

氟利昂的燃烧水解技术

FULI'ANG DE RANSHAO SHUIJIE JISHU

宁 平 高 红 刘天成 著



冶 金 工 业 出 版 社
Metallurgical Industry Press

氟利昂的燃烧水解技术

宁 平 高 红 刘天成 著

北 京

冶 金 工 业 出 版 社

2015

内 容 提 要

本书以热力学理论和方法对二氟二氯甲烷(CFC-12)在不同条件下的分解产物进行分析并选择燃料类型。基于密度泛函理论(DFT)的CFC-12在所选燃料燃烧场中的反应机理研究,重点是水在CFC-12降解燃烧场中的作用,为燃烧系统的设计提供更加完整的理论指导。在此基础上,对燃气的典型流动状态进行计算流体力学(CFD)模拟研究。对燃烧降解CFC-12的理论研究成果进行实验验证,同时对燃烧方式、空气过剩系数、燃烧器结构、水加入量等工艺参数进行优化,最终实现CFC-12的资源化利用。根据燃烧降解CFC-12的机理和工艺,完成中试设备设计、制造、安装,并验证了中试设备降解CFC-12的效果。

本书既可作为从事环境科学与工程专业的研究生和本科生的参考书,又可供相关专业的技术人员参考使用。

图书在版编目(CIP)数据

氟利昂的燃烧水解技术/宁平,高红,刘天成著. —北京:冶金工业出版社,2015.10

ISBN 978-7-5024-7091-3

I. ① 氟… II. ① 宁… ② 高… ③ 刘… III. ① 二氟甲烷—二氯甲烷—高温分解 IV. ① O623.21

中国版本图书馆CIP数据核字(2015)第243971号

出 版 人 谭学余

地 址 北京市东城区嵩祝院北巷39号 邮编 100009 电话 (010)64027926

网 址 www.cnmp.com.cn 电子信箱 yjcs@cnmp.com.cn

责任编辑 郭冬艳 美术编辑 彭子赫 版式设计 孙跃红

责任校对 郑 娟 责任印制 李玉山

ISBN 978-7-5024-7091-3

冶金工业出版社出版发行;各地新华书店经销;三河市双峰印刷装订有限公司印刷

2015年10月第1版,2015年10月第1次印刷

169mm×239mm;11.25印张;217千字;168页

35.00元

冶金工业出版社 投稿电话 (010)64027932 投稿信箱 tougao@cnmp.com.cn

冶金工业出版社营销中心 电话 (010)64044283 传真 (010)64027893

冶金书店 地址 北京市东四西大街46号(100010) 电话 (010)65289081(兼传真)

冶金工业出版社天猫旗舰店 yjgycbs.tmall.com

(本书如有印装质量问题,本社营销中心负责退换)

前 言

氟利昂 (CFCs) 是一类重要的臭氧消耗物质 (ODS) 和温室气体, 在臭氧层破坏、气候变化异常和酸雨三大全球性环境问题中, 臭氧层破坏及气候变化异常均与氟利昂排放有关。为了解决这一全球性的问题, 旨在限制和禁止使用 CFCs 等 ODS 的《关于消耗臭氧层物质的蒙特利尔议定书》(About the Ozone Depleting Substance of the Montreal Protocol, 以下简称《议定书》) 得到世界上 160 多个国家的支持和批准。尽管 CFCs 的生产与使用已受到极大限制, 但如何处理、利用库存和在用设备中的 CFCs 成为一个广受关注的焦点问题, 开发实用的 CFCs 降解工艺和设备具有重要的现实意义。

以热力学软件 Factsage 为工具, 对二氟二氯甲烷 (CFC-12) 在不同温度、压力以及甲烷、石油液化气 (LPG)、一氧化碳、氢气四种燃料氛围中的平衡组成和产物分布做了深入研究, 发现 CFC-12 在 4 种燃料体系中都能很完全地转化为 HF、HCl 和 CO_2 , 反应的化学亲和势和平衡常数都比没有燃料添加时大得多, 这一效果以 LPG 体系更加显著, 结合平衡组成分布考虑, 认为 LPG 是降解 CFC-12 的最佳燃料。热力学研究显示 CFC-12 的热力学稳定性并不高, 在一定条件下很容易发生裂解。在各种影响因素中, 温度对裂解后平衡产物的分布影响很大, 其中氯元素的分布特征是 1400K 以下以 Cl_2 为主、Cl 量很小, 1950K 以上以 Cl 为主。F 元素的分布以 CF_4 为主, 1900K 后, CF_2 的量也占有比较明显的优势, 2500K 时, CF_4 、 CF_2 同时成为 F 的主要存在形式。当体系中有水存在时, 主要产物则是 HF、HCl 和 CO_2 , 但其形成并非是温度越高越好, 相对的低温更有利于 HF、HCl 和 CO_2 的选择性形成。压

