

# РАЗЛИЧНЫЕ ИМПУЛЬСЫ ОЧАГОВОГО САМОВОЗГОРАНИЯ МАТЕРИАЛОВ РАСТИТЕЛЬНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ

**Резюме.** Рассмотрены механизмы очагового самовозгорания увлажненного растительного материала, в основе которых лежат микробиологические, ферментативные реакции сорбционных, а также физико-химических и электрохимических процессов. При микробиологическом самовозгорании любая форма окисления и разложения растительного сырья сопровождается выделением тепла и ведет к нагреванию массы, а в случае анаэробного окисления и к выделению горючих паров и газов. Изучение процессов, протекающих в растительных материалах при самовозгорании с позиции химических окислительно-восстановительных реакций также позволяет объяснить этот механизм: взаимодействие всех окислителей и восстановителей обуславливает склонность вещества к реакциям окисления и разложения пропорционально изобарно-изотермическому потенциалу.

**Ключевые слова:** растительный материал, аэробное, анаэробное окисление, изобарно-изотермический потенциал, самовозгорание.

## VARIOUS IMPULSES OF FOCAL SPONTANEOUS COMBUSTION OF MATERIALS OF PLANT ORIGIN

**Abstract.** The mechanisms of focal spontaneous combustion of moistened plant materials, which are based on microbiological, enzymatic reactions of sorption, as well as physico-chemical and electrochemical processes, are considered. During microbiological spontaneous combustion, any form of oxidation and decomposition of plant raw materials is accompanied by the release of heat and leads to heating of the mass, and in the case of anaerobic oxidation — to the release of flammable vapors and gases. The study of the processes occurring in plant materials during spontaneous combustion from the standpoint of chemical redox reactions allows us to explain the mechanism of spontaneous combustion of plant materials, since the interaction of all oxidants and reducing agents causes the propensity of the substance to oxidation reactions in proportion to the isobaric-isothermal potential.

**Key words:** plant material, aerobic, anaerobic oxidation, isobaric-isothermal potential, spontaneous combustion

### ВВЕДЕНИЕ

Исследования причин взрывов на предприятиях по хранению и переработке зерна (элеваторы, комбикормовые заводы) показали, что в качестве основного инициатора взрыва часто выступает горючая газо-воздушная взрывоопасная смесь продуктов термоокислительной деструкции материалов растительного происхождения, образующихся в результате их самонагревания и самовозгорания [1–3]. В основе самовозгорания таких материалов лежит сложный механизм автоокисления. Различные авторы выдвигают гипотезы о самовозгорании увлажненных растительных

материалов, базирующиеся на микробиологических [2–5] и ферментативных [4, 5] реакциях сорбционных [6–10], физико-химических и электрохимических [11–15] процессов.

Растительным клеткам как открытой саморегулируемой системе свойственен постоянный обмен веществ и энергии [5]. Белковые вещества находятся в прочных комплексных связях с другими соединениями, среди которых на первое место следует поставить нуклеиновые кислоты, жиры, жироподобные вещества, липиды и липоиды [9].

УДК 662.2:614.84

Научная статья

DOI 10.25741/2413-287X-2023-10-2-206

Л.П. ВОГМАН<sup>1</sup>✉,  
В.А. ЗУЙКОВ<sup>1</sup>,  
А.В. ЗУЙКОВ<sup>1</sup>,  
Н.В. КОНДРАТЮК<sup>1</sup>

<sup>1</sup> ФГБУ ВНИИПО МЧС России

✉ 3.5.3@vniipo.ru

Поступила в редакцию:  
27.09.2023

Одобрена после рецензирования:  
06.10.2023

Принята в публикацию:  
06.10.2023

Research article

DOI 10.25741/2413-287X-2023-10-2-206

LEONID P. VOGMAN<sup>1</sup>✉,  
VLADIMIR A. ZUIKOV<sup>1</sup>,  
ALEXANDER V. ZUIKOV<sup>1</sup>,  
NATALIA V. KONDRATYUK<sup>1</sup>

