

环境保护和氯氟烃的替代

孙世彧 李西北[#]

(广州市质检所 广州 510110 [#]广州日立冷机公司)

摘 要 本文概述了氯氟烃在臭氧层耗损、温室效应等方面的影响;介绍了制冷剂、发泡剂等 CFCs 替代品/替代技术的应用及未来发展前景。

关键词 氯氟烃 臭氧 替代物

Environmental Protection and CFCs Substitution

SUN Shiyu, LI Xibei

Abstract In this article, the influence of CFCs on the environment has been reviewed, and the research and application of CFCs alternatives are presented.

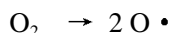
Key words Chloro-fluocarbons(CFCs), O₃, Alternatives

1 氯氟烃对地球环境的影响

在全球性的十大环境问题中,位居榜首的是臭氧层的耗损,其次是温室效应和全球变暖。臭氧层的破坏导致紫外线辐射的增加,加剧着传染病和皮肤癌的流行。温室气体的增加导致全球变暖,海平面上升。人造化学品氯氟烃(Chlorofluorocarbons,简称 CFCs)在这两种过程中都起着重要作用。

1.1 臭氧层的耗损

臭氧(O₃)是氧气在大气上层被紫外光分解产生的氧原子与氧分子反应生成的,其生成与消耗可由以下四个反应表达(Hampman 反应):



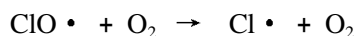
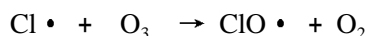
有研究认为臭氧层形成之前,生命分子只能居于水下,臭氧层形成之后,它能吸收波长小于 320nm 的辐射线,形成了地球上生命分子的天然屏蔽,有机体才得以在陆地上繁衍生息,如果因某种原因而使臭氧层消失,则地球上的生命也就有可能因强大的紫外线辐射而消失了。

据绿色和平组织估计,全世界消耗臭氧层物质(ODS 物质)由分散在 25 个国家和地区的 42 家厂商制造。每年平均约有 30 亿美元的销售额。1986~1995 年各类 ODS 物质的销售额中以氯氟烃(CFCs)和其过渡性替代物含氢氯氟烃(HCFCs)为最多,分别占 53%和 30%。销售额使用以下的计算基准:

CFCs: \$ 2.00/kg; HCFC-22: \$2.50/kg; HCFC-123/124: \$4.00/kg;

HCFC-141b/142b: \$4.00/kg; Halon-1211: \$3.00/kg; Halon-1301: \$2.50/kg

氯氟烃是 20 世纪 30 年代发明的一系列人造化学品, 可作为理想的制冷剂、树脂发泡剂、工业清洗剂和气体喷射剂等。其性能极其稳定, 寿命极长, 从而部分氯氟烃可以从大气对流层 (0 ~ 16km) 扩散到平流层。在那里, 太阳紫外线使之分解, 释放出破坏臭氧的元凶——氯原子。氯氟烃中的 C-Cl 键键能最小, UV-A 和能量较高的可见光可以使之断裂。含氯的烃类可以与臭氧发生如下的化学反应:



这是一个由 $\text{Cl} \cdot$ 引发的链反应, 一个氯原子可以反复消耗臭氧, 破坏数十万个臭氧分子。不同的氯氟烃类物质, 对于臭氧层的破坏能力是不同的, 这决定于氯氟烃在对流层的寿命及含氯原子数量, 寿命越长, 含氯原子越多, 其破坏性越趋于增加。科学界引入了一个表征臭氧破坏能力的参数 ODP 值 (Ozone Depletion Potential, 即消耗臭氧潜能值)。CFC-11 的 ODP 值被定为 1, 其它物质的 ODP 值都以此参考而产生^[1]。

