

低温等离子体降解哈隆类物质中的竞争反应*

于勇, 王淑惠, 潘循皙, 侯惠奇(复旦大学环境科学研究所, 上海 200433, E-mail: yongyu@fudan.edu.cn)

摘要: 利用低温等离子体技术对哈隆类物质 CF_2ClBr 和 CF_3Br 进行了降解反应研究, 发现无氧条件下某些降解产物的量随放电时间不同而出现波动, 表明降解过程中存在竞争反应; 而氧气过量条件下不存在竞争反应, 其主要产物为 CF_2O 等. 对低气压下 CF_2ClBr 和 CF_3Br 在低温等离子体空间中的气相反应机理进行讨论, 为实现低温等离子体降解污染物提供了理论依据.

关键词: 低温等离子体, 降解, 哈隆, 竞争反应.

中图分类号: X701.7 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2000)03-0060-04

The Competitive Reaction in the Degradation Process of Gaseous Halons by Cold Plasma Method*

Yu Yong, Wang Shuhui, Pan Xunxi, Hou Huiqi (Institute of Environmental Science, Fudan University, Shanghai 200433, China E-mail: yongyu@fudan.edu.cn)

Abstract: In order to provide theoretical basis for applications of plasma method in degradation of pollutants, the degradation mechanism of halons (CF_2ClBr , CF_3Br) with cold plasma technology was studied. In oxygen-free systems, the amounts of some products change dramatically with the discharge time. When enough oxygen is present, the dominant product is CF_2O . Based on the studies about the reaction mechanism, the conclusion can be made that some competitive reactions take place in plasma degradation process of oxygen-free halons and the participation of oxygen makes the reactions more orderly and oriented.

Keywords: cold plasma method, degradation, halons, competitive reaction.

哈隆(Halon)是含溴的全卤代烃总称, 如 CF_3Br 、 CF_2ClBr 等, 科学研究发现其对地球臭氧层有很强的破坏作用^[1]. 联合国环境规划署(UNEP)业已提出在全球范围内禁止生产、销售和使用 CF_3Br 、 CF_2ClBr 等哈隆物质^[2]. 禁止使用哈隆后, 如何安全和方便地处置已生产的大量这类物质摆在世人面前. 利用等离子体技术降解有机污染物是近 10 年来较为热门的方法^[3-8]. 本文使用高频发生器产生介质阻挡放电低温等离子体, 研究哈隆类物质中的 2 个典型物质 CF_2ClBr 和 CF_3Br 在等离子体空间的气相反应机理, 为实现低温等离子体降解污染物提供了理论依据.

1 实验部分

1.1 气体

CF_2ClBr (上海制冷剂厂) 纯度为 99.95%;
 CF_3Br (上海苍松化工服务部) 纯度为 99.90%;

O_2 取自钢瓶气, 纯度 99.99%.

1.2 实验装置

低温等离子体(介质阻挡放电)发生器装置如图 1 所示. 中空圆柱形的玻璃样品管长 19.5cm, 直径 2cm, 中空部分直径 1.2cm. 中空部分壁上紧贴一层接地铝箔, 线圈联接高频发生器(频率为 20MHz)并均匀缠绕在样品管外壁, 可在样品管内产生一高频感应电场, 使气体中电子在电场中加速, 与气体分子的碰撞使分子电离, 产生等离子体.

1.3 分析方法

采用 102G 型气相色谱仪(上海分析仪器厂), 色谱柱内径 3mm, 柱长 2m, 填充物为 GDX-105(80~100 目)的不锈钢柱. 本实验采用的色谱条件: 层析室 170℃, 气化室 190℃, 柱

* 国家自然科学基金资助项目(Project Supported by the National Natural Science Foundation of China): 29577271
作者简介: 于勇(1977~), 男, 硕士, 讲师.
收稿日期: 1999-09-05

