

УДК 544.128.12

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

## ВОГНЕГАСНА ЕФЕКТИВНІСТЬ ГАЛОГЕНПОХІДНИХ ПРОПАНУ І ЕТАНУ

Вогнегасна ефективність галогенопохідних пропану, які пропонуються як альтернативні інгібітори горіння на заміну хладонам була оцінена шляхом квантово-хімічних розрахунків методом Хартрі-Фока з базисним набором 6-31 G\* енергій деструкції досліджуваних молекул. Показано, що флуоровмісні вуглеводні при розкладанні утворюють ефективні пастки для активних центрів полум'я.

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

**Постановка проблеми.** У 1987 році Монреальський протокол офіційно визнав значну загрозу озоноруйнівних речовин (ОРР) для озонового шару і розробив механізм щодо поетапної відмови від світового виробництва і споживання ОРР [1]. Правила № 2037/2000, встановлені протоколом [1] стосуються використання та поетапного скорочення ОРВ в тому числі хлорфлуорвуглеводнів (ХФВ), гідрогенхлорфлуорвуглеводнів (ГХФУ) і галогеновмісних вуглеводнів (Хладонів) [1]. ХФВ і ГХФВ є хімічними речовинами, які використовуються в основному в якості робочих рідин в холодильних системах, в той час як деякі види ГХФВ включають використання в якості компонентів вогнегасних сумішей [2]. Хладони широко використовувалися як рідини для пожежогасіння у вогнегасниках. Хладони характеризуються рядом сприятливих характеристик придушення вогню. Ці речовини неелектропровідні, що робить їх ідеальними для використання з електричним устаткуванням, їх застосування зводить до мінімуму пошкодження обладнання; вони дуже швидко гасять вогонь, і вони можуть бути використані в заселених приміщеннях, їх токсичність низька [3]. Початковими речовинами для заміни сполук, заборонених Монреальським протоколом були флуоровмісні вуглеводні (HFC), які мають дуже низький озоноруйнівний потенціал (ODP), оскільки вони не містять хлор або бром. Але, на жаль, вони виявилися не достатньо ефективними. В даний час, підходящої заміни для хладону 1301 (CF<sub>3</sub>Br) бромтрифлуометану в авіакосмічній промисловості не знайдено. Це призвело до того, що найважливіші області застосування хладону 1301 для захисту екіпажу, двигунів, вантажних відсіків і інертизації паливного баку залишилися без надійного вогнезахисту [4]. Хоча в цих сферах хладони все ще частково використовуються, Європейський союз вимагає заміни хладонів в нових конструкціях літаків до 2018 року, а в існуючих літаках до 2040 року [5]. Федеральне управління цивільної авіації США (FAA) розпочало пошук потенційних замінників для хладонів, які демонструють аналогічну вогнегасну ефективність, але мають низький потенціал руйнування озонового шару і потенціал глобального потепління (ППП).

**Аналіз останніх досягнень і публікацій.** Для вирішення завдання створення ефективної системи газового пожежогасіння, з точки зору припинення горіння, присвячена велика кількість наукових досліджень [6-8]. Визнано, що найбільш ефективними є хімічні гази - хладони. Їхня дія ґрунтується на двох факторах: хімічному інгібуванні реакції окислення і зниження концентрації окисника (кисню) в зоні окиснення [9]. Хладони ефективніші, ніж інертні гази, тому що вогнегасна концентрація стислих газів вище, ніж хладонів, тому потрібно на 25 - 30% більше газу і, отже, на третину зростає кількість ємностей для зберігання газових вогнегасних речовин. Ефект впливу всіх існуючих засобів гасіння залежить від фізико-хімічних властивостей палаючих матеріалів, умов їхнього горіння та інших факторів [10]. Деякі флуоровмісні вуглеводні (ФВВ) менш шкідливі для стратосферного озону і досить ефективні при ліквідації пожеж. Такі флуоровмісні вуглеводні як HFC-23 (CF<sub>3</sub>H), HFC-125(C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>H), HFC-227 (C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>H) найкраще проявляють себе як потенціальні

інгібітори горіння. Ці речовини мають низьку токсичність, але, як вважають автори [11], вони не є хімічними інгібіторами горіння. Їхня дія на полум'я [11] відбувається шляхом розведення повітря, і таким чином ФВВ менш ефективні, ніж бромовмісні хладони.

