

УДК: 621.039.7.001.2

ТЕОРЕТИЧНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ КОНВЕРСІЇ ХЛАДОНУ $CBrClF_2$ НА ЕКОЛОГІЧНО БЕЗПЕЧНІ РЕЧОВИНИ

Кукуєва В. В. канд. хім. наук, доцент, докторант ДУ «Інститут геохімії навколишнього середовища НАН України», v_kukueva@mail.ru

В роботі розглянута проблема утилізації екологічно небезпечних хімічних речовин, які в минулому використовувалися як ефективні вогнегасні засоби. Актуальність питання пов'язана з великою кількістю хладонів та інших небезпечних хімічних речовин, що вже вийшли із ужитку, або навіть заборонені до використання, але у великій кількості зберігаються на складах і потребують утилізації. Дослідний шлях пошуку методів ефективного знешкодження шкідливих для екології речовин небезпечний і економічно недоцільний. В роботі показана можливість використання квантово-хімічних методів для теоретичного дослідження ймовірних шляхів хімічного перетворення хладону $CBrClF_2$ на корисну для промисловості речовину дифлуоретен $CF_2=CH_2$, яка проявляє вогнегасні властивості, але не відноситься до озоноруйнівних сполук. Показано, що конверсія $CBrClF_2$ з додаванням метану більш енергетично вигідна, ніж з додаванням водню і ймовірніша, ніж пряме термічне розкладання.

Ключові слова: екологічно небезпечні речовини, хладони, інгібітори горіння, квантово-хімічний розрахунок.

Вступ

Питання, пов'язані зі зберіганням і знищенням непридатних до використання або заборонених до застосування засобів захисту рослин, токсичних промислових відходів, хімічної зброї та інших не вирішуються, на жаль, десятиліттями. Накопичення сильнодіючих отруйних речовин загрожують населенню та навколишньому середовищу. Небезпеку посилює той факт, що більшість отрутохімікатів знаходиться в занедбаних складських приміщеннях, а інколи просто під відкритим небом, на звалищах тощо. При цьому серед отрутохімікатів є такі небезпечні для життя високотоксичні речовини, як хлорорганічні, фосфорорганічні та інші. Значна частина галогеновмісних органічних речовин знаходиться в контакті з повітрям або на звалищах (полігонах відходів), або на відкритих складах (часто без стандартизованої тари). Кількість складів, на яких розміщені непридатні небезпечні речовини, складає близько 5 тис., з них паспортизовано лише 2 тис. За даними Мінприроди України 46% приміщень знаходяться у незадовільному стані, а 52% хімікатів зберігаються у пошкодженій тарі. Значна частка цих хімікатів припадає на галогеновмісні органічні речовини: наприклад, ДДТ (1,1,1-трихлоро-2,2-ди(4-хлорофенілетан), запаси якого в Україні становлять 1769 т, або ГХБ (гексахлорбензол), який накопичений у кількостях, не менше ніж 11 тис. т. [1].

Таке положення в будь який момент може стати причиною надзвичайних ситуацій – отруєння людей, тварин, забруднення продуктів харчування, водного басейну, ґрунтів. Тільки в Черкаській області на зберіганні знаходиться близько 500 т. отрутохімікатів (с. Єрки), які мають статус невиявлених речовин. Надзвичайно багато отруйних речовин, які колись мали сільськогосподарське призначення (пестициди, гербіциди, тощо) зберігається на території колишніх колгоспів і радгоспів. Крім того, на території України існує значна кількість об'єктів військової діяльності, могильників радіоактивних і токсичних відходів, складів ракетних палив, складів з хімічною зброєю. Всі ці небезпечні хімічні речовини

необхідно якомога швидше знешкодити або утилізувати. До речовин, які накопичені у великих кількостях внаслідок широкого застосування в минулому в якості високоефективних вогнегасних засобів і потребують утилізації, належать також озоноруйнівні хладони – хлоро- і бромовмісні органічні речовини, які проявляють високу вогнегасну ефективність, але в той же час наносять глобальну шкоду навколишньому середовищу.