<sup>1</sup> FSBI VNIIPPO EMERCOM of Russia

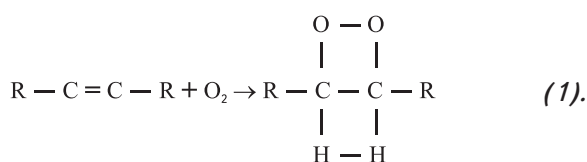
✉ 3.5.3@vniipo.ru

Received by editorial office:  
27.09.2023

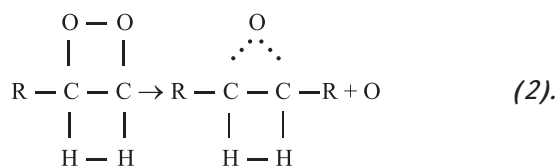
Accepted in revised:  
06.10.2023

Accepted for publication:  
06.10.2023

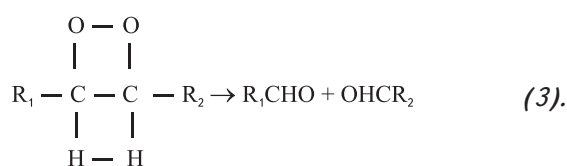
Жиры богаты ненасыщенными жирными кислотами, которые в процессе хранения окисляются на воздухе, образуя пероксидные соединения [10]:



Образующиеся пероксиды обладают свойством легко отдавать кислород другим веществам, способным окисляться:



Они не только переходят в оксиды с одновременным образованием атомарного кислорода, но и расщепляются с образованием альдегидов [8]:



Все окислительные процессы протекают с выделением тепла. Так как растительные материалы имеют малую теплопроводность, то создаются условия для аккумуляции тепла и повышения температуры внутри насыпи, в том числе зерновой.

Оболочка растительной клетки состоит из клетчатки, или целлюлозы ( $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$ )<sub>n</sub>, которая является полисахаридом и имеет ультратонкую структуру, образованную мембранами толщиной 7–10 мкм [9]. Функции мембран многообразны: поддержание неравномерного распределения ионов (калия, натрия, хлора) между протоплазмой и окружающей средой, создание биоэнергетических потенциалов, поглощение паров воды из целлюлозы и ее смачивание водой. Эти процессы также являются экзотермическими.

Цель работы заключается в изложении различных гипотетических подходов к объяснению причин очагового самовозгорания растительных материалов и комбикормов в условиях хранения.

### МИКРОБИОЛОГИЧЕСКИЙ ИМПУЛЬС ПРИ САМОВОЗГОРАНИИ

Рассматривая растительное сырье как органическое соединение, не стоит забывать, что это еще и биологическая система, которой свойственен обмен веществ и энергии [4–10]. Этим и обусловлен процесс ее «дыхания». Биологическое окисление в клетках растений происходит чаще всего путем дегидрогенизации. Перенос водорода (электрона) от окисляющего вещества к акцептору осуществляется различными окислительными ферментами. Конечным акцептором водорода может быть

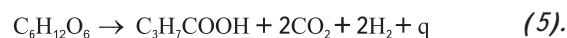
кислород воздуха или другое вещество, способное восстанавливаться. В зависимости от конечного акцептора водорода окисление растительного сырья («дыхание») можно разделить на аэробное, когда окисление проходит в среде окислителя, и анаэробное, когда окислитель не расходуется, а конечным акцептором водорода служат органические и неорганические соединения. Последний вид окисления часто называют брожением.

Освобождаемая в процессах «дыхания» и брожения свободная энергия не может быть использована непосредственно клеткой и должна быть преобразована в химическую энергию с образованием макроэнергетических фосфатных связей фосфорорганических соединений [5]. Часть энергии окисления органических материалов переводится в доступную для клетки форму, а другая, более значительная и преимущественно в виде тепловой энергии, аккумулируется скоплением дисперсной среды органического сырья.

