

列入《关于持久性有机污染物的 斯德哥尔摩公约》的全氟辛基磺 酸及相关化学品使用的最佳可行 技术和最佳环境实践指南

初稿

2012 年 7 月



unitar

United Nations Institute for Training and Research



免责声明

本出版物代表作者个人观点，且不一定反映斯德哥尔摩公约秘书处（SSC）、联合国环境计划署（UNEP）、联合国工业开发组织（UNIDO）、联合国训练研究所（UNITAR）、联合国（UN）及其他捐助组织的意见。SSC、UNEP、UNITAR 或 UN 不对内容的准确性或完整性承担责任，也不承担任何因使用或依据本出版物内容而直接或间接产生的任何损失或损害的责任。

目录

目录	3
图索引	7
缩略词表	8
1. 介绍.....	11
 1.1 目的	11
 1.2 本文件的结构及用途.....	11
 1.3 全氟辛基磺酸及其盐类, 以及全氟辛基磺酰氟	12
 1.3.1 公约附件 B 第三部分所列化学物质	12
 1.3.2 性质	12
 1.3.3 风险	12
 1.3.4 生产和使用	12
2. 现有及替代化学反应和工艺的过程说明	15
 2.1 涂料及浸染物	15
 2.1.1 介绍	15
 1.3.5 纺织、造纸和皮革	18
 1.3.6 地毯	21
 1.3.7 造纸及包装	21
 2.2 杀虫剂	22
 2.2.1 简述	22
 2.2.2 现有用于控制里氏火蚁及白蚁的杀虫剂	22

2.2.3 用于切叶蚁防治的全氟辛基磺酸相关物质和杀虫剂替代产品	22
2.3 航空液压油.....	23
2.3.1 全氟辛基磺酸及替代化学品	23
2.4 泡沫灭火剂.....	24
2.4.1 抛光工艺	24
2.4.2 泡沫类型	24
2.4.3 水成膜泡沫的选择	25
2.5 装饰及硬金属电镀工艺.....	26
2.5.1 全氟辛基磺酸及替代化学品	26
2.5.2 塑料电镀	27
2.5.3 橡胶和塑料产品	27
2.6 化学驱动油和天然气的生产	27
2.6.1 全氟辛基磺酸及替代化学品	27
2.7 电子行业.....	27
2.7.1 全氟辛基磺酸及替代化学品	27
2.7.2 半导体行业	28
2.7.3 摄影行业	32
3. 全氟辛基磺酸化合物管理的最佳可行技术/最佳环境实践原理	33
3.1 最佳可行技术/最佳环境实践措施的概述.....	33
3.1.1 存储、处理、计量、分配和运输	33
3.1.2 改进原材料使用的知识	33
3.1.3 化学品使用的最小化/最优化	34
3.1.4 设备	34
3.1.5 小结	34
3.2 水资源管理，废气和固体废物管理.....	35
3.3 废物流的处理及知识.....	36

3.3.1 预验收工序	36
3.3.2 验收工序	37
3.3.3 采样工序	37
3.3.4 接收设施	38
3.4 职业健康和安全措施.....	39
3.4.1 全氟辛基磺酸的操作注意事项	39
3.4.2 特殊防护和个人防护：全氟辛基磺酸	40
3.4.3 急救措施	40
4. 各工艺类别的具体最佳可行技术/最佳环境实践措施	42
4.1 涂层和浸渍.....	42
4.1.1 化学品使用的最小化/最优化	42
4.1.2 纺织品和室内装潢的疏水抛光应用	43
4.2 杀虫剂	44
4.3 消防泡沫.....	45
4.3.1 库存管理	46
4.3.2 泡沫使用训练	46
4.3.3 防止意外释放	46
4.3.4 释放的响应	48
4.3.5 残余（废弃）材料的管理	49
4.4 装饰和硬质金属的电镀工艺	50
4.4.1 装饰和硬质金属电镀中的六价铬电解质	51
4.4.2 塑料电镀	51
4.4.3 其他的电镀系统	52
4.4.4 避免或者减少全氟辛基磺酸排放到环境的措施	52
4.4.5 从废水中去除全氟辛基磺酸	54
4.4.6 全氟辛基磺酸和替代化学品	56

4.5 化学驱动石油和天然气的生产	58
4.5.1 油井增产步骤	58
4.6 半导体行业.....	59
4.6.1 泄漏的回收利用	59
4.6.2 含全氟辛基磺酸产品的存储	59
4.6.3 标明存储地点	60
4.6.4 运输	60
4.6.5 添料	60
4.6.6 对于使用全氟辛基磺酸的设备的措施	60
4.6.7 处理全氟辛基磺酸存储容器或者添料时的泄漏	61
4.6.8 全氟辛基磺酸排放量的确定	61
4.7 摄影行业.....	62
4.7.1 显影的有关措施	62
5. 最佳环境实践的指南/准则	63
5.1 环境保护管理系统	63
5.2 其他环境管理系统考虑	64
5.3 员工的特定教育和培训	65
5.4 行业考虑	65
6. 参考文献	67

图索引

图 2-1: 浸轧法的基本流程 (IPCC, 2003)	19
图 2-2: 全氟辛基磺酸应用于电子行业的供应链	28
图 2-3: 全氟辛基磺酸用作半导体生产过程中间物的不同步骤	29
图 2-4: 全氟辛基磺酸及其相关化学物质的光致抗蚀性在光刻过程中的重要应用概述.....	30
图 2-5: 全氟辛基磺酸及其相关化学物质作为防反射涂层在光刻过程中的重要应用概述.....	31
图 4-1: 铬浴槽表面的泡沫屏障	51
图 4-2: 镀铬的闭环 (Hauser, 2011)	54
图 4-3: 丙烯腈-丁二烯-苯乙烯塑料镀铬的流程和系统运作 (Schwarz, 2011)	55

缩略词表

ABS	丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物
AFFF	水成膜泡沫
APEO	烷基酚聚氧乙烯醚
AR-AFF	耐酒精水成膜泡沫
ARC	防反射涂层
AR-FFFFP	耐酒精氟蛋白形成膜
AR-FP	耐酒精氟蛋白泡沫
BARC	底部防反射涂层
BAT	最佳可行技术
BEP	最佳环境实践
BOD ₅	5 日生物需氧量
BPM	桶每分钟
BREF	最佳可行技术参考文件
CCD	电荷耦合装置（捕获数字图像技术）
CMC	临界胶团浓度
COD	化学需氧量
COP	缔约方大会
DUV	深紫外线
DWR	耐久性防水剂
ECF	电化学氟化作用

EMS	环境管理体系
ETFE	四氟乙烯
EtFOSA	乙基 N-辛烷磺酰胺
FFFFP	氟蛋白泡沫形成膜
FOSA	N-辛烷磺酰胺
FOSE	N-烷基全氟辛基磺酰胺乙醇
FP	氟蛋白泡沫
IBC	中型散装集装箱
INPEV	空包装处理国家研究所
LCD	液晶显示器
MSDS	材料安全数据表
PBT	持久性、生物累积性和毒性
PFAS	全氟烷基磺酸盐
PFBS	全氟丁基磺酸盐
PFC	全氟化合物
PFOS	全氟辛基磺酸
PFOSA	全氟辛基磺酰胺
PFOSF	全氟辛基磺酰氟
POPRC	持久性有机污染物审查委员会
POPs	持久性有机污染物
PPE	个人防护装备

PVD	物理气相沉积
R&D	研发
STMP	金属及塑料表面处理
TARC	顶部防反射涂层
THPFOS	四氢化全氟辛基磺酸
TLV	最高允许浓度
UNEP	联合国环境规划署
US EPA	美国环境保护局
VOC	挥发性有机化合物

1. 介绍

1.1 目的

“最佳可行技术”这个概念的目的不在于对特定技术或工艺进行描述。最佳可行技术（BAT）是指，除了最适用的特定技术之外，可获得的最有效且最先进的技术。最佳环境实践（BEP）是对最恰当的环境控制措施及政策组合（斯德哥尔摩公约第 5 条第 f（V）款）的应用进行了描述。

斯德哥尔摩公约第 3 条第 6 款要求享有某一特定豁免权或某一可接受用途的任何缔约方应采取适当措施，确保此种豁免或用途下的任何生产或使用都以防止或尽最大限度减少人类接触和向环境中排放的方式进行。制定该指南文件旨在指导缔约方恰当地应对全氟辛基磺酸（PFOS）及其相关物质的风险。

1.2 本文件的结构及用途

第 1 章概述了本文件的目的和结构。本章还简单描述了 PFOS 直接涉及斯德哥尔摩公约规定（第 5 条、附件 B 和附件 C）的性质及用途，以及这些条款中所规定措施的摘要。

第 2 章描述了涉及 PFOS 使用的多种工艺流程，以及替代这些流程所需考虑事项的指南。

第 3 章概述了基本指南、使用原则以及规避复杂流程所需注意事项。

第 4 章包括提供了第 2 章中所列工艺流程的特定指南。

第 5 章提供了用于 PFOS 管理的最佳环境实践的基本指南。

1.3 全氟辛基磺酸及其盐类，以及全氟辛基磺酰氟

1.3.1 公约附件 B 第三部分所列化学物质

全氟辛基磺酸（PFOS）是一种完全氟化的阴离子物质，通常用作盐类或用于高分子聚合物中。PFOS 及其密切相关的化合物，即可能含有 PFOS 杂质的物质或可以生成 PFOS 的物质，均属于全氟烷基磺酸盐（PFAS）。

1.3.2 性质

尽管虽然被划分为脂肪族，PFOS 并不具备其他持久性有机污染物（POPs）的典型结构，但具有持久性、生物积累性及生物放大特性；然而，PFOS 可附着在血液和肝脏的蛋白中。PFOS 具有长距离迁移的能力且满足公约定义的毒性标准。

1.3.3 风险

在持久性有机污染物审查委员会（POPRC）第二次会议上，POPRC 采纳了对全氟辛基磺酸基化合物的“风险预测”提案。在 POPRC 第三次会议上，POPRC 采纳了全氟辛基磺酸基化合物“风险管理评估”提案。有关 PFOS 所引发风险的更多信息，请登录 www.pops.int 网站查询“New POPs”目录下的文件。

1.3.4 生产和使用

PFOS 及 PFOS 相关物质列入公约附件 B 的第一部分列表中，公约附件 B 第三部分对这些化学物质的相关问题进行了具体阐述。除已向秘书处声明其生产和/或使用活动处于附件 B 第一部分中所描述的某一特定豁免或某一可接受用途的缔约方之外，其他所有缔约方应消除 PFOS 及其相关物质的使用。因此，少数国家仍在生产或使用 PFOS。

下表给出了公约列出的用于可接受用途或特定豁免的清单。禁止使用未在公约清单中列出的使用类别，由 POPRC 编制的《全氟辛基磺酸及其衍生物的替代品指南》(UNEP/POPS/POPRC.6/13/Add.3 的, 2010)已对这些类别进行了鉴别和阐述。根据第 SC5-5 号决议的要求，缔约方大会（COP）要求持久性有机污染物审查委员会

(POPRC) 就全氟辛基磺酸 (PFOS) 开放式使用的替代品的鉴定和评估编制技术文件，并于 2012 年 10 月召开的 POPRC 第八次会议上考虑该技术文件。技术文件中就全氟辛基磺酸 (PFOS) 开放式使用的替代品的鉴定及评估问题提供的信息参见文件 UNEP/POPS/POPRC.8/INF/17。

可接受用途	特定豁免
<ul style="list-style-type: none"> • 光学成像 • 半导体光阻及防反射涂层 • 合成半导体及陶瓷过滤器腐蚀剂 • 航空液压机液 • 闭合回路系统中的金属电镀（硬金属电镀） • 特定医疗设备（例如：乙烯-四氟乙烯共聚物 (ETFE) 涂层以及不透射乙烯-四氟乙烯产品、体外诊断医疗器材，以及电荷耦合元件彩色滤光片） • 泡沫灭火剂 • 用于阿塔属和顶切叶蚁属的切叶蚁控制的害虫诱饵 	<ul style="list-style-type: none"> • 半导体及液晶显示器 (LCD) 行业的光掩膜板 • 金属电镀（硬金属电镀） • 金属电镀（装饰性电镀） • 彩色打印机和彩色复印机的电子电气元件 • 用于红色里氏火蚁及其白蚁控制的杀虫剂 • 化学驱动油类产品 • 地毯 • 皮革及服装 • 纺织及室内装潢 • 纸类及包装 • 涂料及涂料添加剂 • 橡胶及塑料