У роботі [12] показано, що маса інгібіторів на основі ФВВ, необхідна для гасіння, перевищує масу бромовмісних речовин. Добре відомо, що вогнегасна активність галогеновмісних вуглеводнів знижується в наступному порядку [10]:  $R_1 > RBr \gg RCl > RF$ , де R – вуглеводневий радикал. В той же час пояснення більш слабкій інгібувальній дії флуоровмісних сполук досі не було знайдено. Згідно багатьом роботам, зокрема [14], хімічне інгібування горіння галогеновмісними сполуками реалізується в реакціях за участю атомів галогенів, що утворюються при деструкції галогеновмісних сполук. Автори роботи [11] припускають, що відсутність хімічної дії флуоровмісних вуглеводнів на горіння обумовлено більш високою енергією хімічного зв'язку C–F порівняно з C–Cl і C–Br. Висока енергія хімічного зв'язку C–F зменшує ймовірність перебігу вищезгаданих реакцій. У наших роботах [12, 13] неодноразово була підтверджена ця точка зору за допомогою квантово-хімічних розрахунків. Однак, на протипагу думці авторів роботи [14], енергія розриву зв'язку X–галоген у хлоровмісному вуглеводні лише на 0,0049 ккал відрізняється від енергії деструкції хладону 1301 з утворенням атомарного брому. Нами також було показано, що продукти деструкції ефективно захоплюють активні центри полум'я, в чому проявляється так званий scavenging effect (ефект пастки) [9], який лежить в основі хімічного інгібування. Отже, причина більш слабкої інгібувальної дії флуоровмісних вуглеводнів має бути в площині механізму хімічних реакцій на рівні елементарних стадій.

**Постановка задачі та її розв'язання.** Для гасіння пожеж в установках газового пожежогасіння застосовуються хладони HFC-23 ( $CF_3H$ ), HFC-125 ( $C_2F_5H$ ), HFC-218 ( $C_3F_8$ ), HFC-227 ( $C_3F_7H$ ), FC-318 ( $C_4F_8$ ). Вони використовуються як для об'ємних засобів пожежогасіння так і у переносних засобах – вогнегасниках. Представлені хладони відносяться до групи флуоралканів токсичність, яких зменшується зі збільшенням числа атомів фтору в молекулі, вони не містять в молекулі атомів хлору та брому, які підвищують їх токсичність та збільшують їх негативний вплив на озоновий шар Землі. Рейнхардт [15], провів випробування по вибуху аерозольного балону з Хладоном 1301, пентафлуоретаном HFC-125 ( $C_2HF_5$ ), і бромфлуоропропаном 2-ВТР ( $C_3H_2F_3Br$ ) в ємності 11 400 літрів при постійному об'ємі і тиску за зразком вантажного відсіку літака. Випробувальний аерозольний балон включає у себе пожежне навантаження 2,05 моль пропану, 5,87 моль денатурованого спирту і 5,00 моль рідкої води. Випробування моделює ситуацію, коли пожежа в вантажному відсіку літака нагріває аерозоль поки він не вибухне і його вміст попадає у вогонь. Результати випробувань аерозольного балончика показали, що при додаванні HFC -125 в об'ємних частках 6,2 %, 8,9 % і 11 % було виявлено пік підвищення тиску, близько 3,6 бар в той час як при додаванні 13,5 % підвищення тиску не спостерігалось. При додаванні 2- БТП з об'ємною часткою 3% і 4% пік підвищення тиску був близько 4,3 бар, в той час як на 5% і 6% пік підвищення тиску було близько 6,7 бар.

**Виділення невирішених раніше частин загальної проблеми, котрим присвячується стаття.** Результати Рейнхардта та ін [15] показують, що в той час як існує концентрація інертних розріджувачів таких, як HFC-125 і 2- БТП у випробувальному аерозольному балоні для вибухів, при збільшенні концентрації вище інертної для цих речовин фактично збільшує пік підвищення тиску, а також виділення тепла, в порівнянні з випадком без додавання агента. Виникає питання чи володіють досліджені речовини інгібувальною здатністю, чи їхня слабка вогнегасна ефективність пов'язана з фізичним впливом на зміну тиску, як це було показано в дослідях Рейнхарда [15].

