

Kako neke kemijske reakcije dovode do samozapaljivosti

Čovjek se s pojavama samozagrijavanja i **samozapaljivosti 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. samozapaljenje sijena i druge stočne hrane, spremišta uroda lana, konoplje i drugih biljaka, sjemenja uljarica, hmelja, ječma, zobi i pšenice, spremišta sirove vune itd.). Prvi pisani tragovi o problemima s požarima uskladištenog sijena datiraju još iz razdoblja antičkog Rima.

Samozapaljivost je vremenski proces koji se završava paljenjem, a događa se na sobnoj ili neznatno povišenoj temperaturi u odnosu na sobnu.

Proces oksidacije odvija se na površini materijala podložnog oksidaciji. Neke krute tvari na svojoj površini apsorbiraju plinove kao npr. kisik iz zraka. Apsorpcijom kisika na površini proces oksidacije može se jako ubrzati, a praćen je oslobađanjem topline (egzotermna reakcija). Ako je oslobađanje topline u okolinu relativno malo, doći će do zagrijavanja zapaljive tvari i rasta temperature, a rezultat je zapaljenje.

Tvari sklone samozapaljivosti mogu se svrstati u pet osnovnih skupina:

- 1. tvari biljnog podrijetla** npr. pamuk i vlažno sijeno, vlažne žitarice i stočna hrana
- 2. ugljen i svježa čađa;**
- 3. tvari prirodno bogate, natopljene ili zamašćene sušivim uljima;**
- 4. kemijski nestabilne tzv. reaktivne tvari**
- 5. kemijski relativno stabilne tvari ugljikovodičnog podrijetla:**
 - samo u slučaju zagrijanosti na dovoljno visoku temperaturu
 - samo u slučaju dugotrajne izloženosti povišenim temperaturama
 - samo u slučaju dobre toplinskoj izoliranosti i poroznosti
 - samo u slučaju dugotrajne izloženosti kisiku.

Razmotrimo to na primjeru tvari posebno sklonih spontanom samozagrijavanju i samozapaljivosti kao što su one iz skupine *sušivih ulja*, u kojih je **laneno ulje upijeno u pamučni otpad** (tzv. *stupu*) jedno od najopasnijih. Ono postupno spontano kemijski reagira s kisikom iz zraka oslobađajući toplinu. Ako se *laneno ulje* nanese na čvrstu, slabo poroznu površinu kao što je drvo, oslobođena toplina oksidacije



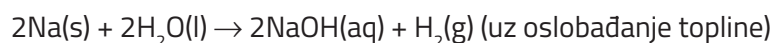
relativno se brzo odvodi s površine u okolinu. Međutim, u slučaju da se tim uljem naulji pamučni otpad ili krpe, piljevina, strugotine drveta, spužve itd. oslobođena toplina ne može se dovoljno brzo odvesti u okolinu. To uzrokuje ubrzavanje kemijskih reakcija što dovodi do sve bržeg rasta temperature. Nastavi li se proces, temperatura nauljenog poroznog materijala može postupno nastaviti rasti sve do nastanka spontane samozapaljivosti. Taj proces obično traje nekoliko sati do nekoliko dana. Odlaze li se nauljena masa takvog materijala uz izvor topline, rizik nastanka samozapaljivosti daleko je veći. Zbog toga brzina oslobađanja topline može lako nadmašiti brzinu gubljenja topline na okoliš i uzrokovati rast temperature u hrpi, naslagama ili pakiranju tvari. Dakle, proces samozagrijavanja, zapravo, započinje u onom trenutku, tj. pri onoj temperaturi tvari kada brzina oslobađanja topline postane veća od brzine prenošenja topline na okoliš.

Zapaljenje tvari kemijskom reakcijom

Neke tvari mogu se zapaliti u dodiru s vodom, oksidansom ili sa zrakom. Skupini tvari koje mogu dovesti do zapaljenja u dodiru s vodom pripadaju :

- alkalijski metali, primjerice, Na, K, Rb, Cs
- karbidi alkalijskih i zemnoalkalijskih metala (kalcijev karbid, $\text{CaC}_2(\text{s})$)
- hidridi alkalijskih i zemnoalkalijskih metala
- silani (spojevi silicija s metalima)
- živo vapno, $\text{CaO}(\text{s})$
- natrijev hidrogensulfid

Reakcija alkalijskih metala s vodom



Nastali plin, vodik, zapali se i gori istovremeno s metalom. Ove reakcije često završe eksplozijom zbog nastajanja plina praskavca.

Živo vapno, $\text{CaO}(\text{s})$, reagira s vodom pri čemu se oslobađa toplina koja može zapaliti prisutne zapaljive tvari.

