

УДК 544.128.12

В.В.Кукуєва, к.х.н., доц., Р.В.Романюк,
Академія пожежної безпеки імені Героїв Чорнобиля

КВАНТОВО-ХІМІЧНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ ІНГІБУВАЛЬНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ГЕКСАФЛУОРПРОПАНОУ

Представлено квантово-хімічні розрахунки методом Хартрі-Фока з базисним набором 6-31 G* енергій деструкції досліджуваних молекул з метою пошуку нових речовин для застосування їх в пожежогасінні, як альтернативну заміну хладонам. Показано, що флуоровмісні вуглеводні при розкладанні утворюють ефективні пастки для активних центрів полум'я.

Ключові слова: пожежа, горіння, інгібітор, гасіння, хладони, флуоровмісні, активні центри полум'я.

Постановка проблеми. Кожного дня у світі відбувається велика кількість надзвичайних ситуацій природного та техногенного характеру, які призводять до травмування та смерті тисяч людей, завдають великі матеріальні збитки народному господарству країн та навколишньому середовищу нашої планети. Виникнення пожеж може бути зумовлено природними катаклізмами, порушеннями процесів на виробництві, необережним поведінням людей з вогнем. Пожежа – це неконтрольоване горіння, при якому полум'я знищує все, що зустрічається на його шляху. Через кожні п'ять секунд на земній кулі виникає пожежа, а в Україні – кожні 10 хвилин. [1].

Горіння – складний фізико-хімічний процес сполучення горючої речовини з окислювачем, який супроводжується виділенням тепла і випромінюванням світла. Необхідними елементами процесу горіння є:

- а) горюча речовина, її певний стан і кількість;
- б) окислювач – кисень (коли концентрація кисню в повітрі стає менше 8-10%, горіння припиняється), хлор, фтор, оксиди азоту, селітра тощо;
- в) джерело займання.

Для припинення горіння варто виключити одну з цих ланок.

Постановка задачі та її розв'язання. Для боротьби з пожежами застосовуються різноманітні речовини, які мають різний агрегатний стан. Серед газоподібних вогнегасних речовин значне місце в застосуванні посідали галогенопохідні вуглеводнів (хладони), які є ефективними інгібіторами горіння. Хладони використовувалися в якості холодоагентів, а також у багатьох інших сферах людської діяльності зокрема в пожежогасінні в якості вогнегасних речовин. Найефективнішим інгібітором горіння, на думку більшості дослідників є бромфлуорометан CF_3Br (хладон R-1301) [2]. Поряд з іншими галогеновмісними вогнегасними речовинами він використовувався в портативних вогнегасниках, автоматичних системах пожежогасіння та ін. Однак більшість сполук, які мають у своєму складі бром або хлор руйнують озоновий шар, який забезпечує захист флори і фауни від впливу ультрафіолетового випромінювання Сонця. Виснаження озонового шару представляє собою процес руйнування стратосферного озону в ході хімічних реакцій за участю забруднюючих речовин (газів) антропогенної природи [3]. До таких газів відносяться хлорфлуорвуглеводні, галогени та інші гази, які потрапляють в атмосферу в результаті господарської діяльності людини. Руйнування стратосферного озону призвело до необхідності проведення невідкладних заходів для збереження життєво-необхідної оболонки планети Земля. Для того, щоб виробити стратегію скорочення викидів забруднюючих речовин, була проведена оцінка показників озоноруйнівної здатності широкого діапазону газів (результати досліджень були узагальнені Всесвітнім метеорологічним бюро) [4]. Результатом зусиль світового наукового співтовариства проти руйнівної дії хладонів стало рішення Монреальської Конвенції про заборону виробництва та використання хладонів для пожежогасіння [5].

У процесі пошуку заміни хладонам було виявлено, що альтернативою можуть виступати флуоровмісні вуглеводні. Флуоровмісні вуглеводні (ФВ) в науковій літературі розглядаються, як прийнятні для навколишнього середовища альтернативні речовини для заміни хладонів. ФВ не містять атомів хлору або бромів і, отже, мають озоноруйнівний потенціал близький до нуля. В останні два десятиліття кількість ФВ, які використовуються в якості альтернативи хладонам постійно збільшується. Хлорфлуоровуглеводні (ХФВ), бромфлуоровуглеводні (БХВ), які були розроблені в 1930-х роках, мають унікальні властивості: низьку токсичність, невисоку температуру кипіння. Вони негорючі, корозійностійкі та сумісні для використання з іншими матеріалами. Крім того, вони володіють термодинамічними та фізичними властивостями, які роблять їх придатними для використання у різних галузях промисловості.