**Виклад основного матеріалу дослідження з повним обґрунтуванням отриманих наукових результатів.** На основі експериментальних даних було проведено літературний пошук речовин, які проявляють вогнегасні властивості та обрано для дослідження такі об'єкти:  $C_2F_5H$  – пентафлуороетан,  $C_3F_7H$  – гептафлуоропропан і  $C_3H_2F_3Br$  – трифлуоробромпропан, які на думку дослідників володіють вогнегасними властивостями та можуть використовуватись для різних видів пожежогасіння [8, 10]. Ці речовини не є аналогами за своєю хімічною будовою. Перші дві належать до флуоровмісних похідних етану і пропану, відповідно, а третя сполука належить до ненасичених бромовмісних

вуглеводнів. Отже в ній наявний подвійний зв'язок і атом бромю як замісник. Вогнегасний ефект  $C_3F_7H$  на характеристики займання стехіометричної метано-повітряної суміші досліджені в [16] з використанням методів моделювання. Було знайдено, що індукційний час (затримки займання) є перед усім функцією первинних продуктів розкладання  $C_3F_7H$ . При низькій температурі ці частинки промотують горіння метану ініціюванням серії ланцюгових реакцій. При високій температурі, однак, продукти розкладання гептафлуоропропану інгібують горіння. Чим вище початкова концентрація домішки, тим більше ефективність інгібування, особливо для концентрації інгібітора 5 % і вище. Це має практичне значення, оскільки такий рівень концентрації близький до мінімальної  $C_3F_7H$  в існуючих вогнегасних системах на основі цієї речовини (7% за об'ємом). Отже, ефективність інгібування пов'язана з тим, які продукти утворюються при розкладанні молекул вогнегасних речовин. Для виявлення зв'язку між будовою молекул досліджуваних речовин і їх вогнегасною ефективністю були проведені квантово-хімічні розрахунки ab initio за методом Хартрі-Фока з використанням базисного набору 6-31\*G міцності зв'язків з метою визначення можливих продуктів термічної деструкції. Результати представлені в таблиці 1.

Таблиця 1 – Квантово-хімічний розрахунок можливих шляхів термічної деструкції досліджуваних молекул методом Хартрі-Фока в базисному наборі 6-31\*G

№ п.п.	Шлях деструкції	Енергія, Е, ккал/моль
Гексафлуорпропан		
1.	$C_2H_2F_3 - CF_3 \rightarrow C_2H_2F_3^{\cdot} + CF_3^{\cdot}$	71.47
2.	$C_3H_2F_5 - F \rightarrow C_3H_2F_5^{\cdot} + F^{\cdot}$	65.7
3.	$C_2HF_3 - CHF_2 \rightarrow C_2HF_3^{\cdot} + CHF_2^{\cdot}$	69.03
Бромтрифлуоропропен		
1.	$C_3H_2F_3 - Br \rightarrow C_3H_2F_3^{\cdot} + Br^{\cdot}$	27.6
2.	$C_2H_2Br - CF_3 \rightarrow C_2H_2Br^{\cdot} + CF_3^{\cdot}$	54.3
3.	$C_3HF_3Br - H \rightarrow C_3HF_3Br^{\cdot} + H^{\cdot}$	60,87
4.	$C_3H_2F_2Br - F \rightarrow C_3H_2F_2Br^{\cdot} + F^{\cdot}$	42,11
Пентафлуороетан		
1.	$CHF_2-CF_3 \rightarrow CHF_2^{\cdot} + CF_3^{\cdot}$	78,4
2.	$CHF_2-CF_3 \rightarrow CHF^{\cdot} - CF_3^{\cdot} + F^{\cdot}$	92,2
3.	$CHF_2-CF_3 \rightarrow CF_2-CF_3^{\cdot} + H^{\cdot}$	125,5