如第 2 章中所述，尽管在某些用途中可以使用 PFOS 替代品，但发展中国家情况则有所不同，仍需要分阶段引入替代品。

例如光学成像、半导体材料或航空液压机液的某些应用被认作是可接受的，在一定程度上是由于迄今为止还未能完全开发出技术上可行的 PFOS 替代品。

对于全氟辛基磺酸主要产品类别及应用的说明，参见《关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约》所列的全氟辛基磺酸（PFOS）及相关化合物清单指南（PFOS Inventory Guidance; Secretariat of the Stockholm Convention, 2012）。

DRAFT

2. 现有及替代化学反应和工艺的过程说明

本章简要概述了涉及全氟辛基磺酸（PFOS）及相关物质的不同工艺过程，以及每一过程的 PFOS 可行替代化学反应。此处说明的工艺过程主要针对获得许可的 PFOS 生产及使用过程。有关替代流程的信息也可参见对于每一流程的说明中。

很多使用 PFOS 的流程均已被替代产品取代。更多有关 PFOS 替代品的具体信息可以参见 PFOS 及其衍生物替代品指南(UNEP/POPS/POP/RC.6/13/Add.3, 2010)以及技术文件。

2.1 涂料及浸染物

2.1.1 介绍

多年来，氟表面活性剂一直被用作涂料添加剂。对于任何一种能够被成功应用的涂料而言，其首先应能将其所作用的基底进行润湿。若需要高光效果，则涂料还必须要在基底上流平。通常，涂料比需要进行喷涂的基底具有更高的表面张力，该性质对于润湿过程具有不利影响；其解决方案则是通过各种类型的表面活性剂降低涂料的表面张力。在降低涂料表面张力方面，氟表面活性剂比其他类似的碳氢类表面活性剂更有效，这意味着可以使用更低水平的表面添加剂实现更低的表面张力。在很多喷涂过程中，协助润湿效果的增加对于喷涂过程的成功实现具有重要作用。

由于氟表面活性剂使用造成了材料表面张力削减效果，使得这类材料在增强流平过程分布方面非常有用，且其效果通常高于碳氢类表面活性剂。涂料行业增加水剂产品的生产以降低挥发性有机化合物（VOCs）的生成，这使得涂料与有机涂料溶剂相比具有像水一样很高的表面张力，从而降低其润湿基底表面的能力。总体而言，通过添加碳氢类表面活性剂生产的具有较低表面张力的涂料，在润湿及流平方面具有更好的效果。

全氟辛基磺酸及其替代化学过程

众所周知，在一定浓度条件下，氟表面活性剂降低表面张力的能力优于表面活性剂替代物质（有关商业氟表面活性剂的技术以及重要性质的详细讨论，参见 Kissa 1994; Taylor 1999; Buck et al. 2011. 全氟烃基链越长，表面张力越低）。

随着长链全氟烷基表面活性剂的商业化引入，大量证据表明长链全氟烷基表面活性剂材料，包括氟表面活性剂，在持久性、生物积累性及毒性（PBT）方面对环境具有实质性影响。有关此类化学品的 PBT 量级及关切通常与全氟烷基的链长直接相关；这些量级及关切不仅只由氟表面活性剂本身引起，其化学降解形式也是原因之一。

这些观察结果已经促使用于涂料添加剂的氟表面活性剂行业进行重组。长链氟表面活性剂大型供应商（例如，杜邦、日本大金，3M 等），已经停止或正在停止长链氟表面活性剂的生产和销售，而转向短链替代品。现在，表面活性剂的发展目标似乎是 $-(CF_2)_6F$ 即“C₆”技术。3M 公司已经向基于 $-(CF_2)_4F$ 的“C₄”技术转移。OMNOVA Solution 公司已经尝试远离基于“C₁”（-CF₃）和“C₂”（-CF₂CF₃）的氟表面活性剂的主流市场。

对于 PBT 问题的忧虑，还造成全球监管机构对于淘汰“长链”氟化物质向“短链”氟化物质发展的迫切诉求，而该类物质目前被认为是具有更为乐观的整体环境效益（OECD, 2010）。然而，现有研究却集中在新兴短链化合物的环境及健康特性，但现有科学文献还尚未对其进行较为全面的描述。

现有喷涂工艺

尽管通常在涂料调配过程中加入氟表面活性剂，但事实上可以在任意时间将其加入。所有的表面活性剂通常以高浓度水平加入并且超过临界表面胶团浓度（CMC）。由于表面活性剂在润湿、流平过程中的使用属于分子水平而非聚合物水平，因而需要时间进行分散。与碳氢表面活性剂相比，氟表面活性剂需要更多的时间从聚合态分散为分子态。如果已备好测试配方并准备进行研发测试，这种情况则会更为典型。

通常会将去泡剂与氟表面活性剂一起使用。存在时间长的大量泡沫更适宜氟表面活性剂的物理化学性质，特别是在进行涂料混合的特殊条件下。对于气泡量及泡沫寿命的选择通常有赖于表面活性剂的类型及全氟烃基链的长度

(“C₁”≤“C₂”<“C₄”<“C₆”<“C₈”）。非极性氟表面活性剂表现出很低的气泡能力，而极性氟表面活性剂（阴离子及阳离子）表现出更强的气泡能力。

氟表面活性剂的利用率与表面张力削减和能效趋势保持一致。表面活性剂的全氟烃基链的链长越短，则添加量越高。在要达到足够润湿及流平效果的情况下，氟表面活性剂的添加水平在很大程度上有赖于涂料的配方。对于水基涂料，则对于氟表面活性剂的使用水平要求，以涂料的重量计算，通常接近临界胶团浓度水平，其范围大约在 50ppm 至 500ppm。然而，溶剂型涂料则要求更高的添加剂水平，以涂料的重量计算，其范围在 500ppm 至 5,000ppm。

地板蜡是涂料的一种典型用途而且也是氟表面活性剂最大的消费去向之一。地板蜡必须具有能够将可能由低表面张力材料构成或被低表面张力物质污染的地板润湿的能力。恰当的润湿过程要求表面活性剂（氟表面活性剂）具有确保涂料能够获得足够低的表面张力的能力。除此之外，高光效果非常适用于地板蜡。氟表面活性剂在缓和因面张力梯度而造成的涂料缺陷及高光降低方面有着非常优秀的表现。因此，对于有着相似要求的任何涂料均可通过使用氟表面活性剂进行调配。

地板蜡已经构成一种独特的涂料子集，包括使用方式、根据要求去除并用于其他途径以及最终直接排入废水。上述流程与典型涂料（如油漆）的不同之处在于，不同于其他涂料，地板蜡可以直接暴露在环境中，通过风化作用或其他形式的作用，以原始物质或以氧化、光解或酸反应降解产物的形式经过筛选后进入环境。由于大多数城市污水处理设施所使用的技术和化学品不能应对所有问题，因而将废弃的地板蜡直接排入污水系统的处理方式会对环境造成威胁。对于氟表面活性剂，这种情况则更为典型。氟表面活性剂处理后所剩物质的类型有赖于氟化物的性质；然而，降解过程通常以氧化方式完成，因而产生全氟羧酸并汇入水体。如上文所述，长链全氟烃基表面活性剂存在 PBT 方面的担忧。总之，氟表面活性剂所造成的环境暴露和污染可以通过使用短链表面活性剂进行削减或消除。

最终，氟表面活性剂的使用和选择将有赖于材料是否能提供无需从其他表面活性剂获取的必要性能或效益。迄今为止，由全氟辛基磺酸向短链含氟表面活化剂转换的问题已被成功列入考虑范围（OECA, 2010）。

1.3.5 纺织、造纸和皮革

氟表面活性剂和聚合物已被用于纺织和皮革油水脱除处理以及泥土和污物去除，同时也可用于造纸工艺的油脂及水分脱除。在需要时，氟化聚合物会被用于纺织品染色以及防水处理，但必须保证具有透气性（空气和水蒸气穿透能力）。这些物质通常被用于居家用品纺织，例如室内装潢品及户外穿着，特别是包括制服及鞋在内的工作着装。

氟表面活性剂是被最早使用的活性剂，但迅速被高分子氟化聚合物代替，且多为氟化聚乙烯。作为典型的水性聚合物分散体，氟化聚合物通常经过稀释，可将之用于纺织、皮革或造纸，之后烘干。聚合物具有强力吸附能力，在某些情况下可通过化学作用附着在纺织品、皮革或纸张表面。对于纺织品和皮革，聚合物用在清洗过程之后，用于延长所处理材料的寿命。

抛光工艺

一般来讲，后整操作根据使用表面涂层或通过纸、纺织品、皮革或其他材料表面浸渍的方式被划分为多种机械后整工序。

后整工艺的总体目标在于提升经后整产品的外观，并提供通过后整流程希望得到的色彩、光泽、触感、弹性、附着力和耐磨程度等性能特点，以及包括延展性、易断性、光强及汗渍牢度、水蒸气穿透能力及抗水能力等最终使用所需性质。

可通过多种后整操作来提高经后整物品的外观及触感（IPPC, 2003）。

使用表面涂层的目的在于提供以下性能：

- 防止污染（水、油、土壤等）。
- 调整、增强染整色彩或掩盖瑕疵。

- 调整手感及光泽效果。
- 样式美观或效果奇特。
- 根据顾客要求进行调整。

现有喷涂工艺

这些过程涉及薄膜的使用或在纸、纤维、膜、金属箔片或片料表面粘贴功能性材料（即氟化物）。

市场上有多种喷涂技术，包括：

- 凹版涂布
- 逆转辊涂布
- 刀辊式涂布
- 间隙涂布
- 量杆涂布
- 挤压式涂布
- 浸入式涂布
- 帘膜式涂布
- 气刀涂布

现有浸渍工艺

通常氟化物防水剂通过浸轧法与其他后整助剂联合使用，参见图 2-1。

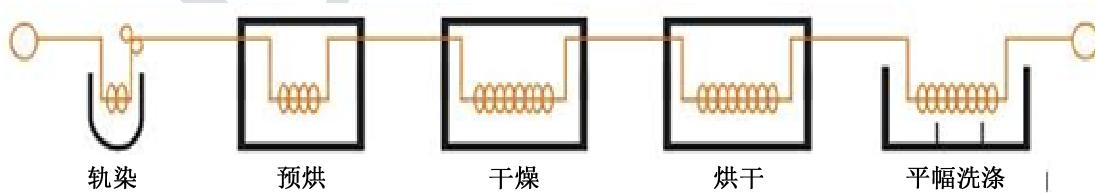


图 2-1：浸轧法的基本流程 (IPCC, 2003)

备注：烘干过程有时也称为固化或固着。

多数情况下，可同时使用能够实现自我分子排斥的“增量剂”和氟化物防水剂。“增量剂”的使用使得氟化物的需求量降低，从而使得此项处理过程的成本得到相应降低。使用氟化物防水剂的后整处理存在排放含挥发性有机化合物（VOCs）的尾气。这些排放物源于以下方面：

- 配方中的溶剂（酮类、脂类、醇类及二醇类）。
- “增量剂”在高温条件下的裂解产物，例如醇类和酮类，但也包括肟特别是二丁肟（具有致癌效应）。
- 具有释放有机氟副产物的有机氟组分。

在水污染方面，聚硅氧烷、三聚氰胺以及氟碳树脂已被认定为具有低生物降解性及低生物消除性的物质（IPPC, 2003）。

纺织、造纸及皮革化学

全氟辛基磺酸及替代化学品

氟化后整工艺是唯一能够提供持久及有效疏水防油特性的已知技术。在历史上，基于全氟辛基磺酰物（PFOS 基）的电化氟化化学技术就曾被应用过。全氟辛基磺酸相关物质被用于进行纺织品处理，但就 PFOS 本身而言，其在文献中出现的量就高达 2%（质量浓度）。此外，基于氟调聚物技术的高聚物也曾被应用过。如上所述，主要生产商联合全球决策者已经停止氟化产品的生产并就转向“短链”氟化产品达成一致。新的短链产品，目前被认为是能够实现所需效果的最佳可行技术，已经获得生产、销售及使用的许可，并且已经被证实能够提供纺织、皮革及造纸行业所需特性的能力。

纺织品疏水抛光工艺替代产品

对于据大多数的用途而言（如室外着装、帐篷、遮阳棚等），织物具有持久的防水性（DWR）是使用者对于织物特性的主要要求。对于这些用途而言，目前有几类并非基于持久稳定分子结构的氟碳替代产品：

- 含有石蜡金属盐成分的蜡基防水剂。

- 改性疏水聚氨脂（如被称为树形分子的改性疏水超支化聚氨酯）。
- 硅树脂。
- 含有改性三聚氰胺甲醛树脂的树脂型防水剂。

例如烃类石蜡以及硅树脂等非氟化替代产品技术能够提供持久的防水能力（DWR; aka 疏水性），但却不能防止油类及土壤污染。如果需要防止油类、血液或土壤污染的问题，氟化高聚物则具有相应的能力。