За останні три десятиліття, проблема виснаження озонового шару антропогенними джерелами хлору та бромоводню привернула значну увагу світової науки. Хлорфлуоровуглеводні (ХФВ), бромфлуоровуглеводні і бромхлорфлуорвуглеводні (хладони) були визначені в якості основних речовин, які призводять до руйнування озонового шару. В рамках Монреальського протоколу, виробництво деяких галогеновмісних вогнегасних речовин було припинено в промислово розвинених країнах в 1994 році, виробництво хлорфлуорвуглеводнів було заборонено у 1996 році [2]. Згодом для заміни ХФВ та інших озоноруйнівних хімічних речовин були запропоновані, розроблені і знаходяться в широкому використанні у багатьох промислових, споживчих, та військових програмах безпечні та ефективні альтернативні речовини. В результаті цього, значні обсяги вироблених раніше хімічних речовин, що руйнують озоновий шар (зокрема хладону 1211, який використовувався для придушення вогню), виявились непридатними до застосування. Більшість методів ефективного знищення запасів хімічних речовин, що руйнують озоновий шар, як правило, вимагає надзвичайно високих температур [3]. Перетворення ХФВ і хладонів шляхом термічного гідрогалогенування (ТДГ) у корисні чи екологічно безпечні продукти у відносно м'яких умовах [4-8], як метод обробки привернув значну увагу дослідників.

В статті представлено результати детального квантово-хімічного дослідження реакції газозного перетворення хладону CBrClF_2 з метою з'ясування механізму і енергетики ймовірних хімічних реакцій під час конверсії у корисні речовини [9]. Проведено порівняння між реагентами H_2 і CH_4 для використання їх в якості донорів водню для максимального виходу $\text{CF}_2=\text{CH}_2$.

Об'єкти і методи досліджень

Термічне гідрогалогенування (ТДГ) є методом перетворення, де хладони і ХФВ реагують з воднем або молекулами, які є донорами водню при високій температурі, з утворенням суміші таких продуктів як флуорвуглеводень (ФВВ), вуглеводень, перфлуорвуглеводень та інші газоподібні речовини. В роботі [9] досліджено ТДГ хладонів 1301 (CF_3Br) з додаванням H_2 і CH_4 у температурному діапазоні 773 - 1073 К [10]. Було встановлено, що додавання H_2 або CH_4 в потік реагенту істотно збільшує рівень конверсії CF_3Br порівняно з термічним розкладанням CF_3Br . Незалежно від того, чи реакція здійснюється з реагентами H_2 або CH_4 в якості донору водню, основним продуктом є флуорвуглеводень CF_3H в обох випадках. Важливість цього висновку полягає в тому, що був розроблений процес, в якому CF_3H перетворюються на CF_3I (також відомий як хладон 13001) [7]. CF_3I є хімічно активним засобом пожежогасіння, який може бути використаний в якості заміни для хладону 1301. Для результатів даної роботи важливим є те, що один із другорядних продуктів конверсії досліджуваної речовини CBrClF_2 , як буде показано нижче, є CF_3H – сполуки-прекурсора для виробництва CF_3I .

Елементарні стадії, що лежать в основі конверсії CBrClF_2 , були досліджені за допомогою квантово-хімічних розрахунків ab initio методом з використанням базисного набору 6-31G*. Геометрія і коливальні частоти були отримані квадратичним методом конфігураційної взаємодії, і енергії розраховані за допомогою QCISD (T) / 6-31G* (3df, 2p). Основні електрони були представлені з релятивістських ефективних потенціалів. Термохімічні дані, одержані за допомогою квантово-хімічних розрахунків добре узгоджуються з експериментальними результатами [6].

Результати та їх обговорення

У той час як для перетворення CF_3Br в корисні продукти розроблено різноманітні процеси, що базуються на високотемпературному відновленні у середовищі води, водню, карбон оксидів та інших компонентів, що утворюються під час одержання “водяного газу” [1], цього не можна сказати про хладон 1211, CBrClF_2 . Наявність Cl і Br в структурі молекули цього хладону значно ускладнює процес гідродегалогенування, і як наслідок, виробництво інших речовин. [9]. Детальними дослідженнями процесів гідродегалогенування CBrClF_2 показано, що початковими продуктами газофазних реакцій CBrClF_2 з CH_4 при відносно низьких температурах (від 773 до 1173 K) є CHClF_2 і CH_3Br , а при більш високих температурах (> 1073 K) – $\text{CF}_2=\text{CH}_2$ [10].