力对 CFC-12 降解反应影响很小, 因此, 在后续实验中没有考察压力对反应的影响。

用量子化学中的密度泛函理论 (DFT) 进行反应机理分析。对 CFC-12 在 LPG 燃烧场中的降解反应提出了一个涉及 46 个物种, 包含 388 个反应的自由基反应机理。对所有基元反应进行量子化学计算予以确认。计算过程使用 Materials Studio 软件在密度泛函 LDA/PWC (DNP) 水平下完成, 经过筛选, 最终得到一个包括 113 个能垒低于 41.868 kJ/mol 的 CFC-12 降解机理。从理论上证实了 CFC-12 在 LPG 燃烧场中的降解存在多个低能垒的优势反应通道, 它们互相交叉, 形成了一个网络状反应通道体系。这一低能垒反应通道网络为 CFC-12 的快速、彻底降解提供了保障, 这一保障来源于燃烧场提供的自由基。LPG 燃烧过程中形成的 CH_3 、 CH_2 等烃类自由基和卡宾与 CFC-12 分子及其碎片之间有很强的反应活性, 有效地增加了 CFC-12 的低能垒分解通道, 这说明了选择 LPG 作为燃料的优越性。该机理揭示了 CFC-12 降解的前半部分反应主要以形成 HCl 为主, 其通道均为自由基反应; 而 HF 主要在后半部分反应中形成, 其来源有很大一部分依赖于水解通道。该机理还揭示了 CFC-12 对 LPG 的燃烧有抑制作用, 但水解通道的存在降低了对燃烧的抑制, 水的存在有利于 CFC-12 的降解。

实验研究从 CFC-12、 H_2O 对 LPG 燃烧特性的影响入手, 研究了燃烧处理 CFC-12 的基本规律, 实验结果与理论研究完全一致。CFC-12 及 H_2O 对 LPG-空气混合气的燃烧速率有显著影响, CFC-12 会严重抑制燃烧, 最大使 LPG 燃烧速率下降 77.4%。水的影响与 CFC-12 类似, 但程度较轻。实验证实在 LPG 燃烧场中, CFC-12 分解反应能在瞬间完成, 是一个动力学快速反应, 通过 GC-MS 分析, 没有发现中间产物富集。由于 CFC-12 对 LPG 的燃烧有很强的抑制作用, 要提高 CFC-12 处理效率 (即 CFC/LPG), 控制目标指向燃烧场的稳定。实验结果表明, 预混

合旋流燃烧水解 (Combustion and Hydrolysis of Rotational Flow with Partial-Premixed Feeding, CHRFPF) 工艺较好地解决了这一问题, 这一工艺过程在设备上则通过将单环缝隙旋流燃烧器改为双环缝隙旋流燃烧器来实现。LPG 燃烧场中加入少量水蒸气有助于提高燃烧场处理 CFC-12 的能力, 一次空气中水含量 (标态) 为 $14 \sim 20 \text{ g/m}^3$ 时对 CFC-12 降解有利, 超过 20 g/m^3 后则对 CFC-12 的降解有负作用, 用水在室温下以鼓泡的方式饱和预混空气即可达到理想的效果。

氟是重要的战略资源, 通过向 CFC-12 燃烧尾气的吸收液中添加 CaCl_2 , 将吸收液中的氟以 CaF_2 的形式沉淀出来, 通过分离即可实现 CFC-12 的资源化利用。实验证实, 沉淀物的主要成分是碳酸钙和氟化钙, 沉淀物要达到萤石精矿对 CaF_2 品位最低要求的工艺条件是: 吸收液 pH 值在 3.0 以下, CaCl_2 的投加量取理论需要量的 2.5 倍。