随着替代产品技术的全球商业化发展，纺织、皮革及造纸处理工艺已无需继续使用含有或释放 PFOS 或由 PFOS 衍生而来的化学品。由于这些替代产品具有独特的性质，因而纺织行业应根据其对化学品使用想要达到的具体目标，对替代产品的最佳可行技术和最佳环境表现进行仔细挑选。

1.3.6 地毯

氟化高聚物可被应用于原材料，为人造纤维或天然纤维（如，羊毛）的地毯制造过程提供防污防尘保护。其中，氟化高聚物最重要的特性是排斥油状污物。此类产品通常为氟化高聚物的水性分散液，可以通过烘干后向织物喷洒或使氟化高聚物水溶液起泡的方式进行使用。氟化高聚物能够稳定附着在地毯纤维表面并具有耐摩擦耐清洗的能力。

在地毯制造过程中，其化学品曾经使用和当前使用的情况与纺织、皮革和造纸处理工艺相同（参见 2.1.2 小节）。由于全球范围内存在商业上可行的完全有能力的、且可接受的替代技术，因而没有必要在地毯处理工艺过程中，再继续使用 PFOS 衍生化合物，含有或者释放 PFOS 的化学品。

1.3.7 造纸及包装

氟化物可被用于造纸染色及纸板涂油及防水，因而其在整个造纸行业的应用比例很小（约为 8%），其目标使用领域是对于油脂保护要求较高的特种纸行业。这类铜版纸对于食品行业具有重要意义。

与地毯、纺织及皮革相似，PFOS 是作为高聚物的一部分而非其本身被应用到造纸工艺。此外，有些 PFOS 作为高聚物杂质成分，会增加残留物中 PFOS 的含量，通常范围在 1%左右（Kara et al., 2010）。

如第 2.1.2 节所述，在造纸工艺中无需使用含有或释放 PFOS 或是由 PFOS 衍生而来的化学品。目前世界范围内已经存在足以实现 PFOS 效果的商业化替代产品。

2.2 杀虫剂

2.2.1 简述

乙基辛烷磺酰胺（EtFOSA；氟虫胺；CAS：4151-50-2），也称作氟虫胺，既是一种表面活性剂也是一种用于对抗白蚁、蟑螂以及蚂蚁的杀虫剂。

除了作为杀虫剂外，氟表面活性剂可以用作杀虫剂产品的惰性表面活性剂（增强剂）。两类 PFOS 相关物质——N-乙基-N-[(十七烷氟辛基)磺酰基]-甘氨酸钾盐（CAS：2991-51-7）及二甲基-3-全氟辛基磺酰胺基丙基铵盐碘化物（CAS：1652-63-7），已经获得美国杀虫剂配方认可。上述两种化学物质均存在其他用途，例如清洁剂。PFOS 衍生物可用作杀虫剂是由于其被认作为惰性物质且对人体无毒。

2.2.2 现有用于控制里氏火蚁及白蚁的杀虫剂

氟虫胺是一类全氟辛基磺酸（PFOS）相关物质，曾以 0.01-0.1%的浓度被用作杀虫剂（OECD, 2006），用量高达每年 17 吨。

根据提交至斯德哥尔摩公约秘书处的信息，氟虫胺在中国被用于害虫防治（用于控制蟑螂、白蚁及火蚁）（UNEP/POPS/POPRC.6/13/Add.3, 2010）。

2.2.3 用于切叶蚁防治的全氟辛基磺酸相关物质和杀虫剂替代产品

在巴西，氟虫胺仍被用作生产控制切叶蚁的灭蚁饵料的有效成分。切叶蚁属于阿塔切叶蚁属（saúvas）及顶切叶蚁属（quenquéns），是造成该国家农业灾害的主要原因。

目前，巴西国内已经注册的用于生产切叶蚁诱饵的有效成分包括氟虫胺、氟虫腈和毒死蜱。然而，与氟虫胺相比，后两种物质对人体及环境具有显著毒性。此外，这些物质的效果也已受到质疑。因此，巴西已经开始研究新的替代产品。目前在巴西，在取得相同效果的情况下，氟虫胺尚不能被已注册的任何商业化产品有效替代。氟虫胺的所有性质均可满足作为蚁饵的必要条件，因而氟虫胺仍是控制切叶蚁的唯一有效选择。

切叶蚁与外来蚂蚁（城市蚂蚁）在包括营养行为等很多方面存在不同。这些差异解释了为什么特定的组分对于城市蚂蚁控制有效而对于切叶蚁控制无效。对于苯氧威、毗丙醚、除虫脲、氟苯脲、silaneafone、苯基噻二唑脲、特氟龙、扑海因及甲氧普林对于切叶蚁控制效果进行了检测，但检测结果显示其均无效果。用于切叶蚁控制诱饵的杀虫剂组分应在被摄入后具有低浓度致死性且表现出延迟的中毒行为。自 1958 年以来，很多国家对用于蚂蚁控制的逾 7,500 种化学物质进行过研究。但在 7,500 种化学物质中，仅有不足 1% 表现出了其相应性能。

（UNEP/POPS/POPRC.6/13/Add.3, 2010）

2.3 航空液压油

2.3.1 全氟辛基磺酸及替代化学品

在航空液压油的生产过程中，PFOS 相关物质或前体物质（如，全氟辛基磺酸），通常以 0.1% 的含量被用作添加剂（UNEP/POPS/POPRC.6/13/Add.3, 2010），其作用是防挥发、防火及防腐蚀。

有关这一领域的替代品信息存在不确定性。航空液压油中不含氟化物，但却以诸如磷酸酯和其他非全氟辛基磺酸的化学物质为基础。据报道，寻找替代品的研究已经进行了 30 年。尽管有报道声称曾对几类不同的化合物进行过测试，但氟调聚物及非氟化物均不能在性能或安全标准上满足行业要求。全氟乙基环己烷磺酸钾（CAS: 67584-42-3）是一类非全氟辛基磺酸前体物，并且已被用于液压油。然而，

以往生产该化学品的 3M 公司已经停止生产活动，这极有可能是由于缺乏市场需求造成的(UNEP/POPS/POPRC.6/13/Add.3, 2010)。

2.4 泡沫灭火剂

2.4.1 抛光工艺

水成膜泡沫 (AFFF)，有时也称作液态泡沫灭火剂，是对全球范围内广泛用于保护生命及财产的消防和/或蒸汽控制产品的统称。水成膜泡沫与其他泡沫灭火剂的不同之处在于，含有很低比例的氟化表面活性剂（氟表面活性剂）。这一关键组分为该产品提供了独特的性能，使得其在防火及灭火方面极为有效，特别是 B 级易燃液体事故。水成膜泡沫产品可被用于固定或可携带系统中（例如，自动喷水灭火系统、手持灭火器、便携式钢瓶和灭火车（消防车）等）。多数情况下，水成膜泡沫以浓缩液形势出售，通常根据其使用过程中与水的混合比例进行命名，例如 3% 或 6%。

并不是所有情况下都必须使用泡沫灭火剂，只能根据对特定现场情况（紧急事故或生命财产保护系统设计）的详细分析以及对于建筑条例及规范的审阅进行产品的正确选择。需要注意的是，已证实泡沫灭火剂对于实现预设目标非常有效。

2.4.2 泡沫类型

已经研制出针对 A 类火灾（固体可燃物）和 B 类火灾（易燃液体）的泡沫。AFFFs 在用于应对 B 类火灾事故方面显得极为有效。

B 类泡沫主要有两种类型：合成泡沫和蛋白泡沫。

合成泡沫

水成膜泡沫及耐酒精水成膜泡沫是基于合成表面活性剂（但非氟化物）的合成泡沫。在应对含酒精或其他水溶性化合物存在的情况下，耐酒精水成膜泡沫十分有效。

蛋白泡沫

蛋白泡沫含有天然蛋白作为发泡剂；同时，与合成泡沫相比，其本身几乎不具备生物降解性。蛋白泡沫的类型包括常规蛋白泡沫（P）、氟蛋白泡沫（FP）、成膜氟蛋白泡沫（FFFP）、抗溶氟蛋白泡沫（AR-FP），以及抗溶成膜氟蛋白泡沫（AR-FFFP）。

水成膜泡沫的主要成分也是用于制造氟表面活性剂的化学品，此化学品已可通过多种工艺生产并具有不同的化学结构。

在 2000 年以前，用于水成膜泡沫的氟表面活性剂通常以全氟辛基磺酸（PFOS）为基础，因而会造成水成膜泡沫中含有 PFOS 或 PFOS 前体物。彼时，在某些特定产品及用途中也可使用基于长链氟调聚物技术的水成膜泡沫。但 3M 公司于 2000 年发布声明停止 PFOS 类产品生产后不久，发达国家市场上再未出现以 PFOS 为基础的水成膜泡沫。对于水成膜泡沫的供应，继而被以氟调聚物为基础的产品代替。在过去的几年里，氟调聚物水成膜泡沫产品的生产，已被混有短链氟表面活性剂的长链氟表面活性剂所代替。目前，在以氟调聚物为基础的水成膜泡沫中，全氟化物的分子链更短，通常为 6:2 高分子聚合物，并且趋于具有更低的生物累积效应和更低的毒性。以高分子聚合物为基础的水成膜泡沫不含 PFOS，但可能含有能被降解为全氟辛酸或具有更短分子链的全氟羧酸的组分。

2.4.3 水成膜泡沫的选择

对于特定场合使用的泡沫，其选择需在考虑多种因素的情况下做出决定。在进行此类抉择时，消防专家自然具有不可忽视的低位。在对用于防火或灭火用途的泡沫进行评估时，应对以下几点因素予以考虑：

- 是否需要使用泡沫？例如，对于 A 级事故，可能不需要使用任何泡沫就能实现现场控制。
- 如果认为使用泡沫是一种恰当且/或必要的选择，是否需要使用 B 类泡沫？尽管 B 类泡沫对于 A 类火灾也可能具有不错的效果，但其他技术可能也同样有效且更为适当。

- 如果出现 B 类灾情（易燃液体），那种 B 类泡沫可能最为适宜且最为有效？
- 对于需要使用 AFFF 或 AR-AFFF 的情况，是否考虑使用市场上的最新产品？在对现有 AFFF 年限及效果评估调查可能指出需要替换某种产品时，这个问题会浮出水面。

有关替代产品使用的参考文献可参见《全氟辛基磺酸及其指令指南》（UNEP/POPS/POPRC.6/Add.3, 2010）。如前所述，在制定使用及系统设计决策时，需对水成膜泡沫产品在保护生命财产安全方面的惊人效果予以重视。此时，消防专家的意见则是至关重要的。

2.5 装饰及硬金属电镀工艺

2.5.1 全氟辛基磺酸及替代化学品

在电镀行业，全氟辛基磺酸（PFOS）作为表面活性剂或润湿剂在实现镀层厚度及化学腐蚀性能均一方面十分有效（Zhou et al., 2003）。此外，PFOS 还可作为除雾剂在不污染附近渡槽同时减少因带出效应造成的损失（UNEP/POPS/POPRC.3/20/Add.5, 2007）。在镀铬工艺中，PFOS 可以降低气溶胶排放并改善工作环境。

PFOS 曾被用作装潢用镀铬工艺，但由于新技术使用三价铬而非六价铬从而使得这类用途已经基本被淘汰。尽管三价铬无法用于硬铬电镀，但在装潢及硬铬电镀方面正在使用某些非 PFOS 试剂。目前，欧洲市场上已经出现用于装潢镀铬及硬铬电镀的非氟化物替代品。这些替代产品很新，且其中部分仍处于测试阶段。这些可生物降解的替代产品似乎可以发挥作用，但在这些物质能够被使用前，仍需不断向渡槽中添加并搅拌。与此同时，以高分子聚合物为基础的表面活性剂也被用作为过渡技术。

2.5.2 塑料电镀

在电镀工艺出现之前，PFOS 是塑料生产的前处理过程（侵蚀）必要的润湿剂。PFOS 为用作侵蚀作用的铬酸或硫酸提供湿润的表面以及均一的化学侵蚀特性。

2.5.3 橡胶和塑料产品

全氟丁基磺酸盐（PFBS）衍生物或多种 C4-全氟化合物被用作橡胶模消泡剂中 PFOS 组分的替代品并用于塑料产品添加剂。更多有关 PFOS 替代品的信息可参见《全氟辛基磺酸及其指令指南》（UNEP/POPS/POPRC.6/Add.3, 2010）。