自本世纪 70 年代中期以来, 由于南极大气层特殊的气候条件, 每年 9~10 月南极大陆上空气柱臭氧量急剧下降, 形成空洞, 已扩散到整个南极大陆上空。1996 年, 科学家们发现青藏高原出现臭氧低谷, 虽然其规模不同于两极, 但也引起了世人的关注。2000 年 8 月, 据世界气象组织报道, 卫星资料显示, 南极洲上空臭氧层不寻常地提前急速变得稀薄, 臭氧含量同 1964~1967 年同期的情况相比, 减少约 30%。日本气象厅在 2000 年 10 月的观测中发现, 南极上空出现了有史以来最大的臭氧空洞, 其面积达 2918 万平方公里, 约为南极大陆面积的 2.08 倍。由于 CFCs 极其稳定, 在大气中的寿命长达几十年甚至上百年。所以, 现在看到的情况是过去排放量较低的情况下造成的。在可预见的未来, 到 2050 年, 即使不考虑在南北极上空的特殊云层化学条件, 在高纬地区, 臭氧消耗将是 4%~12%, 在热带地区为 0~4%^[2]。

1.2 温室效应和全球变暖

地球大气的温度是由阳光照到地球表面的速率和吸热后的地球将红外辐射线散到空间的速率的平衡决定的。除单原子分子和对称双原子分子外的气体都有吸收辐射能发热的特征。适于地球生命存在的温润气候是由于大气中的温室气体, 二氧化碳、甲烷、氯氟烃、水蒸气等吸收红外线的气体阻挡了地球辐射热的散发, 起到地球大气的吸热保温作用即温室效应的结果。

但由于人类活动, 使大气层的组成发生了惊人的变化, 尤其是大量化石的燃烧。红外吸热的温室气体浓度正以空前的速度增加, 从而导致全球气候变暖。过去的 100 年间, 全球平均地面温度已增加了 0.3~0.6℃, 海平面上升 10~20cm, 并引起气候及生态系统变化的一系列不良后果。

氯氟烃类物质不仅破坏臭氧层, 而且有很高的“温室效应”。一个 CFC-11 分子所造成的“温室效应”与一万个 CO_2 分子相当。科学界引入了 GWP 值 (Global Warming Potential, 即全球变暖潜能值), CFC-11 的 GWP 值被定为 1, 其它气体的 GWP 值都以此参考而产生。

据预测, 大气中的温室气体如二氧化碳、甲烷、氯氟烃、氧化亚氮等的浓度仍不断上升,

与此相应,全球升温速度 $0.3^{\circ}\text{C}/\text{a}$ 。继续发展,到 2050 年,全球平均升温 1°C ,海平面升高 $20\text{cm}^{[3]}$ 。

2 氯氟烃的替代

2.1 “蒙特利尔”议定书和我国的实施方案

为了保护人类赖以生存的环境,许多发达国家在 1987 年签定了《关于消耗臭氧层物质的蒙特利尔议定书》,提出了限制直至最终禁止使用 CFCs 的实施方案。1990 年进行修订,增加了对过渡性替代物含氢氯氟烃 (HCFCs) 控制的规定,到 2020 年逐步停止其生产。截至 1999 年 7 月,已经有 168 个缔约国。我国于 1991 年成为蒙约的签定国,于 1993 年制定了国家实施方案,并于 1998 年进行了修订,为保证消耗臭氧层物质 (ODS) 淘汰目标的实施制定出详细的行动计划。根据修订后的国家方案,CFCs 类物质的生产和消费逐年递减,并于 2010 年 1 月 1 日完全停止 (甲基氯仿的最后期限是 2015 年),2040 年淘汰 HCFCs 类物质。

2.2 氯氟烃替代的基本情况

氯氟烃主要用作制冷和空调的制冷剂 (CFC-11,12,13,114,115),泡沫塑料的物理发泡剂 (CFC-11,12,114),氟聚合物和氟弹性体的原料 (禁止使用的主要是最终用途的氟碳化合物,用于氟聚合物的原料不在内) 以及清洗剂 (CFC-113,同样被禁用的 ODS 物质四氯化碳 CTC 和甲基氯仿 TCA 也是重要的清洗剂),此外还有重要而短命的用途气溶胶和哈龙灭火剂 (Halon1211,1301) 等。制冷剂是 CFCs 最重要的用途,CFC-11,12 用量占总 CFCs 用量的约 $1/2$ 。

选择一种合适的替代物替代已有 50 多年使用历史的 CFCs 是十分困难的,必须考虑许多因素和进行全面评价,如消耗臭氧潜能值 (ODP)、全球变暖潜能值 (GWP)、酸雨等问题。此外还应考虑其毒性、其它性能和成本等。