Sulfidi željeza

$\text{FeS}(\text{s})$, $\text{FeS}_2(\text{s})$, $\text{Fe}_2\text{S}_3(\text{s})$ skloni su samozapaljenju, što je vrlo čest uzrok požara. Osnovni uzrok njihovoga samozapaljenja je sposobnost oksidacije kisikom iz zraka, čak i pri normalnoj okolnoj temperaturi uz istodobno oslobađanje topline, što prikazuje sljedeća jednadžba:



Zabilježeni su slučajevi samozapaljenja pirita, $\text{FeS}_2(\text{s})$, u skladištima kemijskih tvornica u kojima se on koristi kao sirovina za proizvodnju sumporne kiseline, $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq})$, i u rudnicima. Samozapaljenju pirita potpomaže i vlaga.

Sulfidi $\text{FeS}(\text{s})$ i $\text{Fe}_2\text{S}_3(\text{s})$ nastaju i u spremnicima u kojima se skladišti nafta i proizvodi prerade nafte.

Evo primjera:

U rafineriji nafte u kojoj se prerađuje nafta izvodili su se remontni radovi. Otvaranjem otvora na koloni bio je otkriven sloj željeznih sulfida. Brzi ulazak zraka ubrzao je oksidaciju, što je dovelo do žarenja željeznog sulfida i zapaljenja ostatka nafte.

Zapaljenje tvari u dodiru s oksidansima

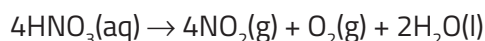
Mnoge tvari (posebno organskog podrijetla) mogu se upaliti u dodiru s oksidansima kao npr:

- komprimirani i ukapljeni kisik
- dušična kiselina
- peroksidi (natrija, barija i sl.)
- klorati
- perklorati
- hipokloriti
- halogeni elementi

Komprimirani kisik može izazvati zapaljenje mineralnih ulja i masti. Halogeni elementi; $\text{Cl}_2(\text{g})$, $\text{F}_2(\text{g})$, $\text{Br}_2(\text{l})$, $\text{I}_2(\text{s})$ mogu vrlo burno reagirati s nekim zapaljivim tvarima. Eten, metan, etin i sl. u smjesi s klorom mogu se zapaliti i bez dovođenja topline u prisutnosti intenzivne svjetlosti.

Iz navedenih razloga halogene elemente valja čuvati odvojeno od zapaljivih tvari, a posebno od plinovitih ugljikovodika.

Dušična kiselina, $\text{HNO}_3(\text{aq})$, razlaže se uz oslobađanje kisika pa je zbog toga vrlo jak oksidans, može izazvati zapaljenje mnogih gorivih tvari:



Materijali biljnog porijekla kao što su sijeno, slama, lan, konoplja, pamuk i sl. skloni su samozapaljenju ako na njih djeluje koncentrirana dušična kiselina.

Natrijev peroksid, $\text{Na}_2\text{O}_2(\text{s})$ može izazvati samozapaljenje sljedećih gorivih i lakozapaljivih tekućina: metanola, etanola, butanola i izoamilnog alkohola i octene kiseline.

Šećer pomiješan s natrijevim peroksidom trenutačno se zapali nakon dodatka kapljice vode. Vrlo jaki oksidans je kalijev permanganat, $\text{KMnO}_4(\text{s})$. Njegove smjese s krutim gorivim tvarima krajnje su opasne. Zapale se djelovanjem koncentrirane sumporne i dušične kiseline, te uslijed jakog udara ili od trenja.

Glicerol $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$ i etin glikol $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$ u smjesi s KMnO_4 pale se već nekoliko sekundi poslije miješanja.

Zapaljenje tvari biološko-kemijskim reakcijama

Proces aerobnog disanja u plodovima žitarica, uljarica i u dovoljno vlažnih biljnih tvari namijenjenih stočnoj prehrani, te **razmnožavanje bakterija i gljivica** može mjestimice zagrijati masu tvari i dovesti do samozapaljenja.

Naime, ako je u silos, uz normalno osušeno zrnje, stavljena i stanovita količina zrnja s povišenom vlažnosti, u tom dijelu mase zrnja lako dolazi do razvoja raznovrsnih biokemijskih procesa, dodatnog povećanja vlažnosti, povišenja temperature, aktiviranja mikroorganizama. To može izazvati proces samozagrijavanja, što može dovesti do samozapaljenja i požara.

U vlažnih tvari podložnih mikrobiološkim procesima samozagrijavanja, povećanje gustoće tvari može uzrokovati slabljenje učinka prozračivanja (onemogućiti dovoljno brzu izmjenu topline s okolinom) i usporavanje sušenja tvari, što može uzrokovati porast brzine procesa samozagrijavanja.

Što su dimenzije hrpa, bala ili čvrstih gorivih tvari (zrnate, vlaknaste ili šupljikave strukture) veće, opasnost od razvoja procesa samozagrijavanja i pojave samozapaljenja u njezinoj masi bit će veća.