2.6 化学驱动油和天然气的生产

2.6.1 全氟辛基磺酸及替代化学品

据报道，在世界上的某些地区，PFOS 被用作油井增产表面活性剂，从而使得封闭在岩石颗粒微孔中的石油得以被开采。通常油井增产涉及一系列操作以实现增产目标。其中的两类主要操作是酸和水压。

PFOS 的替代品包括全氟丁基磺酸盐、以高分子聚合物为基础的氟表面活性剂或树脂、全氟烷基代胺、酸、氨基酸及硫醚酸。在世界上的绝大多数正在进行石油勘探及生产的地区，受油井增产服务条款限制的油品服务公司主要使用醇类、烷基酚、醚类、芳香烃、无机盐、甲基化醇和 alipathic 氟碳化合物作为油井增产试剂。油井增产服务主要包括腐蚀控制、水封控制、铁质控制、粘土控制、固体石蜡及沥青烯去除以及液体损失及改向防治。采收率提高操作已被纳入全球最佳方法。

2.7 电子行业

2.7.1 全氟辛基磺酸及替代化学品

电子电气设备通常由数百个零件及数千种工艺构成。PFOS 在电子行业用途多样，且在多个涉及电子电器部件的生产工艺中均有使用（参见图 2-2）。以 PFOS 为基础的化学品可用于数码相机、手机、打印机、扫描仪、卫星通讯系统、雷达系

统及相关产品的制造过程。PFOS 相关化合物作为生产过程化学品，在最终产品中大多不含 PFOS。

PFOS 可被用作合成半导体及陶瓷过滤器生产过程中的侵蚀工艺表面活性剂，进而作为侵蚀剂组分添加到工艺中，并在后续的冲洗处理过程中去除。

除污工艺可将金属线路板表面的通孔去除。PFO 在除污过程中可用作表面活性剂，例如侵蚀剂。可将 PFOS 加到除污试剂中，并在后续冲洗过程中去除。其他相关流程参见半导体行业（2.7.2 节）及金属电镀（2.5 节）内容。

全氟辛烷磺酸用于电子行业（日本）

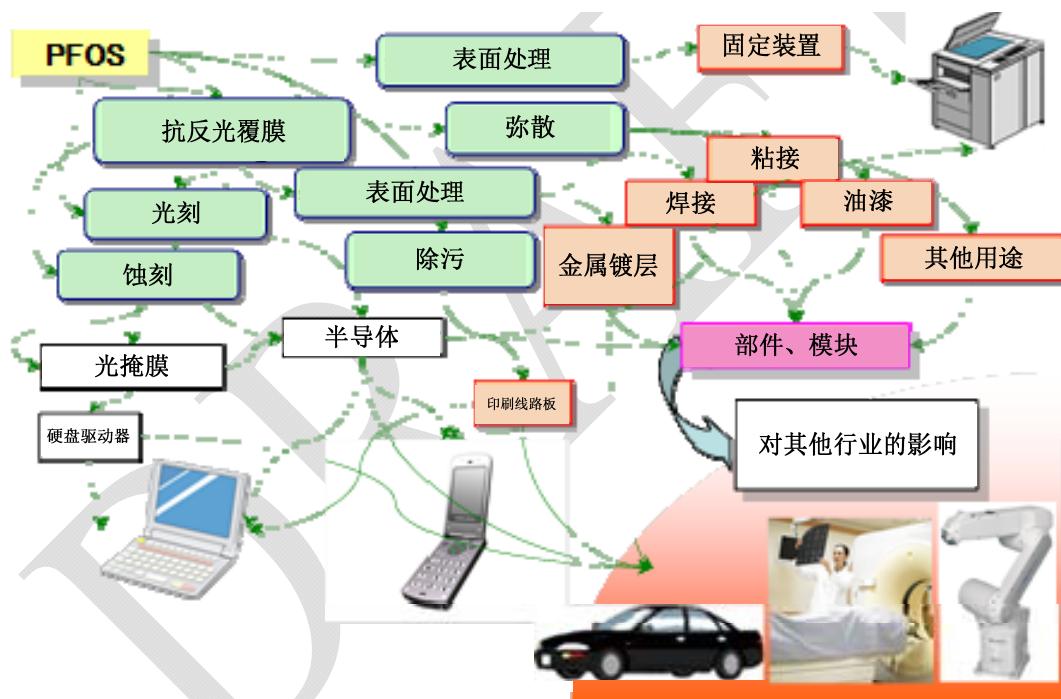


图 2-2：全氟辛基磺酸应用于电子行业的供应链

（来源：日本电子信息产业协会半导体董事会）

2.7.2 半导体行业

半导体行业需要 PFOS 和 PFOS 基化学物质，在高尖端光刻技术中来合成防腐蚀防反射的涂层。在缺少 PFOS 用于光致抗蚀和防反射涂层中的关键性应用的情况下

下，目前还不能实现高端半导体设备的生产。PFOS 是一种处理过程化学品，它一般不会存在于最后的成品—半导体设备。

半导体的生产制造由多至 500 道工序组成（参见图 2-3），涉及 4 个最基本的物理过程：

- 植入
- 沉积
- 蚀刻
- 光刻

光刻是上述 4 个物理过程中最重要的一环。它对其他三个物理过程，或者说是整个生产过程的成功操作起到了至关重要的作用。它塑造和隔离了接口和晶体管；它决定了金属连接；它勾勒出了形成晶体管的电子线路；并且它还把上述部件连接在一起。据相关报道，光刻代表了 500 道工序中的 150 道。光刻也是半导体微型化的基本组成部分。（RPA 协会, 2004）

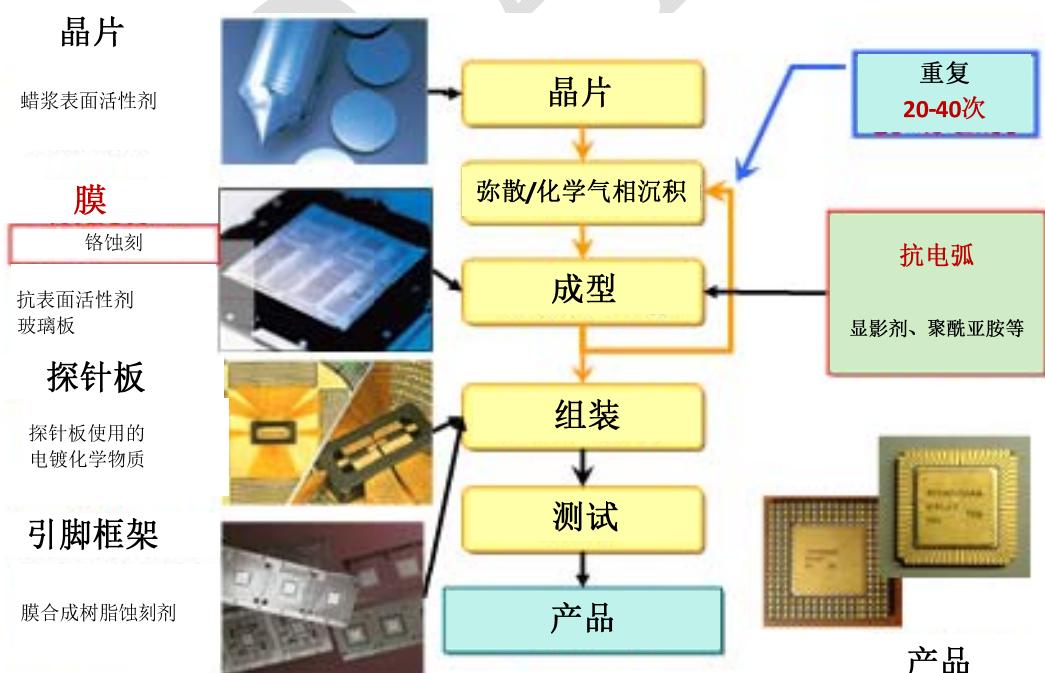


图 2-3：全氟辛基磺酸用作半导体生产过程中间物的不同步骤

备注：红色标志的过程与 PFOS 相关化学物质存在关联。资料来自日本电子信息产业协会半导体董事会

PFOS 减少了表面张力和腐蚀液体的反射。在半导体行业中，这些特质对于精确的光刻是至关重要的（光致抗蚀剂和光掩模）。在下列的重要的光刻应用中，需要少量的辛烷磺酸相关化学物。光刻应用于实现制造高性能的小型半导体芯片所要求的准确性和精确性起到了决定性的作用：

- 超精细图案化/光致抗蚀剂作为光照酸发生器和/或表面活性剂
- 防反射涂层作为特定的表面活性剂

暴露设备的激光波长很短，因此不能到达抗蚀剂的底部。
光照酸反应器可以解决这一问题。

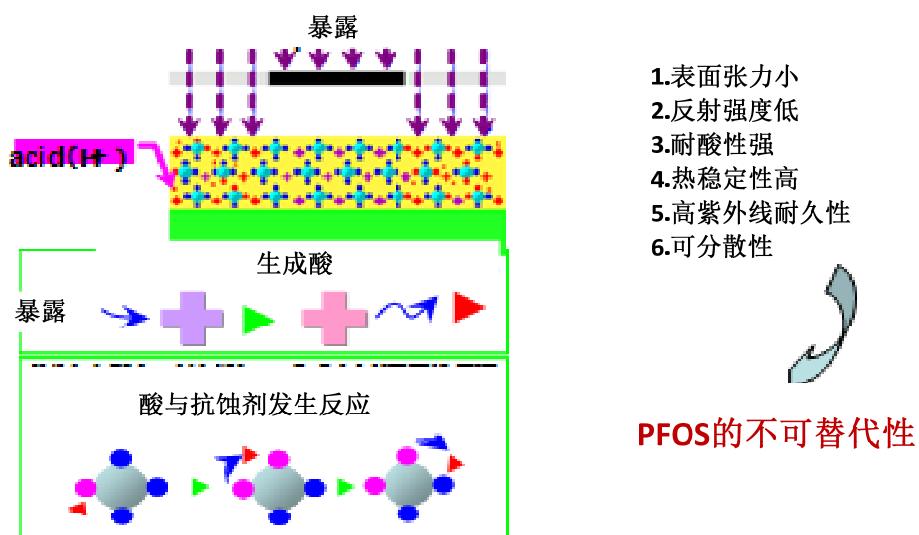


图 2-4：全氟辛基磺酸及其相关化学物质的光致抗蚀性在光刻过程中的重要应用概述

来源：日本电子信息产业协会半导体董事会

备注：1 到 6 描述了 PFOS 及其相关化学物质作为光致抗蚀剂成分的重要功能。

PFOS 做为光致抗蚀物质的成分（参见图 2-4），包括光照酸反应器，或表面活性物质，或防反射涂层的成分，应用于显微光刻过程以生产半导体或者类似的电子组件或者其他微型设备（参见图 2-5）。光致抗蚀剂是一种高分子材料，是光刻过程中形成电路的必要物质。PFOS 添加到光抗蚀剂中，使其可溶于水，并且活化表面。由于在光刻过程中需清洗光抗蚀剂，所以 PFOS 不会残留在半导体设备中。

半导体设备的生产过程包括了一系列的光刻过程。由于漫反射可能会造成设计的电路形状的混乱，所以在光刻过程中，为了防止干扰，防反射的涂层相当必要。PFOS 被用于防反射涂层材料中活化表面，并且调节金属层和防反射层之间的反射特性（参见图 2-5）。由于在光刻过程中清洗掉防反射涂层材料，所以 PFOS 不会残留在半导体设备中。很多的防反射材料供应商出售顶部防反射涂层（TARC）和底部防反射涂层（BARC），与深紫外光（DUV）光抗蚀剂组合使用。这个过程涉及在防反射层上涂上一层薄薄的顶部防反射涂层来降低反射光，跟在眼镜片和相机镜片上涂层是一样的方法和目的。