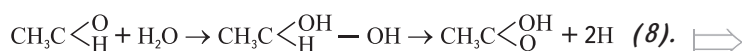
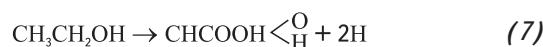
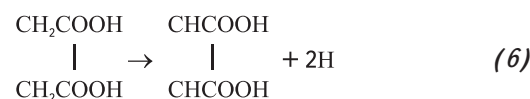
Ход ферментативных реакций существенно зависит от температуры насыпи растительного сырья. Этим определяются в первую очередь сроки хранения зерна [4, 8] в воздушной среде. С повышением температуры в насыпи происходит миграция влаги и увеличение выхода диоксида углерода. Влага в слое продукта мигрирует впереди температурного фронта. Оптимальная температура, при которой регистрируется наибольшая скорость реакции, составляет 40–70 °С. Этим определяются сроки хранения зерна [13] в присутствии кислорода в воздухе. В условиях аэробного дыхания процессы окисления глюкозы проходят до образования конечных продуктов (воды и диоксида углерода):



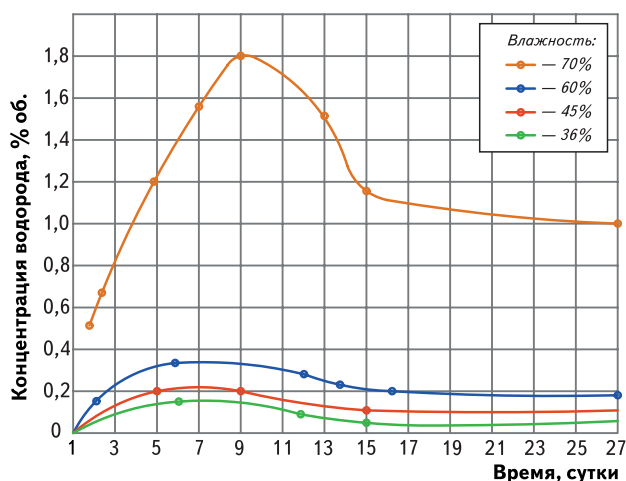
При некоторых видах анаэробного окисления, в частности, в результате маслянокислого брожения безазотных веществ, например глюкозы, образуется масляная кислота, водород и диоксид углерода с выделением тепла  $q$  [5]:



При ацетобутиловом брожении образуется большое количество бутилового спирта, ацетона, этилового спирта, масляной и уксусной кислот, а также диоксид углерода и водород. Вид и количество конечного продукта обуславливаются комплексом ферментов, участвующих в данном процессе. В частности, фермент дегидрогеназа катализирует отрыв водорода в процессе окислительно-восстановительных реакций:



Результаты исследований образования водорода при увлажнении и последующем брожении растительных материалов представлены на рисунке. Как видно из его данных, влагосодержание существенно влияет на выход водорода в процессе брожения растительных материалов, в частности травяной муки. И чем выше влажность, тем сильнее это влияние. Такая же зависимость сохраняется при свёрхравновесной влажности.



Зависимость выделения водорода при изменении влажности травяной муки

Таким образом, любая форма окисления и разложения растительного сырья сопровождается выделением тепла и приводит к нагреванию массы, а в случае анаэробного окисления и к выделению горючих паров и газов.

Феноменологию процессов, ведущих к самонагреванию и самовозгоранию, можно описать следующим образом.