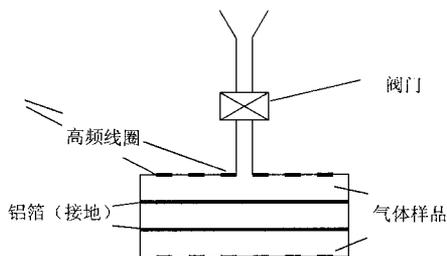


图 1 低温等离子体发生器装置示意图

前压 0.2 MPa, 载气流速 20 ml/min, 热导池电源电流 120 mA。色谱峰高采用归一法定量处理。5DX 型富里叶变换红外光谱仪(Nicolet 公司)和 8452A 型紫外光谱仪(惠普公司)为定性分析仪器。

2 结果与讨论

2.1 无氧条件下哈隆的降解反应

(1) 降解产物 样品池中分别充入 2.66 kPa CF_2ClBr 和 2.0 kPa CF_3Br , 高频放电产生等离子体。FTIR 表明高频电场作用于 CF_2ClBr 和 CF_3Br 数分钟后, CF_2ClBr 在电子轰击下分解产物有 CF_2Br_2 、 CF_4 、 CF_3Br 、 CF_2Cl_2 、 CFCl_3 、 CFC_2Br ^[3]; 而 CF_3Br 的分解产物有 CF_2Br_2 、 CF_4 ^[4]。UV-Vis 光谱显示 CF_2ClBr 的降解最终产物有 Br_2 、 Cl_2 ; 而 CF_3Br 的降解最终产物有 Br_2 。

(2) 降解产物的量随时间的变化 样品池中充入 2.66 kPa CF_2ClBr , 高频放电 5 min 后经气相色谱测定发现 5 个新色谱峰(图 2a), 经与 FTIR 指示出的反应产物的标样验证, 确定按照出峰次序前 4 个新色谱峰分别代表 CF_4 、 CF_3Br 、 CF_2Cl_2 、 CF_2Br_2 , 而最后一个新峰可能代表 CFCl_3 和 CFC_2Br 的混合物。改变放电时间, 产物的量也将发生变化, 产物的相对量与放电时间的关系如图 3a 所示。其中 CF_2Br_2 、 CF_3Br 和 CFCl_3 、 CFC_2Br 混合物的量是随着放电时间的增长而增大的; 而 CF_4 和 CF_2Cl_2 的量却是很对称变化的, 此消彼涨, 形成明显的竞争。

样品池中充入 2.0 kPa CF_3Br , 高频放电 3 min 后经气相色谱测定, 发现出现 2 个新的色

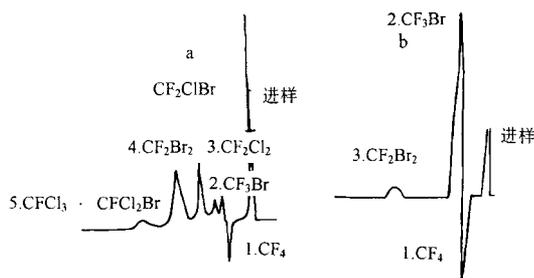
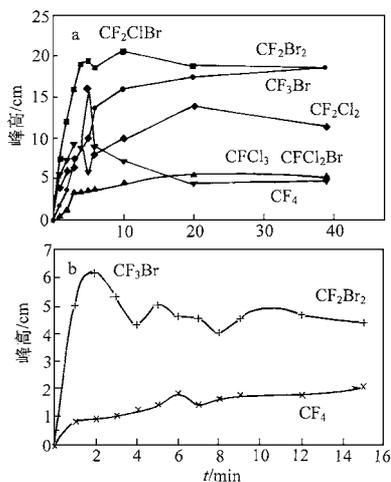


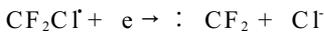
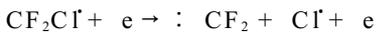
图 2 无氧条件下哈隆降解后的气相色谱谱