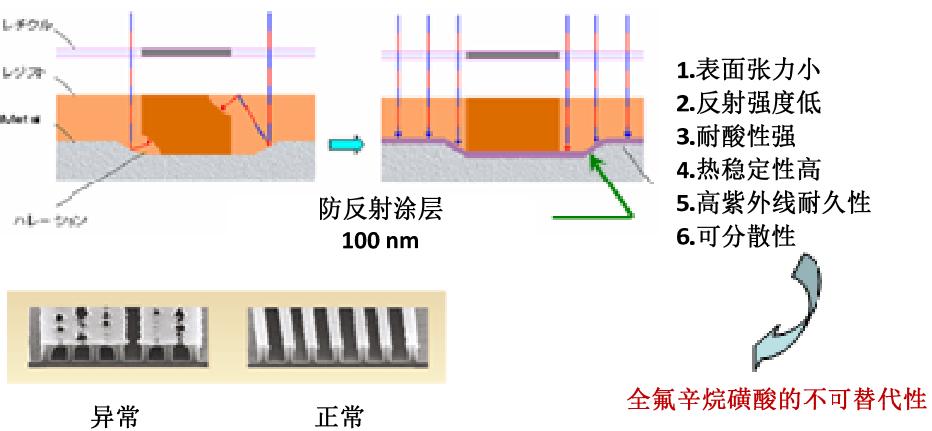


图 2-5：全氟辛基磺酸及其相关化学物质作为防反射涂层在光刻过程中的重要应用

概述

来源：日本电子信息产业协会半导体董事会

备注：1 到 6 描述了 PFOS 及其相关化学物质作为光致抗蚀剂成分的重要功能。

尽管经过近些年来的重要研发，目前还未开发出全氟辛基磺酸的某些特殊应用的替代物质。其他物质没有能够达到与关键功能性和科技层次要求相当的性能。

在光刻行业中，极少的替代物质能够实现 PFOS 在关键应用中的全方面替换。于是，新型的光刻技术，从细节上来说是商业机密，使每个晶片使用更少的光抗蚀剂；而且新的光抗蚀剂配方中包括更低浓度的 PFOS。PFOS 的非关键性用途可以作为晶边去除剂、去胶剂和显影剂。

2.7.3 摄影行业

PFOS 基化学物质以混合物的形式作为涂料应用于胶片、相纸和印板中，并应用于下列用途（RPA 协会, 2004）：

- 表面活化剂
- 静电电荷控制剂
- 摩擦力控制剂
- 防尘剂
- 胶粘力控制剂

全氟辛基磺酸在这些行业中的应用包括表面张力、静电放电、模拟和数字成像胶片的胶粘力控制剂、纸板、印刷板；以及以混合物的形式作为表面活化剂应用于处理胶片。

3. 全氟辛基磺酸化合物管理的最佳可行技术/最佳环境实践原理

3.1 最佳可行技术/最佳环境实践措施的概述

这一章节主要从以下几个方面介绍应用于全氟辛基磺酸（PFOS）相关的所有产品和行业原则、措施和安全预防措施：

- 存储、处理、计量、分配和运输。
- 与改进原材料使用相关的知识。
- 化学品使用的最小化/最优化。
- 设备。

第 4 章节中会对只应用于一些特定工艺类别的指导准则予以介绍。

3.1.1 存储、处理、计量、分配和运输

存储、处理、计量、分配和运输过程包含 PFOS 产品时，应当谨慎以确保：

- 根据材料安全数据表（MSDS）的指示正确存储。
- 对特殊隔间容器和设备、容器或场所的有毒易爆化学品进行正确标识，以防止其泄漏和溢出。
- 在自动计量系统中，在不溢出的前提下计量和分配化学品。
- 根据测量和记录 PFOS 的消耗量，使用与操作过程基本所需量相同的 PFOS。

3.1.2 改进原材料使用的知识

在处理和准备含 PFOS 产品过程中，应当收集和分析以下的相关信息来规划合适的处理过程：

- 产品供应商提供关于如何正确存储、处理辅助剂和基本化学品的信息，以及环境特征（化学需氧量、生物需氧量、水生毒性、生物降解程度、氮磷

硫的含量、可吸附有机卤化物及相关化合物的含量、可挥发物的种类和含量、排放因子、健康和安全特性）。

- 产品供应商提供关于制备剂的种类、残留单体的含量和原材料的溶剂含量的信息。
- 用来考量正确处理过程的物理和化学特征。

3.1.3 化学品使用的最小化/最优化

使用含 PFOS 化学制品的最小化和最优化可以根据考虑以下几个方面来实现：

- 避免使用任何可能会转变成和挥发 PFOS 的含氟化合物或者辅助剂。
- 使用不会转变成和挥发 PFOS 的含氟化合物；定期修改配方使得其中涉及到的辅助剂和化学品具有高的生物降解程度。优选人体和生态毒性低、挥发性性和气味小的化学品。
- 避免所使用的化学品和辅助剂存在盈余。
- 如果有可能，避免使用附加装置（喷涂装置、起泡装置、特殊填料装置）。
- 如果没有办法找到 PFOS 或者 PFOS 相关化合物的替代品的话，尽可能使用最少量。

3.1.4 设备

在选择和使用设备的时候，可以借鉴以下几点：

- 使用由抗腐蚀材料制造的设备。
- 限制设备只使用 PFOS 或其盐类。
- 在溢出的地方，安装好通风设备以防止其泄漏到环境中，并且安装好除尘器/洗涤器或者类似的设备。
- 使用不可能腐蚀从设备引出的管道和废水的材料。

3.1.5 小结

PFOS 的最佳可行技术/最佳环境实践措施可以概括为：

- 正确存储含 PFOS 的产品。
- 在有限的场所，以封闭的系统操作生产工序。
- 维修保养含有 PFOS 相关原料的反应器、容器和管道，使其密封良好，没有泄漏。
- 在生产制造工序末端，以一个环境友好方式收集和处理废酸溶液和溶剂。如果可行，高温焚烧可以是处理这种含 PFOS 废弃物的可靠方法。
- 使用密封容器装含 PFOS 的产品，以保证没有泄漏和溢出。
- 标记上浓度，以及附上 PFOS 和 PFOS 相关物质，或者任何包含 PFOS 的商业产品前体的材料安全数据表。
- 回收含 PFOS 的废水；如果可行，分离 PFOS，减少废水的体积，然后正确处理。

3.2 水资源管理，废气和固体废物管理

根据以下列举的措施方案来管理水资源、废气和固体废弃物：

- 防止泄漏和溢出。
- 通过优化过程控制，替换掉漂洗过程，或者在漂洗过程中最小化水的消耗量。
- 重复使用水洗槽，特别是最后的水洗槽。
- 在连续漂洗过程中，使用反向水流。
- 在选出的低电荷废水流中，清洗和回收工艺用水。
- 在安全的地方操作，避免不必要的暴露和事故。
- 在整个供应链可能的地方，使用低排放的制备剂。
- 使用低排放方案。
- 分开收集含有未知含量的 PFOS 和 PFOS 相关物质的固体废弃物。
- 在受控制的垃圾填埋场存储这些废弃物（例如，不会泄漏到周围环境的垃圾填埋场）。

- 回收再利用已知的不含 PFOS 和 PFOS 相关物质的产品废弃物。（RPA 协会和 BRE ENV., 2004）
- 在最低温度为 1100°C 下，不可逆转地处理掉含有未知含量的含 PFOS 和 PFOS 相关物质的废弃物。
- 避免使得含 PFOS 的溶液与不含 PFOS 的溶液的混合，或者与清洗水的混合。

3.3 废物流的处理及知识

在管理废物流时，以下的专业知识需要列入考虑： i) 需要执行的处理过程， ii) 需要验收和处理的废弃物的种类和来源，和 iii) 考虑之列的处理方案及其潜在危害。

废物流的监控涉及下列几个工序的执行：

- 预验收工序；
- 验收工艺；
- 不同的采样工序；
- 接收设施。

在接下来的四个小节将讨论以上每个工序的最佳可行技术/最佳环境实践。

3.3.1 预验收工序

执行预验收工序至少应顾及到以下几点：

- 根据处理方案对计划接收的废弃物进行测试。
- 所有关于产出废弃物过程的必要信息，包括过程的多变性。在预验收的过程中，员工需要能够解决所有与废物处理设施处理废物相关的问题。
- 提供和分析有代表性的废弃物样品的一套系统。这些废弃物来自当前拥有者的生产过程。
- 仔细验证的一套系统。如果没有直接跟废弃物产家确定，应在预验收阶段得到相关信息，包括废弃物产家的详细联系方式和对废弃物成分及其危害性的恰当描述。

- 提供或者制定一个现存废弃物的国家代码。
- 在装置中对接收的每一种废弃物进行适当处理。为每一种新的废弃物确定一个合适的处理方案。现存的调查和明确的方法来评估废弃物的处理过程，包括考虑每一种废弃物的物理化学特性和处理后的废弃物的详细说明。
- 如果有必要，废弃物特征的实验室测试，以确定 PFOS 的浓度。

3.3.2 验收工序

验收工序涉及一个清晰明确的系统。这个系统允许操作人员只在清晰的处理方法和处理输出的处置/回收路径已经确定的前提下，在接收工厂接收废弃物。

计划这一工序涉及保证考虑必要的存储处理能力和调度条件（例如，其他装置输出的验收标准）：

- 现行的措施可以全面记载和处理抵达现场的可接收废弃物，例如一个预订系统来确保能够提供足够的容量。
- 拒收废弃物和记载所有不符合标准的废弃物的清晰、明确的标准。
- 一个可以确定能够工厂存储废弃物的最大容量上限的系统。
- 现行的废弃物目视检查过程，以确定是否与在预验收工序时的描述相符。对于某些液体和危险废弃物，这个检查可能不可行。

3.3.3 采样工序

对于不同的散装和/或集装箱运输的预接收废弃物，实施的不同的采样工序，需要考虑以下几点：

- 以风险对策为基础的采样工序，其中会考虑到废弃物的类型（例如，有危险的或无危险的）和来自于顾客的信息（例如，废弃物的来源）。
- 所有登记的废弃物材料相关的物理化学参数。
- 对于散装（液体和固体）、大小容器和实验室取样器，有不同的采样工序。样品数量应随着容器数量的增加而增加。在极端的情况下，应随附属表格检查所有的小容器。工序应该包含一个记录样本数和固结度的系统。

- 指定存储间中的各个鼓状容器的取样详情，例如，接收后的时间轴。
- 验收前进行取样。
- 维护好工厂每一次装载的取样制度的记录和每一个选择的合理性的记录。包括决策和记录的系统。
- 合适的取样点位置。
- 被取样的容器的容量（例如，从鼓状容器中取样，需要的一个额外的参数即鼓状容器的总数量）。
- 样本数和固结度。
- 取样时的操作条件。
- 确保存在分析废弃物样本的系统。
- 在寒冷的环境温度下，需要一个临时的存储窗口来确保在除霜之后取样。这一要求可能会影响到上述一些项目的可行性。

3.3.4 接收设施

接收设施至少能够处理下列这些问题：

- 一个能够在最佳可行技术（BAT）要求的时间内完成所有样本分析的实验室。该要求一般需要健全的质量保证系统、质量控制策略和用于存储分析结果的合适记录的维护。特别对于危险废弃物来说，这通常意味着实验室必须是在现场可操作。
- 一个专门的隔离废弃物存储场地，以及书面的工序流程来管理不被接收的废弃物。如果检查或者分析显示这些废弃物没有办法达到接收标准（包括，损坏的、受腐蚀的或者没有标签的鼓状容器），它们可以暂时被安全存放原处。设计和管理这样的存储场所和工序能够推进快速找到这些废弃物的解决方案的进程（通常是几天内或是更少）。
- 当发现检查和/或分析证明废弃物不能够符合工厂的接收标准时，或者不能够符合在预验收工序得到的废弃物描述时，需要一个明确的工序来处理。这个工序要包括所有的被国家/国际立法所允许的措施，用来：通知主管

部门和在过渡期期间安全存放这些废弃物，或者拒收废弃物并且遣回至废弃物输出工厂或者任何其他授权的目的地。

- 只有在接收废弃物之后，才会将其存放在存储处。
- 清楚地在工地平面图上标识检查、卸载以及取样区域。
- 密封的排水系统。
- 要对在采样、检查和分析工序中涉及到的员工进行定期培训和资格考核。
- 运用一套废弃物跟踪系统，在这个阶段每一个容器都要有一个唯一的标识符（标签/代码）。标识符会至少包含抵达现场的日期和废弃物代码。

3.4 职业健康和安全措施

这个小节介绍 PFOS 操作相关的程序、设备以及措施，当接触 PFOS 时的特别保护措施和个人保护措施，以及急救程序。

3.4.1 全氟辛基磺酸的操作注意事项

泄漏和溢出检测工序：

- 切断溢出源，尽可能在没有危险的情况下切断泄漏源。
- 通过筑堤来控制溢出。
- 用粘土、锯末或者其他吸湿材料来吸收溢出物。
- 把所有的溢出物、被污染的土壤和其他受污染的材料装进经批准的鼓状容器以做后置处理。