Як видно із результатів розрахунків (табл.1) для бромовмісної молекули характерною є найменша енергія деструкції при відриві радикала бромю. Якщо порівнювати енергію відриву з іншими енергіями деструкції в даній молекулі трифлуорбромпропену, енергія відриву радикалу суттєво відрізняється від інших, а саме: у 2 рази менша порівняно з відщепленням радикалу  $CF_3^{\cdot}$  у 1,5 рази менша ніж енергія відриву атому флуору. Ці результати підтверджують високі інгібувальні властивості бромовмісних молекул. Щодо утворення радикалу  $CF_3^{\cdot}$ , то тут картина дещо інша. Енергія відщеплення даного радикалу в молекулі трифлуорбромпропену є меншою ніж відрив цього ж радикалу від безбромної сполуки. В даному випадку атом бромю впливає на зв'язок у молекулі трифлуорбромпропену при відщепленні радикалу  $CF_3^{\cdot}$ . Очевидно зменшує енергію також наявність  $\pi$ -зв'язку.

Якщо порівняти представлені розрахунки вуглеводнів пропанового і етанового гомологічних рядів можна зробити висновок, що збільшення довжини вуглецевого ланцюга сприяє зменшенню енергії розриву всіх зв'язків. Отже, у відповідності до результатів наших розрахунків вуглеводні пропанового ряду проявлятимуть значно більшу ефективність, що і підтверджено експериментом [15]. Добре відомо, що атом флуору є одним з основних інгібувальних частинок при застосування флуоровмісних вогнегасних речовин. Проаналізуємо енергію його утворення в досліджуваних молекулах. Атом бромю впливає на

міцність зв'язку C-F в молекулі трифлуорбромпропену. Так, при відриві радикалу флуору в цій молекулі необхідна найменша енергія. Енергія відщеплення радикалу при термічній деструкції обох досліджуваних молекул істотно відрізняється – це зумовлено певними особливостями будови досліджуваних речовин, зокрема довжиною вуглецевого ланцюга. Меншої енергії відриву радикала флуору потребує молекула гексафлуорпропану. Якщо порівняти з аналогічним відривом радикала флуору від молекули пентафлуороетану, то енергія відщеплення більше на 26.5 ккал. Наявність подвійного зв'язку в молекулі трифлуорбромпропену сприяє зміцненню зв'язку бром з атомом карбону в повністю заміщених флуоровуглеводнях. Якщо бром знаходиться біля карбону, зв'язаного з гідрогеном, то енергія, необхідна для відщеплення інгібувальної частинки, збільшується майже вдвічі. Можна зробити висновок про більшу активність бром, який виступає замісником у флуоровуглеводнях, у порівнянні з інгібіторами, в молекулах яких присутні незаміщені атоми гідрогену. Одержані результати корелюють з висновками експериментаторів про більшу інгібувальну ефективність бромовмісних інгібіторів. При цьому інгібування відбувається не лише за рахунок атомів Br<sup>\*</sup>, але і атомарний флуор утворюється в таких молекулах з меншою енергією. Радикал CF<sub>3</sub><sup>\*</sup> в досліджених молекулах утворюється з більшою енергією, тому припускаємо, що в даному випадку інгібування забезпечено в основному атомами галогенів.

**Висновки.** Підводячи підсумок, можна сказати наступне: найбільш ефективними газовими вогнегасними речовинами, на наш погляд, є хладони. Відносно висока їх вартість компенсується вартісними показниками витрат на монтаж системи та її подальше технічне обслуговування. Особливо важливою якістю хладонів, що використовуються в системах пожежогасіння, є їх мінімально шкідливий вплив на людину. І порівнявши властивості трьох обраних молекул ми можемо сказати, що молекула, яка не містить атомів бром, а саме гептафлуоропропан є найбільш ефективною безбромною альтернативою хладонам. Гептафлуоропропан певним чином компенсує свої слабкі інгібувальні властивості кількістю атомів флуору в молекулі. Неможна не наголосити й на нешкідливості використання саме безбромних речовин при гасінні пожежі, через їх набагато кращі властивості припинення реакції горіння не шляхом охолодження, або розведення окисника, а через безпосереднє інгібування полум'я активними речовинами та продуктами їх термічного розкладання.

