposobnost izgaranja kombinacijom tinjanja/žarenja i plamćenja !!!*

4. Čelo crte (fronta) procesa tinjajućeg izgaranja mora, prije ili kasnije, izbiti na vanjsku površinu mase tvoriva ili se iz dubine mase, već tijekom procesa samozagrijavanja, moraju spontano probiti i razviti dovoljno široki otvori,¹²



Slika 21. Dimeći izlaz "požarnog kanala" kružnog oblika na vrhu jedne od tinjajućim samozapaljenjem zahvaćenih bala hmelja

Figure 21. Smoking end of circular fire channel at the top of a smouldering bale of hops

do kojih vode za plinove prohodni prolazi (svojevrsni "dimnjaci" - tzv. "požarni kanali"; vidi slike 20 - Yakima, WA Fire Dept. i 21 - White, J., Western Fire Center, Inc.; preneseno prema: *Babrauskas, V., 2003. str. 673*).¹³

Premda je pojava plamtećeg izgaranja, po mjestimičnom izbijanju procesa tinjajućeg izgaranja na površinu, skoro uobičajena, može se dogoditi i to da pojava samozapaljenja završi samotinjajućim izgaranjem gorivih ostataka tvari, posebice onda kada je front tinjajućeg izgaranja relativno ravnomjerno napredovao kroz cijelu masu stanovitog vrlo jednoličnog tvoriva prema njegovoj površini, pa ostaci tinjajućim izgaranjem karbonizirane mase gorive tvari, u preostalom površinskom sloju, više ne razvijaju dovoljno gorivih (plamenom izgarajućih) plinovitih i parnih produkata toplinske razgradnje tvari.

¹² Na mjestima postupno nastajućih tzv. «*požarnih ulegnuća*», posebno lakoučljivih u neobloženih/nepakiranih vlaknastih ili sipkih tvoriva.

¹³ Bez njih nije moguć izlaz pregrijanih plinovitih produkata toplinske razgradnje i dubinskog tinjajućeg izgaranja tvari. Njihov nastanak ujedno omogućuju prodor i dotok dovoljnih količina svježeg zraka nužnog za potporu plamtećem zapaljenju i izgaranju, na njima navirućih, količina zapaljivih plinovitih produkata toplinskog razlaganja tvari.



Slika 22. Primjer posljedica slučaja serija sukcesivnih eksplozija oblaka uskovitlavane prašine pljeve i inih sitnih čestica tvari biljnog podrijetla u velikom silosnom kompleksu

Figure 22. Example of an incident of a series of successive explosions of whirling plant particles and grain husks in a silo complex

Kako se u praksi rijetko susreće s jednoličnim tvorivima, to su i takve situacije jednoličnog širenja procesa tinjajućeg izgaranja vrlo rijetke.

Zahvaljujući preslabom dotoku kisika u veću dubinu unutarnjosti mase, nerijetko se događa da se tinjajućim samozapaljenjem (pa i plamtećim izgaranjem požara, do njegovog uspješnog gašenja) netaknuti/nezahvaćeni dio mase tvoriva pronalazi na najnižoj razini opečarene hrpe ili u nižim slojevima opečarenih naslaga tvoriva (npr. u silosu).

Osim otvoreno plamtećeg požara, tinjajuće čestice gorive tvari iz žarišta tog procesa lako mogu uzrokovati i eksploziju ako se praškasti gorivi materijal, kojim slučajem (npr. pri naglijem ispuštanju iz silosa, jače prašaćem transportu, pri gašenju požara udarima punog mlaza vatrogasne vode, udarnim fugasnim ili zračnim valom neke eksplozije i sl.), naglo uskovitla, rasprši i pritom pomiješa sa zrakom u koncentraciji barem jednakoj donjoj granici zapaljivosti takve tvari u smjesi sa zrakom, ili iznad te vrijednosti (vidi sliku 22). Na slici 22 vidi se da do posvemašnjeg rušenja eksplozijama i požarima zahvaćenih silosa (desno od eksplozijom teško oštećene elevatorske tehnološke jedinice) nije došlo samo zahvaljujući njihovoj suvremenoj konstrukciji s eksplozijskim odušcima.