废弃物处理：

- 始终按照地方/国家规定处理。

操作和特殊设备：

- 千万不能将含 PFOS 的产品接触到眼睛、皮肤或者衣服。
- 千万不能摄入体内。
- 千万不能吸入挥发物。

- 远离热源、火花以及明火。

存储要求：

- 存储在低温干燥的地方，远离热源、火花以及明火。
- 存储在通风良好的地方。

3.4.2 特殊防护和个人防护：全氟辛基磺酸

- 机械通风：当在密闭的场所使用含 PFOS 产品时，推荐使用机械通风。否则，应确保在有自然通风的地方使用该产品。
- 呼吸系统保护：操作过程中有挥发物释放的时候，佩戴有有机蒸汽滤罐或盒的呼吸保护器。
- 防护手套：橡胶或者氯丁橡胶。
- 眼睛保护：护目镜。
- 额外的保护设备：应保证容易获取洗眼瓶或者其他清洗设备。

3.4.3 急救措施

对于眼睛：

- 即刻用大量的清水冲洗至少 15 分钟。
- 如果持续发炎疼痛，请及时就医。

对于皮肤：

- 用清水冲洗，或者如果有可能，用温和肥皂和清水清洗。
- 脱去受污染的衣物。
- 如果持续发炎疼痛，请及时就医。

对于吸入：

- 移至有新鲜空气的地方。
- 如果呼吸停止，立即进行人工呼吸。
- 注意保持身体温暖和安静，并且立即就医。

对于摄入：

- 如果尚有知觉，请马上喝两大杯水以及把手指伸进喉咙进行催吐。
- 立即就医。
- 病人呕吐后，给其喂食牛奶、温水或者泡有碳酸氢钠的水。千万不要给昏迷或者抽搐的病人经口喂食任何东西。

4. 各工艺类别的具体最佳可行技术/最佳环境实践措施

4.1 涂层和浸渍

关于防尘和防水纺织品和室内装潢应用的最佳可行技术（BAT）和最佳环境实践（BEP）措施：

- 使用已知危险性或者危险性较小的应用氟化学品和辅助剂，并且这些化学品不能含有、不能转化成或者不能释放全氟辛基磺酸（PFOS）及其相关的物质。
- 消除聚合物，废水处理过程的副产物（杂质）和降解产物能够产生 PFOS。

4.1.1 化学品使用的最小化/最优化

基于全氟烷基的防水和防油化学品是不能够被生物降解。在过去，使用的高含氟量的产品（9-13%的氟质量浓度）能够达到较好的效果。这些产和氟碳-聚合物具有持久性，也可能会分解和/或者释放出小分子量的全氟化学品。

过去这些年的研发显示，在性能没有显著降低的前提下，改进的应用于表面的全氟化学品的亲和力能够显著减少氟碳化合物的用量。氟碳化合物含有氟化碳链，有可能会被降解成 PFOS。

关于这些应用的 BAT 和 BEP：

- 避免使用的化学品和辅助剂产生盈余。
- 使用胶粘剂来帮助形成膜和提高耐洗性。
- 使用能够改善氟碳-聚合物的自组织能力和安全性的增补剂。
- 在适当的固化条件下工作，得到最佳定位和在纺织品表面的氟碳化合物胶粘抛光。
- 确保应用的织物不含能够扰乱氟碳化合物的自组织性的物质，例如洗涤剂或者再润湿剂。
- 尽可能防止使用喷雾。

4.1.2 纺织品和室内装潢的疏水抛光应用

使用下列步骤来最小化对环境的影响和确保一个安全的工作环境。

产品的运输和存储

水乳剂是通过鼓状容器或者中型散装容器来供应的，存储于工厂的仓库。该产品由卡车进行运输和交付。

乳剂使用的准备

聚合物的水乳剂在制备容器中加入水稀释，典型的浓度是 10-80g/L。

工作人员用水桶从中型散装容器或者容器中取出所需量的产品（根据配方说明），然后将其注入制备容器中。建议佩戴由丁腈橡胶制成的防护手套、护目镜和防护工作服等个人保护装备。若没有这些装备，工作人员可能会接触到含 PFOS 的产品。水桶在使用过后，应该用清水漂洗，把漂洗水添加到制备容器中并且与剩余量的水稀释。

传输使用乳剂

使用密封的管道系统传送使用的乳剂。

织物抛光

将织物浸渍在使用的乳剂中，然后用轧车轧辊挤干。挤出的乳剂回流至轧车（添加的应用设备）。

抛光时间大致是 2-8 个小时，并且要有一名员工负责过程控制。

烘干和冷凝

在拉幅定型机（烘箱）中进行干燥和固化织物。典型的干燥和冷凝温度是在 150°C 和 180°C 之间。在这个过程中，所有的挥发性成分（水和有机溶剂）都能够挥发掉。废气中可能会有含全 PFOS 的蒸气，所以建议将废气直接通过排气系统释放到环境中，或者将其通入洗气系统。

织物缠绕

经过拉幅定型机后，进行织物缠绕。

清洗设备

用少量的水清洗设备（制备容器和轧车）。通常情况下，会将漂洗水添加到剩余的乳剂中。

最佳环境实践（BEP）被用来指导再利用剩余的乳剂，为下一次生产保存好乳剂。如果没有办法实现 BEP，乳剂应该依照处理工业废水的地方或者国家法规处理掉。

在清洗设备的过程中，建议佩戴由丁腈橡胶制成的防护手套、护目镜和防护工作服等个人保护装备。

4.2 杀虫剂

通常是在密闭的和无释放（排放、损失或者散发）的系统中生产氟虫胺。最佳可行工序生产出的产品至少能够达到 98% 的纯度。1993 年，巴西在证实氟虫胺对多种切叶蚁有功效后，首先引进了氟虫胺，以替换有效成分 *dodecachlor*。目前，蚂蚁毒饵中的有效成分是氟虫胺、氟虫腈和毒死蜱。氟虫腈和毒死蜱对哺乳动物、水生生物、鱼类和蜜蜂的急性毒性比氟虫胺更强。比较性研究还证明了氟虫腈和毒死蜱作为蚂蚁毒饵的较低效率性。

氟虫胺在生产随时可用配方（3g/kg）的蚂蚁毒饵是有效成分。氟虫胺被用做生产蚂蚁毒饵的有效成分控制切叶蚁，例如 *Atta (saúvas)* 和 *Acromyrmex (quenquéns)* 属的蚂蚁。这些蚂蚁是造成农业严重损害的昆虫。

这些毒饵是颗粒状的（粒料），应用于地方时，放置于蚁丘洞口的周围。蚂蚁会将毒饵搬进巢穴，使其于真菌混合。氟虫胺将会有效地吸附或结合于有机物质上。

用来制备蚂蚁毒饵的有效杀虫剂是在低浓度时能够致死的，并且，摄入之后造成延迟的毒性作用。此外，毒饵必须是没有气味和不驱虫的，这样才能够在蚂蚁群

体中通过交哺现象散布到大多数的工蚁。效果迅速的产品能够在使用之后的最开始几个小时杀死很多蚂蚁，阻碍或者损害杀虫剂在整个蚂蚁群体中的散布。这些产品会造成蚁丘某种程度上的混乱，甚至一些活动的暂时性停止，例如切叶蚁。

颗粒状的毒饵是控制切叶蚁的最广泛使用方法，是吸引成分（通常是橙浆和植物油）和活性成分（杀虫剂）的混合，以粒料形式呈现。比起其他方，这种方法有显著优势，它低成本/高效率，在使用过程中对人体健康和环境的危害性降低了很多，并且它只针对目标昆虫。它是由最低浓度的活性成分制成，而且其地方性的应用不需要专门的设备。直接使用毒饵包装袋，没有任何的皮肤接触，接近活跃的巢穴入口或者蚁丘通道，并且是被蚂蚁自身搬进蚂蚁群落的。应用随时使用的配方能够降低或者阻止其暴露于人类。

应用蚂蚁毒饵的 BEP 措施要考虑以下几点：

- 评估区域的蚂蚁侵扰程度。
- 估计毒饵的使用量。
- 定期训练和考核控制队伍。
- 应用方法和周期性建议。
- 评估毒饵的使用量和控制效率。
- 制定详细的数据库以不断完善监测。

采取预防措施以确保使用人员关于健康危害的安全性。应该依据产品标签上标明进行防护，其中包括个人防护装备的使用，例如靴子、手套、防护面具和长袖工作服。此外，应该进行定期检查，这些都包含在地方或者国家劳动安全措施要求中。

4.3 消防泡沫

水成膜泡沫产品在保护财产和生命方面是极其有效的。该指南的目的不是为了阻止水成膜泡沫应用于消防服务。目前有许多可行的技术和环保措施，但是，该指南可以使意外的或者不必要的释放的可能性最小化，并减缓事件产生的影响。最后，恰当管理剩余的材料。

4.3.1 库存管理

库存标识

制定和维护消防系统的列表，并记录每一系统中使用的水成膜泡沫的种类、数量或者设备。当产品标识不明确时，分析实验室提供的服务会有所帮助。产品信息列表（例如 MDSD）须在使用水成膜泡沫的设施处可用。这些信息在事件发生时可能会至关重要。用来存储水成膜泡沫溶液的容器或者器皿（罐）清楚标识水成膜的成分是非常实用的。

库存检查

定期检查含有水成膜泡沫的固定式和便携式系统库存是非常重要的，这样可以确定在每一个已知地点对这些产品使用的持续性需求。随着时间的推移，消费领域和消防领域的分类会有显著的变化。在适当的情况下，消防人员会参与到这些决策中。在任何设施或者场地都不再需要的水成膜泡沫会被剔除和恰当地处理掉。作为检查的一部分，库存产品的年限会用来考虑是否会用新产品替换的可能性。

4.3.2 泡沫使用训练

应急响应人员的训练是确保在紧急事件发生时能够采取及时有效行动的最重要的一步。关于练习灭火演习，可以随时获得和使用不包括含氟表面活化剂的泡沫。除非特殊情况需要其他方式。

4.3.3 防止意外释放

意外或者不必要的环境释放被降低到尽可能最小是很重要的。为达到这一目的，这个小节包括一系列的行动，可以进行采纳来帮助防止设施的意外释放，和/或降低此类环境释放的影响。

二级遏制

- 检查在可能释放事件中能够用到的二级遏制系统的充分性和完整性。
- 基于实施的评估，必要时升级此类系统。

消防系统测试

- 检查程序以测试消防系统，按照需要进行修正以确保遏制或者捕获任何含水成膜泡沫的溶液。
- 在测试过程中，需要避免释放到下水道或者土壤中。

喷水灭火系统的评估

- 审查喷水灭火系统以确定意外释放的可能性。考虑喷头可能被物理损坏的地方（例如，车辆交通）。评估环境温度或者系统压力会导致释放的可能性。
- 评估可选择性，并且在认为有必要时做出改变。

预防性维护

- 定期给喷水灭火系统进行预防性维护，包括防回流阀。

应急预案

- 建立/修复场所特定的应急预案，并将其并入该指南提出的选项（亦参见 4.3.4 小节）。

培训

- 根据该指南进行培训，特别是给工厂维护人员和应急响应人员（亦参见 4.3.4 小节）。

容器的完整性

- 定期检查用来存储水成膜泡沫溶液的容器或者器皿（罐）。这个程序也应该包括检查相关的二级遏制区域的完整性。
- 记录检查结果。

4.3.4 释放的响应

响应措施

可以应用下列的指南来响应水成膜泡沫的释放：

- 尽量减少材料或漂洗水故意释放到土壤中。
- 避免使得释放出的材料或者漂洗水排放进入卫生或者雨水下水道。
- 可能的最大程度地最小化影响到的材料的体积。

上述原则也可以并入设施的应急响应计划和预案中。重申一遍，这些指南的执行不能够损害到在紧急事件中对生命或者财产的保护。

释放的初步响应对于可能影响的最小化至关重要。释放之后为了防止/减缓释放物迁移到环境中可能立即采取的行动包括：

- 使用密闭的遏制系统或者隔离阀。
- 使用二级遏制系统。
- 尽可能快的把释放出的材料放进安全的容器中（如果可行的话）。
- 筑造妨碍物以遏制/控制释放。
- 堵塞沟流。
- 安装下水道塞。
- 把释放的材料引进遏制水池中。
- 将释放的材料注入化粪池系统的抽水卡车或者真空卡车中。
- 使用消泡剂来减少泡沫的体积。
- 将受影响的土壤放进塑料容器中，并且盖紧防止其继续释放。
- 加入吸附剂。

以上所列的只是为可以采取的行动提供一些可行的建议，并未包括所有的可能性。对于每一个设施的每一个场所制定特定的响应计划，将会非常有利。响应计划应该适当地考虑和包含相关的行动和程序，上述内容可能已经列出了其中一些的行动和程序。

