

控制氟里昂 拯救臭氧层

张 亮

(低温技术实验中心)

【摘要】 本文较详细地说明了氟氯烃类物质 (CFCs) 的用途及全球消费量的变化趋势, 及我国的生产和使用的现状。综述了近 20 年来人们对 CFCs 破坏大气中臭氧层这一问题的认识过程, 介绍了臭氧空洞形成的机理和实地观测的结果。由于臭氧层的破坏将对全球生态环境带来严重的威胁, 这一问题已引起世界各国的极大关注并已采取积极的措施。我国亦已对此问题表明了原则立场。文中还讨论了针对 CFCs 应采取的对策和措施。

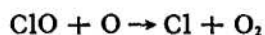
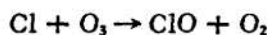
本世纪 30 年代以来, 随着科技的飞速进步和工业生产的迅猛发展, 氟氯烃类物质 (chlorofluorocarbons, 简称 CFCs, 其商品名为氟里昂: Freon) 已被广泛应用于制冷、化工、轻工、电子、消防等领域。它的应用, 一方面使人们的生活水平不断提高, 生活方式日趋现代化。但另一方面, 随着 CFCs 愈来愈多地使用及排入大气, 一个潜在的危机——大气中臭氧层的破坏已悄然袭来。这已与温室效应、酸雨污染一起成为破坏全球性生态环境的三大元凶。限制及禁止使用消耗臭氧的氟氯烃, 保护人类赖以生存的生态环境, 已得到全世界的关注和重视, 并纷纷采取行动。

一、问题的提出

CFCs 虽在 30 年代就已被发现和使用, 但是直到 70 年代才引起科学家的注意, 开始研究历年排入大气中总计 2000 万吨 CFCs 的去处及其产生的结果。

1970 年夏英国 Reading 大学的 J. Lovelock 用色谱法测量 CFCs 在大气中的分布以研究气流运动和风向时, 发现按探测到的几种 CFCs 浓度计算, 它们在大气对流层中的数量远低于累积总排放量。例如 F-11 (CCl_3F) 仅有 20 万吨, 只相当于一年的排放量。那么大量的 CFCs 进入大气后到哪里去了? 这引起了一些科学家的兴趣和关注。

1974 年美国加州大学 Irvine 分校的 M. Molina 和 S. Rowland 提出: CFCs 排入大气中, 在对流层停留数年后将进入平流层, 在强烈的紫外线辐照下分解, 释放出氯原子, 然后按如下的循环反应破坏臭氧:



由于 CFCs 在大气中的寿命可长达 100 年左右, 所以一个氯原子可能破坏 10 万个臭氧分子。

鉴于此, 1977 年联合国环境署 (UNEP) 成立了臭氧调查委员会, 负责主持研究 CFCs 的问题, 并召开有 32 国专家参加的会议, 制定了“关于臭氧层行动的世界计划”。

在 1978—1980 年间, 美国、加拿大、北欧、荷兰等国先后制定法律, 禁止在气溶胶 (aerosol)

喷雾剂中使用 CFC_s 类物质,使全球喷雾剂消耗量从占全部 CFC_s 消费总量的69%(1974年)下降到19%(1988年)。欧洲共同体和日本也相继采取相应措施。当时认为这样已可解决 CFC_s 消耗臭氧的问题了。

然而,在1984年 UNEP 召开的第七次会议上英国的 J. Farman^[3] 报告了他们的观察结果:自70年代中期以来每年春天南极洲上空的臭氧浓度有明显下降,出现了臭氧空洞。

上述的活动导致20多个国家于1985年5月制定了“保护臭氧层维也纳公约”,以解决不受国界限制的 CFC_s 排放及臭氧层破坏的全球性问题。此“公约”是原则性的,没有具体限制条款。我国也签了字。

1986—1987年间100多位各国科学家聚集到南极洲,在黑暗的长冬中配合卫星探测,分别利用飞机取样和地面观察测量了臭氧浓度随位置和高度变化,绘制了臭氧空洞的分布。同时,在北极地区也发现近几十年来臭氧浓度下降了百分之几。

根据这些研究结果,1987年9月31个国家的代表在加拿大的蒙特利尔开会,制订了著名的“控制消耗臭氧层物质的蒙特利尔议定书”。其主要内容为:

1. 对5种氟里昂和3种哈龙(Halon)实行限制(括号中的数字表示它们破坏臭氧的相对能力):

F-11 CFCl_3	(1.0)
F-12 CF_2Cl_2	(1.0)
F-113 $\text{CF}_3\text{-CCl}_3$	(0.8)
F-114 $\text{CF}_2\text{Cl-CF}_2\text{Cl}$	(1.0)
F-115 $\text{CF}_3\text{-CF}_2\text{Cl}$	(0.6)
Halon 1211 CCl_2BrF	(3.0)
Halon 1301 CCl_3Br	(10.0)
Halon 2402 $\text{CCl}_2\text{Br-CCl}_2\text{Br}$	(6.0)