通过实验优化了 CHRFPF 工艺参数: 预混气体供给燃烧器内环, 二次空气供给外环; $\alpha = 1.2$; 一次空气 A1: 二次空气 A2 = 0.4: 0.6; 一次空气用鼓泡法增加水含量。该条件下 CFC/LPG 值达到 2.02 而 CFC-12 分解率在 99.9% 以上。该结果较文献报道的最好处理能力 (CFC/LPG 值) 高 18.8%, 还取消了燃烧场中的电热丝系统, 简化了设备, 降低了能耗。

使用 Fluent 软件, 涡耗散 (Eddy-Dissipation) 化学反应模型完成了双环预混进口形式的 CFC-12 分解燃烧器射流燃烧与旋流燃烧的数值模拟。计算结果表明旋流燃烧方式可得到比射流湍流扩散燃烧更短的火焰, 有利于减小燃烧器尺寸, 降低设备造价。强烈的涡旋气流使整个燃烧器的温度、浓度分布更加均匀, 更有利于 CFC-12 的分解。旋流流场中存在的径向和切向速度分布, 使全预混旋流燃烧方式下的 CFC-12 分解率稍低于部分预混燃烧方式的 CFC-12 分解率。这与实验吻合得很好。

根据 CHRFPF 工艺要求,设计制作了一套 CFC-12 处理能力为 2kg/h 的设备,其燃烧过程稳定,CFC-12 分解率大于 99.9%,处理能力达到设计要求,实现了研究目标,为工业化应用打下了良好基础。

以二氟二氯甲烷 (CFC-12) 为研究对象,以热力学和反应机理等理论研究为基础,自行设计了中试实验装置,结合实验研究,确定了预混合旋流燃烧水解 (CHRFPPF) 基本工艺参数。

本书得到了云南省自然科学基金和昆明理工大学科学研究基金的大力支持,成果由云南省跨境民族地区生物质资源清洁利用国际联合研究中心资助出版,在此致以衷心的感谢。

鉴于作者的水平及经验所限,书中不当之处,恳请广大读者批评指正。

作 者

2015 年 7 月于昆明

目 录

1 绪论	1
1.1 概述	1
1.1.1 氟利昂生产方法简介	1
1.1.2 氟利昂的性质与应用	2
1.1.3 氟利昂的危害	3
1.2 解决氟利昂污染问题的方法与技术	5
1.2.1 氟利昂的限制与禁用	5
1.2.2 氟利昂的替代	7
1.2.3 氟利昂的无害化技术	8
1.3 燃烧法降解氟利昂现状	16
1.3.1 气体燃料燃烧方式与火焰的稳定	16
1.3.2 国内外燃烧降解氟利昂的研究现状	19
2 CFC-12 分解热力学及燃料筛选	23
2.1 热力学模型	24
2.2 CFC-12 燃烧平衡组成及燃料筛选	25
2.2.1 CFC-12 及其加水后的高温裂解	25
2.2.2 CFC-12 在几种气体燃料氛围中的平衡组成分析	32
2.2.3 燃料的初步选择	35
2.3 LPG-CFC-12 反应体系热力学	42
2.3.1 平衡组成随压力变化	42
2.3.2 平衡组成随温度变化	44
2.3.3 平衡组成随原始组成变化	45
2.4 本章小结	52
3 反应机理的理论研究	54
3.1 计算基础	54
3.2 结果与讨论	55
3.2.1 CFC-12 的初始分解反应	57

3.2.2	CF ₂ Cl 自由基的分解反应	61
3.2.3	其他重要反应	83
3.3	本章小结	87
4	燃烧降解 CFC-12 实验研究	88
4.1	实验方法	88
4.1.1	实验原理及配气方法	88
4.1.2	实验用品及设备仪器	90
4.1.3	分析计算方法	92
4.2	CFC-12 和水对 LPG 燃烧特性的影响	93
4.3	燃烧法处理 CFC-12 反应速率研究	97
4.4	燃烧方式的选择	101
4.4.1	层流燃烧和湍流燃烧	101
4.4.2	预混合燃烧和扩散燃烧	102
4.4.3	火焰的稳定及对 CFC-12 处理效果的影响	104
4.4.4	CFD 模拟研究	108
4.5	工艺参数的确定	112
4.5.1	一、二次空气比例的确定	112
4.5.2	空气过剩系数的确定	113
4.6	水对 CFC-12 分解的影响	114
4.7	氟的资源化	115
4.8	尾气的活性炭吸附	117
4.8.1	活性炭的预处理	117
4.8.2	吸附容量的测定	118
4.9	本章小结	118
5	中试设备制作	120
5.1	设计依据	120
5.2	设备选型及设计	121
5.2.1	燃烧炉	121
5.2.2	冷却吸收塔	124
5.2.3	溶碱槽和碱液贮槽	127
5.2.4	其他设备	127
5.3	设备安装	130
5.4	设备调试与运行	130

