「ちゃっというないない。」 「ちゃっというない。」

氯氟烃的代用和处理

洪紫萍

摘要 本文介绍了氦氟烃的应用现状。 面对氦氟烃生产和消费的削减应采取的措施为: 开发代用品,合理使用和控制排放,回收和再生,分解和破坏,文中综述了其主要研究动态及存在问题。对我国应采取的措施进行了探讨。

关键词 氯氟烃;代用;处理.

氯氟烃 (CFCs) 自 1930 年工业化以来,用途迅速扩大,用量激增,1988 年世界产量达 113 万吨。但近年来科学家证实,由于性质稳定,排放到地面及对流层难以分解,但在同温层光解,严重破坏臭氧层,从而危害人类及环境,引起世界各国极大关注。经过国际磋商,1987 年 9 月签署了《消耗臭氧层物质的蒙特利尔议定书》,要求控制 5 种 氯氟烃、3 种溴氟烃。 发达国家 CFCs 消费量在1998 年削减 50%,发展中国家控制进程可推

迟 10 年。 1990 年 6 月缔约国第二次会议通过议定书修正案,规定 2000 年完全停止受控 CFCs 的生产与消费^{III}.

面对全面限禁的形势,采取何种相应的 措施,将成为我国和世界各国要认真研究的 重大课题.

一、CFCs 的应用现状

CFCs 广泛用于工业,并渗透到家庭生活等各个领域。 1988 年美国消费量达到 30

表 1 受控 CFCs 的应用现状

用途	致冷剂 (主要为 CFC-11,12)	发泡剂 (主要为 CFC-11,12)	喷雾剂 (主要为 CFC-11,12)	清洗剂 (主要为 CFC-113)
业产品	1. 冷冻、冷藏设备(商业冷柜,冷藏车、家用冰箱,制冷机等) 2. 空调设备(家用、汽车用,大厦用空调器等) 3. 工业用热媒	1. 软、硬质聚氨酯泡沫塑料(保温材料,汽车、家俱用软垫) 2. 聚苯乙烯泡沫塑料(包装材料,食品盒,保温材料) 3. 聚乙烯泡沫塑料(汽车各种成型材料、包装材料) 4. 酚类泡沫塑料	1.化妆品、卫生用品 2.除臭剂、去汗剂 3.日用品(杀虫剂、光亮剂等) 4.医药品 5.油漆 6.工业品(脱模剂、粘合剂、整修剂等)	1.电子零件(印刷电路板、 液晶显示器,磁记录材料,半导体元件,光电变换元件) 2.精密机械零件(轴承、钟 表零件等) 3.电镀加工产品 4.电机零件
原因	1.不腐蚀,设备内配管不易损坏 2.无毒,设备内可贮放食品 3.低压可液化,热效率高 4.稳定,不易老化,致冷剂置换次数少	1.分散性好,可发微泡 2.不溶于树脂, 无溶胀现象 3.导热系数小, 材料绝热性优良 4.无毒,制造时安全,产品渗出气体无毒 5.树脂硬化时放热,CFCs不燃烧,安全,产品中也无可燃气体	1. 易溶解药剂,密度大的 粉末也可分散 2. 易挥发,气雾颗粒细小, 喷涂面大且薄 3. 因无毒、无味、不燃烧, 可用于人体	1.渗透性好, 缝隙处亦可 清洗净 2.易溶解油污,而不溶解 塑料,选择性好 3.具快干性,能耗低 4.使用安全

万吨,使用厂家达到1万家,市场销售额269亿美元。 日本消费量14万吨,使用厂家达3.3万家,产品产值达4.5兆日元。 我国CFCs产量2.0万吨,消费量4.7万吨,CFC-11、CFC-12占总量89%,用作致冷剂和发泡剂占总量86%,有关产品产值达200亿元以上。所以全面限禁给相关工业、下游产品带来的损失将是巨大的。

二、研究动向及存在问题

(一) 概况

面对 CFCs 的限禁,各国集中研究的措施可概括为:

- 1. 以臭氧破坏潜能 (ODP) 低的 CFCs 和除 CFCs 以外的代用品取代。
 - 2. 合理使用及减少排放。
 - 3. 回收和再生利用。
 - 4. 将排放的 CFCs 分解破坏.

