

中国氢氟碳化物、全氟化碳 和六氟化硫排放源初步估算

张仁健 王明星 杨 昕 王跃思

(中国科学院大气物理研究所大气边界层物理和大气化学国家重点实验室, 北京 100029)

摘 要 通过调研大量资料和统计分析, 初步估算出 1995 年中国氢氟碳化物 (HFCs)、全氟化碳 (PFCs) 和六氟化硫 (SF_6) 这 6 种温室气体的排放量, 分别为 2244、2581.2 和 215 t, 分别占当年全球排放总量的 0.9%、6.45% 和 3.7%。

关键词: 氢氟碳化物; 全氟化碳; 六氟化硫; 排放量

1 引言

作为氟利昂 (CFCs) 替代物的氢氟碳化物 (HFCs) 和全氟化碳 (PFCs) 虽然不会对大气层臭氧产生直接破坏, 但都是强烈的温室气体, 尤其是全氟化碳以及六氟化硫在大气中的寿命很长, 人类活动的大量排放最终造成不可逆的积累, 对全球气候和环境变化产生重要影响。

1997 年 12 月在日本京都召开的“全球气候变化框架公约缔约国方会议”, 特别讨论了温室气体及其控制问题要求各国稳定对全球气候变化有重要意义的二氧化碳, 甲烷、氧化亚氮、氢氟碳化物、全氟化碳以及六氟化硫 6 种气体排放, 并将它们列入减排贸易中, 这引起了中国政府的高度重视。在此背景下, 本研究对中国 1995 年氢氟碳化物、全氟化碳以及六氟化硫排放量进行了初步估算。

2 1995 年中国 HFCs、PFCs 和 SF_6 排放量的初步估算

2.1 1995 年中国 HFCs 排放量估算

CFCs 是人工化学物质。由于它们在室温下就可以汽化, 同时具有无毒和不可燃的特性, 所以被用于制冷设备和气溶胶喷雾罐。它们的化学性质不活泼, 在被破坏之前会在大气中滞留很长时间 (100~200 年)。它们在大气中的含量虽然不大, 但却足以引起严重的气候环境问题。当氟利昂进入平流层后受到紫外线辐射发生光解, 产生氯原子。这些氯原子迅速与臭氧反应, 将其还原为氧, 从而加快臭氧的破坏速率。这一过程以催化循环的方式出现, 以致一个氯原子可以破坏许多臭氧分子。

1999-02-10 收到, 1999-03-19 收到修改稿

* 本研究得到国家重点基础研究发展规划项目 G1999043403 和中国科学院知识创新工程项目“大气污染的控制与规划研究”的资助

使用氟利昂的这些严重后果引起了世界各国政府的高度重视并采取一系列行动。许多国家已经签署了 1987 年制定的蒙特利尔议定书, 它与 1991 年的伦敦修正案和 1992 年的哥本哈根修正案一起, 要求工业化国家在 1996 年, 发展中国家在 2006 年完全停止氟利昂的生产。

当氟利昂逐步被淘汰时, 其他卤代烃——氢氯氟烃 (HCFCs) 和氢氟碳化物 (HFCs) 将部分取代它们。1992 年的哥本哈根修正案规定, 将来 HCFCs 也逐渐削减, 发达国家到 2004 年、2010、2015 年分别减少 35%、65%、90%, 到 2020 年, HCFCs 将停止生产, 发展中国家到 2040 年停止生产。尽管比起 CFCs 来, HCFCs 对臭氧的破坏性小, 但它们也是温室气体。HFCs 不含氯或氟, 所以它们不破坏臭氧, 不包括在蒙特利尔议定书的削减范围中, 但是 HFCs 本身具有很强的温室效应, 对辐射强迫产生显著影响。由于它们的寿命较短 (一般是几十年而不是数百年以上), 所以, HFCs 被用作替代物, 它们在大气中的浓度及其在同样排放速率的条件下对全球增温的贡献都小于 CFCs 和 HCFCs。