一些含氢的卤代烃如含氢氯氟烃 HCFCs 和含氢氟代烷 HCFs 可用作替代物。HCFCs 和 HCFs 排放到大气中后,即可通过与大气中的活性物种进行反应而得到去除,在对流层最主要的去除反应是与 OH 自由基的反应,降解生成羰基化合物,并进而通过雨去除或气溶胶表面水的水解反应等非均相过程去除。某些大气寿命长的 HCFCs 和 HCFs 及其降解产物能进入平流层。它们与 O_3 , CH_4 , H_2O 或 NO 反应生成稳定的产物,对臭氧层的破坏并不重要^[4]。表 1 列出了一些 CFCs 及其替代物的 ODP 值和 GWP 值。

与 CFCs 相比,含氢氯氟烃 HCFCs 含有氢原子,其大气寿命缩短到几年至十几年,但由于分子中仍含有氯原子,它们仍有一定的 ODP,显然,不含氯的替代物含氢氟代烷 HCFs 等更加理想。氟醚类 (Hydrofluoroethers, 简称 HFE₃, 是较新的化学品,ODP 值为零,大气滞留时间很短,GWP 值不高。毒性低,无腐蚀性,不可燃,不产生烟尘。) 也被认为是极有潜力的替代物。

本文仅就制冷剂、发泡剂 CFCs 替代的发展情况加以介绍。

2.2.1 制冷剂 尽管大多数氯氟烃可用作制冷剂,但 CFC-12, HCFC-22 和 CFC-11 是最重要的。R-500 和 R-502 共沸物也被使用。目前,已开发和推广了各种新型制冷剂。HCFCs 和 HFCs 及其共混物被视为替代品。表 2 列出的是 90 年代中期美国环保局考虑的代用品^[5]。

HCFC-22 的副产品有 HFC-22 等,其本身和副产品对环境会产生一定作用,与其它 HCFCs 一样,HFC-22 作为制冷剂的寿命有限。HFC-32 (三氟甲烷, CH_2F_2) 混合工质是 HCFC-22 最有希望的长期替代品之一。ICI 公司的 Klea 66 是 HCFC-22 和 R-502 的一种替代品,是 HFC-32,

HFC-125 和 HFC-134a 的共混物。

“奇迹化学物质”——氟碘烃 (CF_3I) 能强烈吸收紫外线, 使 C—I 键断裂, 故不滞留大气层, ODP 和 GWP 几乎为零, 同时具有很低的毒性。可用作溶剂、灭火剂、喷雾剂和制冷剂, 特别是作为混合工质的一种组元, 可以代替 CFC-11, 12 和 HCFC-22, 如 80% 的 HFC-152a 与 20% CF_3I 混合物正好与 CFC-12 相匹配或更高。 CF_3I 和 HFC-32 的热物性数据的研究正在进行中。

因为多数 HCFCs 和 HFCs 的 GWP 值仍偏高, 其环境安全问题和许多特性也不十分清楚。人们重新启用氨和烃类, 如戊烷、丙烷、丁烷及其混合物。氨有很好的热动力学性能, 但它存在着有毒、可燃和压缩机偏大等问题。以烃类如异丁烷 (HC-600a)、丙烷 (HC-290) 等为基础的循环与 HFC-134a 有同样的性能, 烃类的特点是易燃、低或无 GWP, 易应用。表 3 对比了不同制冷剂的特性^[6]。

表 1 用作 CFCs 替代物的 HCFCs 和 HFCs

CFCs 及其替代物	大气寿命/年	ODP	GWP
制冷剂 CFC-12 (CCl_2F_2)	1.2	0.9	3.0
替代物:			
HFC-134a (CH_2FCF_3)	14	0	0.25
HFC-125 (CHF_2CF_3)	36	0	0.84
HFC-152a (CH_3CHF_2)	1.5	0	0.03
HCFC-22 (CHClF_2)	13.3	0.05	0.36
HCFC-124 ($\text{CHClF}_2\text{CF}_3$, 掺用)	5.9	0.03	0.1
HCFC-142b (CH_3CClF_2)	19.5	0.066	0.42
发泡剂 CFC-11 (CCl_3F)	50	1.0	1.0
HCFC-141b ($\text{CH}_3\text{CCl}_2\text{F}$)	9.4	0.1	0.12
HCFC-123 (CHCl_2CF_3 , 也用于制冷)	1.4	0.014	0.02
HCFC-22 (CHCl_2F_2)	13.3	0.05	0.36