В процессе жизнедеятельности микроорганизмов среда их обитания может разогреваться до температуры 70–75°C [1–3], а по некоторым сведениям и до 100°C. Такие значения температуры являются предельными для существования микрофлоры — при них она погибает. Разогретый после гибели микроорганизмов материал начинает остывать. Кинетика микробиологического самонагревания растительного сырья индивидуальна, она зависит от вида микроорганизмов и типа сырья, условий его хранения. Наиболее подробно исследован процесс микробиологического самонагревания для зерновых культур [4, 9]. Данный процесс как правило характеризуется инкубационным периодом (с малой скоростью повышения температуры), продолжающимся обычно от 2 до 25 суток. За ним следует резкое повышение скорости разогрева массы растительного сырья (в 2–22 раза), обычно приводящее к достижению максимальной температуры. Наибольшая скорость самонагревания зерновой массы составляет 11–24°C в сутки. В работе [5] говорится о возможности (при содержании пектиновых, белковых и других органических соедине-

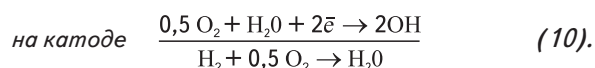
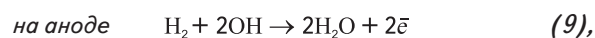
ний) дальнейшего роста температуры за счет поэтапной адсорбции паров и газов образующимися пористыми коксообразными структурами. Повышение температуры до 100–130°C и далее до 200–220°C сопровождается, по-видимому, дальнейшие процессы термоокислительного разложения органической массы. Это предвещает собственно самовозгорание продукта. При 200°C начинается тление, для поддержания которого достаточно содержания кислорода в насыпи не более 1% об. [1–3]. В лабораторных экспериментах отмечалось, что температура, близкая к максимальной, сохраняется в материале от 3 до 8 суток [4]. Затем происходит постепенное охлаждение материала.

Если время индукции процесса теплового самовозгорания окажется сопоставимым со временем разогрева материала до температуры выше критической за счет микробиологических процессов, возможно самовозгорание такой продукции.

### ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ОЧАГОВОГО САМОВОЗГОРАНИЯ

В результате жизнедеятельности микроорганизмов, а также химических процессов анаэробного характера происходит брожение углеводов с выделением молекулярного водорода [11]. Электрохимический процесс может протекать на пространственно разделенных поверхностях растительного материала, одна из которых выполняет роль водородного электрода (анод), другая — кислородного (катод). Таким образом создаются условия для возникновения биотопливного элемента. Топливом здесь является водород, образующийся в результате брожения, окислителем — кислород воздуха, сорбированный на поверхности материала, а электролитом — вода.

Если рассматривать отдельные зерна растительных материалов в качестве генераторов тока, то их можно представить в виде батареи топливных элементов, соединенных в короткозамкнутую систему, в которой протекают следующие реакции:



Тепловой эффект этой реакции при нормальных условиях составляет:  $Q_1 = 237,3 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ .

В работе [11, 14, 15] электрический потенциал был зафиксирован в насыпи растительных материалов объемом 5 и 35 м<sup>3</sup>. Отмечено, что генерация электрического тока возможна как внутри массы зерна, так и между зернами.

Изучение процессов, протекающих в растительных материалах при самовозгорании с позиции химических окислительно-восстановительных реакций, позволяет объяснить данный механизм: взаимодействие всех окис-

лителей и восстановителей обуславливает склонность вещества к реакциям окисления пропорционально изобарно-изотермическому потенциалу:

$$\Delta G = nF(Eh_o - Eh_b), \quad (11),$$

где  $n$  — число электронов, участвующих в реакции;

$F$  — число Фарадея;

$Eh_o$  и  $Eh_b$  — окислительно-восстановительные потенциалы вещества в окислительных и восстановительных условиях, соответственно.

Условием самопроизвольного протекания процесса является уменьшение величины изобарно-изотермического потенциала, то есть  $\Delta G < 0$ . В электрохимических процессах величина  $\Delta G$  пропорциональна электродвижущей силе (ЭДС). В работе [11] показано возникновение ЭДС в суспензиях угля, древесины и ряда полимеров.

Электродвижущая сила системы определяется зависимостью:

$$\text{ЭДС} = Q_1 / (n \cdot F) \quad (12).$$

Тогда  $E = 1,23$  В [15], а количество тепла, отводимого от системы, определяется соотношением:

$$Q_2 = m_b \cdot \Delta H_o - P \quad (13),$$

где  $r$  — коэффициент полярного действия топливного элемента по напряжению;

$m_b$  — мольный расход топлива;

$\Delta H$  — теплота сгорания водорода;

$P$  — электрическая мощность топливного элемента.