Kako se tijekom procesa samozagrijavanja i unutarnjeg tinjanja gorivih tvari redovito i sve intenzivnije razvijaju gorivi plinovi i pare (produkti nepotpune toplinske razgradnje svih nazočnih tvari organskog podrijetla), koji se u zatvorenim (slabo provjetravanim prostorima) lako miješaju sa zrakom i vrlo lako tvore pogibeljno opasne zapaljive i eksplozivne smjese, koje potom vrlo lako mogu pripaliti tinjajuće čestice ili već prve pojave izbijanja plamena kroz postupno stvorene "požarne kanale", s ishodištem u užarenim jezgrama tinjajućeg izgaranja, u dubini naslaga tvari zahvaćenih samozapaljenjem.

LITERATURA

Gray, B.F.: Spontaneous Combustion and Self-Heating, u: *The SFPE Handbook of Fire Protection Engineering*, 3rd Edt., NFPA, Quincy, 2002., str. 2-211 - 2-228.

Grizelj, T. i Žunić, S.: Detekcija plinova, U: *Zbornik radova "XVII. Međunarodni znanstveno-stručni susret stručnjaka za plin"*, Opatija 08.-10. svibnja 2002., Bauer grupa, Samobor, 2002., str.247-258.

Gulan, I.: *Protupožarna tehnološka preventiva*, Biblioteka Nading, Zagreb, 1997.

Hammer, W.: *Occupational Safety Management and Engineering*, 3rd Edt., Prentice - Hall, Englewood Cliffs, 1985.

Harber, D.: *The Advanced Anarchist Arsenal: Recipes for Improvised Incendiaries and Explosives*, Paladin Press, Boulder.

Hawley, C., Noll, G.G. i Hildebrand, S.: *Special Operations: For Terrorism and Hazmat Crimes*, First Edt., Red Hat Publishing Co., Inc., Chester, 2002.

Herbert, A.B.: *Improvizirani borbeni sustavi*, MUP RH, Zagreb, 1992. (klasificirano kao "službena tajna - strogo povjerljivo").

Hicks, A.J.: *Hay Clinkers as Evidence of Spontaneous Combustion*, *Fire and Arson Investigator*, July 1998., str. 10 - 13.

Holzmann, W.: *Die polizeiliche Brandermittlung*, Lehr- und Studienbriefe Kriminalistik Nr.11, 2. Auflage, Verlag Deutsche Polizeiliteratur GMBH, Hilden / Rhld., 1992.

Horgan, J.J.: *Arson and Bomb Investigation*, u: *Criminal Investigation*, 7th Edt., Glencoe, Luke Forest, 1991., str. 449-486.

Howitt, D.G., Zhang, E. i Sanders, B.R.: *The spontaneous combustion of linseed oil*, *20th International Conference on Fire Safety*, Burlingame, CA, siječnja 1995.

Hughes, R.I., Morgan, T.D.B. i Wilson, R.W.: *The Generation of Pyrophoric Material in the Cargo Tanks of Crude Oil Carriers*, *Trans. Inst. Marine Engineers*, 88, 1976., 153 - 161.

Icove, D.J., Wherry, V.B. i Schroeder, D.J.: *Arson - for - Profit: Advanced Techniques for Investigators*, 2nd Edt., Battelle Press, Columbus, 2002.

Interpol, Worldwide Situation Report on Firearms and Explosives, General Crime Group, Interpol General Secretariat (godišnja izvješća).

IUPAC, Hrvatska nomenklatura anorganske kemije; Preporuke IUPAC 1990; Preporuke HKD 1995., Međunarodna unija za čistu i primijenjenu kemiju (IUPAC), Školska knjiga, Zagreb, 1996.

Johns, L.S. et al.: *Technology Against Terrorism: The Federal Effort*, OTA-ISC-487, Congress of U.S.,

Office of Technology Assessment, U.S. Government Printing Office, Washington, 1991.