Метилування радикалів $\text{CClF}_2\cdot$, що утворюються з CBrClF_2 , вважається найбільш вірогідним шляхом для утворення $\text{CF}_2 = \text{CH}_2$ [10]. Хоча попередні дослідження продемонстрували можливість виробництва $\text{CF}_2=\text{CH}_2$ (потенційний ГФВ), подальше вивчення механізму реакцій, які відбуваються під час конверсії необхідно для оптимізації виробництва $\text{CF}_2=\text{CH}_2$. Детальне дослідження механізмів реакцій можливе лише при застосуванні квантово-хімічних розрахунків, які дозволяють проаналізувати термодинамічні параметри перетворення, міцність хімічних зв'язків та багато інших характеристик, що допомагає передбачити ймовірний реакційний шлях на рівні міжмолекулярної та міжатомної взаємодії.

Під час конверсії хладону CBrClF_2 в метановому полум'ї відбувається приблизно 435 елементарних реакцій. Розкриття механізму конверсії досліджуваного хладону вимагає розгляду кінетичних параметрів кожної реакційної стадії. Цю можливість надають нам квантово-хімічні методи розрахунків, які дозволяють проаналізувати хімічну взаємодію на рівні перерозподілу електронної густини. Як відомо, енергія хімічних зв'язків є однією з найбільш важливих характеристик будь-якої молекули, що визначає її поведінку в реакціях і термічну стійкість речовини, це одна з головних фізико-хімічних величин, необхідних для розв'язання багатьох задач теоретичної і прикладної хімії. Утворення CHClF_2 і CH_3Br як двох головних продуктів при низькій температурі можна пояснити радикальними ланцюговими процесами, які зводяться до наступних стадій [11].

Стадії ініціації:



Стадії поширення:



Стадія обриву ланцюга:



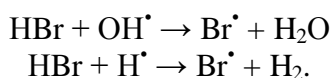
Для з'ясування послідовності запропонованих експериментаторами стадій ланцюгового процесу, а також імовірності утворення відповідних продуктів реакцій були розраховані енергії реакцій, які відбуваються при конверсії хладону в присутності двох донорів водню CH_4 і H_2 . Результати розрахунків наведені в таблиці 1.

Як видно із результатів розрахунків (табл. 1) найменша енергія характерна для стадій, де молекули взаємодіють з радикалом $\text{CF}_2\cdot$, що видається природнім, зважаючи на підвищену активність останнього. Цей радикал взаємодіє навіть з HF, міцність зв'язку в молекулі якого добре відома [12]. Стадія 5 (табл. 1) характеризується досить низькою енергією, при цьому завдяки їй не тільки зменшується концентрація високотоксичного флуороводню, але і утворюється трифлуорометан CF_3H . Як уже відзначалось вище, трифлуорометан є прекурсором для виробництва ефективного інгібітора горіння CF_3I , який не зважаючи на його сенсibilізуючу дію на серцеву діяльність [7] дозволений до використання Монреальським протоколом [2] і вважається перспективною альтернативою для заборонених хладонів [9].

Таблиця 1. Квантово-хімічний розрахунок ab initio 6-31 G* енергії активації елементарних стадій реакцій, які відбуваються при конверсії молекули CBrClF₂ в присутності H₂ і CH₄