Для объема материала, равного  $1 \text{ см}^3$  (при  $r = 0,1$ ;  $\Delta H = 285,9 \text{ кДж/моль}$ ;  $m_b = 0,5 \cdot 10^{-6} \text{ моль/с}$ ), величина  $P$  определяется зависимостью:  $P = U \cdot I$  ( $U$  — напряжение,  $I$  — сила тока). При  $U = 0,1 \div 0,6$  В и  $I = 10$  мА величина  $P$  составляет  $1-5$  Вт [15]. Тогда величина теплового эффекта  $Q = 0,01$  Вт для одной зерновки, а для объема  $1 \text{ см}^3$   $Q = 0,1$  Вт. Следовательно, с  $1 \text{ дм}^3$  насыпи растительного материала может выделиться  $0,1$  кВт тепловой мощности, что станет достаточным для создания условий теплового самовозгорания.

## ВЫВОДЫ

Изучение процессов, протекающих в растительных материалах при самовозгорании с позиции химических окислительно-восстановительных реакций, позволяет объяснить механизм самовозгорания. Взаимодействие всех окислителей и восстановителей обуславливает склонность вещества к реакциям окисления пропорционально изобарно-изотермическому потенциалу. Расчетом показано, что из  $1 \text{ дм}^3$  растительного материала может выделиться  $0,1$  кВт тепловой мощности, и это может создать условия для теплового самовозгорания насыпи материала, в том числе зернового.

## Литература

1. *Вогман, Л. П.* Пожарная безопасность элеваторов / Л. П. Вогман, В. И. Горшков, А. Г. Дегтярев. — М.: Стройиздат. — 1993. — 289 с.
2. *Вогман, Л. П.* Микробиологический импульс при самовозгорании растительного сырья / Л. П. Вогман // Хлебопродукты. — 2014. — № 12. — С. 64–69.
3. *Вогман, Л. П.* Исследование процессов самовозгорания растительного сырья и комбикормов. / Л. П. Вогман // Комбикорма.— 2021. — № 10. — С. 84–87.
4. *Трисвятский, Л. А.* Хранение зерна / Л. А. Трисвятский. — М.: Агропромиздат. — 1985. — 351 с.
5. *Мудрецова-Висс, К. А.* Микробиология / К. А. Мудрецова-Висс. — М.: Экономика. — 1985. — 256 с.
6. *Веселовский, В. С.* Самовозгорание промышленных материалов / В. С. Веселовский, Г. Л. Оргеанская. — М.: Наука. — 1964. — 247 с.
7. *Александров, И. В.* Некоторые вопросы механизма ингибирования автоокисления твердых горючих ископаемых / И. В. Александров, А. И. Камнева // Химия твердого топлива.— 1980. — № 3. — С. 26–39.
8. *Лебедев, С. И.* Физиология растений, 2-е издание перераб. и доп. / С. И. Лебедев. — М.: Колос. — 1982. — 463 с.
9. *Карецкас, Л. И.* Хранение комбикормов и их компонентов / Л. И. Карецкас, М. Я. Феста, Т. Н. Фетисова и др. — М.: Колос. — 1982. — 232 с.
10. *Камнева, А. И.* Химия горючих ископаемых / А. И. Камнева. — М.: Химия. — 1979. — 272 с.
11. *Вогман, Л. П.* Применение электрохимического метода для использования процесса автоокисления дисперсных горючих материалов / Л. П. Вогман, И. В. Александров, Ю. В. Гаврилов, И. И. Путищев // Пожарная профилактика: Сб. науч. тр. — М.: ВНИИПО. — 1982. — с. 87–93.
12. *Кондратьев, Е. Н.* Молекулярный водород в метаболизме микроорганизмов / Кондратьев Е. Н., Гоготов Н. Н. — М.: Норма. — 1981. — 344 с.
13. *Дорошеева, Е. Н.* Изменение физиологических свойств зерна / Е. Н. Дорошеева, Е. К. Давиденко. — М.: Колос. — 1981. — 87 с.
14. *Путищев, И. И.* Измерение окислительно-восстановительных потенциалов в запасах комбикормов / И. И. Путищев, Л. П. Вогман // IX областной семинар по электрофизике горения. — Караганда. — 1986. — С. 12–18.
15. *Путищев, И. И.* Электрохимический механизм самовозгорания скоплений растительных материалов / И. И. Путищев, Л. П. Вогман, В. А. Колосов, И. Н. Никитенко // Пожарная опасность веществ и технологических процессов: Сб. науч. тр. — М.: ВНИИПО. — 1988. — С. 98–101.