2. 限制的基准:

对发达国家以1986年的产量为控制基准来冻结产量,并到1997年削减为50%;

对发展中国家可允许再发展10年,以1995—1997年的平均年产量或人均年产量0.3公斤的低者为控制基准。

3. “议定书”的生效条件:

签字国超过11个国家、且产量合计大于全球总量的2/3。

4. 贸易限制:

禁止进口限制物质;缔约国不得向非缔约国出口受控物质及相应产品。

5. 技术援助:

根据发展中国家的一致要求,促进全球性的技术援助。

“议定书”于1989年1月1日生效,到1989年5月签字国已超过57个,CFC_s总产量已超过全世界产量的80%。

但是根据计算预测,如果世界各国都遵守“议定书”的规定,臭氧层的破坏要到下世纪的第一个10年中才能趋于稳定,且研究表明臭氧层破坏所产生的危险性要比预计的严重。

这样1989年3月和5月 UNEP 连续召开了伦敦会议和赫尔辛基会议:“公约”和“议定

书”缔约国第一次会议,进一步强调保护臭氧层的紧迫性,通过了“保护臭氧层赫尔辛基宣言”,提出要尽可能快、但不迟于 2000 年禁止使用受控的 CFCs。

二、氟里昂和臭氧层

氟里昂是 30 年代美国杜邦 (Du Pont) 公司推出的商品。起初是用于取代可燃和有毒的氨和二氧化硫等制冷工质。在以后的几十年中,它被作为最重要的化工产品之一得到愈来愈广泛的应用,产量和消费量不断增加。目前全世界年产量已达 100 万吨左右。这主要是由于 CFCs 中的某些品种具有优良的化学稳定性:不燃、不爆、无腐蚀性及非常低的毒性。

CFCs 最主要的用途是做制冷剂,这是由于它有很理想的物理性能和热力学性能,如合适的沸腾温度和压力、与各种相关材料良好的配伍性等。因之被广泛用于冰箱、冷库、空调及热泵中。用量约占 CFCs 总量的 30% 左右。

由于 CFCs 蒸汽的热导率较低,它的第二大用途是用作聚氨酯泡沫塑料的发泡剂,这部分的消费量占全部 CFCs 的 28% 左右。制成的泡沫塑料的绝热性能比用空气或二氧化碳发泡的泡沫塑料好一倍,是满意的隔热材料,广泛地用于冰箱、冷库、冷藏车船及建筑物等。同时在商品包装及各种软坐垫、衬垫材料中也占重要的地位。

在一般的家用电冰箱中用作制冷剂的 F-12 约为 0.2—0.3 公斤,用于绝热材料发泡的 F-11 约需 0.8 公斤。

CFCs 作为喷雾剂曾大量使用,除了安全性外还因其产生的喷雾性能优良,在化妆品(香水、发胶)、喷漆、灭虫剂、医疗、体育(局部喷雾冷冻)等方面大量使用。由于这些都是一次性使用,排放量很大。国外在 70 年代末已开始禁用,但在我国目前这类产品的消费热正在悄然兴起。

CFCs 是一种很好的溶剂,所以又是性能极佳的清洗剂。主要用于电子工业、精密机械、光学镜片及服装行业(干洗)。清洗每平方米印刷线路板通常要耗用 2 公斤 CFCs。

CFCs 中还有一组含溴的化合物:哈龙,它们作为特殊的灭火剂,应用于车、船、飞机和机房以及重要部门的消防器材和灭火系统中。

近年来我国随着国民经济的发展和人民生活水平的提高,与 CFCs 有关的产业发展势头猛如潮涌。以电冰箱为例:1988 年全国产量为 750 万台,比 1987 年增加 84%,是 1981 年的 133 倍。1989 年已达年产 1000 万台的能力,成为世界头号冰箱生产大国。目前全国冰箱的社会拥有约为 3000 万台,相应的 CFCs 年产量和消费量分别达 2 万吨和 4 万吨(包括进口)。虽按人均年消费量远远低于“议定书”的限额,但如不加控制地发展,在全球年产量 100 万吨中所占的比重也将会是较显著的。

大气中的臭氧绝大多数集中在平流层中的高度为 10—50 公里的范围内。臭氧层虽厚达数十公里,但很稀薄,如折算到地面的大气压力和温度下只有几毫米厚。然而它阻挡或吸收强烈的紫外线、却是地球的天然“卫士”。