5.5 本章小结	133
附 录	134
附录 A 几种主要 CFCs 的物理性质	134
附录 B CFC-12 在 LPG 燃烧场中的可能反应机理 (388 个反应)	135
附录 C CFD 数值模拟	142
参考文献	150

1 绪 论

1.1 概述

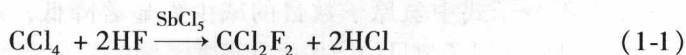
1.1.1 氟利昂生产方法简介

氟利昂 (CFCs) 的生产方法有甲烷氟氯化法、氯代甲烷氟化取代法及歧化反应法等几种。如果以反应状态来分,可分为液-液反应、气-气反应、气-固反应等。采用何种工艺主要取决于催化剂和原料的存在形式^[14]。

目前,我国生产 CFCs 一般采用液相催化反应和歧化反应法。CFC-12 和 CFC-22 的生产方法基本上与国外大多数企业的工艺路线一致,即采用五氯化锑作为催化剂,以氯化甲烷和无水氟化氢为原料,在加压反应器中进行液相催化反应。其中生产氟化氢的原料是萤石和硫酸。五氯化锑是氟化反应较为理想的催化剂。反应后的物料,经干法分离处理、水洗、碱洗后除去酸性物质,再经压缩、分馏、干燥获得合格产品。生产中一般将反应釜内的温度控制在 55 ~ 100℃ 之间。生产 CFC-12 时反应压力一般在 1.2 ~ 1.6MPa 间,生产 CFC-22 时反应压力一般采用 0.7 ~ 1.5MPa。

以生产 CFC-12 为例,原料 HF 和 CCl₄ 氟化反应器中在 SbCl₅ 催化作用下发生如下反应:

主反应:



副反应:



在反应过程中除生成 CFC-12 外,还有少量 CFC-11、CFC-13 以及大量的 HCl 生成,因此必须进行精制。从氟化反应釜出来的粗制气中,尚有少量未反应的 HF 和 CCl₄ 及 CFC-11,需要回流至反应釜内继续反应。经精馏柱反应后的气体中主要物质为 CFC-12 和 HCl,将这些粗制气体进行分离、吸收将其中的 HCl 除去得到副产品盐酸,剩下的气体再经一、二级压缩分离冷凝等处理,最终得到 CFC-12 成品,工艺流程见图 1-1。从原料和生产工艺上可以看出 CFCs 的生产成本是很低的,这也是 CFCs 能运用到生产及日常生活中去的主要原因之一。

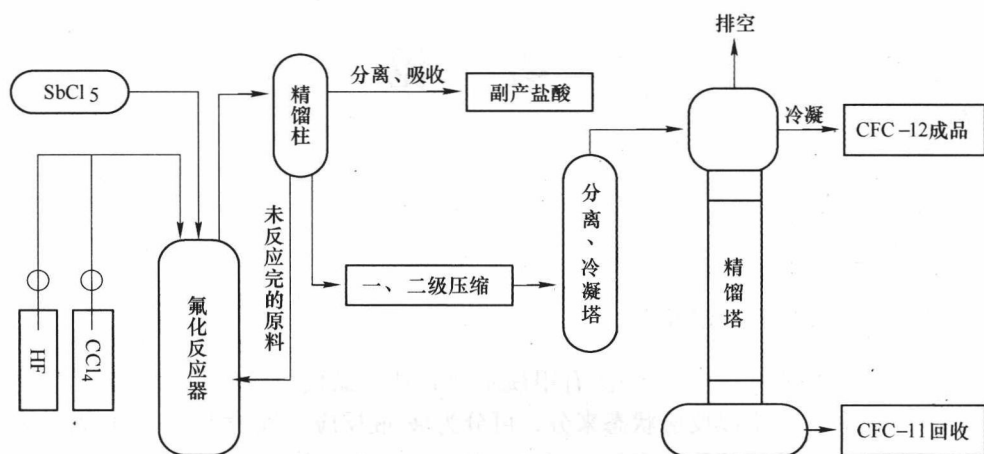


图 1-1 CFC-12 生产工艺流程图

1.1.2 氟利昂的性质与应用

CFCs 的种类很多，一般在常温、常压下均为气体，略有芳香味。在低温或加压情况下呈透明状液体。能与卤代烃、一元醇及其他有机溶剂（如油、苯、酮、氯仿等）以任何比例混溶，氟制冷剂之间也能互溶。