由于 HFCs 是 CFCs 及 HCFCs 的替代物, 故可由下列步骤估算 HFCs 的排放。

(1) 估算 CFCs 的总消耗量

表 1 列出了根据 1997 年版《中国化工产品目录》^[1]统计的全国化工厂各种 CFCs 潜在年生产量。由此得到的 CFCs 的潜在的生产能力为 110 000 t。

表 1 1995 年中国各种 CFCs 潜在年生产量

种 类	CFC-11	CFC-12	CFC-132	CFC-142	HCFC-22	合 计
产 量 / t	21 400	45 700	4 000	2 050	36 850	110 000

(2) 几种主要的 HFCs 的排放量

根据 IPCC^[2]提供的估计方法 (即消耗量等于生产量), 可计算中国 HFCs 消耗量。实际生产量约为生产潜力的 50%, 以此计算中国 1995 年实际 CFCs 生产量约为 55 000 t。其中, 制冷消耗的 CFCs 占总 CFCs 消耗量的 35%, 制冷消耗的 CFCs 被 HFCs 替代的比例均取为 4%, 其他应用 (灭火、气雾剂、清洗剂、泡沫) 中 CFCs 被 HFCs 替代的比例均为 0% (见表 2), 以此计算的 HFCs 排放量为 $55\,000 \times 35\% \times 4\% = 770$ t。

表 2 中国 HFCs 替代 CFCs、HCFCs 的估计比例

应 用	替代物质	HFCs 替代百分比
气溶胶	丙丁烷、二甲醚	0%
清洗剂	纯水、其他	0%
泡沫	烷烃、CO ₂	0%
家用电冰箱	HFC-134a、HFC-152a	4%
工业冷冻、冷藏	HFC-22、NH ₃ 、HFC-134a	4%
家用制冷	HFC-134a、HFC-152a	4%
灭火(手提, 固定)	干粉、CO ₂ 、氮气	0%
其他		0%

目前, 中国制冷用氟利昂的主要替代物是 HFC-134a 及少量的 HFC-152a, 其他替代品种少见报道。其他应用 (灭火、气雾剂、清洗剂、泡沫) 中, CFCs 被 HFCs 替

代的比例尚未见报道, 有被其他性能相似的物质所替代的, 如中国气雾剂中 CFCs 的未来替代物是丙丁烷(一种挥发性有机物)而非 HFCs。假设 HFC-152a 及 HFC-134a 各占替代物的 10% 及 90%, 以此估计出 HFC-134a 及 HFC-152a 的排放量分别为 693 和 77 t (见表 3)。

由于 HFC-23 是生产 HCFC-22 过程中的副产品, 1995 年 HCFC-22 的潜在年生产量 36 850 t (见表 1), 根据 IPCC^[2]指出的 HFC-23 的排放量是 HCFC-22 产量的 4%, 可估算出 HFC-23 的排放量为 1 474 t (见表 3)。

(3) 总 HFCs 排放量

1995 年中国 HFCs 排放量为

$$\text{HFCs 排放量} = \text{HFC-134a 排放量} + \text{HFC-152a 排放量} + \text{HFC-23 排放量}$$

经估算, 1995 年中国 HFCs 年排放量总计约在 2 244 吨。据文献[3]估计, 全球 1990 年 HFCs 年排放量 19.7 万 t, 2000 年 HFCs 年排放量为 36.2 万 t。如果假设排放量是以指数形式增长, 则 1995 年排放量为 25 万 t。由此可得 1995 年中国 HFCs 排放量占全球排放总量的 0.9%。

表 3 1995 年中国 HFCs 估计排放量

种 类	排放来源	排放量 / t
HFC-23	HCFC-22 副产品 (4%)	1474
HFC-134a	制冷替代物 (90%)	693
HFC-152a	制冷替代物 (10%)	77
合 计		2244

