1996年8月

# CF<sub>2</sub>ClBr 的火花等离子体降解\*

刘正超	张振满	侯	健	侯惠奇	潘循皙	董文博	周祖铭	李长林
(复旦大学环境科学研究所,上海 200433)				(复旦大学物理二系,上海 200433)				

**摘要** 对用等离子体降解 CF<sub>2</sub>ClBr 进行了初步研究,产物主要用气相色谱分析.在 CF<sub>2</sub>ClBr 的压强为 2.67×10<sup>3</sup> Pa 时获得了 90%左右的解离率,主要降解产物为 CF<sub>3</sub>Cl, Br<sub>2</sub>, CF<sub>4</sub>, CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.另外,从热力学上对产物进行了解释,得出了产物总是朝使体系更稳定的方向生成的结论. 关键词 CF<sub>2</sub>ClBr,等离子体,降解.

等离子体化学是 60 年代兴起的一门交叉科 学<sup>[1]</sup>,近年来有关等离子体在环境中应用的研 究日益增多,从目前的研究结果来看等离子体 有可能作为一种高效率、低能耗的手段用于处 理 环境中的有毒物质及难降解物质. D.C.Driscoll & R.S. Sheins 曾用直流电弧等离 子体降解溴氟甲烷<sup>[2]</sup>,A.K. Sharma 等人初步 研究过用脉冲电晕放电的方法降解水溶液中的 酚<sup>[3]</sup>,我国白希尧等人也用常压等离子体对降 解  $NO_x$ 、 $SO_2$ 进行过研究<sup>[4]</sup>.本文用等离子体降 解  $CF_2ClBr$ ,这为降解哈隆类物质和 CFCs 及其 它难降解物质提供了有益的参考.

### 1 实验部分

1.1 材料与仪器

(1) 气体原料 CF<sub>2</sub>ClBr(99.5%), 上海制 冷剂厂, 使用前未进一步纯化.

(2)实验仪器 102G型气相色谱仪(上海 分析仪器厂),7520型分光光度计(上海分析仪 器厂),Nicolet 5DX型 FT-IR 红外仪(美国 Nicolet 公司),Finnigan MAT ITD 800 GC/ MS/DS 色质联用仪(美国 Finnigan MAT ITD 公司),另有配气系统、进样系统各一套,等离 子体电源及自制长 15 cm、直径 2.5 cm 内置电 极的玻璃等离子体样品管一只.

1.2 实验方法

先将进样系统及样品管抽空,然后充入一

定量的 CF₂ClBr,用高频电源放电一定时间,降 解后的产物用气相色谱仪、红外仪、紫外仪及 GC-MS 分析.整过过程如图 1 所示.



图 1 等离子降解及分析示意图

## 2 实验结果及讨论

## 2.1 CF<sub>2</sub>ClBr 的降解

CF<sub>2</sub>ClBr 的压强为 2.  $67 \times 10^3$  Pa,用高频电 源放电 2 min 后,气相色谱仪检测到 4 个新峰 (图 2),通过红外分析(图 3),可见-紫外分析 (图 4),GC-MS 分析及气相色谱标准物质的对 照,降解后的主要产物有:CF<sub>3</sub>Cl<sup>[5]</sup>,CF<sub>4</sub><sup>[6]</sup>, CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub><sup>[7]</sup>,Br<sub>2</sub><sup>[8]</sup>及少量的 SiF<sub>4</sub>,CFCl<sub>3</sub>,CF<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>, CF<sub>2</sub>O. 在气相色谱图上出现的物质有:Br<sub>2</sub>, CF<sub>4</sub>,CF<sub>3</sub>Cl,CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>,最后一个包络中可能有 CF<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>,CFCl<sub>3</sub>,与红外检测出的结果基本相同. 可见-紫外光谱中在 415 nm 附近有吸收,可以