谱峰(图 2b), 经与 FTIR 指示出的反应产物的标样验证, 确定按照出峰次序 2 个新色谱峰分别代表 CF_4 、 CF_2Br_2 。改变放电时间, 产物的量也将发生变化, 产物的相对量与放电时间的关系如图 3b 所示。其中 CF_4 的量基本随放电时间的增长而增大; 而 CF_2Br_2 的量却是随时间变化很大。

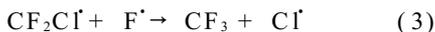
图 3 $\text{CF}_2\text{ClBr}/\text{CF}_3\text{Br}$ 降解产物与放电时间的关系

(3) 竞争反应机制浅析 等离子体中的基本粒子有正离子、负离子、电子、自由基等, 等离子体中的化学反应是由它们之间的相互碰撞形成的。哈隆分子中键能关系是 $\text{C}-\text{F} > \text{C}-\text{Cl} > \text{C}-\text{Br}$ 。因此以 CF_2ClBr 为例, 低温等离子体降解哈隆参加反应的主要活性粒子有 Br^\cdot 、 Cl^\cdot 、 F^\cdot 、 $\text{CF}_2\text{Cl}^\cdot$ 、 CF^\cdot 、 CF_2 等自由基和 Br^+ 、 Cl^+ 、 F^+ 、 CF^+ 、 CF_2^+ 、 CF_2Cl^+ 等带电粒子。前文^[5]根据 CF_2ClBr 气体的低温等离子体发射光谱得到该

体系的平均电子能量约为 2.42eV, 这一结果在低温等离子体中的电子能量范围以内, 具有一定的可靠性, 但从理论上应低于实际的电子能量. 根据 Maxwell 分布函数可得到平衡时的电子在不同能量处的分布, 90% 以上的电子能量是小于 5eV 的, 只有极少量电子(约 4%)具有足够高的能量以打断 CF_2ClBr 分子中键能最高的 C—F 键(5.3eV), 而键能较低的 C—Br(2.8eV) 键和 C—Cl 键(3.1eV) 则更容易被打断, 能量高于其键能的电子百分数分别为 17% 和 14%^[5]. 由于电子平均能量较低, 因此等离子体降解哈隆过程中主要产生的是自由基, 即 $\text{Br}\cdot$ 、 $\text{Cl}\cdot$ 、 $\text{F}\cdot$ 、 $\text{CF}_2\text{Cl}\cdot$ 、 $\text{CF}\cdot$; CF_2 等自由基且它们的浓度关系为 $\text{Br}\cdot > \text{Cl}\cdot > \text{F}\cdot$, $\text{CF}_2\text{Cl}\cdot > \text{CF}\cdot > \text{CF}$. 这些粒子的产生方式为:



可考虑主要自由基反应如下:



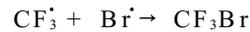
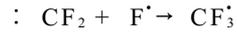
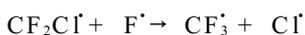
反应(3)不生成 CF_3Cl 是因为宏观上产物分析中未发现 CF_3Cl ; 且 F 的质量较小, 在电场中与其它粒子碰撞时损失的动能较少, 与 $\text{CF}_2\text{Cl}\cdot$ 碰撞时将能量传递给 $\text{CF}_2\text{Cl}\cdot$ 而解离出 $\text{Cl}\cdot$, 从键能角度来看, $\text{C—F} > \text{C—Cl}$, 上述反应放热, 热力学上是可行的.



产物中 CF_2Br_2 的来源为:

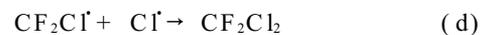
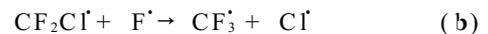
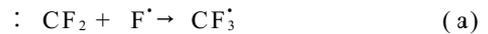


产物中 CF_3Br 的来源为:



等离子体体系中的 CF_2Cl 、 CF_2 、 F 、 Br 将随放电时间的增加而增多, 最后达到平衡, 因而由这些粒子碰撞产生的产物 CF_3Br 、 CF_2Br_2 的量将随放电时间的增加而增加, 这与图 3a 中 CF_3Br 、 CF_2Br_2 的量随放电时间增加而增加的趋势一致.