№ п.п.	Елементарні стадії процесу конверсії	Енергія перетворення, E, ккал/моль
1	$CBrClF_2 + 2H^\bullet \rightarrow CHClF_2 + HBr$	32.8
2	$CClF_2^\bullet + CH_4 \rightarrow CHClF_2 + CH_3^\bullet$	57.2
3	$CBrClF_2 + CH_3^\bullet \rightarrow CH_3Br + CClF_2^\bullet$	11.7
4	$CF_2^\bullet + CH_4 \rightarrow C_2H_3F + HF$	7.4
5	$CF_2^\bullet + HF \rightarrow CF_3H$	18.76
6	$CHClF_2 \rightarrow CF_2^\bullet + HCl$	8.42
7	$CBrClF_2 \rightarrow CHClF_2 + CH_3Br$	46.4
8	$CBrClF_2 + CH_4 \rightarrow CF_2=CH_2 + HBr + HCl$	33.43

Конверсія CBrClF₂ в присутності метану також підвищує ймовірність утворення такого продукту конверсії, як CF₂=CH₂ (стадія 8, табл. 1), що і знаходить підтвердження в експериментальній роботі [10]. Утворення головних продуктів конверсії CHClF₂ і CH₃Br, як було показано в [11] згідно результатів наших розрахунків також імовірно, враховуючи енергію реакції, цілком досягну у м'яких умовах. Утворення CF₂=CH₂ вимагає вищої енергії, що також знайшло підтвердження в експериментальних роботах, в яких повідомлялось про високотемпературний режим цього шляху конверсії [14]. Але наші розрахунки показують незначну різницю для обох шляхів конверсії. Характерно, що молекула CH₃Br утворюється у двох елементарних стадіях, що збігається з висновками експериментаторів про значний вихід цього продукту конверсії. Що стосується іншого продукту конверсії CHClF₂, то в присутності водню в якості донора атомів гідрогену хімічне перетворення енергетично вигідніше (стадія 1, табл.1). Несподіваним результатом наших розрахунків виявилось також те, що бромохлорфлуорометан втричі енергетично вигідніше перетворюється на другій стадії в присутності метильного радикалу CH₃[•], який вочевидь утворюється при застосуванні CH₄ в якості донора водню, ніж безпосередньо H₂ (стадія 3 в табл. 1). Крім того, при взаємодії з воднем одним із продуктів утворюється HBr, який бере участь в інгібувальному циклі при застосуванні бромовмісних вогнегасних речовин для припинення вогню. Адже відомо [15], що при застосуванні хладонів, які містять у своєму складі бром, серед інших відбуваються наступні реакції:



Незважаючи на те, що інгібування полум'я не є предметом розгляду даної статті, одержаний результат, щодо утворення бромоводню підтверджує інгібувальні властивості хладону, конверсія якого досліджується. Є підстави вважати, що паралельно відбуватиметься автогальмування всього процесу. Наведені результати також в черговий раз підтверджують ефективність цього хладону в інгібуванні як водневого, так і вуглеводневого полум'я. Наші розрахунки дають підстави прогнозувати більшу ефективність досліджуваного хладону по

відношенню до вуглеводневого полум'я, а також рекомендувати проводити утилізацію хладону CBrClF_2 , використовуючи в якості донора водню метан, що збігається з експериментальними даними [10].

При відносно низьких температурах (нижче 973 K), CHClF_2 і CH_3Br є основними продуктами реакції. Утворення CHClF_2 і CH_3Br можна пояснити наступним механізмом циклу (рис. 1) зі стадіями ініціації у вигляді гомолітичної дисоціації CBrClF_2 на CClF_2^\bullet і Br^\bullet радикали:

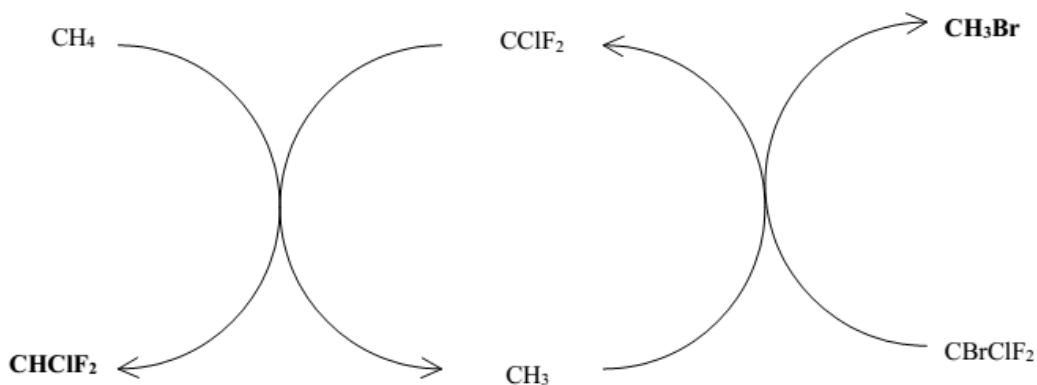
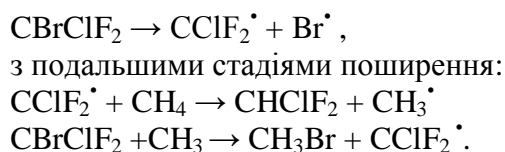


Рис. 1. Реакційний шлях газозафазної конверсії хладону 1211 CBrClF_2 у присутності метану у м'яких умовах (< 923 K).

Додатково до основних продуктів утворюються також різноманітні побічні речовини. Важливими додатковими продуктами конверсії при низьких температурах є CCl_2F_2 і CBr_2F_2 , які можуть бути утворені шляхом дисмутації CBrClF_2 [10]:



До інших побічних продуктів конверсії при підвищених температурах відносяться такі речовини, як CHF_3 , C_2F_2 , $\text{C}_2\text{H}_3\text{F}$, $\text{C}_3\text{H}_3\text{F}_5$, $\text{C}_2\text{H}_2\text{ClF}$, C_2HClF_2 . Знайшло пояснення в роботі також припущення [10], що дифлуорокарбен $\text{CF}_2^{\bullet\bullet}$ утворений шляхом дисоціації $\text{CHClF}_2 \rightarrow \text{CF}_2^\bullet + \text{HCl}$ (реакція 6 в табл.1), може бути вихідною сполукою для одержання багатьох інших побічних корисних продуктів. Наприклад, у відповідності до експериментальних даних [10] C_2F_4 може бути одержаний сполученням двох таких радикалів, тоді як $\text{C}_2\text{H}_3\text{F}$ утворюється реакцією $\text{CF}_2^{\bullet\bullet}$ з CH_4 (реакція 4 в табл. 1). При збільшенні температури, вихід CHClF_2 і CH_3Br зменшується, тоді як утворення $\text{CF}_2=\text{CH}_2$ зростає. За результатами проведених квантово-хімічних розрахунків менша енергія відповідає м'яким умовам конверсії (реакції 3, 4, 6 в табл. 1), для утворення кінцевого продукту конверсії $\text{CF}_2=\text{CH}_2$ необхідно затратити більше енергії (реакція 7 в табл. 1), і в умовах експерименту ця реакція відбувається при підвищеній температурі. Отже, проведене квантово-хімічне дослідження добре пояснює результати експерименту і поглиблює розуміння складного багатостадійного процесу конверсії на рівні елементарних стадій.

Висновки

Проведено квантово-хімічне дослідження шляхів хімічних перетворень, які відбуваються під час конверсії хладону 1211 CBrClF_2 методом термічної гідрогалогенізації (ТДГ). Головними продуктами конверсії за результатами розрахунків виявилися CHClF_2 і CH_3Br , що пояснюється меншою енергією реакції, ніж для інших випадків, продукти яких

визнані другорядними. Що стосується шляху конверсії з утворенням CHClF_2 , CH_3Br та $\text{CF}_2=\text{CH}_2$ в якості кінцевого продукту, зроблено висновок про його високу ймовірність. Але цей шлях вимагає більших енерговитрат під час конверсії. В якості донора атомів водню метан CH_4 виявився більш результативним ніж водень H_2 . Результати квантово-хімічного дослідження добре узгоджуються з експериментальними роботами [10-15].