释放记录

量化和记录发生的任何释放也非常重要，包括释放的水成膜泡沫量的估计，释放物的性质（例如，浓度或者稀释度），以及受影响的材料的数量（例如，土壤、水等等）。消防系统中有两种方法可以量化释放：

- 基于灭火系统操作的时间来计算释放量。
- 测量事件发生之后留在系统中的水成膜泡沫浓度的量，并且将其与在释放之前的库存对比。

释放通知

关于释放的及时恰当的通知是另外一个关键因素。通知的要求和程序会随着以下几点而改变：水成膜泡沫释放发生的场所、释放的性质和政府报告要求（应该考虑的事可能会包括对饮用水供应商的潜在影响、释放到环境敏感地带、释放的严重性和外界的牵连等等）。特定场所通知的要求和程序可以清楚地在设施紧急响应预案进行概述，并且作为例行训练的一部分进行检查。

4.3.5 残余（废弃）材料的管理

关于废弃物管理的具体行动是基于每个案件决定的。处理水成膜泡沫溶液和浓缩漂洗水的最佳可行技术，是在设计用于处理卤化废物流的设施中进行高温焚烧。含有较高水平水成膜泡沫的小容量固体材料（土壤、吸附材料等）也可以用类似的方式处理。

当水成膜泡沫是以稀溶液形式存在时（例如，由意外触发喷水灭火系统而收集的水），用颗粒活性碳来处理也可以是一种选择方案。如果现场直接处理的话，可以联系活性碳厂商寻求协助，或者如果不在现场直接处理的话，也可以考虑使用废水三级处理设施。

在稀释的水成膜泡沫溶液已经被用于防止或者扑灭火时，分析潜在残余的管理方案会变得相对复杂一些。虽然可能需要预处理来延长活性碳去除全氟化合物的寿

命，但是使用颗粒活性碳来处理会是一个很可行的方案。最近也有报道另一种处理消防水的可行方法，即反渗透和电凝法过滤的结合使用（Baudequin et. al., 2011）。

目前有不断开发找寻创新处理技术的研究正在进行中，目的是为了去除废水流中的全氟化合物（参见 Herrera, 2008; Senevirathna., 2010）。

4.4 装饰和硬质金属的电镀工艺

现行 BAT 和 BEP 意味着，或在环路闭合地非常紧密的前提下使用 PFOS，这样很难会发生任何排放（Schwarz, 2011），或者使用非氟化的易降解表面活化剂。其他的多氟替代物只有在去除吸附技术或者其他方法有显著的提高，或者环境可降解性和/或生态无毒性被证实的前提下，才能够被认为是 BAT 和 BEP。

目前的一个研究项目调查吸附剂，目的是为了再生 PFOS，以便使从工艺水中吸附得到的 PFOS 再循环利用到工艺过程中。

综上，BAT 和 BEP 如下。

装饰和硬质金属电镀中的六价铬电解质：

- 提供额外的抽气通风和/或更大的容器场地，在使用六价铬电镀装饰和硬质金属时，使得六价铬排放的影响降低到可接受水平。
- 在装饰金属的电镀工艺过程中，应用利用三价铬的新技术代替利用六价铬的技术。

镀硬铬：

- 在硬质金属的电镀工艺过程中，采用闭环系统来取代传统的开放式系统。
- 在硬质金属的电镀工艺过程中，把 PFOS 消雾剂替换为现有的非 PFOS 试剂。

去除废水中 PFOS：

- 以环境友好方式收集和处理从电镀工艺中使用 PFOS 过程产生的废弃物。

4.4.1 装饰和硬质金属电镀中的六价铬电解质

在硬质和装饰镀铬的工艺过程中，全氟辛基磺酸还在使用，这是主要是由于在强酸和强氧化的条件下，其他的润湿剂或多或少降解很迅速。“在硬质镀铬的工艺过程中，全氟辛基磺酸会降低表面张力，并且会在铬酸浴槽表面形成一个单层的泡沫屏障（参见图 4-1），这样就能维持其气溶胶（雾）的形成，来降低浴槽中六价铬的气态损失和减少此种致癌剂的影响”（UNEP/POPS/POPRC.6/13/Add.3, 2010）。这一应用对于装饰镀铬的工艺过程也是同样适用。



图 4-1：铬浴槽表面的泡沫屏障

也可以通过优化铬酸浴槽覆盖和优化排气，或者浴槽的封闭来实现气溶胶的减少。

4.4.2 塑料电镀

在这一应用当，最常用到的塑料是丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物（ABS）。在第一道处理步骤中，将其酸蚀以便从表面去除丁二烯。目前，使用高浓度的铬酸和硫酸来达到这个目的。在这一过程中，使用 PFOS 使酸溶液能够润湿防水的塑料表面成为可能。

如果该生产线非常稳定，在这个酸蚀过程中可以成功利用非氟化表面活性剂。它们一般无毒并且易被生物降解。在酸蚀之前，前提条件是塑料要浸泡于表面活性剂溶液中。

如果对于耐腐蚀性和表面硬度的要求比较低，物理气相沉积法（PVD）可以用来替代装饰性电镀应用的电镀工艺。

4.4.3 其他的电镀系统

PFO 的其他应用有碱性锌和锌合金电镀，化学镍分散涂层和不溶性阳极的强酸电解质，例如贵金属电解质（如金、钯和铑）。

4.4.4 避免或者减少全氟辛基磺酸排放到环境的措施

通过改变生产技术来预防全氟辛基磺酸的排放

尽可能地应用不涉及 PFOS 的替代性工艺过程，例如在装饰性镀铬时，用三价铬电解质替代六价铬电解质。在某些应用中，物理气相沉积法可以应用来取代电镀工艺。

在受控制的电镀系统中最小化全氟辛基磺酸的输入量

PFOS 作为润湿剂的特定豁免使用，只适用于受控制的电镀系统。只有在 PFOS 的剂量是某个特定目的测量值的函数的前提下，这一系统才会被认为是受控制的。实践过程往往并不如此。虽然通常需要尽很大的努力来减少 PFOS 的输出量，但其输入量往往考虑得不太准确。某些情况下，只要详细调查 PFOS 的输入量和优化 PFOS 的剂量，减少输出量能够多至 50%（IPPC, 2006）。

优化全氟辛基磺酸的剂量的最佳可行技术，其剂量是涉及以下几个参数的函数：

- 测量的电解质表面张力（不包括塑料电镀）。
- 测量的安培小时率（不包括化学镀镍和塑料电镀）。
- 特定的表面生产量。
- 测量的泡沫稳定性（仅指六价铬电解质）。

封闭物料循环

尽可能地减少漂洗水量，大量的物料回收利用，低的运输结转损失，以及由工艺集成措施而减少的物料损失，都是后续步骤的前提条件（IPPC, 2006）。

镀硬铬

封闭六价铬镀硬铬的物料循环的最佳可行技术，是使用合适技术的组合，例如级联漂洗、离子交换和蒸发。当使用高蒸发率的热电解质时，物料循环链的封闭有时可以用简单的方法轻易实现，例如结合使用单一静态漂洗和由泵带动的流速缓慢的七级漂洗。然而绝大多数情况下，都需要用蒸发器来从漂洗水中重新恢复电解质。

装饰镀六价铬

封闭装饰性镀铬的物料循环的最佳可行技术，是利用蒸发法实现带出恢复。这种技术的典型示例如图 4-2 所示。这一技术在生态和经济方面都很成功，并且已经使用了 20 余年（Hauser, 2011）。

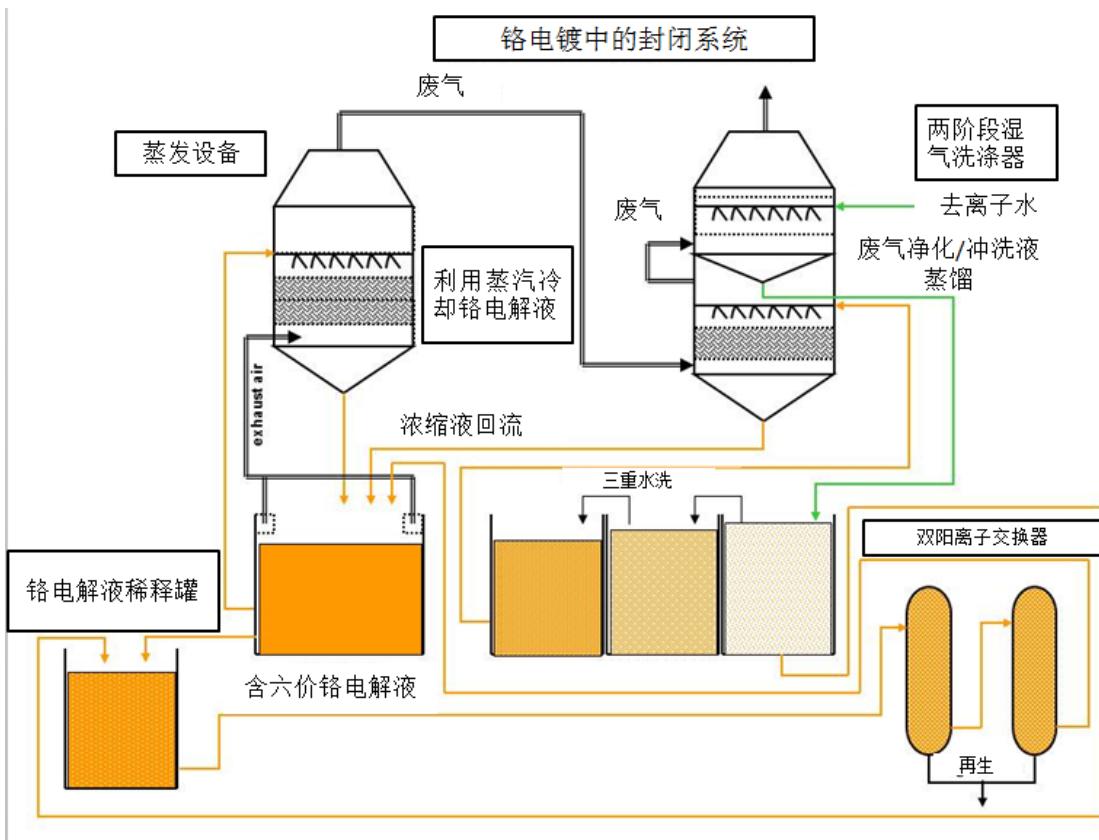


图 4-2: 镀铬的闭环 (Hauser, 2011)

地域的气象模式可能会影响到蒸发法的适用性。具有高耐强氧化剂的阳离子交换树脂可以选择性地去除掉部分不需要的金属离子。处理化学品的封闭循环并不意味着就会没有废水排出。事实上，没有一个循环可以是一直完完全全的封闭。不能避免地，会有 10-20% 剂量的 PFOS 损失到废水中。PFOS 的来源可以是离子交换器、空气洗涤废弃物、电镀厂的地板水和结转效果的再生。

4.4.5 从废水中去除全氟辛基磺酸

通过吸附去除废水中的全氟辛基磺酸

只要选择合适的活性碳和优化流速，通过活性碳吸附法就能够去除废水中高达 99% 的 PFOS (Fath, 2008)。

使用特殊的碱性离子交换树脂，能够去除超过初始浓度 99% 的 PFOS (Zentralverband Oberflächentechnik, 2011)。弱碱性和强碱性阴离子交换器的组合使用，能够使 PFOS 溶液浓度降低至小于 10 $\mu\text{g}/\text{L}$ (Neumann, 2011)。

需要在生命周期末端最终销毁含 PFOS 吸附剂时，不论使用任何吸附法，都应考虑斯德哥尔摩公约缔约方大会第五次会议的建议，这样才能避免不恰当处理含 PFOS 的废弃物。可在 BAT 型危险废弃物焚烧厂中进行销毁，温度至少为 1100°C，停留时间为 2 秒。