产物 CF_4 、 CF_2Cl_2 的竞争机理如下:



当放电开始时, 体系中的 $\text{CF}_2\text{Cl}\cdot$ 除了与 $\text{Br}\cdot$ 反应回到反应物 CF_2ClBr 以外(反应 e), 最主要的反应是与 $\text{Cl}\cdot$ 反应生成 CF_2Cl_2 (反应 d), $\text{F}\cdot$ 主要参加与: CF_2 反应生成 CF_3 , CF_3 与 $\text{Br}\cdot$ 反应生成 CF_3Br . 由于体系中 $\text{Br}\cdot$ 的浓度要远大于 $\text{Cl}\cdot$ 及 $\text{F}\cdot$ 的浓度, $\text{Cl}\cdot$ 及 $\text{F}\cdot$ 不会与 $\text{Br}\cdot$ 形成竞争, 因此 CF_3 与 $\text{Br}\cdot$ 反应就抑制了 CF_3 与 $\text{F}\cdot$ 生成 CF_4 的反应. $\text{CF}_2\text{Cl}\cdot$ 与 $\text{Cl}\cdot$ 生成 CF_2Cl_2 的反应速率很快, 使体系中的 $\text{Cl}\cdot$ 很快消耗, 这时 $\text{CF}_2\text{Cl}\cdot$ 将与 $\text{F}\cdot$ 反应生成 CF_3 (反应 b), 释放出 $\text{Cl}\cdot$ 、 CF_3 的量增加, 除了与 $\text{Br}\cdot$ 反应外, 它与 $\text{F}\cdot$ 的反应也将表现出来, CF_4 的量开始增加, CF_2Cl_2 的量就减少. 当放电继续进行, $\text{Cl}\cdot$ 的量又开始增多, 当它的量大于 $\text{F}\cdot$ 时, $\text{CF}_2\text{Cl}\cdot$ 与 $\text{Cl}\cdot$ 的反应占据主导地位, 竞争反应就如此循环进行.

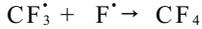
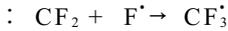
CFCl_3 、 CFBrCl_2 产物的生成与以上讨论类似, CFCl_3 、 CFCl_2Br 的生成量与在体系中浓度较低的 CF 粒子有关, 因而量少且变化缓慢, 在此不进行详细讨论.

CF_3Br 降解过程基本原因与 CF_2ClBr 相似(见图 3b), 但要简单一些, 其降解产物 CF_2Br_2 的量随放电时间有规律波动, 而 CF_4 的量则是稳定增长. 其降解过程中涉及的反应较少.

产物中 CF_2Br_2 的来源为:



产物中 CF_4 的来源为:



放电开始时,体系中的 $Br \cdot$ 浓度较大,而 $F \cdot$ 相对较少, $Br \cdot$ 与 $:CF_2$ 反应生成 CF_2Br_2 , CF_2Br_2 生成量迅速增加,而 $CF_3 \cdot$ 和相对少量的 $F \cdot$ 反应, CF_4 产量也渐增,增加放电时间,产物 CF_2Br_2 亦被解离,体系中: CF_2 、 $F \cdot$ 的量迅速增加,此时产生的: CF_2 更多的是参加与 $F \cdot$ 的反应,因而 CF_4 量继续增加, CF_2Br_2 生成量减少;继续增加放电时间,产生的: CF_2 、 $Br \cdot$ 、 $F \cdot$ 均为大量,因而: CF_2 与 $Br \cdot$ 反应生成的 CF_2Br_2 又增加了,而对产物 CF_4 来说,此时大量增加的: CF_2 与 $F \cdot$ 反应的增加也继续表现出来, CF_4 产量持续增加. 增加放电时间至约 8min 之后,各反应的综合表现趋于平衡,此时 CF_4 与 CF_2Br_2 产物曲线均趋于平坦.