Важливим фактором у виборі альтернативної вогнегасної речовини є період її існування в атмосфері, особливо для ФВ, які мають відносно короткий час життя. Передбачуваний час життя в атмосфері ФВ, як правило, коротший ніж бром- та хлорвмісних, та в значній мірі залежить від збільшення концентрації гідроксильних груп у тропосферному шарі. Стратосферний розподіл $\text{OH}\cdot$ має незначний вплив на час життя ФВ, але контролювати його необхідно, щоб запобігти подальшому вивільненню атомів хлору та бромів, які на даний час знаходяться в атмосфері у складі різноманітних сполук.

На основі проведеного літературного пошуку було з'ясовано, що безпечною для озонового шару Землі є альтернативна сполука під назвою ФВ-236fa ($\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_3$). ФВ-236fa не містить атомів хлору або бромів, таким чином, вона не руйнує озонового шару, тому може бути використана в якості чистого охолоджувача низького тиску для холодильних установок. ФВ-236fa є негорючою речовиною, яка володіє низькою токсичністю. Для порівняння було обрано хладон ХФВ-225ea ($\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CHCl}_2$), який раніше широко використовувався для цілей пожежогасіння в якості заряду для порошкових вогнегасників.

Для наочного зображення представлено просторову будову досліджуваних молекул (рис. 1). На рисунку чітко видно просторове розміщення атомів хлору у молекулі $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CHCl}_2$. Ще одна суттєва різниця у будові досліджуваних речовин полягає у тому, що другий атом карбону у хладоні зв'язаний з атомами флуору, а в альтернативній речовині – з атомами гідрогену.

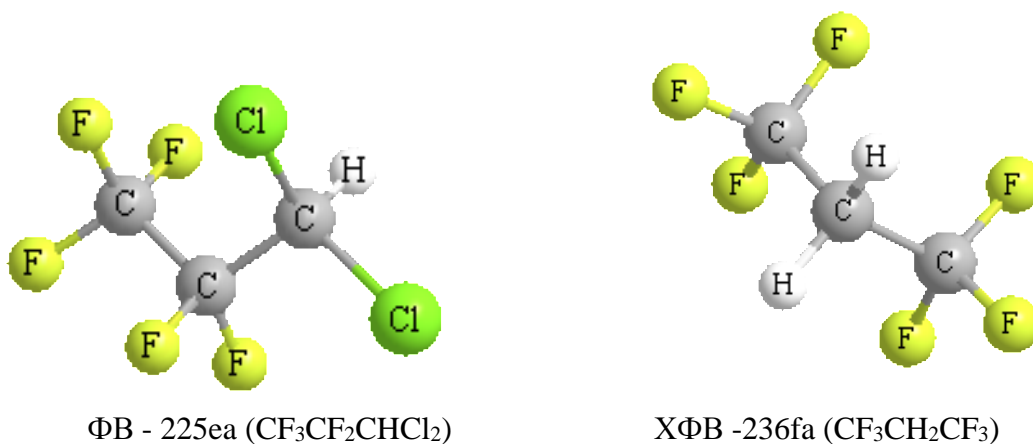


Рисунок 1 – Просторова будова досліджуваних молекул.

Досліджувана речовина ФВ-236fa ідеально підходить для протипожежного захисту дорогого обладнання в комп'ютерних залах, на телекомунікаційних об'єктах, а також паливних баків літаків [6–7].