氯氟烃类有一个共同点：以碳氢化合物为基本形态，其中的氢被卤素（氟、氯、溴等）置换，因置换的程度不同而形成不同的衍生物。其分子结构决定了氯氟烃的化学性质。化学分子式中氟原子数越多，对人体越无害，对金属的腐蚀性越小，化学稳定性越好。而燃烧性随分子式中氢原子数目的减少而显著降低，蒸发温度则随氯原子数目的增加而升高^[15]。

国际上根据构成 CFCs 的各元素原子数的不同为其命名，命名方法见图 1-2，其中当 C 数为 1 时，也即在命名法中显示 C 数为零，C 数值可省略，但 F 数和 H 数不可省略。

CFCs 的物理化学性质主要有^[16,17]：（1）具有较强的化学稳定性，不分解；（2）具有良好的热稳定性，不燃、不爆；（3）汽、液两相变化容易；（4）表面张力小、具有浸透性；（5）无毒、无刺激性、无腐蚀性；（6）电绝缘性高；（7）适当的亲油性；（8）价格低廉易于大量生产。

人们利用 CFCs 的这些特性将之广泛应用于现代生活的各个领域，如制冷、

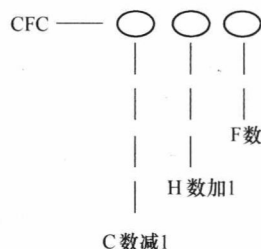


图 1-2 CFCs 命名法

发泡、溶剂、喷雾剂、电子元件的清洗等行业中。氟利昂在各行业中的使用比例^[18]见图 1-3。迄今为止，全世界向大气中排放的 CFCs 已超过了 2000 万吨，目前全世界 CFCs 的拥有量约 $1.14 \times 10^6 \text{ t}$ ^[19]。

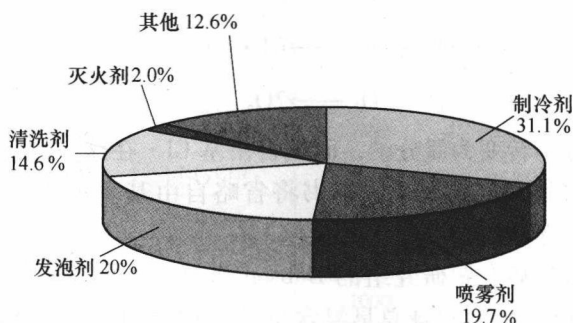


图 1-3 氟利昂在各行业中的运用比例

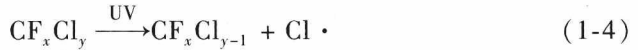
1.1.3 氟利昂的危害

臭氧是一种淡蓝色的气体，具有强氧化性。大气中的臭氧主要来源于氧分子在太阳紫外辐射作用下的光离解，主要分布于地面以上 10 ~ 50km 的平流层中，20 ~ 30km 处浓度最大，通常将之称为臭氧层。1930 年，Chapman 建立了有关平流层臭氧形成与消耗的经典光化学平衡理论^[20]，解释了臭氧浓度垂直分布的主要特征。虽然臭氧在大气中占的比例极小，但它却是大气中最重要的微量成分之一。这是因为：

(1) 臭氧对太阳紫外辐射 (0.2 ~ 0.29 μm) 有强烈的吸收作用，臭氧层能吸收掉到达地球的太阳辐射中 99% 的紫外线，使地球上的生物免遭强烈的紫外辐射的伤害。强紫外辐射有足够的能量使包括 DNA 在内的重要生物分子分解，增高患皮肤癌、白内障和免疫缺损症的发生率，并能危害农作物和水生生态系统，因此臭氧层是地球芸芸众生的保护伞。