2.2 有氧条件下哈隆的降解反应

(1) 降解产物 样品池中充入 2.66kPa CF_2ClBr 和 5.2kPa O_2 , 高频放电产生等离子体. FTIR 表明产物较为复杂^[3], 有 CF_2O 、 CF_4 、 CF_3Br 、 CF_2Cl_2 , 还有少量 $COFCl$ 、 SiF_4 ; 而样品池中充入 2.66kPa CF_2ClBr 和 20kPa O_2 , FTIR 表明产物主要为 CF_2O , 还有少量 CF_2Cl_2 、 SiF_4 ^[3].

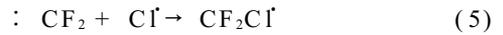
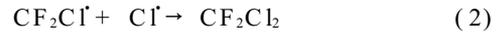
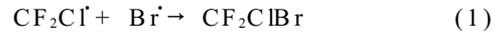
同样 2.0kPa CF_3Br 和 1.33kPa O_2 反应后, FTIR 表明产物有 CF_2O 、 CF_2Br_2 、 CF_4 ^[4].

紫外-可见光谱表明以上 2 个体系的等离子体降解产物中有 Br_2 存在.

有氧条件下色谱分析表明,哈隆的产物如 CF_2Br_2 、 CF_4 、 CF_2Cl_2 等的量极少,基本无法定量测定,即意味着 CF_2O 是有氧条件下哈隆降解的主要产物. 同样有氧时利用火花等离子体降解 CF_2ClBr 和 CF_3Cl 得到的主要降解产物是 CF_2O ^[6-7], 而利用中频介质阻挡放电等离子体常压下降解 CF_2ClBr 得到的主要降解产物也是 CF_2O ^[18]. 因此有氧条件下,等离子体技术降解

哈隆、氟里昂类物质的反应具有一定的方向性.

(2) 反应机理浅析 以 $CF_2ClBr-O_2$ 体系为例, $CF_2ClBr-O_2$ 等离子体中反应主要有:



加入 O_2 量的增加,使得反应(7)、(8)、(9)逐步占据主导地位,而(1)~(6)的反应受到抑制,产物更加单一,大部分为 CF_2O . CF_3Br-O_2 体系的原理与此大致相同.

值得注意的是,有氧条件下等离子体降解哈隆类物质的反应产物主要是 CF_2O (可通过与水作用后生成 CO_2 、 HF 除去),这意味着等离子体降解哈隆的反应并不是杂乱无序,存在一定的反应方向性.

参考文献

- 1 Giolando D M, Fazedkas G B, Taylor W D et al. Atmospheric photochemistry of CF_2ClBr . J. Photochem., 1980, 14(4): 355~360.
- 2 Butler J H, Elkins J W, Hall B D et al. A decrease in the growth rates of atmospheric halon concentrations. Nature, 1992, 359(6394): 403~404.
- 3 Deng Guohong, Zhang Yue, Yu Yong et al. Decomposition of gaseous CF_2ClBr by cold plasma method. J. Envir. Sci., 1997, 9(1): 11~15.
- 4 于勇, 李晖, 张振满等. 用低温等离子体技术降解三氟溴甲烷(哈隆 1301). 复旦大学学报(自然科学版), 1997, 36(1): 84~89.
- 5 王淑惠, 刘正超, 侯健等. DBD 降解 CF_2ClBr 过程中的自由基与电子能量. 环境科学, 2000, 21(1): 36~39.
- 6 刘正超, 张振满, 侯健等. CF_2ClBr 的火花等离子体降解. 环境科学, 1996, 17(4): 1~4.
- 7 Liu Zhengchao, Pan Xunxi, Dong Wenbo et al. Decomposition of CF_3Cl by corona discharge. J. Envir. Sci., 1997, 9(1): 95~99.
- 8 侯健, 张振满, 潘循哲等. 介质阻挡放电常压降解哈隆的研究. 环境化学, 1998, 17(1): 45~49.