

ТЕОРЕТИЧНИЙ ПІДХІД ДО ВИРІШЕННЯ ПРОБЛЕМИ РУЙНУВАННЯ ОЗОНОВОГО ШАРУ

Кукуєва В.В., Лисиченко Г.В.

*Державна установа «Інститут геохімії навколишнього середовища
Національної академії наук України», м. Київ, Україна*

В ряду проблем екологічної безпеки – зрушення в світовому кліматі, виснаження лісових, ґрунтових і водних ресурсів, прогресуюче спустошення планети – знаходиться і проблема руйнування озонowego шару. До вивчення процесів, пов'язаних з атмосферним озоном, залучені значні сили вчених у нас в країні і за кордоном. Ведуться спостереження за кількістю озону і його "ворогів" – різних забруднюючих речовин, аналізуються дані за минулі роки, ставляться нові експерименти. Однак проблема атмосферного озону до теперішнього часу далеко не вичерпана, і ряд важливих і цікавих розділів цієї проблеми чекає свого вирішення, особливо явища, пов'язані з впливом на озоневий шар деяких природних і антропогенних чинників. Вважається, що озоневий шар руйнують сполуки техногенного походження (фреони, хладони) [1]. В атмосферних умовах фреони інертні і безпечні, але внаслідок накопичення їх в стратосфері при фотолізі з молекул вивільняються хлор і бром, які впливають на зменшення озону. Внаслідок руйнівної дії на озоневий шар атмосфери в 90-х роках ХХ століття виробництво і застосування хладонів, а також деяких галогеновмісних вогнегасних речовин було значно обмежено [1], а згодом заборонено. В той же час слід нагадати, що гідної альтернативи хладонам у пожежній безпеці досі немає.

Проблема виснаження озонowego шару викликає значні зміни для галузі протипожежного захисту. Дослідження екологічно прийнятних сполук почалися з пошуку речовин, які менше впливають на навколишнє середовище. Перші покоління запропонованих альтернативних сполук мали більш низький озоноруйнівний потенціал, але через виключення броду і хлору не виправдали сподівань дослідників щодо вогнегасної ефективності. Альтернативні речовини мають бути не тільки ефективними вогнегасними агентами, а й повинні володіти низькою токсичністю і достатньою хімічною / термічною стабільністю під час транспортування і використання. Як правило, стабільність і низька токсичність за умови високого ступеню флуорування також створює матеріали, які можуть бути довгоживучими в атмосфері. На сьогоднішній день, виявилось, що класи сполук, які є атмосферно недовговічними і безпечними у використанні були майже взаємовиключними. Пошук прийнятних альтернатив розширений з визнанням того, що сполуки з флуором в якості єдиного атома галогену не впливають на стратосферний озон. Серед запропонованих речовин [2], безпечних для озонowego шару Землі є ФВ-236fa (CF₃CH₂CF₃). Речовина ФВ-236fa не містить атомів хлору або броду, таким чином, вона не руйнує озонowego шару, тому може бути використана в якості чистого охолоджувача низького тиску для холодильних установок. ФВ-236fa є негорючою речовиною і володіє низькою токсичністю.

Флуоровмісні вогнегасні речовини і раніше пропонувалися в якості альтернативних вогнегасних засобів [3], але ретельний квантово-хімічний аналіз [4] механізму показав, що вони можуть бути застосовані лише як флегматизуючі речовини (розбавлення окислювача). Застосований авторами теоретичний підхід до аналізу вогнегасної ефективності флуоровмісних сполук на рівні вивчення механізмів елементарних реакцій показав значно меншу інгібувальну активність запропонованої сполуки. На протигагу галогеновмісним вогнегасним речовинам автори пропонують використовувати фосфоровмісні органічні і неорганічні сполуки, які в 4-5 разів ефективніше, ніж заборонені хладони і зовсім не впливають на озоневий шар нашої планети. Серед відомих речовин, які використовуються у вітчизняних вогнегасниках значний обсяг застосування має діамоній

фосфат. Але при термічному розкладанні цього інгібітору серед інших продуктів утворюється амоніак, який підтримує горіння, що суттєво знижує сумарну вогнегасну ефективність. Для підвищення активності інгібітору було запропоновано іммобілізацію інгібувальної компоненти на поверхню кремнезему [5]. Аналіз вогнегасної активності молекул досліджуваних речовин проводився на підставі оцінки енергії зв'язків під час руйнування яких утворюються інгібувальні компоненти і потім енергії взаємодії продуктів деструкції з активними центрами полум'я, що визначають швидкість поширення ланцюгового горіння. Результати квантово-хімічних розрахунків представлені в табл. 1.

Таблиця 1.

Квантово-хімічний розрахунок за методом Хартрі-Фока, з використанням базисного набору 6-31 G, енергії розриву зв'язків у молекулах досліджуваних речовин з утворенням інгібувальної компоненти

№	Молекула вогнегасної речовини	Енергія ккал/моль
1.	$\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CF}_3 - \text{F} \rightarrow \text{CF}_2\text{CH}_2\text{CF}_3^\bullet + \text{F}^\bullet$	65,82
2.	$(\text{OH})_3\text{Si-PO}_2 \rightarrow (\text{OH})_3\text{Si}^\bullet + \text{PO}_2^\bullet$	21,32
3.	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 \rightarrow 2\text{NH}_2^\bullet + 2,5\text{H}_2\text{O} + \text{PO}_2^\bullet$	68,9

Як видно з результатів розрахунків (табл. 1) альтернативна сполука дійсно вимагає меншої енергії для утворення атомарного флуору, ніж вивільнення вогнегасного фосфоровмісного компонента з молекули діамоній фосфату, що входить до складу традиційного вогнегасного засобу. Але застосування кремнезему в якості каталітичної підкладки для інгібувальної компоненти PO_2 зменшує енергію її утворення більш ніж втричі. Отже, запропонований квантово-хімічний підхід дозволяє спрогнозувати вогнегасну ефективність альтернативних речовин ще до їхнього випробування. Експериментальне підтвердження більшої ефективності фосфоровмісного кремнезему, як альтернативного вогнегасного засобу також було одержано [5].

Список літератури:

1. Montreal Protocol on Substances that Deplete the Ozone Layer, with later amendments, <http://www.ciesin.org/TG/PI/POLICY/montpro.html>.
2. Uddin M.A. Process for Conversion of surplus Halons, CFCs and contaminated HFC s into elastomer precursors/ M.A.Uddin, E.M.Kennedy, H.Yu, B.Z. Dlugogorski // 14th Proceedings, Halon Options Technical Working Conference. Albuquerque, 2004. – P.1–10.
3. Linteris G. T., Miziolek A. W., Tsang, W. Effect of Inhibitor Concentration on the Inhibition Mechanism of Fluoromethanes in Premixed Methane-Air Flames. American Chemical Society. Halon Replacements. – Proceedings. ACS Symposium Series 611. –1995. – P. 260–274.
4. Кукуева В.В. Квантово-химическое исследование галогенсодержащих углеводородов, проявляющих огнетушащий эффект // Пожаровзрывобезопасность. – 2014. – № 2. – С. 73.
5. Пат. №39937 Україна, А62D 1/00. Застосування високодисперсного фосфоровмісного кремнезему к активної основи для вогнегасних порошків багатоцільового призначення / В.В. Кукуева, В.М. Богатирьов, В.В. Лобанов. – Заявл. 12.06.2008; Опубл.25.03.2009; Бюл. № 6. – 4 с.