除此还在研究革除化学物质技术,例如 无致冷剂冰箱,不清洗技术,机械式气雾装置 等。

1是根本性措施,但短时间难以实现, 2-4属保护性措施,可减少代用品需求量, 并且可能持续适用于代用品的处理。杜邦公司估计,到 2000年代用品可满足 30 % CFCs需求量,保护性措施可减少 30 %代用品的需求^[2]。世界能源研究所 1986年报告,随前述四个方面的研究与实用,五年内可将受控CFCs 排放量分别减少:喷雾剂 90%,发泡剂 50%,清洗剂 50%,致冷剂 25%,其它 25%。

一般认为早期并现实的计划是采用混合剂型,增加非控 CFCs 的使用,受控 CFCs 的回收再生,加强管理减少泄漏。

(二) 代用品的开发

代用品的设计应考虑: (1) 具优异的物化性能;(2)价格适宜,能被市场接受;(3)对 臭氧层破坏潜能低;(4)温度效应潜能低。

目前正在开发的代用品主要有两大类,如表 2 所示^[3]。

1. 氢氯氟烃 (HCFCs) 由于分子引入 氢,在对流层易被氧化,进而降解,因而 ODP 低. 缺点是因含氢高,可燃性增加,应用范 围受到限制. 这类化合物有些是有毒的,要 经过严格检验才可投入使用. 如表 2 所示, HCFCs 的 ODP 为 CFCs 的 1—10%,美国

代用品	分子式	大气寿命 (a)	ODP®	GWP®	预测 价格③	代用对象	主要用途
HCFC-22	CHC1F,	15—23	0.04-0.05	0.32-0.37	1.5	CFC-12	致冷剂
HCFC-123	CHC1,CF,	23	0.013-0.022	0.0170.020	2-4	CFC-11 CFC-113	发泡剂
HCFC-141b	CH,CCl2F	9-11	0.070.11	0.084-0.097	1.5—3	CFC-11 CFC-113	发泡剂
HCFC-124	CHCIFCF,	6—8	0.016-0.024	0.092-0.10	35	CFC-114	配料④
HCFC-142b	CH,CCIF,	2127	0.05-0.06	0.340.39	3.5	CFC-12	致冷剤
HCFC-225ca	CF, CF, CHCl,		0.010.04	(0.01-0.04)		CFC-113	清洗剂
HCFC-225cb	CClF,CF,CHClF		<0.08	(0-0.04)		CFC-113	清洗剂
HFC-125	CHF,CF,	20-24	0	0.51 - 0.65		CFC-115	致冷剂
HFC-134a	CH,FCF,	8-11	0	0.240.29	3 5	CFC-12	致冷剂
HFC-143a	CH,CF,	65-110	0	0.720.76	}	CFC-12	致冷剂
HFC-152a	CH,CHF,	2-3	0	0.0260.033	2.5	CFC-12	致冷剂
5FP	CF,CF,CH,OH		0			CFC-113	清洗剂

衰 2 受控 CFCs 候选代用品

- ② 臭氧破坏潜能,以 CFC-11 为 1.0,相对值,数值越小性能越好.
- ② 温室效应潜能,以 CFC-11 为 1.0,相应值,数值越小性能越好.
- ⑧ 以 CFC-11 为 1.0,数值为其倍数.
- ④ 与其它 CFCs 混合使用.

环境保护局研究表明,如将来使用量增加,同样破坏臭氧层,所以开发 HCFCs 存在"有限未来"的疑虑^[4].