2.2 1995 年中国 PFCs 排放量估算

PFCs 主要包括 CF_4 、 C_2F_6 及 C_4F_{10} 三种物质, 其中 CF_4 占绝大部分, C_4F_{10} 很少, C_2F_6 排放量是 CF_4 排放量的 10% 左右。 CF_4 、 C_2F_6 及 C_4F_{10} 三种物质具有很强的温室效应, 其增温潜势 (GWP) 值分别为 CO_2 的 6 500、9 200 和 7 000 倍, 在大气中的寿命相当长, 分别为 50 000、10 000 和 2 600 年^[4]。

铝生产是最大的 CF_4 、 C_2F_6 排放源。这些排放主要是在冶炼过程中, 当炉中的铝土浓度减少时由阳极效应产生的。主要排放物是 CF_4 、 C_2F_6 排放量只是 CF_4 的 1/10。PFCs 的排放主要来自冶炼铝的过程, 其他过程的排放量只占总排放量的 1%。

根据 IPCC 排放清单编制指南^[2], 对中国铝镁工业排放的氟化物进行计算, 这里有关排放参数暂按 IPCC 提供的缺省参数计算。由下列计算步骤估算 PFCs 的排放。

(1) 铝产品产量

1995 年中国铝产品产量为 196.97×10^4 t, 其中, 矿产为 167.61×10^4 t, 杂产为 19.36×10^4 t^[5,6]。

(2) CF_4 和 C_2F_6 的计算

铝的生产分两步进行: 第 1 步从矿石制取氧化铝, 中国采用烧结法和混联法, 氧化铝总回收率可达 90% 以上, 不排放氟化物气体; 第 2 步采用熔融盐电解生产电解铝。为了改善铝电解性质, 在一定程度上减少氧化铝溶解度, 进而达到改善技术经济指标的目的, 通常在铝电解过程中加入一些添加剂, 如氧化铝、氟化镁、氟化钙、氟化锂等氟化盐。所以, 电解槽在阳极除排放 CO_2 、CO 外, 还排放 CF_4 和少量的 C_2F_6 。

铝的产量包括矿产铝和杂铝。矿产铝要经过电解, 因而排放氟化物气体; 而杂铝是回收的废铝, 只需融化铸锭, 不排放氟化物。

根据统计数据^[3,7]估算出 1995 年全球矿产铝产量为 2.6 万 t, 矿产铝排放因子为 1.4 kg/t (CF_4/Al), 由此估算出 1995 年全球 PFCs 总产量为 4 万 t (见表 5)。计算表明, 1995 年中国排放的 CF_4 和 C_2F_6 的分别为 2 346.5 和 234.7 t, PFCs 排放总量为 2 581.2 t, 占当年全球总排放的 6.45%。

表 5 1995 年铝生产过程中的 CF_4 、 C_2F_6 的排放量估算

	矿产电解铝产量 (不包括回收铝) / 10^4 t	CF_4 排放系数 / (kg/t)	CF_4 排放量 / t	C_2F_6 排放与 CF_4 排放之比	C_2F_6 排放量 / t	合 计 / t
中国	167.61	1.4	2 346.5	0.1	234.7	2 581.2
全球	2 602.00	1.4	36 428	0.1	3 642.8	40 070.8

以上是初步调研, 估算结果存在较大的不确定性。今后需进一步调研中国电解槽构成和变化及其排放氟化物等有关参数, 以取得不同槽型的排放因子, 从而验证 IPCC^[2] 的缺省数据, 准确计算出中国产铝工业的 CF_4 和 C_2F_6 的排放量。

2.3 1995 年中国 SF_6 排放量估算

SF_6 的温室效应更强, 其 GWP 值为 CO_2 的 23 900 倍, 在大气中的寿命为 3 200 年^[4]。

SF_6 全部是人为产物, SF_6 所具有的阻止高温熔化态的铝镁被氧化的特性使其大量应用于铝镁冶炼。镁生产时, 为了防止镁的氧化, 在铸锭过程中要在镁液表面抛撒 SF_6 , 使用多少就是排放多少。 SF_6 的另一用途是在电力行业做为气体绝缘体及高压转换器。