\* 国家自然科学基金项目

收稿日期: 1995-12-18



- 图 2 2.67×10<sup>3</sup> Pa CF<sub>2</sub>ClBr 经 2 min 放电后的气相色谱图 a. Br<sub>2</sub>, CF<sub>4</sub> b. CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> c. CF<sub>3</sub>Cl
- d. CF2ClBr e. CF2Br2, CFCl3







肯定有 Br<sub>2</sub>存在<sup>[8]</sup>,降解后的产物显棕红色也证 实了这一点.当 CF<sub>2</sub>ClBr 的压强增大时, CF<sub>2</sub>ClBr的解离率随之下降,当达到 5.34×10<sup>4</sup> Pa 时几乎不再解离.产生这种现象的原因是: 随着气体压强的增大,电子的自由程缩短,电 子从电场中获得的能量减小,另外,碰撞次数 也大大增加,且电子与 CF<sub>2</sub>ClBr 及其解离后的 粒子之间的碰撞多为非弹性碰撞,这样,电子 在能量不高的情况下因为碰撞又要失去部分能 量,因而很难积累到高能状态.由于这些原因 CF<sub>2</sub>ClBr 的解离率随压强的增大而迅速降低.至 于产物的形成,本文主要从热力学方面来解释, CF<sub>2</sub>ClBr 的解离情况大致如下(计算焓变时未考 虑电子的能量):

 $CF_{2}ClBr + e \longrightarrow CF_{2}Cl \cdot + Br \cdot + e$  $\Delta H = 80.8 \text{ kJ/mol}$  $CF_{2}Cl \cdot + e \longrightarrow CF_{2} \cdot + Cl \cdot + e$  $\Delta H = 206.3 \text{ kJ/mol}$  $CF_{2} \cdot + e \longrightarrow CF \cdot + F \cdot + e$ 

 $\Delta H = 510.9 \text{ kJ/mol}$ 

从生成焓来看,上述反应的焓变为正,而焓变 所对应的值即为要使反应能够进行电子所需的 最低能量,大约为 1—5 eV,虽然最后一个反应 中电子的能量要大于 5.3 eV 才能进行,但是产 物中有 CF<sub>4</sub> 可以证明有这一步反应发生.

主要产物是通过以下反应生成的:

(1) CF<sub>3</sub>Cl 的形成

 $CF_2Cl \cdot +F \longrightarrow CF_3Cl$ 

 $\Delta H = -502.3 \text{ kJ/mol}$ CF<sub>3</sub> • +Cl •  $\longrightarrow$  CF<sub>3</sub>Cl

$$\Delta H = -346.8 \text{ kJ/mol}$$

(2) CF₄ 的形成
CF₂Cl・+F → CF₃・+Cl・

 $\Delta H = -155.6 \text{ kJ/mol}$ 

 $CF_2 \cdot +F \cdot \longrightarrow CF_3 \cdot$ 

 $\Delta H = -364.0 \text{ kJ/mol}$ 

CF<sub>3</sub>・+F・→CF<sub>4</sub> △H=-53€ 8 kJ/mol (3) CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 的形成 CF<sub>2</sub>Cl・+Cl・→CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

 $\Delta H = -338.1 \text{ kJ/mol}$ 

 $CF_2ClBr+Cl \bullet \longrightarrow CF_2Cl_2+Br \bullet$ 

 $\Delta H = -256.5 \text{ kJ/mol}$ 

(4) 溴的生成

Br・+Br・→Br₂ ΔH=-190.1 kJ/mol 这些产物的生成焓均较大,生成它们可使 降解后体系的能量变得更低.例如溴主要以 Br₂ 的形式存在,假如溴的主要产物为 CF₂Br₂,一 方面它的总生成焓不大,另一方面它在放电过 程中很容易再解离.其他产物也存在类似的情 况,因而 CF₂ClBr 经等离子体解离后生成这些 物质能使体系变得更稳定.