2. 氢氟烃 (HFCs) 由于分子不含氯,因而不会破坏臭氧层。缺点是对烃类油相溶性差,对橡胶渗透性强,用于致冷剂带来润滑油、橡胶软管、密封垫、脱水剂要配套开发的问题。另外沸点低也限制了应用。

氟烃由于 C一F 键非常牢固,而分子间结合很弱,所以具有优异性能,以非氟烃作代用品性能上则难满足要求。全氟烃虽不破坏臭氧层,但可能产生温室效应。目前开发的氟烃衍生物有氟代醚和醇。

HCFCs 礼, 里FCs 的制造方法要比 CFCs 复杂得多, 致使相当时间难以突破产品价高的问题, 初步估计要取得廉价代用品要到1995—2000 年才可实现.

所有的代用品都要在取得安全评价后才 能推广应用。 世界 15 个主要生产厂家投资 10 亿美元进行所谓 PAFT 计划 (国际协作代用品毒性试验计划),同时成立调查代用品对环境影响的 AFEAS 国际协作委员会. PAFT 计划分三期,第一期计划主要研究 HCFc-123、H-Fc134a、HCFC-141b,中间报告已确证急性、亚急性毒性安全,但慢性毒性试验要在 1992—1993 年才可得到结果.全部计划完成估计要到 1994—1995年^[5].

(三) 合理使用,控制排放

强制限禁在逐年推行,代用品实现应用 又需较长时间,为避免造成经济混乱,合 理使用节省 CFCs 用量及在运输、保管、使 用、维修、制品废弃各环节控制排放不失为 近期有效的措施,况且对节省资源也有意 义。

日本氯氟烃协会报导在各环节排放到大 气中的 CFCs 所占比例如表 3 所示¹⁶¹。由于 用途繁多,使用多系中小企业及维修业、家 庭,并且处于技术转换时期,所以较为复杂。

CFCs 用途	CFCs 种类	各过程 CFCs 排放所占比例(%)				
0105 州丞		转运	制造、安装	使用、维修	再生	废弈、解体
致冷剂(大型冷冻机)	CFC-11		8	82		
致冷剂(家用冰箱)	CFC-12	1	2			97
致冷剂(空调机)	CFC-12		3	48		49
发泡剂(软质泡沫塑料)	CFC-11	1	98	1		t
发泡剂(硬质泡沫塑料)	CFC-12		12	}		88
喷雾剂	CFC-11 CFC-12	1	1	96		2
清洗剂	CFC-113]	95	3	2

表 3 CFCs 排放状况

采取措施除要求加强管理、设备密封和自动化防止各环节泄漏外,同时研究软泡沫制品向高密度转换,硬泡沫制品通过重新评价保温性能、能耗、价格以降低 CFCs 消耗设计高气密性、耐久性、热交换效率高、致冷剂易抽取的冷冻、冷藏设备。重新研究喷雾剂混合比。设计密闭型清洗设备,并附设冷凝装置及被洗涤物附着 CFCs 脱除装置[7,8]、

(四) 回收和再生

如表 3 所示, 废弃的家用冰箱、空调机、

硬质泡沫塑料、元件清洗过程、制造软质泡沫制品过程排放的 CFCs 占比例最大。 美国90% 新轿车均有空调,排放的 CFC-12 占 CFCs 排放量的首位。日本排放量最大的是作为清洗剂的 CFC-113。 将排放比例大的 CFCs 回收及再生和开发代用品同样处于重要位置。 美国环保局认为美国 CFCs 消费量的 2/3 均可回收,建议开展全国性回收计划,目前汽车空调 CFCs 回收技术已可行,准备扩展到家用冰箱、大厦空调、冷冻系统¹⁹¹。

, <u>5</u>

回收和再生方法是依据 CFCs 种类、排气量、浓度、产生源来选择的,以求经济合理及保证再生品质量。排气量大,低浓度 CFCs 选用蜂巢式吸附、脱附器处理成高浓度、小风量。混合 CFCs 多采用吸收蒸馏法,以保证再生品质量。 发泡剂 CFCs 多采用吸附分离,但先将排气中甲苯二异氰酸酯和催化剂胺类分离出,免使吸附剂性能下降。冷凝法适于 CFC-113,沸点低的 CFC-12、CFC-22只能压缩、冷凝法并用¹⁰⁰(见图 1)。