表 2 用于冷却器的代用制冷剂

替代品	CFC-11 离心式	CFC-12		R-500 离心式
		离心式	往复式	
改型设备代用品				
HCFC-123	✓			
HCFC-22/HFC-152a/HCFC-124 共混物				✓
HFC-134a		✓	✓	✓
新设备代用品				
氨体系	✓	✓		✓
HCFC-123	✓	✓		✓
HCFC-22	✓	✓	✓	✓
HFC-134a	✓	✓	✓	✓
锂/溴化物/水吸收共混物	✓	✓		✓

与烃类和氨一样被看好可用作制冷剂的是 CO_2 , 但尚未推广应用, 有关研究正在进行中。2000 年, 美国柏杜大学研究人员宣布研制出装有 CO_2 制冷系统的便携式空调样机。

各种替代物的性质与 CFCs 不尽相同, 要求与之相适应的设备。另外, 还应注意 CFCs 物质的再循环。衡量新替代物的标准主要是机械设备的效率和制冷物质的释放。

表 3 制冷剂种类及其特性

制冷剂名称	化学式	制冷剂分类	大气寿命/年	GWP	ODP	安全性分类 (燃烧性, 毒性)	闪点/℃
CFC-12	CCl_2F_2	特定	130	3.0	0.9	A ₁	-
HCFC-22	CHClF_2	指定	15	0.36	0.06	A ₁	635
HFC-134a	$\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$	替代	16	0.25	0	A ₁	743
HC-290/ HC-600a	C_3H_8 / $\text{CH}(\text{CH}_3)_3$	自然	<1	0	0	A ₃	470 460

2.2.2 发泡剂 各种氯氟烃作为发泡剂用于制造硬质聚氨酯(PU), 软质聚氨酯, PS 泡沫和 PE、PP 及酚醛泡沫塑料等。这些泡沫塑料用于软垫、包装及隔热等用途。

目前, 公认的氯氟烃替代品有以下 4 类^[7,8]:

(1) 含氢氯氟烃, 如 HCFC-123, 141b, 22, 142b。1992~1997 年的 HCFC-141b 在美国是最重要的过渡代用品, 但 2003 年美、日将禁止它的使用;

(2) 氟代烷, 如 HFC-134a, 356, 245fa($\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CHF}_2$)等;

(3) 可燃性无卤素液体, 如丁烷、丙烷、正戊烷、异戊烷、环戊烷以及 ICI 公司开发的第二代烃发泡剂, 主要有异/正戊烷混合物、低沸点物质/环戊烷混合物等;

(4) 不燃烧气体, 如 CO_2 等。

此外还有单独使用水发泡剂和真空保温片并用等方法。表 4 列出了联合国环保署公布的用于各种泡沫塑料的暂时的和长期的替代发泡剂^[5]。

与制冷剂、发泡剂相比, 用于清洗剂、气溶胶和哈龙灭火剂的氯氟烃用量较少, 有关的替代工作也正在进行。在清洗剂方面, 寻找和开发类似于 CFC-113 的替代品的困难之一是 CFC-113 性能和用途的多样性。CFC-113 惰性、不燃、稳定、高纯、不腐蚀且低毒, 已用于各种清洗和脱脂用途。替代品和替代工艺有几种考虑, 包括免洗工艺、水洗或半水洗, 有机溶剂(包括烯、酯、酮、醚等)及其它高科技过程例如 UV/O₃ 清洗、超临界流体清洗等。哈龙灭火剂替代物主要是卤代烷和惰性气体, 此外还有非气体灭火体系如细水雾等。气溶胶工业中 CFCs 替代较易实现, 通常是用丙烷、丁烷或二甲醚作为替代品。但这类物质属易燃易爆品, 因此在替代过程中要做到安全、可行, 在生产中要降低消耗, 提高品质。

3 我国氯氟烃替代工作的前景

ODS 物质的淘汰趋势是不可逆转的, 作为蒙约的签约国, 履行蒙约规定是我国应尽的国际义务。同时, 技术变革带来的新的市场竞争对我国化工行业的发展, 既是挑战也是机遇。我国国家方案不仅制定了淘汰 ODS 物质的行动计划, 还分析确定了适合中国国情的替代技术和替代品开发重点, 见表 5, 表 6^[9]。