Tekst priredila:

Đurđa Kocijan, učitelj savjetnik

Demonstracijski pokus

Glicerol u smjesi s kalijevim permanganatom

**Mjere opreza**

Učiteljica/učitelj treba nositi zaštitne naočale, a učenike i sebe dodatno zaštititi zaštitnim staklom.

Važno

Opasnost od požara. Zagušljiv dim i pare! Pokus se izvodi u digestoru ili na otvorenom prostoru.

Napomena

Poželjno je imati bijelu pozadinu. Pokus je efektan ako se izvodi u zamračenoj prostoriji.

Pribor i kemikalije: zaštitno staklo, porculanska ili glinena pločica (crijep), spatula, menzura od 1 mL ili pipeta, glicerol (propan-1,2,3-triol, $\text{CH}_2\text{OHCH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}(\text{l})$), kalijev permanganat, $\text{KMnO}_4(\text{s})$.

Postupak:

Odvaži se 2 do 3 g sitnih kristalića kalijeva permanganata. Ako su kristali kalijeva permanganata veći, potrebno ih je prije odvage usitniti u tarioniku. Kalijev permanganat istrese se na porculansku pločicu tako da dobijete malu hrpicu. U epruvetu se ulije 1 mL glicerola ili se isti volumen odpipetira. Postavi se zaštitno staklo. U sredini smjese načini se mali krater i napuni ga se glicerolom.

Nakon 20 sekundi (ponekad može period do paljenja biti i malo dulji), pojavljuje se dim i glicerol se zapali.

Opažanja i zaključak



Savjeti

1) Ponekad je glicerol nereaktivan vjerojatno zbog apsorbirane vode iz zraka. Stoga je poželjno glicerol blago zagrijati neposredno prije uporabe.

2) Ako se smjesa ne zapali, reakcijskoj smjesi valja dodati puno vode i zatim je izliti u odvod.

Važno! Ne bacajte smjesu u kontejner za smeće jer se reakcijska smjesa može zapaliti i nakon nekoliko sati.

3) Primjer još nekih reakcijskih smjesa koje će izazvati samozapaljivu reakciju:

- kalijev permanganat, $\text{KMnO}_4(\text{s})$ + saharoza, $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}(\text{s})$
(maseni omjer; 50 % : 50 %)
- kalijev permanganat, $\text{KMnO}_4(\text{s})$ + sumpor, $\text{S}(\text{s})$ + aluminij, $\text{Al}(\text{s})$
(maseni omjer; 60 % : 20 % : 20 % (fini prah))

4) Učenicima možete preporučiti da za domaću zadaću pogledaju HRT emisiju na zahtjev *Treći element* prikazanu 17. prosinca 2015. godine na temu *Vatra*. Otvori poveznicu:

<http://www.hrt.hr/enz/treci-element/313605/>

Pitanja za učenike

1. Opišite zapažanja.
2. Opišite boju plamena.
3. Kojoj skupini spojeva pripada kalijev permanganat, a kojoj glicerol?
4. Odredite koji se kemijski spoj u toj reakciji oksidira, a koji reducira.
5. Prikažite jednadžbom tu kemijsku reakciju uz pretpostavku da se sav alkohol oksidirao.
6. Kalijev permanganat i glicerol koriste se u različite svrhe i mogu se nabaviti u svakoj ljekarni. Tako se otopina kalijeva permanganata koristi kao dezinfekcijsko sredstvo za čišćenje rana, kao blagi antiseptik za akvarijske ribice, za suzbijanje pepelnice na vinovoj lozi itd. Glicerol se koristi u farmaceutskoj industriji, u prirodi povezuje stanične membrane, dodaje se stočnoj hrani i hrani za perad. Kod muznih krava pomaže povećanju prinosa mlijeka.

Služeći se dodatnom literaturom i provjerenim mrežnim stranicama istražite u koje se još svrhe mogu koristiti navedene tvari u svakodnevnom životu te koje sigurnosne uvijete treba zadovoljiti u čuvanju kalijeva permanganata i glicerola.

Odgovori

1. Opaža se dim i vatra.
2. Boja plamena je svjetloružičasta (lila) – karakteristična boja kalijevih soli – uz tamnosmeđe ili crne ostatke.
3. Kalijev permanganat je anorganski spoj, sol, a glicerol organski spoj, alkohol.
4. Kalijev permanganat je oksidans, a glicerol reducens.
5. Uspije li se reakcija tako izvesti da ide do kraja, nastat će manganov(IV) oksid, kalijev hidroksid, ugljikov(IV) oksid i voda.
$$14\text{KMnO}_4(\text{s}) + 3\text{CH}_2\text{OHCH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}(\text{l}) \rightarrow 14\text{MnO}_2(\text{s}) + 7\text{K}_2\text{O}(\text{s}) + 9\text{CO}_2(\text{g}) + 12\text{H}_2\text{O}(\text{l})$$