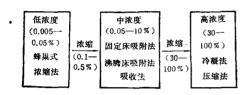


图 1 CFCs 回收方法

废弃制品应在政策指导及加强管理下收集回收,例如英、德等国家研究将废冰箱致冷剂抽出,然后拆开冰箱,收集聚氨酯保温材料,提取混在其中的 CFCs,再生使用。

(五)分解和破坏

议定书规定,产量一实际产量一破坏量, 所以是一种有现实意义的措施。不适于采用 回收再生技术,例如 CFCs 混合有多种杂质, 或回收后的二次处理,如蒸馏残渣残存 CFCs 均可以分解破坏处理。

根据热力学计算,CFCs 分解成 C, Cl_2 , ClF, 但 K, 非常小,实际上并不能反应;加入第二种物质,如 H_2O , O_2 , H_2 , K, 增大,可使反应进行, ΔH° 呈负值,为放热反应.

目前, 研究的 CFCs 分解方法见表 4^[11,12].

分解方法	工艺要点	优点	存在问题
燃烧热解	以甲烷为助燃剂,加压	简单,适于大量处理。现	低浓度,常压下分解
	下燃烧破坏	达到实用化	技术有待突破
催化分解	以水蒸汽与 CFCs 连 续通过固体催化剂	低温,可适于小型和连 续处理设备	催化剂寿命短
超临界水解	在高于水的临界点(374%)	可用小型设备处理大量	工程问题需克服,要
	218 大气压)下水解反应	CFCs,分解物易处理	评价经济性
化学分解	有机溶剂溶解环烷酸钠	常温. 可防止生成有害	试剂费用高,废水中
	还原剂,Na+与 CFCs 反应	氟化物	NaF 需处理
等离子体分解	CFCs 在等离子状态下	常压下反应 , 并可连续	生成物复杂,要提高
	(中心温度达 10,000℃)分解	快速分解	分解率

表 4 CFCs 的分解方法

三、建议我国应采取的对策

1989 年伦敦保护臭氧层大会上 我国宣布将参加《保护臭层维也纳公约》。

《蒙特利尔议定书》规定,1991年将禁止 进口受控物质,1994年禁止进口使用受控物 质的产品,世界各国都面临调整有关生产与 消费结构,这将不可避免对我国的 CFCs 进 口、产品出口, CFCs 的生产与消费带来影响,

我国家用冰箱生产能力达 1200 万台,占世界第 1 位,近年已用数亿美元引进 40 余条

冰箱生产线,其中包括国外将废弃的生产线, 10条压缩机生产线,几十条致冷系统零件生产线。空调器已引进相当数量各种类型生产 线,近期我国将建成六个轿车厂,将有百万辆 轿车投入市场,加上现有几十万辆,汽车空调 器将有大量需求。气溶胶喷雾剂近年发展较 快,生产能力达 4000 万罐以上。我国生产厂 家对限禁 CFCs 将造成的状态,虽有担心, 但又找不到良策.引进缺乏统一协调,尤其一 些发达国家厂商在此转换时期急于将现有设 备卖给我国.鉴于上述情况,为避免抑制工业 发展、造成经济混乱,应尽早作出合理安排。 采取相应措施。

笔者建议:

- 1. 由于淘汰 CFCs 的时间表加快,我国应尽快成立由化工、轻工、机电、环保、商业、科研、外贸等组成的国家级协调专门机构,负责调查生产、消费 CFCs 现状,制定规划,协调限禁 CFCs 所面临的问题及对策。
- 2. 转换期对我国将是挑战与机遇同在,应利用与发达国家限禁的进度差,减少损失,顺利过渡,逐步摆脱对发达国家的依赖。我国正处于发展时期,国际上曾测算,到 2000年,中国 CFCs 致冷剂产量将达 13.2 万吨。如基数太大,届时转换会造成难以承受损失。同时也不宜采取重大行动,以免造成经济混乱,因找出理想措施还有待时日、例如,国外认为,理想的代用品 HCFCs,也受到警告将来也将受到控制,一些厂家为防止投资到短命产品上,采取了观望态度。所以我国应实行在严格的政策指导下有控制的发展。近期发展可使 CFCs 生产能力与消费量达到平衡,减少进口,免受国际上限禁带来的影响。
- 3. 对 CFCs 生产、消费应逐步制定适合 我国国情的法规、规章,如实行生产、消费、集 中排放、进口许可证制度。 近期应停止与 CFCs 有关的冰箱、气溶胶喷雾罐生产线的 引进。
- 4. 应将 CFCs 控制有关的研究纳入国家科研攻关计划。CFCs 的生产、流通、使用涉及面广,是庞大的社会系统工程,应开展软科学研究为制订短、中、长期转换计划提供