Для того, щоб перевірити, чи дійсно обрана речовина проявляє інгібувальні властивості ми провели квантово-хімічний розрахунок енергії деструкції зв'язків досліджуваних молекул. Для цього був використаний квантово-хімічний метод Хартрі-Фока. Варіаційний метод Хартрі - Фока є одним з основних методів вивчення проблеми

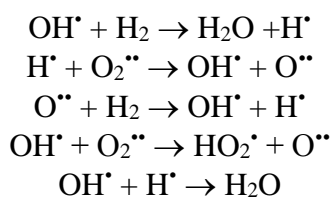
багатоелектронних атомів. Він широко використовується в квантовій хімії, атомній і ядерній фізиці. Квантово-хімічне дослідження складається із кількох стадій. На першому етапі розв'язується задача про рух електрона в певному модельному потенціалі, що повинен якомога краще відображати взаємодію вибраного електрона з ядрами атомів та іншими електронами. Знайдені хвильові функції використовуються для того, щоб визначити взаємодію електрона з іншими електронами й ядрами, уточнюючи потенціал. Надалі знову розв'язується задача знаходження хвильових функцій електрона для нового потенціала. Процедура продовжується до досягнення збіжності. Метод Хартрі-Фока успішно використовується для чисельних квантово-механічних розрахунків. Його головним недоліком є те, що він не враховує кореляційну енергію для електронів [8]. Результати квантово-хімічного розрахунку представлені в таблиці 1.

Таблиця 1 – Квантово-хімічний розрахунок можливих шляхів термічної деструкції досліджуваних молекул методом Хартрі-Фока з базисним набором 6-31*G

| № | Молекула | Енергія ккал/моль |
|---|---|----------------------|
| ФВ-236fa CF ₃ CH ₂ CF ₃ Гексафлуорпропан | | |
| 1. | CF ₂ CH ₂ CF ₃ – F → CF ₂ CH ₂ CF ₃ • + F• | 65.82 |
| 2. | CF ₃ CH ₂ – CF ₃ → CF ₃ CH ₂ • + CF ₃ • | 74.23 |
| 3. | CF ₃ CHCF ₃ – H → CF ₃ CHCF ₃ • + H• | 87.54 |
| ХФВ-225ea CF ₃ CF ₂ CHCl ₂ Дихлортетрафлуорпропан | | |
| 1. | CF ₃ CF ₂ CHCl – Cl → CF ₃ CF ₂ CHCl• + Cl• | 27.42 |
| 2. | CF ₃ CFCHCl ₂ – F → CF ₃ CFCHCl ₂ • + F• | 57.54 |
| 3. | CF ₃ CHCl ₂ – CF ₃ → CF ₃ CHCl ₂ • + CF ₃ • | 65.82 |
| 4. | CF ₃ CFCl ₂ – H → CF ₃ CFCl ₂ • + H• | 82.64 |

Результати розрахунків показують, що найменша енергія деструкції хладону ХФВ-225ea – при утворенні атому хлору. Такий результат підтверджує висновки експериментаторів про ефективні інгібувальні властивості хладонів. У хлоровмісній молекулі CF₃CF₂CHCl₂ спостерігається утворення радикалу F• з меншою енергією деструкції ніж утворення цього ж радикалу F• в молекулі ФВ-236fa. Це пояснюється тим, що у молекулі ХФВ-225ea атом хлору впливає на зменшення електронної густини зв'язків між атомами і це призводить до зменшення енергії утворення відповідних радикалів F• та CF₃•, що у свою чергу підсилює інгібувальні властивості даної речовини. Радикал H• надійно утримується у досліджуваних молекулах, отже басейн активних центрів полум'я не поповнюватиметься за рахунок продуктів деструкції вогнегасних речовин.

Наступним етапом дослідження є визначення імовірності взаємодії продуктів деструкції досліджуваних речовин з активними центрами полум'я. Згідно теорії ланцюгового горіння, розробленої М. Семеновим [9], серед багатьох реакцій, які відбуваються при горінні можна виділити декілька таких, які безпосереднім чином впливають на швидкість поширення полум'я. Це елементарні реакції, в результаті яких відбувається розгалуження ланцюгів з утворенням H•, O•, OH• (активні центри полум'я, АЦП):



На захоплення цих радикалів спрямована дія інгібіторів. При взаємодії інгібітора з АЦП утворюється проміжна сполука InhX (де Inh - інгібітор, а X - АЦП). Навіть якщо утворений інтермедіат проіснує менше хвилини відбувається обрив сотні ланцюгів реакцій горіння. Отже, чим легше утворюється інтермедіат (чим менша енергія), і чим він стабільніше, тим імовірніше інгібування.

Механізм інгібування на рівні елементарних стадій [10]:



Навіть якщо утворений інтермедіат проіснує кілька секунд, він зруйнує тисячі елементарних реакцій горіння, що в свою чергу сприятиме припиненню горіння. Для визначення ймовірності перебігу хімічних реакцій, які призводять до інгібування полум'я, було проведено квантово-хімічне дослідження енергії взаємодії продуктів деструкції з активними центрами полум'я. Результати представлені в табл. 2.