(2) 臭氧层吸收的太阳紫外辐射能量使平流层大气增温，对平流层的温度场和大气环流起着决定性作用，如果平流层臭氧浓度下降，将引起平流层上部温度下降，平流层下部和对流层温度上升。因此，臭氧层对建立大气的垂直温度结构和大气辐射平衡起重要作用。

CFCs 排放到大气中会导致臭氧含量下降。因为 CFCs 是非常稳定的惰性气体，在对流层中的寿命可长达数十年甚至上百年^[21]，它们随气流运动能够到达臭氧层，在此被强烈的紫外线照射后降解产生破坏臭氧的原子氯（即活性氯自由基 $\text{Cl} \cdot$ ），继而发生如下反应：



这些反应使臭氧分子转变为氧分子，而氯自由基 $\text{Cl} \cdot$ 在这一过程中充当了催化剂的角色。在不引起歧义的情况下，本书将省略自由基表示式中表示孤电子的点“ $\cdot$ ”，例如将 $\text{Cl} \cdot$ 直接记为 Cl 。

根据国际臭氧趋势专题研究组的 Dobson 臭氧仪观测资料统计分析，揭示在 1969 ~ 1986 年的 17 年间，全球总臭氧含量的平均值明显下降，在北纬 $30^\circ \sim 60^\circ$ 范围内，年平均减少率为 1.7% ~ 3.0%^[22]。平流层臭氧减少使得到达地球低层大气和地表的太阳紫外辐射 (UV) 量增加，其中 UV-B (280 ~ 320nm) 波段增加很多。试验表明，臭氧分子每减少 1%，到达地表的紫外辐射量将增加 2%。UV-B 辐射的增加对人类健康会产生很大的影响，它会破坏人体抗病能力，诱发皮肤癌、麻风、天花等疾病并危害呼吸器官和眼睛^[4,23]。据医学估计，如果臭氧总量减少 1%，皮肤癌发病率可增加 5% ~ 7%。另一方面，到达地面紫外辐射的增加会引起海洋生物大量死亡，造成某些生物灭绝，还会引起小麦、水稻等减产。

氟利昂还是非常重要的温室气体^[5,6]。虽然 CFCs 在大气中的浓度显著低于其他温室气体，但其温室效应是 CO_2 的 3400 ~ 15000 倍， CH_4 的 300 ~ 1400 倍，大量排放对大气的垂直温度结构和大气辐射平衡产生重要影响，从而导致气候变化异常，并严重威胁地球的生态安全。

因此，在臭氧层破坏、气候变化异常和酸雨三大地球环境危机中，臭氧层破坏及气候变化异常这两大危机直接与 CFCs 排放相关，可见 CFCs 对环境的危害之深。因而 CFCs 的污染治理问题受到世界各国政府和学者的重视。表 1-1 列出了主要 ODS 和温室气体的种类和相关指标^[24]。

表 1-1 主要消耗臭氧层物质和温室气体对环境的影响

名 称		分子式	在对流层中的 寿命/年	ODP ^①	GWP ^②
CO_2		CO_2	120	0	1
CFCs	CFC-11	CFCl_3	45	1	4600
	CFC-12	CF_2Cl_2	100	1	10600
	CFC-13	CF_3Cl	640	1	14000
	CFC-115	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{Cl}$	1700	0.4	7200

续表 1-1

名 称		分子式	在对流层中的 寿命/年	ODP ^①	GWP ^②
HCFCs	HCFC-22	CHF ₂ Cl	15	0.05	1500
	HCFC123	CHCl ₂ CF ₃	2	0.02	93
	HCFC-141b	CH ₃ CFCl ₂	—	0.11	630
HFCs	HFC-23	CHF ₃	260	0	12000
	HFC-134	CHF ₂ CHF ₂	9.6	0	1100
	HFC-134a	CH ₂ FCF ₃	13.8	0	1300
PFCs	四氟化碳	CF ₄	50000	0	5700
	六氟乙烯	C ₂ F ₆	10000	0	11900
其他	六氟化硫	SF ₆	3200	0	22200
	三氯乙烷	CH ₃ CCl ₃	7	0.1	—
	甲 烷	CH ₄	12	0	23
	氧化亚氮	N ₂ O	114	0	296

① 消耗臭氧潜值 (Ozone Depletion Potential), 以 CFC-11 为基准物, 其 ODP 值为 1。

② 温室效应潜值 (Global Warming Potential), 以 CO₂ 为基准物。根据国际气候变化委员会 2001 年资料, GWP(CO₂) = 1; 100 年时间框架。