Joksimović, D. et al.: *Priručnik za diverzanta*, SSNO - Vojnoizdavački i novinski centar, Beograd, 1988. (vojna tajna - interno).

Kacian, N. et al: *Numeričke metode za procjenu ugroženosti od požara i tehnoloških eksplozija*, *Zbornik radova*, Iproz, Zagreb, 1994.

Kirk, P.L.: *Fire Investigation*, John Wiley and Sons, New York, 1969.

Kong, D.: *How to prevent self-heating (self-ignition) in draying operations*, *Fire and Arson Investigator*, October, 2003., str. 46 - 47.

Kulišić, D.: *Metodika istraživanja požara i eksplozija (skripta)*, Visoka policijska škola u Zagrebu, Zagreb, 2003.

Kulišić, D., Istraživanje uzroka šumskih i inih požara - Suvremeni temeljni koncepti, pristupi i počela, *Zbornik radova stručno - znanstvenog skupa "Zaštita šuma od požara"*, Iproz d.o.o., Zagreb, 2003.a, str. 4-34.

Kulišić, D.: *Sabotaže i diverzije - Opasni klasični, glavni suvremeni i, nažalost, još važniji i pogibelniji budući modusi operandi vojnih, civilnih i gospodarstvenih doglasnih službi te terorističkih, gerilskih, pobunjeničkih i kriminalnih ustrojbi, udruga i ekstremnih pojedinaca*, *Policijska i sigurnost*, 6, 1-2, 1997., 57-131.

Kulišić, D.: *Nekonvencionalno gospodarstvo nadmetanje: O pogibelnim prljavim trikovima u bespoštednom tehnološkom i gospodarstvenom nadmetanju*, *Zbornik radova sa Plenarne sjednice "Pete multidisciplinarne konferencije: Tehničke znanosti za hrvatsko gospodarstvo"*, Hrvatska akademija tehničkih znanosti, Zagreb, 14.-15. lipnja 2001.

Kulišić, D.: *Prijedlog sustava razvrstavanja uzroka požara, eksplozija, havarija i nesreća pri radu tehnološke naravi*, *Sigurnost*, 40, 2, 1998., 95 - 121.

Kulišić, D.: *Pregled elemenata za sigurnosnu raččambu opasnosti i prosudbu ugroženosti/rizika u cestovnom prijevozu zapaljivih i/ili eksplozivnih tvari i tvoriva*, *Zbornik znanstvenostručnog skupa "Cestovna prometna delinkvencija"*, Policijska akademija MUP-a RH, Visoka policijska škola, Zagreb, 28.-29. veljače 1996.

Kulišić, D.: Diskretne indicijalno-dokazne značajke paleži i podmetnutih eksplozija, *Zbornik znanstvenostručnog savjetovanja "Sigurnost u okolišu i graditeljstvu"* u Solarisu, 9.-11. svibnja 2002., SUN ARH d.o.o., Zagreb, 2002., str. 265-280.

Kulišić, D.: Eksplozijske i požarne opasnosti od velikih količina amonij-nitrata i nekih njegovih smjesa, *Policija i sigurnost*, 1, 4 i 5-6, 1992., 322-337; 465-480; 2, 1-2, 1993., 34-56.

Kulišić, D.: Procjenjivanje ugroženosti od požara i eksplozija i odlučivanje o prevenciji na

bazi metoda indeksa opasnosti, *Požar-eksplozija-preventiva*, 12, 1, 1991., 41-60.

Kulišić, D.: Prednosti i nedostaci suvremenih metoda i tehnika za analiziranje opasnosti i procjenjivanje ugroženosti u prometu/transportu opasnih tvari, *Priručnik*, 28, 4, 1990., 283-298.

Kulišić, D.: Detekcija i mjerenje koncentracija zapaljivih i eksplozivnih plinova i para, u: *Tehnička služba u vatrogastvu*, Centar za stručno obrazovanje vatrogasnih kadrova, Zagreb, 1980., str. 108-120.

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

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: 2005-08-23
Accepted: 2006-02-15