紫外线按波长分为 A 波段(大于 320 纳米),能全部透过臭氧层;C 波段(小于 295 纳米),不能穿透臭氧层;B 波段(在 295 纳米和 320 纳米之间)能部分穿过臭氧层。如果臭氧浓度降低,照射到地面的紫外线强度增加,各种波长紫外线的比例也变了。地球上的各种生物体由

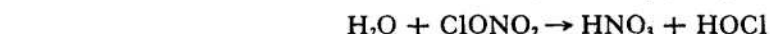
于长期生活在地球上,已具备适应这一特定生态环境的能力。如果环境条件改变了,就将会带来巨大的影响。经计算,如果臭氧浓度下降 1%,紫外线辐照则增加 1.5—2.0%。据报道,B 波段紫外线是皮肤癌的主要诱发病因。强烈的紫外线还危及眼球,影响视力;抑制免疫系统的功能,破坏人体的抵抗力,加速老化。

辐射强度和组份的变化将影响植物的光合作用,引起农作物减产。紫外线还会伤害水中的生物,以致危及海洋生物的食物链。

另外 CFC_s 还对温室效应有影响。由于 CFC_s 在大气中寿命长等原因,一个 F-11 或 F-12 的分子可能产生的升温作用比一个二氧化碳分子大近万倍。据分析,目前地球变暖有 20% 是受 CFC_s 的影响。

美国环保局估计,如果不控制 CFC_s,按目前的速度发展下去,到 2075 年,臭氧浓度要下降 40%,届时全世界皮肤癌患者将达 1.5 亿人;白内障患者可能达 1800 万人;农作物减产 7.5%;水产物减产 25% 以上,后果是极其严重的。

目前臭氧空洞尚只出现在南北两极上空,时间都是在相应的冬、春季节。大气中的臭氧浓度是受多种因素影响的,但通常的太阳活动学说、大气动力学说、及简单的化学学说(CFC_s 吞食臭氧)都不能完满解释臭氧空洞的形成及其区域性和季节性。近 10 年来科学家们经过地面模拟试验、计算机模型分析及地面和高空探索,对此基本上找到了答案。冬季在两极上空有极地气旋;它几乎把旋内的平流层与旋外的平流层隔绝开,相当于一个反应“容器”。在旋内具备氯原子不断耗损臭氧分子连链反应所需的条件。通常活性氯原子或氯化物与臭氧反应后会生成非活性的化合物(如 HCL 或 CLONO₂)。一般情况下活性化合物和非活性化合物之比为 1:100,这就不会大量破坏臭氧层。但在冬季当气旋内的温度降到 190K 以下时,冰颗粒能成为把非活性化合物转变为活性化合物的“催化剂”,释放出活性氯化物,使消耗臭氧的连链反应不断进行下去:



在实地观察中发现当臭氧浓度下降时,活性氯化物的浓度增加了 100 倍。

三、对策和措施

CFC_s 吞食臭氧破坏臭氧层的过程目前虽不能直接在平流层中观察到,但通过实验室模拟和各种实地探测手段已有较可信的结果来证实。

目前臭氧空洞虽然主要在两极形成,臭氧浓度下降也以高纬度地区较显著。但是为了保护 and 拯救人类赖以生存的生态环境,已引起世界各国的高度重视,且已采取了一系列的措施和国际联合行动。

美国作为 CFC_s 的第一消费国(人均年消费量高达 1.22 公斤),曾积极参与“公约”和“议定书”的酝酿和制定,并在 1978 年就制定了在喷雾剂中限制使用 CFC_s 的法案(1980 年实施)。1987 年 12 月又制订限制 CFC_s 的法案,规定分阶段削减。前总统里根卸任前还建议国会拨款 1.9 亿美元用于保护臭氧层的活动。

日本是 CFC_s 的第二大生产和消费国家(人均年消费量为 0.91 公斤),正积极研究 CFC_s

的代用品及制冷替代技术。签署“议定书”后已制定了法律、并采取了发放许可证等措施,以减少 CFCs 的排放量。

苏联(人均年消费量 0.4 公斤)也签署了“议定书”。北欧诸国 CFC_s 主要靠进口。因为国土靠近北极圈,同时又受白色人种对紫外线更敏感的观点的影响(有资料说白色人种得皮肤癌的几率为黄色人种的 7 倍),所以态度很积极。欧洲共同体各国和加拿大也已采取类似美、日等国的措施,而且强烈要求加速实现“议定书”的时间表。

大多数发展中国家 CFC_s 及其相应产品靠进口,为不受“议定书”贸易条款的限制,无可奈何只能签字。印度、巴西、阿根廷等国有一定的 CFC_s 生产能力,对“议定书”中对发展中国家的条款不满意,尚未签字。