2.2 CF<sub>2</sub>ClBr 降解后卤素的归宿

 $CF_2ClBr$  经等离子体降解后, 氟主要以 CF<sub>3</sub>Cl, CF<sub>4</sub>, CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>等形式存在, 而不会以 F<sub>2</sub> 的形式存在,因为单质氟很活泼,它遇到有机 物之后立即反应生成氟代物. 红外检测到的 SiF<sub>4</sub> 是通过反应: SiO<sub>2</sub>+F·→SiF<sub>4</sub> 生成的, 且此反应的焓值很大,约为-836 kJ/mol,因 此,到达器壁上的 F·可与玻璃器壁中的 SiO, 反应生成 SiF<sub>4</sub>. 氯主要还是氯代有机物的形式 存在,主要原因是氯以氯代物形式存在要比单 质稳定,降解后的产物主要是 CF<sub>3</sub>Cl 可以说明 这一点,另外降解后的 UV-Vis 谱中在 330 nm 没有出现氯的吸收峰, 只在 415 nm 附近出现了 溴的吸收峰. 溴的归宿在 2.1 中已有论述, 在此 不再讨论. 降解前 CF<sub>2</sub>ClBr 是饱和的, 而产物中 存在单质溴,这样降解产物中必然形成长链的 有机卤代物,这一点从等离子样品管壁在放电 后有白色固体物出现及 GC-MS 中检测到有 CF<sub>2</sub>Cl-CF<sub>2</sub>Cl 也可以证实这一点. 这种白色固体 物的具体成分还待进一步分析.

2.3 CF<sub>2</sub>ClBr 解离率与时间的关系

CF<sub>2</sub>ClBr 解离率与时间的关系如图 5 所示, 在 0—90 s 内,解离率随时间的增加迅速上升, 当达到 120 s 后,基本达到稳定,为 90.5%,在 此之后只是缓慢上升.因为在等离子体解离过 程中存在粒子的复合,要达到比 91%更高的解 离率是很困难的.



图 5 2.67×103 Pa CF<sub>2</sub>ClBr 的解离率与时间的关系

#### 3 小结

CF<sub>2</sub>ClBr 在压强低时有较高的解离率,压强 高时由于电子与气体分子碰撞过于频繁及自由 程缩短而使解离率大大下降,如何选择合适的 条件实现 CF<sub>2</sub>ClBr 的常压解离有待进一步探讨. CF<sub>2</sub>ClBr 经等离子体降解后,产物总是朝使体系 更稳定的方向生成,且不同的元素存在形式也 不一样,溴主要以单质存在,氯和氟则主要以 卤代物存在.

#### 参考 文献

- 1 周坤粦. 化学通报, 1988, (1): 51
- 2 Driscoll D C & Shcinson R S. J. Vac. Sci. Technol. A, 1992, 10(3): 444
- 3 Sharma A K & Locke B R et al. Hazardous Waste & Hazardous Materials, 1993, 10(2): 209
- 4 白希尧,依成武等.环境科学,1993,**14**(1):37
- 5 Shimanouchi T. J. Phys. Chem. Ref. Data, 1977, 6(3): 1058
- 6 Plyler Earle K & Benedict W S. J. Research Natl. Bur. Standards, 1951, 47(3); 202
- 7 Shimanouchi T. J. Phys. Chem. Ref. Data, 1977, 6(3): 1061
- 8 印永嘉主编.物理化学简明手册.北京:高等教育出版社, 1988:512

# HUANJING KEXUE

# Abstracts

Degradation of CF<sub>2</sub>ClBr by Spark Plasma. Liu Zhengchao et al. (Environ. Sci. Institute, Fudan University, Shanghai 200433), Pan Xunxi et al. (The Second Dept. of Physics, Fudan University, Shanghai 200433); Chin. J. Environ Sci., 17(4), 1996, pp. 1-3

In this investigation a preliminary study of spark plasma for the degradation of CF<sub>2</sub>ClBr was studied. The products were analysed mainly by gas chromatography. At the pressure of 2.  $67 \times 10^3$ Pa the degradation rate of CF<sub>2</sub>ClBr is about 90%. The main products of degradation are CF<sub>3</sub>Cl, Br<sub>2</sub>, CF<sub>4</sub>, CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. In addition, the products were discussed on the ther ther modynamic view-point. The conclusion showed that the production process can always make the system more stable.