**Перспективи подальших досліджень.** Є підстави вважати, що слабші інгібувальні властивості флуоровмісних вуглеводнів обумовлені більш високою енергією зв'язку H-F, що унеможливує регенерацію агента-пастки для активних центрів полум'я. Отже наступним етапом дослідження є розкриття детального механізму інгібувальної дії флуоровмісних вуглеводнів.

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Bryk, Dale S. "The Montreal Protocol and Recent Developments to Protect the Ozone Layer." *Harvard Environmental Law Review*. – 1991. – 15. – PP. 275-98.
2. Calm, James M., Donald J. Wuebbles, and Atul K. Jain. "Impacts on Global Ozone and Climate from Use and Emission of 2,2-Dichloro-1,1,1-Trifluoroethane (HCFC-123)." *Climate Change*. – 1999. – 42.2. – PP. 439-74
3. United States. Environmental Protection Agency. "Revised Guidance Notes for Ozone Depleting Substances, Halon Phase-Out." . – 2008.
4. Linteris, Gregory T., Donald R. Burgess, Fumiaki Takahashi, Viswanath R. Katta, Harsha K. Chelliah, and Oliver Meier. *Stirred Reactor Calculations to Understand Unwanted Combustion Enhancement by Potential Halon Replacements*. – 2012. – Combustion and Flame. – 159. – PP. 1016-025.
5. Hughs Associates, Inc.. ICF Consulting. *Review of the Transition Away From Halons in U.S. Civil Aviation Applications*. – 2004.
6. Жартовський В.М., Откідач М.Я., Цапко Ю.В., Техніко-економічні аспекти заміни хладонів 114В2 та 13В1 в автоматичних установках пожежогасіння // Науковий вісник УКРНДПБ, 2002. – №2(6). – С. 31-37
7. Антонов А.В. Проблема заміни озоноруйнівних хладонів на екологічнобезпечні альтернативні вогнегасні речовини // Пожежна безпека. – 2003. – №3. – С.

9–12.

8. Babushok V., Tsang W., Linteris G.T., Reinelt D. Chemical limits to flame inhibition / *Combustion and flame*. – 1998. – V.115. – PP. 551-560

9. Namrata Vora, Jia Eng Siow, and N.M.Laurendeau, Chemical Scavenging Activity of Gaseous Suppressants by using Laser-induced Fluorescence Measurements of Hydroxyl, *Combustion and flame*. – 2001. – V. 126. – P.1393-1401

10. Linteris, G. T., Effect of Inhibitor Concentration on the Inhibition Mechanism of Fluoromethanes in Premixed Methane-Air Flames. American Chemical Society. Halon Replacements – Technology and Science. National Meeting, 208th. Proceedings. ACS Symposium Series 611. – 1994. – August. – P. 21-25 // Washington, DC, American Chemical Society, Washington, DC, Miziolek, A. W.; Tsang, W., Editor(s)(s), – 1995. – P. 260

11. Gann R.G., and oth. Agent system compatibility for halon 1301 aviation replacement, Int. CFC and Halon Alternatives Conference, 1993. – Stratospheric Ozone Protection of the 90's. October 20–22, 1993. Washington DC. – PP. 753–760.

12. Кукуева В.В., Кириллов А.А., Влияние состава и структуры галогенсодержащих огнетушащих веществ на их ингибирующую активность, *Науковий вісник УКРНДПБ*, 2003. – № 1 (7). – С. 93–98.

13. Кукуева В.В., Романюк Р.В., Теоретичне дослідження вогнегасної ефективності флуоровмісних похідних пропану, *Пожежна безпека: теорія і практика*. – 2012. – № 11. – С. 52-56.

14. Moghtaderi B., Dlugogorski B.Z., Kennedy E.M., A detailed chemical kinetic modelling study on high temperature ignition of methane/air mixtures doped with C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>H // Halon Options Technical Working Conference. – 12-14 May, 1998. – PP. 157-164.

15. Reinhardt, John W. “Behavior of Bromotrifluoropropene and Pentafluoroethane When Subjected to a Simulated Aerosol Can Explosion.” Washington, D.C.: Federal Aviation Administration. – 2004.