表 4 用于泡沫塑料工业的替代发泡剂

泡沫塑料类型	短期/过渡替代品	长期替代品
硬聚氨酯类		
器具	HCFC-141b, 123, 22, HCFC-22/-142b 共混物 全氟烃*	HFCs, 氟醚, 真空板, 全氟烃*, 六氟丁烷
软面层压板座	同上	HFCs, 氟醚

夹层板	同上	HFCs, 氟醚, 真空板
厚板	同上	HFCs, 氟醚
喷雾	HCFC-141b, 123	HFCs, 氟醚
管	HCFC-141b, 123, 22	HFCs, 氟醚, 100%CO ₂
软聚氨酯类		
平板		溶解的 CO ₂ , 降低气压
铸膜		
整皮聚氨酯	HCFC-141b, 123	100%CO ₂ , HFCs
酚醛	HCFC-22/142b 共混物, HCFC-141b, 123	HFCs
挤出聚苯乙烯类		
薄片	HFC-152a, 123, HCFC-22/142b 共混物	HFC-152a,134a, 大气/树脂, 100%CO ₂ , 烃
板	HCFC-142b, 123, 22	HFCs
聚烯烃	100%CO ₂ , 无机气体, HFCs, 烃类	

*用作添加剂或共发泡剂

表 5 我国国家方案推荐的 ODS 物质的替代途径

行业	目前使用的 ODS 物质	将采用的替代技术
发泡	CFC-11,12	丁烷法、CO ₂ 法、戊烷法、二氯甲烷法 HCFC-141b 法
制冷空调	CFC-11,12,13,114,115	混合工质法、环戊烷异丁烷法、 HCFC-22,123、HFC-134a,152a 法
哈龙	HI211,1301	干粉灭火、CO ₂ 灭火、水灭火、哈龙银行
气雾	CFC-12	精制液化石油气, 二甲醚
烟草	CFC-11	CO ₂ 法
清洗	CFC-113, TCA,CTC	待定

表 6 我国替代品生产预测量/t

替代品	2005 年	2010 年
HCFC-22	32431	44697
HCFC-141b	5166	11551
HFC-134a	10828	19688
HFC-152a	158	191
异丁烷	92	113
环戊烷	1401	1705
丁烷	3298	4413
戊烷	2682	9336
二氯甲烷	4600	44000
丙、丁烷	70000	80000

实现 ODS 物质替代是技术和资金庞大的工程，作为发展中国家，应慎重对待过渡性替代品，以避免浪费；同时要采取积极态度，加强国际交流和合作，在尚未研究出合理可行的替代物和技术前，合理使用 CFCs 并控制其排放。

从 1931 年 DuPont 公司开始生产 CFC-11、CFC-12 到 1974 年美国加州大学 Rowland 教授和 Molina 博士在 Nature 期刊上发表论文指出 CFCs 对臭氧层的破坏^[10]，再到 1989 年“蒙特利尔议定书”生效，氯氟烃兴衰几度。人类在寻求发展的同时没有停止保护自然的脚步，全世界人

民正在努力捍卫着自己的生存环境。

参考文献

- [1] 杨成对, 吴筑平, 刘密新. 环境保护, 1999, (4): 27~30.
- [2] 陈志远. 环境, 1997, (2): 6~7.
- [3] 陈忠明, 李金龙, 唐孝炎. 环境科学, 1997, 18 (4): 84~87
- [4] Roger A, Willian P L. Chem.Phy.Lett., 1992,189,437~470.
- [5] 胡承曦. 化工新型材料, 1995, 22 (1): 1~15; (3): 8~18; (5): 11~19.
- [6] 林莉译. 化工新型材料, 1997, 24 (7): 29~32.
- [7] 张从容. 现代塑料加工应用, 1996, 8 (3): 48~51.
- [8] 张捷, 陈峰. 化工纵横, 1998, 12 (12): 8~10.
- [9] 陈文森. 浙江化工, 1999, 30 (1): 8~9.
- [10] Molina M J, Rowland F S. Nature, 1974, 249 (5460): 810~813.