ЛІТЕРАТУРА

1. Міністерство екології та природних ресурсів України: Доповідь “Непридатні пестициди і проблеми їх знешкодження”. – 2009. – [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <http://www.menr.gov.ua/content/article/4167>.
2. Montreal Protocol on Substances that Deplete the Ozone Layer, with later amendments, <http://www.ciesin.org/TG/PI/POLICY/montpro.html>.
3. *W. Grosshangle, R. Gann, W. Pitts* (eds.), Evaluation of Alternative inFlight Fire Suppressants for Full-Scale Testing in Simulated Aircraft Engine Nacelles and Dry Bays, NIST SP 861, April 1994, U.S. Department of Commerce, Washington, DC.
4. *R. Gann* (ed), Fire Suppression System Performance of Alternative Agents in Aircraft Engine and Dry Bay Laboratory Simulations, Volumes. I and II, NIST SP 890, U.S. Department of Commerce, Washington, DC, November 1995.
5. *J. Yang, T. Cleary, T. Vázquez et. al.* “Optimization of system discharge,” in Chapter 8, Fire Suppression System Performance of Alternative Agents in Aircraft Engine and Dry Bay Laboratory Simulations, Vol. I, *Gann, R.G.* (ed.), NIST SP 890, U.S. Department of Commerce, Washington, DC, November 1995.
6. *Kennedy., E.M.Yu, H Kennedy, J. Mackie, B. Dlugogorski* // Experimental and Computational Studies of Reaction of Halon 1211 (CBrClF_2) – 14th Proceedings, HOTWC. – 2005. – Albuquerque. – P.1-9
7. *Caimao Luo, Bogdan Z. Dlugogorski and Eric M. Kennedy*, Effect of hydrofluorocarbons and perfluorocarbons on suppression efficiency of CF_3I // 14th Proceedings, HOTWC. – 2005. – Albuquerque. – P.15-20
8. *Marshall P.*, A computational study of the thermochemistry of bromine- and iodine-containing methanes and methyl radicals / P. Marshall, G.N.Srinivas, M. Schwartz M. // J Phys Chem A. 2005 Jul 21;109(28):6371-9.
9. *Wuebbles D. J.* Evaluation of Ozone Depletion Potentials for Chloro-bromomethane (CH_2ClBr) and 1-Bromo-propane ($\text{CH}_2\text{BrCH}_2\text{CH}_3$)/ D.J.Wuebbles, A.K.Jain, K.O.Patten and P. S.Connell // Atmospheric Environment. – 1998. – Vol. 32, No. 2. – P. 107–113.
10. *Uddin M.A.*, Process for conversion of surplus halons, CFCs and contaminated HFCs into fluoroelastomer precursors / M.A. Uddin, E.M;Yu,H. Kennedy, E.M;Yu,H.Dlugogorski, HOTWC 14th Proceedings. – 2004, Albuquerque, NM. – P.1-10
11. *Lee E.P.F.* DFT and ab initio calculations on reaction between fluorine atoms and the fire suppressant, 2-H heptafluoropropane / E.P.F. Lee, J.M.Dyke, W.K.Chow, F.T. Chau, D.K.W.Mok // Chemical Physics Letters. – 2006. – V. 417. – P. 25.
12. *Riches J.* A screening tool for halon alternatives based on the flame ionization detector / J.Riches, L.Knutsen, E.Morrey // Fire Safety Journal. – 2002. – V. 37. – P. 287–301.
13. *Babushok V.*, Modelling of hydrogen fluoride formation from flame suppressants during combustion / V.Babushok, D.R.Burgess, W.Tsang // Halon Options Technical Working Conference: 9–11 May, 1995: abstr. – Albuquerque, NM. – PP. 239–249.
14. *Azatyany V.V., Shebeko Yu.N., Shebeko A.Yu., Navzenya V.Yu., Tomilin A.V.* An influence of oxygen content in an oxidizing atmosphere on inhibitive action of fluorinated agents on hydrogen flame // Journal of loss prevention in the Process Industries . – 2007. –20. – PP. 494–500.
15. *Westbrook, C. K.* Inhibition of Hydrocarbon Oxidation in Laminar Flames and Detonations by Halogenated Compounds / Proc. Combust. Inst. – 1982. – V. 19. – P. 127.