## Literature

1. *Vogman, L. P.* Fire safety of elevators / L. P. Vogman, V. I. Gorshkov, A. G. Degtyarev. — M.: Stroizdat, 1993. — 289 p.
2. *Vogman, L. P.* Microbiological impulse during spontaneous combustion of vegetable raw materials / L. P. Vogman // Hleboprodukty. — № 12. — 2014. — pp. 64–69.
3. *Vogman, L. P.* Investigation of processes of spontaneous combustion of vegetable raw materials and compound feeds / L. P. Vogman // Kombikorma. — № 10. — 2021. — pp. 84–87.
4. *Trisvyatsky, L. A.* Grain storage / L. A. Trisvyatsky. — M.: Agropromizdat, 1985. — 351 p.
5. *Mudretsova-Viss K. A.* Microbiology / K. A. Mudretsova-Viss. — M.: Economics, 1985. — 256 p.
6. *Veselovsky, V. S.* Spontaneous combustion of industrial materials / V. S. Veselovsky, G. L. Orgeanskaya. — M.: Nauka, 1964. — 247 p.
7. *Alexandrov, I. V.* Some questions of the mechanism of inhibition of auto-oxidation of solid combustible minerals / I. V. Alexandrov, A. I. Kamneva // Solid fuel chemistry. — № 3. — 1980. — pp. 26–39.
8. *Lebedev, S. I.* Plant Physiology, 2nd edition reprint. and additional / S. I. Lebedev. — M.: Kolos, 1982. — 463 p.
9. *Karekcas, L. I.* Storage of compound feeds and their components / L. I. Karekcas, M. Ya. Festa, T. N. Fetisova etc. — M.: Kolos, 1982. — 232 p.
10. *Kamneva, A. I.* Chemistry of combustible minerals / A. I. Kamneva. — M.: Chemistry, 1979.— 272 p.
11. *Vogman, L. P.* The application of the electrochemical method for the use of the process of auto-oxidation of dispersed fuels materials / L. P. Vogman, I. V. Alexandrov, Yu. V. Gavrilov, I. I. Putimtsev // Fire prevention: Collection of scientific tr. — M.: VNIIPPO, 1982. — pp. 87–93.
12. *Kondratiev, E. N.* Molecular hydrogen in the metabolism of microorganisms / E. N. Kondratiev, N. N. Gogotov. — M.: Norma, 1981. — 344 p.
13. *Dorosheeva, E. N.* Change physiological properties of grain / Dorosheeva E. N., Davidenko E. K. — M.: Kolos, 1981. — 87 p.
14. *Putimtsev, I. I.* Measurement of redox potentials in feed stocks // IX regional seminar on fire electrophysics / I. I. Putimtsev, L. P. Vogman. — Karaganda, 1986. — pp. 12–18.
15. *Putimtsev, I. I.* Electrochemical mechanism of spontaneous combustion of accumulations of plant materials / I. I. Putimtsev, L. P. Vogman, V. A. Kolosov, I. N. Nikitenko // Fire hazard of substances and technological processes: collection of scientific tr. — M.: VNIIPPO, 1988. — pp. 98–101. ■