我国与 CFC_s 有关的行业正处起步阶段,禁用 CFC_s 无疑是釜底抽薪,将承受重大的经济损失(直接影响上百家企业、每年损失达 74 亿元)。但我国幅员辽阔,人口众多,臭氧层破坏后将蒙受最大的危害。我国对这一全球性环境问题态度是积极的,曾 6 次派代表或政府代表团出席国际会议,并在 1989 年 3 月和 5 月的伦敦会议、赫尔辛基会议上全面阐述了中国的观点:

1. 支持保护臭氧层的维也纳公约、蒙特利尔议定书及赫尔辛基宣言的宗旨和基本原则。已签订“公约”,并积极创造必要条件尽快签署“议定书”。
2. 臭氧层破坏主要是发达国家排放 CFC_s 造成的。根据“多排放、多削减、多承担责任”的原则,控制和削减受控物质的重点在发达国家。
3. 保护臭氧层的关键是尽快开发替代产品和技术。除性能满足要求外还应有合理的价格。发达国家以专利谋取高额利润,使发展中国家在经济上难以接受,只能使控制和削减计划难以实现。
4. 任何削减计划必须充分考虑发展中国家的特殊情况,而不应提出任何不切实际的苛求。
5. 建议设立一项为保护臭氧层采取必要措施的国际援助基金(此建议已被赫尔辛基会议所采纳)。

目前,国外正积极开展 CFC_s 代用品和替代技术的研究。根据 CFC_s 的用途,有的已经或正在使用代用品,如喷雾剂;有的相对而言较易选用代用品,如发泡剂、清洗剂;有的可较方便地采取回收措施,如清洗剂及旧制冷设备;有的可依靠改进设备性能及加强生产管理以减少排放量,如提高制冷设备的密封性(目前汽车空调一般每年都要“充氟”);灭火剂目前尚未找到合适的代用品。据估计要寻找新的代用品主要是用作制冷剂的那些 CFC_s, 约占受控物质的 40%。

挑选制冷剂的代用品是相当困难的。考虑到冰箱、制冷机已是具有相当规模的生产行业,其产品社会保有量很可观,要完全替代就要求代用品与现用的 CFC_s 有几乎完全相同的物理性能和热力学性能,同时又要保持无毒、不燃、不爆、无腐蚀性及与各种结构材料、绝缘材料、润滑油等良好的配伍性能,而且还得顾及工业规模生产的技术路线、成本、三废处理和现有生产设备的利用和改造。这样才能不打乱已有的冰箱、制冷机生产流水线和不报废数以亿计的制冷设备(包括冰箱、空调等)。

可采取的技术方案是用氢氟烃(hydrofluorocarbons, 简称 HFC_s)和氢氟氯烃(hydrochlorofluorocarbons, 简称 HCFC_s)来代替 CFC_s, 选取其中性能与 CFC_s 相近的品种。

HFC_s 和 HCFC_s 在大气中的寿命为 2~10 年, 比 CFC_s 短得多。HFC_s 不含氯也就不具备破坏臭氧的条件; HCFC_s 含有少量的氯, 化学性能不象 CFC_s 那样稳定, 也许在对流层中就能被分解, 这样进入平流层消耗臭氧的可能性只相当于同量 CFC_s 的 2—10%。但要实现替代还有一些问题需解决。除了工业规模生产的问题之外, 还有能耗、噪音、配伍材料性能(如研制与代用品共溶的润滑性、相匹配的电绝缘材料、干燥剂等)方面的难点。此外毒性试验(尤其是长期毒性试验)以及对生态环境的安全试验都尚在进行之中。预计难以满足本世纪末替代控制物质的要求。所以近来又把注意力放到采用对臭氧破坏分数小于 0.3 的混合致冷工质上, 争取过渡一下, 以尽早停用受控的 CFC_s。

与此同时, 国外还致力于完全不用 CFC_s 的替代制冷技术的研究和开发。如磁制冷(用磁介质为工质)、气体制冷、吸收式制冷及热电制冷(俗称半导体制冷)等。其中有的可望有优良性能, 但尚处研究阶段, 要将其实用化还需克服一些难关(如磁制冷); 有些过去已有应用, 但因性能不如 CFC_s 制冷(采取蒸汽压缩制冷原理), 数十年前就退出竞争, 也没有得到进一步的研究, 只用于某些特定的场合。现在由于 CFC_s 的禁用, 对这些制冷方法性能评价的准则会相应调整, 再用当今先进的科学技术手段重新开展中断的研究, 可望能有较光明的前景。

我国现已开始安排 CFC_s 代用品和替代技术的计划。我院上海有机化学研究所和低温技术实验中心目前正在从事 CFC_s 代用品和制冷替代技术的研究工作。