REFERENCES

1. Ministerstvo ekologii ta pryrodnych resursiv Ukrainy: Dopovid’ “neprydatni pestycidy i problemy ich zneshkodzennja”. – 2009. – [Electronnyj resurs]. – Rezym dostupu: <http://www.menr.gov.ua/content/article/4167>. The Ministry of Ecology and Natural Resources of Ukraine Report [Unsuitable pesticides and their disposal problems] - 2009. - [electronic resource]. - Access mode: <http://www.menr.gov.ua/content/article/4167>.)

2. Montreal Protocol on Substances that Deplete the Ozone Layer, with later amendments, <http://www.ciesin.org/TG/PI/POLICY/montpro.html>.
3. W. Grosshandler, R. Gann, W. Pitts (eds.), Evaluation of Alternative inFlight Fire Suppressants for Full-Scale Testing in Simulated Aircraft Engine Nacelles and Dry Bays, NIST SP 861, April 1994, U.S. Department of Commerce, Washington, DC.
4. R. Gann (ed.), Fire Suppression System Performance of Alternative Agents in Aircraft Engine and Dry Bay Laboratory Simulations, Volumes. I and II, NIST SP 890, U.S. Department of Commerce, Washington, DC, November 1995.
5. J. Yang, T. Cleary, T. Vázquez, et. al. "Optimization of system discharge," in Chapter 8, Fire Suppression System Performance of Alternative Agents in Aircraft Engine and Dry Bay Laboratory Simulations, Vol. I, Gann, R.G. (ed.), NIST SP 890, U.S. Department of Commerce, Washington, DC, November 1995.
6. E. Kennedy, H. Kennedy, J. Mackie, B. Dlugogorski // Experimental and Computational Studies of Reaction of Halon 1211 (CBrClF₂) – 14th Proceedings, HOTWC. – 2005. – Albuquerque. – P.1-9
7. Caimao Luo, Bogdan Z. Dlugogorski and Eric M. Kennedy, Effect of hydrofluorocarbons and perfluorocarbons on suppression efficiency of CF₃I // 14th Proceedings, HOTWC. – 2005. – Albuquerque. – P.15-20
8. P. Marshall A computational study of the thermochemistry of bromine- and iodine-containing methanes and methyl radicals / P. Marshall, G.N.Srinivas, M. Schwartz M. // J Phys Chem A. 2005 Jul 21;109(28):6371-9.
9. D. Wuebbles Evaluation of Ozone Depletion Potentials for Chloro-bromomethane (CH₂ClBr) and 1-Bromo-propane (CH₂BrCH₂CH₃)/ D.J.Wuebbles, A.K.Jain, K.O.Patten and P. S.Connell // Atmospheric Environment. – 1998. – Vol. 32, No. 2. – P. 107–113.
10. M. Uddin Process for conversion of surplus halons, CFCs and contaminated HFCs into fluoroelastomer precursors / M.A. Uddin, E.M;Yu,H. Kennedy, E.M;Yu,H.Dlugogorski, HOTWC 14th Proceedings. – 2004, Albuquerque, NM. – P.1-10
11. E. Lee DFT and ab initio calculations on reaction between fluorine atoms and the fire suppressant, 2-H heptafluoropropane / E.P.F. Lee, J.M.Dyke, W.K.Chow, F.T. Chau, D.K.W.Mok // Chemical Physics Letters. – 2006. – V. 417. – P. 25.
12. J. Riches A screening tool for halon alternatives based on the flame ionization detector / J.Riches, L.Knutsen, E.Morrey // Fire Safety Journal. – 2002. – V. 37. – P. 287–301.
13. Babushok V., Modelling of hydrogen fluoride formation from flame suppressants during combustion / V.Babushok, D.R.Burgess, W.Tsang // Halon Options Technical Working Conference: 9–11 May, 1995.: abstr. – Albuquerque, NM. – PP. 239–249.
14. V. Azatyan, Yu. Shebeko, A. Shebeko, V. Yavzenya, A. Tomilin An influence of oxygen content in an oxidizing atmosphere on inhibitive action of fluorinated agents on hydrogen flame // Journal of loss prevention in the Process Industries . – 2007. –20. – PP. 494–500.
15. C. Westbrook Inhibition of Hydrocarbon Oxidation in Laminar Flames and Detonations by Halogenated Compounds / Proc. Combust. Inst. – 1982. – V. 19. – P. 127.