1.2 解决氟利昂污染问题的方法与技术

可供选择的大气污染常规控制方法有: (1) 促进扩散。(2) 通过改变生产过程降低排放、防止污染。(3) 应用下游污染控制设备。针对 CFCs 污染的特点, 这些方法均不适用。例如, 若采取促进扩散的方法来处理 CFCs, 则不但对控制温室效应无助, 还会加速对臭氧层的破坏, 其效果适得其反。因此, 必须采用一些非常规措施。从战略层面来讲, 解决氟利昂所产生的环境污染问题有三条途径: (1) 限制与禁用。(2) 替代品开发。(3) 氟利昂的无害化。

1.2.1 氟利昂的限制与禁用

禁用、限制、配额和技术标准等传统的环境管制措施是一类有效的环境管理方法。自从发现氟利昂对环境的危害以后, 国际社会即采取了有力措施以防止问题继续恶化, 以缔结国际公约的形式来限制、禁止氟利昂的生产与使用是到目前为止最有效也最成功的方法。联合国环境规划署 (UNEP) 自 1976 年起陆续召开了各种国际会议, 通过了一系列保护臭氧层的决议, 1985 年 3 月 UNEP 在奥地利召开会议, 通过《维也纳保护臭氧层协定》, 1987 年 9 月 16 日, 46 个国家在加拿大蒙特利尔签署了《议定书》, 开始采取保护臭氧层的具体行动。1990 年、

1992 年和 1995 年,在伦敦、哥本哈根、维也纳召开的议定书缔约国会议上,对《议定书》又分别作了 3 次修改,形成了 3 个修正案,扩大了受控物质的范围。《议定书》将受控物质按淘汰时间以附件形式分类,氟利昂是《议定书》中最先指定淘汰的物质之一。表 1-2 列出了《议定书》中部分第一类受控物质的淘汰时间^[25]。

表 1-2 《议定书》中部分第一类物质的淘汰时间

地 区	受控氟利昂	淘汰时间要求
发达国家	CFC-11, CFC12, CFC-113, CFC-114, CFC-115	1989 年 7 月 1 日起生产量和消费量冻结在 1986 年的水平; 1994 年 1 月 1 日起削减冻结水平的 75% ; 1996 年 1 月 1 日起完全停止生产和消费
发展中国家	CFC-11, CFC12, CFC-113, CFC-114, CFC-115	1999 年 7 月 1 日起生产量和消费量冻结在 1995 ~ 1997 三年的平均水平上; 2005 年 1 月 1 日起削减冻结水平的 60% ; 2007 年 1 月 1 日起削减冻结水平的 85% ; 2010 年 1 月 1 日起完全停止生产和消费

《议定书》现已得到 163 个国家的批准,使包括 CFCs 在内的 ODS 的生产和使用在世界范围内得到逐步禁止,为建立保护臭氧层的全球机制发挥了重要作用。根据《议定书》的要求,发达国家在 1996 年前须停止氟利昂的生产与消费,2010 年成为全世界能够生产、使用氟利昂产品的最后期限。美国于 1995 年底就停止了 CFCs 生产。我国于 1991 年 6 月加入《议定书》(伦敦修正案),于 1992 年编制了《中国消耗臭氧层物质逐步淘汰国家方案》,并在 1993 年初得到国务院与多边基金执委会的批准。在履约《议定书》方面,我国首先将行业整体淘汰计划引入多边基金,使整个基金的项目管理方式发生了战略性调整;我国建立了生产削减、消费淘汰、替代品生产和政策法规建设的“四同步”机制;率先实施了 CFCs 提前淘汰行动等,得到国际社会的普遍赞扬。2005 年底,中国的 CFCs 生产和消费比 1997 ~ 1999 年的平均水平下降了 63% 和 74%,按照国家加速淘汰 ODS (消耗臭氧层物质)计划的要求,我国于 2007 年 7 月 1 日实施了最后一个 CFCs 的行业淘汰计划^[26],至此,我国已在 2007 年 7 月 1 日停止了全部非必要用途的 CFCs 和哈龙的生产和消费^[27],较之前的承诺提前了两年半,为保护臭氧层作出了极大贡献。截至 2008 年年底,《关于消耗臭氧层物质的蒙特利尔议定书》多边基金执委会已批准中国 17 个行业整体淘汰计划^[28]。限制和禁止 CFCs 的生产与消费,为彻底解决其污染问题起到了不可替代的作用。从 1994 年起,对流层中氟利昂浓度已开始下降,但是,由于氟利昂的化学稳定性,即使议定书完全得到履行,处于平流层内受到破坏的臭氧层的恢复仍需要很长时间。据 1998 年 6 月世界气象组织发表的研究报告和联合国环境规划署作出的预测,大约要到 2020 年,人类才能看到臭氧层恢复的最初迹象。