科学依据. 代用品和代用技术研究应以致冷剂、发泡剂为主. 近期应研究投资少、消费量大的代用技术. 如扩大 HCFC-22 使用范围,不更动现有冷冻设备、冰箱的材质及结构而延长生产线寿命,研究适用于现有设备中致冷剂补充的混合致冷剂,掺水发泡技术,发泡剂封闭回收系统等。对我国已有良好开端的研究要给以支持,例如 HCFC-142b HFC-134a, HCFC-123 等合成研究,等等.

开展地表、对流层 CFCs 监测研究,以作好前期预警,指导排放管理。

- 5. 加强国际交流,引进必要的代用品技术软件,减少耗资、耗时的代用品物性、毒性、应用研究,以赢得时间,敦促发达国家应承担义务并变成具体行动。
- 6. 应向全民普及保护臭氧层知识,取得 全民理解,以贯彻与监督有关法规执行。

参 考 文 献

- [1] Chem. & Eng. News, 68(28), 6 (1990).
- [2] Mack McFarland, Environ. Sci Technol., 23(10), 1023 (1989).
- [3] 高市侃,化学经济,36(12),92(1989).
- [4] Chem. & Eng. News, 68(29), 5(1990).
- [5] 森川真介,化学,45(2),88(1990).
- [6] 水野光一,環境技術,(10),594(1989).
- [7] 藤野真司,化学经济,36(3),64(1989).
- [8] 浦野絋平,生活と環境,(1),37(1988).
- [9] Chem. & Eng. News, 68(19), 44(1990).
- [10] 田材公司,工業材料,36(12),30(1988).
- [11] 水野光一,化学,45(2),84(1990).
- [12] 化学技術誌 MOL, 27(7), 5(1989).

(收稿日期: 1990年8月30日)

酸雨、臭氧和其他空气污染物是如何伤害松林的?

为了回答这一问题,一批来自美国 Lawrence Livermore 国家实验室和其他组织的科学家正在利用设在加州 Chico 附近的国家森林服务场的一部分场地,这是世界上研究空气污染最大的户外实验室。研究对象是西黄松 (Pinus Ponderosa Donglex Laws) 和树苗及其各个部位,这一种树生长在加

州就有 450 万英亩 (180 万公顷)之广。科学家使用各种类型的仪器器械,包括专门设计的枝干暴露装置以测试出特定含量的化学物质对树林的影响。这些设备和方法包括气体交换,放射性同位素、酶的测定以及电子显微镜等。

仲民译自 ES & T, 25(1), 10(1991).

HUAN JING KEXUE Vol. 12 No. 3, 1991

Abstracts

Chinese Journal of Environmental Science

Retrieval of Plasticizer from Activated Carbon Mud by Solvent Extraction. Li Jian-xiu, Jiang Tai-xi, Jin Cheng-zhe (Chemical Engineering Department Jilin Institute of Chemical Technology, Changchun): Chin. J. Environ. Sci., 12 (3), 1991, pp. 46-49

A method of retrieving plasticizer from activated carbon mud by solvent extraction has been developed. The extracted rate of plasticizer exceeds 50% of the activated carbon mud, the solvent recovery reaches 90% and the quality of reclaimed plasticizer products is suitable to the standards concerned.

Key Words: retrieval, plasticizer, activated carbon mud.