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КОНВЕРСИИ ХЛАДОНА CBrClF₂ НА ЭКОЛОГИЧЕСКИ БЕЗОПАСНЫЕ ВЕЩЕСТВА

Кукуева В. В. канд. хим. наук, докторант ДУ «Институт геохимии окружающей среды НАН Украины», y_kukueva@mail.ru

В работе рассмотрена проблема утилизации экологически опасных химических веществ, которые в прошлом использовались как эффективные огнетушащие средства. Актуальность вопроса связана с тем, что огромное количество гербицидов, пестицидов, хладонных и других опасных химических веществ, которые уже вышли из употребления, или даже запрещены к использованию, хранятся на складах и требуют утилизации. Опытный путь поиска методов эффективного обезвреживания

© Кукуева В.В. ТЕОРЕТИЧНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ КОНВЕРСІЇ ХЛАДОНУ CBrClF₂ НА ЕКОЛОГІЧНО БЕЗПЕЧНІ РЕЧОВИНИ

ядовитых веществ опасен и экономически нецелесообразен. В работе показана возможность использования квантово-химических методов для теоретического исследования возможных путей химического превращения хладона $CBrClF_2$ на полезное для промышленности вещество дифлуоретан $CF_2=CH_2$, которое проявляет огнетушащие свойства, но не относится к озоноразрушающим соединениям. Показано, что конверсия $CBrClF_2$ с добавлением метана энергетически более выгодна, чем с добавлением водорода и вероятнее, чем прямое термическое разложение. Среди побочных продуктов конверсии в результате проведенных квантово-химических расчетов выявлены такие частицы как CF_2 , принимающие участие во многих элементарных стадиях с минимальной энергией, а также трифлуорометан CF_3H , который сам проявляет ингибирующие свойства по отношению к пламени и во многих работах предлагается в качестве альтернативного огнетушащего вещества. Кроме того, служит прекурсором для получения другого, более эффективного ингибитора горения CF_3I , который наилучшим образом может заменить запрещенный хладон CF_3Br , поскольку проявляет аналогичные физические свойства.

Ключевые слова: экологически опасные вещества, хладоны, ингибиторы горения, квантово-химический расчет.

THEORETICAL STUDY OF CONVERSION OF HALON $CBrClF_2$ INTO ENVIRONMENTAL FRIENDLY SUBSTANCES

V. Kukueva Ph. D., Postdoctoral Researcher SI «Institute of Environmental Geochemistry NAS of Ukraine», v_kukueva@mail.ru

The paper considers the problem of disposal of environmentally hazardous chemicals that were used in the past as effective extinguishing agents. The urgency of the issue is related to the large number of herbicides, pesticides, Freon and other hazardous chemicals, which are already out of use, or even banned for use, but in large quantities are stored in warehouses and require disposal. Experienced way to find effective methods of disposal of toxic substances is dangerous and economically inexpedient. The paper shows the possibility of using quantum chemical methods for the theoretical study of possible ways of chemical transformations of the freon $CBrClF_2$ into the useful for industry substance difluoroethen $CF_2=CH_2$, which manifests extinguishing properties, but does not apply to ozone-depleting compounds. It is shown that the conversion of $CBrClF_2$ with the addition of methane is more energetically favorable than with the addition of hydrogen and likely than direct thermal decomposition. Among the by-products of the conversion as a result of quantum chemical calculations were detected such particles as the CF_2 ; involved in many of the elementary stages of minimum energy and trifluorometane CF_3H , which itself exhibits inhibitory properties with respect to the flame and in many studies is offered as an alternative extinguishing agent. In addition, it serves as a precursor for other, more effective flame retardant CF_3I , which best can replace banned Freon CF_3Br , as exhibits similar physical properties.

Keywords: environmentally hazardous substances, halons, flame retardants, quantum-chemical calculation.