1.2.2 氟利昂的替代

在现代经济中, CFCs 的应用非常广泛, 随着对 CFCs 生产和消费的严格管制, 人们必须在相应使用领域找到 CFCs 的代用品, 开发替代技术^[29~32], 只有这样才能真正实现 CFCs 的永久削减。一般而言, CFCs 的替代物应满足以下要求: (1) 符合环境保护要求, 即替代物的 ODP 和 GWP 值都要小, 一般应低于 0.1; (2) 符合使用性能的要求, 即替代物的热力学性质和应用物性等, 能符合制冷、发泡、清洗等各行业对它们性能的要求; (3) 满足实际可行性的要求, 包括替代物生产工艺、设备的匹配以及安全性、经济性等。根据目前有关资料报道的 CFCs 替代物主要有两类: 纯替代工质和混合工质, 混合工质又分为共沸混合工质或近共沸混合工质、非共沸混合工质。20 世纪 90 年代以来对 CFCs 替代工质研究^[33~38]主要集中在 CFCs 家族中含氟不含氯的物质 (HFCs)、非完全卤化物质 (HCFCs), 以及碳氢类物质 (HCs) 上。就目前的情况来看, 制冷剂领域研究替代品仍然没有超出 CFCs 的范围, 仅仅是推出了一些对臭氧层破坏性小的品种代替原来那些破坏性大的产品。例如美国 SNAP (Significant New Alternative Policy) 广泛考虑了 ODP、GWP、燃烧性、毒性、安全性、经济性、技术性条件, 分析出以下方案: 汽车空调器、电冰箱用 HCFC-141b ($\text{CH}_3\text{CCl}_2\text{F}$)、HFC-134a (CH_2FCF_3) 或 HCFC-22 (CHClF_2) 替代 CFC-12 制冷剂; HCFC-123 (CHCl_2CF_3) 替代 CFC-12, 用作涡轮冷冻机的制冷剂; CFC-114 (二氯四氟乙烷) 的替代制冷剂为 HCF-124 (一氯四氟乙烷) 或 HFC-134a; R-502 的替代制冷剂为 HFC-32 (CH_2F_2) 或 HFC-134a。俄罗斯的氟利昂替代技术研究主要在俄联邦应用化学科学中心和国家的一系列院校中进行, 他们筛选出的主要替代物主要是氟碳氢化合物, 品种有 134a (CF_2CFH_2)、152a (CF_2HCH_3)、125 ($\text{CF}_3\text{CF}_2\text{H}$)、32 (CH_2F_2) 等^[39]。

为指导替代品建设工作, 我国于 1999 年编制了《中国 ODS 替代品发展战略》。在该战略指导下, 我国通过多边基金资助 2600 多万美元, 支持了包括 HFC-134a 制冷剂、ABC 干粉灭火器等多个替代品生产项目, 为促进我国替代品产业的发展起到了推动作用。国家环保总局还于 2004 年公开发布了首批 ODS 替代品名录, 以期对 ODS 的替代起到一定的引导作用。

世界上一些 CFCs 的主要生产厂家也参与开发研究了替代 CFCs 的含氟替代物 (含氢氯氟烃 HCFCs 和含氢氟烷烃 HCFs 等) 及其合成方法, 有可能用作发泡剂、制冷剂和清洗溶剂等, 但这类替代物也损害臭氧层或产生温室效应, 一些非《议定书》受控对象成为《京都议定书》的受控物质, 故而这种替代方案只能是暂时的。

替代品和替代技术已成为能否全面淘汰消耗臭氧层物质的关键。目前 HCFCs 替代面临不少技术难题, 既对臭氧层友好、又对气候友好的替代品和替代技术的最终选择还没有在全球形成共识, 但重点方向是明确的: 开发研究非 CFCs 类型