Key words:  $CF_2ClBr$ , spark plasma, degradation.

Study on Purification of Smelting-Gases Containing  $SO_2$  in Low Concentration by Liquid-Phase Catalytic Oxidation Method. Sun Peishi et al. (Dept. of Environ. & Chem. Eng., Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093); Chin. J. Environ. Sci., 17 (4), 1996, pp. 4-6

In order to approach an applicable method of purifying smelting-gases containing SO<sub>2</sub> in low concentration for China, the experimental research of catalytic oxidizing SO<sub>2</sub> in smelting-gas by  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$  and  $Zn^{2+}$  in liquid-phase was performed in a copper smelter. The optimum proportion of metal ions in the absorption solution was obtained by the orthogonal experiment. The solution with mixed metal ions offered a better purification ability to smelting-gases, when the concentration of  $H_2SO_4$  in the solution rose to 20%, the purification efficiency of SO<sub>2</sub> still could be maintained above 85%. The method is applicable for the waste gas treatment in the smelter of nonferrous metals.

Key words: liquid-phase catalytic oxidation, smelting-gases containing SO, in low concentration, purification of waste gases.

Photocatalytic Oxidation of H-acid in Aqueous Solution. Zhu Wanpeng et al. (Dept. of Environ. Eng., Tsinghua Univ., Beijing 100084); Chin. J. Environ. Sci., 17(4), 1996, pp. 7-10

Photocatalytic oxidation of H-acid in aqueous solution was investigated by irradiating with a 30 watts low pressure mercury lamp and using  $TiO_2$ , **ZnO**, CdS,  $Fe_2O_3$  as catalysts. The results indicated that TiO<sub>2</sub> and CdS have higher catalytic activity than ZnO and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. H-acid in aqueous solution can be degraded more than 90% during a period of 5 hours irradiation when  $TiO_2$  is used as catalyst. The rate of photocatalytic oxidation can be expressed by Langmuir-Hinshelwood Equation, the constants K and k were found by experiment to be K = 12.3 L/mmol and  $k = 25.2 \times$  $10^{-6}$  mol/h respectively. The reaction time can be shortened 2-3 hours when 10 mg/L  $Fe^{3+}$  or  $Ag^+$  is added in H-acid solution. The effects of dosage of catalyst, pH and concentration of Hacid in the solution on photocatalytic oxidation of H-acid were also studied.

Key words: titanium dioxide, photocatalytic oxidation, H-acid.

Emission of N<sub>2</sub>O from Burning Coal in China. Zhao Ruilan et al. (Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085): Chin. J. Environ, Sci., 17(4), 1996, pp. 11-13

In this paper the actual emission of  $N_2O$  from power station boilers, other industrial boilers, industrial kilns and civil coal fired furnace was measured. The concentration of  $N_2O$  in flue gases was in range of 1. 5—57. 4 mg/m<sup>3</sup>. After analyzing coal to be burned and determining carbon content of the slags and ashes, the efficiencies of coal combustion in different boilers were estimated and the flux of the flue gases were calculated. From these data the  $N_2O$  emission factor was obtained. According to the coal consume profile of our country, the total emission of  $N_2O$ from burning coal in China was 35. 69 Gg/a (N<sub>2</sub>O-N).

Key words: nitrous oxide, emission source, emission factor.

Dye Intermediate Wastewater Pretreatment by Metal Oxide Catalyzed Ozonation. Zhang Pengyi