Residue Levels of Organic Compounds in Fishes and Shellfishes in the Minjiang Estuary. Sun Si-en, Liu Xiu-fen. Zhu Xin-ru, Jiao Yu-ying (Research Center for Eco-Environmental Center, Chinese Academy of Sciences, Beijing): Chin. J. Environ.sci., 12(3), 1991, pp. 50—54

This paper presents the research results of a sub-project of "The environmental programming for Fuzhou-Mawei economic development zone". The residue analysis of DDT, BHC and petroleum in the fishes and shellfishes collected from the Minjiang estuary has been undertaken with GC and GC-MS. The higher levels of the residues of \sum DDT and \sum BHC were found to be 146.5 ppb and 39.8 ppb in Auguilla Japonica respectively. Moreover, a lot of other organic pollutants have also been identified. The pollutants in the Minjiang River has caused a light influence on the fishes and shellfishes cultured on the seabeach.

Key Words: residue, DDT, BHC, fish and shellfish, Minjiang River.

Determination of Trace Chromium in Soil with Flowing Injection Chemiluminescence Analysis. Gao Xiang-yang et al. (Henan Agricultural University, Zhenzhou); Hu Shi-bin (Northeast Agricultural University, Yangling Town, Shaanxi Province): Chin. J. Environ. Sci., 12(3), 1991, pp. 54—58

The paper presents flowing injection chemiluminescence analysis of trace chromium in soil. The method is rapid, sensitive and accurate after the samples are dissolved with mixed acid in a closed teflon vessel under pressure. Most of common ions do not interfere with the determination of chromium, and interference from cobalt may be eliminated by addition of PAN masking agent in solution of pH 4. The detection limit of trivalent chromium is $6.2 \times 10^{-15} \text{g/ml} \cdot \text{The}$ relative standard deviation is less than 3%(n=3 or 4). The recovery rate is 94.3-105.7%.

Key Words: trace chromium in soil, determination, flowing injection chemiluminescence analysis. Transition Coefficients of Two Digital Dust-Indicators for Determining Mass-Concentration of Inhalable Dust. Ren Xiao-hua, Wu Changcun (Environmental Protection Division, General Research Institute of Non-Ferrous Metals, Beijing); Zhong Xing-ji (Yunnan Tin Corporation, Kunming): Chin. J. Environ. Sci., 12(2),1991,pp.59-61.

The article introduces that two digital dust-indicators are used in the Labour Protection Institute of Yunnan Tin Corporation, one is Japan-made P-5L2 Typed dust-indicator, the other Germany-made TM-µP Typed. How to use the instruments? According to China National. Standard GB 5748, the relationship between the readings on the digital indicators and the mass concentrations of different inhalable dust should be interrelated. In this paper the transition coefficients are evaluated.

Key Words: opticaldust indicator, inhalable dust., mass concentration, transition coefficient.

An Overview concerning Replacement and Treatment of Chlorofluorocarbons (CFCs). Hong Zi-ping (Hanzhou University, Zhejiang Province): Chin. J. Environ. Sci., 12(3),1991, pp. 62-66

The presence of a number of CFCs in the atmosphere has caused considerable concern in the recent years in view of their contribution to both the greenhouse effect and to ozone layer depletion. This article introduces the present situation of industerial application of CFCs. Some aspects of the problems, such as development of CFC alternatives, rational use and emission control, reclamation and recycle, decomposition and destruction are discussed for confronting the decrease of CFCs reduction and consumption. Finally the article reviews recent advances in scientific research concerned, and some proposals for solving the problems in China are offered.

Key Words: chlorofluorocarbons (CFCs), alternatives, treatment.

Anaerobic Biological Treatment of Organic Wastewater Containing Sulfate Zuo Jian-e-Hu Ji-cui (Department of Environmental Engineering, Tsinghus University, Beijing): Chin. J. Environ. Sci., 12(3), 1991, pp. 67-71

This article reviews the effects of high-concentrated sulfate in wastewater on the processes of anaerobic biological treatment, emphasizing the mechanism of competition between sulfate-reducing bacteria and methane-producing bacteria in substrates and the inhibition of sulfides on containing wastewater and the removal of sulfides from containing wastewater and the removal of aulfides from anaerobic effluents are also discussed.