根据统计数据^[3]估计, 1995 年全球年排放 5 800 t, 其中 1 200 t (占 20%) 来自镁铝生产过程, 4 600 t (占 80%) 排放来自绝缘器及高压转换器的消耗。

根据厂家生产能力^[1]估算, 中国 SF_6 潜在年产量为 215 t, 以此估计的最大排放量为 215 t。消耗于镁冶炼及气体绝缘体及高压转换器的 SF_6 会逐渐排放出来, 按照 IPCC^[2] 的生产量约等于消耗量的估计方法, 可计算 1995 年中国 SF_6 的可能排放量为 215 t, 占全球排放量的 3.7%。

3 结果和讨论

初步估算出 1995 年中国氢氟碳化物、全氟化碳和六氟化硫的排放量。1995 年中国氢氟碳化物排放量为 2 244 t, 仅占全球排放总量的 0.9%, 这主要是由于中国目前 CFCs 的替代比例还远低于发达国家。全氟化碳的排放量为 2 581.2 t, 占全球排放总量的 6.45%, 这是由于中国矿产铝的产量大。减少中国全氟化碳排放量的最有效措就是增大杂铝即回收铝的比例。六氟化硫排放量为 215 t, 占全球排放总量 3.7%。由于目前关于中国氢氟碳化物、全氟化碳和六氟化硫排放量估算工作还刚刚开始, 本研究得到的数据还存在较大的不确定性。对中国 CFCs 替代比例, 氟化物排放因子以及这几种温室气体的未来排放状况等问题还有待进一步深入研究。

参 考 文 献

- 1 中国化工信息中心编, 中国化工产品目录(原料篇、企业篇), 第六版, 北京: 原子能出版社, 1997.
- 2 IPCC / OECD, *IPCC Guidelines for National Greenhouse Gas Inventories*, 1996.
- 3 Non-Energy, Non CO₂ Emissions, *IPCC Special Report: Submitted Manuscript*, January 15, 1998.
- 4 Bureau of Oceans and international Environmental Scientific Affairs Office of Global Change, Climate Action Report, Submission of the United States of America Under the United Nations Framework Convention on Climate Change, Department of State Publication, 1997.
- 5 刘洪主编, 国际统计年鉴, 北京: 中国统计出版社, 1997.
- 6 国家统计局交通统计司编, 中国工业经济统计年鉴(1995), 北京: 中国统计出版社, 1996.
- 7 第三次全国工业普查办公室编, 中华人民共和国 1995 年第三次全国工业普查资料汇编(综合卷、行业卷), 北京: 中国统计出版社, 1997.
- 8 国家统计局编, 中国统计年鉴(1995), 北京: 中国统计出版社, 1995.
- 9 国家统计局编, 中国统计年鉴(1996), 北京: 中国统计出版社, 1996.
- 10 气候变化国家研究专家组, “气候变化国家研究”最终报告, 1996.
- 11 中国国家科委社会发展科技司亚行项目, “中国的全球气候变化国家研究对策研究”最终报告(中文版), 1994.
- 12 IPCC / OECD, Joint Programme, *IPCC Draft Guidelines for National Greenhouse Gas Inventories*, IPCC / OECD Joint Programme, Paris, 3 Volumes, 1994.

Preliminary Estimation of Emission of HFCs, PFCs and SF₆ from China in 1995

Zhang Renjian, Wang Mingxing, Yang Xin and Wang Yuesi

(State Key Laboratory of Atmospheric Boundary Layer Physics and Atmospheric Chemistry,
Institute of Atmospheric Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029)

Abstract The emission of hydrofluorocarbons (HFCs), perfluorocarbon (PFCs) and sulfur hexafluoride (SF₆) from China in 1995 are estimated primarily as 2 244 t, 2 581.2 t and 215 t, which account for 0.9%, 6.45% and 3.7% of the world total emission, respectively.

Key words: hydrofluorocarbons; perfluorocarbon; sulfur hexafluoride; emission