Таблиця 2 – Енергія взаємодії продуктів деструкції досліджуваних молекул з АЦП, розрахована методом Хартрі-Фока з базисним набором 6-31*G.

| № п/п | Активні центри полум'я | Енергія взаємодії E, ккал/моль | | |
|-------|-----------------------------|--------------------------------|----------------------|-------------------------|
| | | Cl^{\bullet} | F^{\bullet} | CF_3^{\bullet} |
| 1 | H^{\bullet} | 53,65 | 78,1 | 90,54 |
| 2 | OH^{\bullet} | 60,3 | 54,54 | 72,3 |
| 3 | $\text{O}^{\bullet\bullet}$ | 24,47 | 38,53 | 40,16 |

Аналіз даних таблиці 2 показує, що всі радикали, утворені під час термічної деструкції досліджуваних молекул інгібіторів, будуть взаємодіяти з активними центрами полум'я. Слід відмітити те, що радикал Cl^{\bullet} найкраще взаємодіє з активними центрами полум'я, що підтверджує висновки експериментаторів про ефективність хладонів [10]. Радикал F^{\bullet} з найменшою енергією взаємодіє з радикалом OH^{\bullet} , радикал CF_3^{\bullet} найкраще буде захоплювати радикал $\text{O}^{\bullet\bullet}$. Захоплення інших радикалів продуктами деструкції інгібітору буде відбуватися з дещо більшою енергією, яка знаходиться в допустимих межах. Утворені внаслідок термічного розкладання радикали взаємодіють з активними центрами полум'я, що у свою чергу підтверджує інгібувальні властивості досліджуваної речовини. Для флуоровмісних частинок, які утворюються у вогнищі горіння при застосуванні ФВ, були проведені більш детальні квантовохімічні розрахунки можливих реакцій [11]. Результати дослідження представлені в таблиці 3.

Таблиця 3 – Енергія реакцій взаємодії продуктів деструкції досліджуваних молекул з АЦП, які відбуваються в процесі горіння, розрахована методом Хартрі-Фока в базисному наборі 6-31*G.

| № | Реакція | Енергія, E, ккал/моль |
|-----------------------|--|-----------------------|
| O^{••} | | |
| 1. | $CF_2^{\bullet\bullet} + O^{\bullet\bullet} = CFO^{\bullet} + F^{\bullet}$ | 12.23 |
| 2. | $CF_3^{\bullet} + O^{\bullet\bullet} = CF_2O + F^{\bullet}$ | 26.98 |
| 3. | $CF_3H + O^{\bullet\bullet} = CF_3 + OH^{\bullet}$ | 34.46 |
| 4. | $C_2HF + O^{\bullet} = CFCO + H^{\bullet}$ | 55.84 |
| 5. | $CH_3CH_2F + O^{\bullet} = CH_2FCH_2 + OH^{\bullet}$ | 30.68 |
| H[•] | | |
| 1. | $CF_2^{\bullet\bullet} + H^{\bullet} = CF^{\bullet} + HF$ | 23.40 |
| 2. | $CF_3^{\bullet} + H^{\bullet} = CF_2^{\bullet} + HF$ | 26.48 |
| 3. | $CF_3^{\bullet} + H_2 = CF_3H + H^{\bullet}$ | 8.72 |
| 4. | $CF_2CHF + F^{\bullet} = CH_2CF_2 + H^{\bullet}$ | 25.54 |
| 5. | $CF_2O + H^{\bullet} = CFO + HF$ | 11.67 |
| 6. | $CF_3CF_3 + H^{\bullet} = CF_3CF_2 + HF$ | 13.81 |
| OH[•] | | |
| 1. | $CF_3H + OH^{\bullet} = CF_3^{\bullet} + H_2O$ | 12.68 |
| 2. | $CF_3^{\bullet} + OH^{\bullet} = CF_2O + HF$ | 51.96 |
| 3. | $CF_2^{\bullet} + OH^{\bullet} = CF_2O + H$ | 25.47 |
| 4. | $CF + OH^{\bullet} = CO + HF$ | 102.09 |

Як видно з результатів розрахунків (табл. 3), реакції за участю флуоровмісних частинок призводять до захоплення активних центрів полум'я. Ці реакції переважають реакції зростання ланцюгів і, отже, в цілому буде відбуватися інгібування полум'я. Якщо проаналізувати енергію взаємодії флуоровмісних частинок з окремими АЦП, то необхідно відмітити, що зв'язування радикала O^{••} відбувається в основному за рахунок реакцій з CF₂^{••} та CF₃[•]. Ці радикали будуть також ефективні по відношенню до атомарного водню. Крім того, ефективним буде також CF₂O. Що стосується гідроксильного радикала, то він буде взаємодіяти з молекулою CF₃H. Ефективною пасткою для нього також буде CF₂^{••}. Отже розрахунки показали, що серед продуктів розкладання альтернативної вогнегасної речовини CF₃CH₂CF₃ найефективнішими виявилися CF₂^{••} і CF₃[•] радикали, що збігається з експериментальними даними [11].

Отже, в результаті проведеного дослідження було з'ясовано, що реакції захоплення радикалів O^{••}, H[•], OH[•] складають велику частку припинення радикальних реакцій в процесі горіння. Якщо проаналізувати дані в таблиці 3, то можна дійти висновку про проходження реакцій взаємодії радикалів з активними центрами полум'я O^{••}, H[•], OH[•] з відносно невеликою енергією, це свідчить про затрату для цього мінімуму енергії, тому процес захоплення активних центрів полум'я буде відбуватися ефективно з утворенням стійких сполук H₂O та HF.

Варто зауважити, стабільність молекули HF перешкоджає відтворенню атомарного флуору в циклі інгібування, що суттєво відрізняє механізм інгібування флуоровмісними вуглеводнями від дії інших галогеновмісних вогнегасних речовин.

Перспектива подальших досліджень.

Науково-технічний прогрес у світі сприяє пошуку та застосуванню в цілях пожежогасіння нових речовин, які є ефективніші ніж ті, що використовувалися раніше. Це потрібно для того, щоб убезпечити суспільство та зберегти майно громадян та держави. Тому науковцями і в подальшому буде вивчатися проблема пошуку заміни хладонам, так як вони володіють ідеальними властивостями для пожежогасіння, але на жаль згубно діють на нашу

планету. Серед речовин, які можуть виявитися перспективними інгібіторами горіння, є фосфоровмісні етери вуглеводнів, а також органічні фосфати, які містять атоми галогенів.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Державна служба України з питань надзвичайних ситуацій. – Оперативне зведення пожеж за рік – 2013//<http://www.mns.gov.ua/opinfo/>
2. Li Yue and Wuebbles D.J., Potential impacts of CF₃I on ozone as a replacement for CF₃Br in aircraft applications. – Department of Atmospheric Sciences. – University of Illinois
3. Санін Ф.П., Водород, озоновый слой и парниковый эффект //Санін А.Ф. – 1999. – с. 68-72
4. World Meteorological Office. – 1998 (http://www.wmo.int/pages/about/index_ru.html)
5. The Montreal Protocol on Substances that Deplete the Ozone Layer, 1989;
6. Peter Lund D., Elizabeth Angel L., International Conference on Fire Research and Engineering. – Boston. – 1995
7. Burgess, D.R.F., Thermochemical and Chemical Kinetic Data for Fluorinated Hydrocarbon Flames// Jr., Zachariah, M.R., Tsang, W., and Westmoreland, P.R. – National Institute of Standards and Technology. – Gaithersburg. – 1994
8. Nyden, M.R., Flame Inhibition Chemistry and the Search for Additional Fire Fighting Chemicals,” in Evaluation of Alternative In-Flight and Dry Bays// Linteris, G.T., Burgess D.R.F., Westmoreland Jr., Tsang W., and Zachariah, M.R. – *National Institute of Standards and Technology*, Gaithersburg MD. – 1994
9. Семенов Н.Н., О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. М.: Изд-во АН СССР. – 1958. – с.639
10. Babushok V., Combust. Flame// Noto T., Burgess D.R.F., Hamins A., Tsang W. – 1996
11. Katta, V.R., Fire-Suppression Characteristics of CF₃H in a Cup Burner // Katta, V.R., Takahashi, F., Linteris, G.T., Combustion and flame. – 2006. – Vol. 144, No.4. – PP.645-661.