图 4-3 是具有优化型全氟辛基磺酸吸附的几近封闭式系统的流程图。蒸发器的使用意味着高昂的投资，但是可以分期偿还。

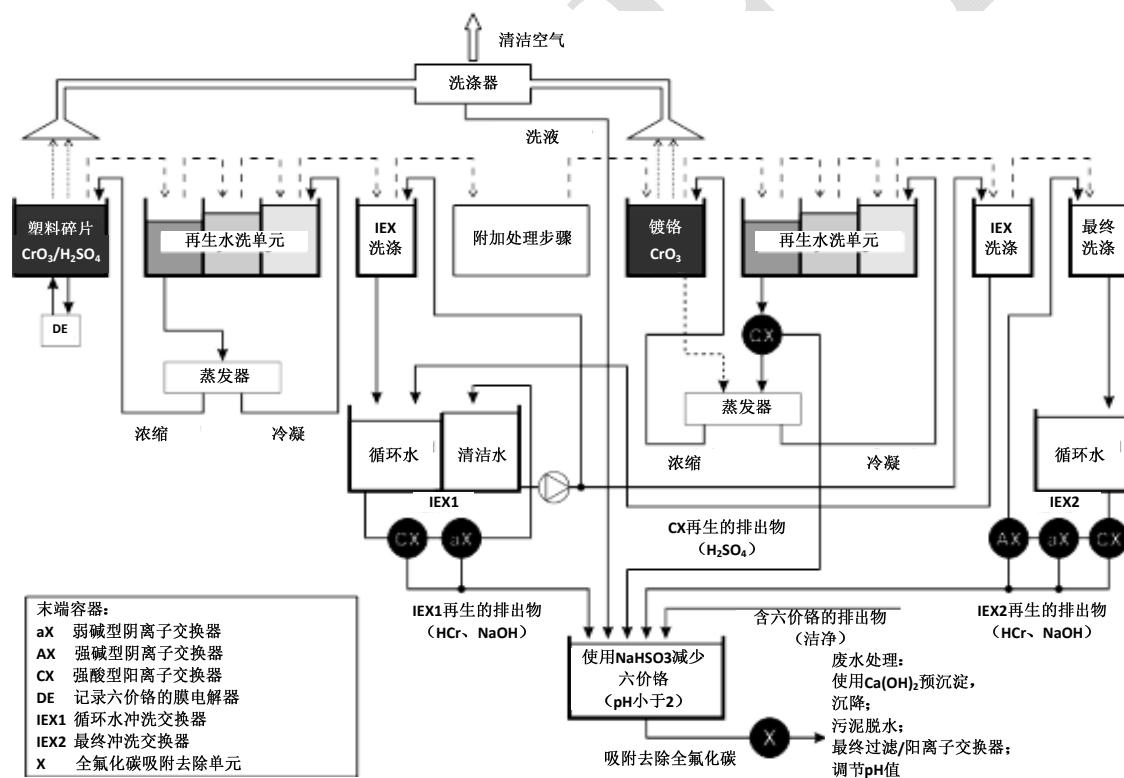


图 4-3：丙烯腈-丁二烯-苯乙烯塑料镀铬的流程和系统运作 (Schwarz, 2011)

漂洗水的回收利用、离子交换器、蒸发器、空气洗涤器和终端两步式吸附装置的组合使用，能够持续实现回收或去除高于 99% 的 PFOS。使用活性碳或者离子交换器来分离 PFOS，在传统铬（六价）还原工艺的中间步骤实现（Schwarz, 2011）。

废水流中全氟辛基磺酸的电化学分解

可以分批次用点化学过程处理具有高浓度 PFOS 的强酸性废水流，这样可以销毁高达 99% 的 PFOS。在化学反应条件下，含氟表面活化剂降解为氢氟酸，且没有检测到含氟的有机降解产物。电化学处理只能够降解微量的短链全氟磺酸。由于电化学分解的效率随着 PFOS 的浓度的降低而降低，因此，为增加经济性，建议结合使用前面介绍过的吸附法（Fath, 2011）。虽然电化学处理法比起吸附法的经济性更高，但是毕竟是新兴科技，目前也还没被认定为普遍的最佳可行技术。

4.4.6 全氟辛基磺酸和替代化学品

多氟替代物

值得注意的是，由于 PFOS 具有很强的被大多数材料吸收到表面的能力，具有“记忆效应”，并且在被替换数月（或者，在某些情况下，长达一年多）之后，电镀厂的废水流中还会有 PFOS 残留（Breidenbach, 2009）。离子交换器、排气机的漂洗水、每一个接触表面和电解液本身也必须清洁或者调换。

电镀中最常见的替代物之一是 1H,1H,2H,2H-全氟辛基磺酸。别名是：2-氟调聚物磺酸盐或者 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-Tridecafluorooctane-1-磺酸盐。它并没有完全氟化，但是全氟化末端是持久性的，而且是全氟羧酸的前体（Wang et al., 2011）。由于在结构上它与 PFOS 非常相近，它通常被命名为 THPFOS（四氢全氟辛基磺酸）。目前发现环境中稳定存在的全氟酸（PFHxA）正在减少。

在中国，镀铬工艺可用的 PFOS 替代物¹有：

¹UNEP/POPS/POPRC.6/13/Add.3, 2010

- FC-53 (钾 1,1,2,2-四氟-2-(全氟乙氧基)乙烷磺酸盐/全氟[己基乙基醚磺酸盐])；
- FC-53B (钾 2-(6-氯代-1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6-十二烷氟代乙氧基)-1,1,2,2-四氟乙烷磺酸盐)；
- Fumetrol®21 (1H,1H,2H,2H-全氟辛基磺酸)。

关于这些多氟替代物的毒理性和生态毒理性或者持久性以及降低产物的可靠且独立的信息很少。不过，这些替代品，特别是降解产物很可能在环境中持久存在。

根据 PFOS 及其衍生物的替代品指南，目前，没有其他任何的表面活化剂能够与全氟辛基磺酸的低表面张力相媲美（UNEP/POPS/POPRC.6/13/Add.3, 2010）。由此，所需的 PFOS 替代品多氟表面活化剂的数量大幅增加，大约是 3 到 10 倍 (Pabon, 2002)。必须要考虑的是，输出的废水中，很难用吸附法去除 THPFOS 或者 PFBS。

除此之外，这些替代物被废水处理厂的污泥吸附的量更少（例如，Wang et al., 2011），这就意味着比起用 PFOS 时，其环境排放量会有显著地提高。所以，这些物质就有可能会沉积到土壤中，特别是地下水，以及表面水和关联的饮用水中。

排放多、毒性未知以及降解产物的持久性，突显了及时详细评估环境结果和 PFOS 氟化替代物毒性的必要性，据此可以尽快阐明目前使用的氟化替代物作为问题的解决方案的限度。

非氟化替代物

由可生物降解且无毒的物质来替代 PFOS 将可能成为最终的解决方案。非氟化的表面活化剂在镀硬铬和装饰镀铬的生产过程中已被成功应用 (Bresselschmidt, 2009)。这些物质没有毒性，而且很容易被生物降解。虽然在铬电解液或酸蚀槽中，这些物质会被降解，必须不断地加量，但是成本还是没有使用含氟表面活化剂高。在蚀刻槽中，六价铬由于化学降解会形成三价铬。通过离子膜电解，三价铬被

氧化成六价。这一过程是最佳可行技术，而且普遍被用来维护铬溶液（IPPC, 2006）。

4.5 化学驱动石油和天然气的生产

据报道，PFOS 被用作表面活化剂来提高石油的采收率，收复岩石颗粒之间细孔隙中的石油。然而，有些国家的石油开采显示，有不需要使用 PFOS 酸的替代工艺过程。

4.5.1 油井增产步骤

最佳可行技术措施包括以下步骤：

- **第一步：**落实所有准备工作，以避免/防止职业健康安全危害。准备工作包括，确保提供和使用个人防护装备（PPE）、检查溢出预防及控制一览表、选择/使用相关适用的设备和仪器。
- **第二步：**现场调动所有相关的设备，包括增产装备、油管、氮气存储和循环装置。
- **第三步：**井口连接增产装置。在高达 4,500psi 的压力下，进行 15 分钟的压力测试，以确保系统防漏。抽气使系统的压力为 0。
- **第四步：**通过打开油井的下注阀进行注入性测试。注入 3% 浓度的 NH₄Cl，并根据相应的压力记录流速。这样做是为了确保地层足够开阔能接收酸处理液。如果在低于地层破裂压力下，注入速率小于每分钟 0.5 桶（bpm），应该对油井做进一步的评估。
- **第五步：**根据确定好油井的注入性后，根据配方规定混合酸处理液。
- **第六步：**如下酸化地层内部：

用泵抽酸前置液（清水、腐蚀抑制剂、盐酸、铁螯合剂、表面活化剂、互溶剂和膦络合物）。

接下来用泵抽主要处理液（清水、腐蚀抑制剂、表面活化剂、粘土稳定剂、铁螯合剂、膦酸、氟化铵和盐酸）

随后用泵抽后置液（清水、氯化铵、互溶剂、表面活化剂、优质稳定剂和粘土控制剂）

最后用泵抽驱替液（管体积量的 3% 浓度的氯化铵）至孔口。

- 第七步：逐渐打开上主阀，即刻引出地层中的废酸，然后再回流罐中用纯碱中和。如果油井不能够自然流动，运行油管用氮气进行气体提升。

4.6 半导体行业

一定要知道的是，PFOS 或其盐类通过自然过程是不可能发生化学转化，并且都具生物累积性，这就意味着如果持续摄入的话，这些化学物质会带来损害人体健康的风险。可以通过防止其与水混合和回收利用废水（或者类似方法），采取措施来减少 PFOS 或其盐类的排放。

添料时，采取措施最小化洒出或者漏出量。并且，在发生散落或者漏出时，立即用抹布擦拭干净（或者类似方法）。

处理含 PFOS 或其盐类的废水时，采取措施尽最大限度回收利用这些废水。

4.6.1 泄漏的回收利用

对于废弃物（例如废水），公司将自行妥善处理或者委托废弃物运营商将其处理，都是依据适用的法令和条例。

4.6.2 含全氟辛基磺酸产品的存储

- 存储的场所只有相关人员才能够轻易进入。
- 使用坚固设计的密闭容器，这样含 PFOS 的产品就不太可能泄漏或者溢出等。容器制造使用的原材料要不会允许渗漏。
- 为防止雨水（或者相似物）带走 PFOS，应当将装 PFOS 容器存储在室内，并且要采取措施确保地板是混凝土制，或者有合成树脂涂层（或者类似物）。

4.6.3 标明存储地点

在处理 PFOS 的存储和装有 PFOS 容器时，有必要指明 PFOS 被存储在指定的地
点。

4.6.4 运输

处理 PFOS 的运营商（不包括受委托的运输运营商）在运输 PFOS 时，建议采
取措施以防止存储 PFOS 的容器倾翻。这些容器必须能够承受物理撞击。

4.6.5 添料

填充含 PFOS 的试剂时：

- 在室内处理 PFOS。
- 最小化 PFOS 的填充量。
- 采取措施最小化 PFOS 的洒出或者漏出量。
- 做好准备工作，以防 PFOS 的洒出或者漏出发生。
- 准备好一块抹布。在需要时，给装有含 PFOS 的产品的容器提供一个托盘。
- 与漂洗液体混合的全氟辛基磺酸使用量的最小化。
- 防止使用 PFOS 的设备残留任何 PFOS，并且采取措施尽可能多地回收利用
这些 PFOS。

4.6.6 对于使用全氟辛基磺酸的设备的措施

处理 PFOS 的运营商需要考虑以下措施：

- 使用 PFOS 的设备：使用不易腐蚀的材料或者采取有效的措施来防止腐蚀；
尽量限制这些仪器用于与全氟辛基磺酸不相关的其他使用。
- 使用 PFOS 的设备的放置地面：为了防止 PFOS 地下渗漏，采取措施给地面
涂上混凝土或者合成树脂。
- 易发生 PFOS 酒出的地方：安装局部通风设备，并且，为了防止其泄漏到
大气中，安装集尘器、洗涤器或者有相似功能的仪器。

- 使用 PFOS 的设备的输出管道：使用不易腐蚀的材料或者采取有效的措施来防止腐蚀。
- 含 PFOS 废水：使用的排水管或者排水沟的制成材料可以防止地下渗漏。

存储全氟辛基磺酸的容器和使用全氟辛基磺酸的设备的检查

处理 PFOS 的运营商应该定期地检查下列项目：

- 容器、设备或者管道，PFOS 的任何泄漏或者洒出。
- 容器、设备或者管道，任何损坏或者腐蚀。
- 地面的任何裂纹或者裂缝。

检查之后，处理 PFOS 的运营商如果有发现存储 PFOS 的容器或者使用 PFOS 的设备有异常，应该及时进行维修和采取其他必要措施。

4.6.7 处理全氟辛基磺酸存储容器或者添料时的泄漏

发生 PFOS 泄漏时，处理 PFOS 的运营商应该考虑以下措施：

- 将 PFOS 泄漏事件通报有关监管机构，并且及时材料紧急预案防止其扩散。
- 回收利用泄漏的 PFOS。
- 将回收的 PFOS 放置和存储在可密封的容器中，并且配置用来擦拭 PFOS 的抹布（或者类似物）。

4.6.8 全氟辛基磺酸排放量的确定

处理 PFOS 的运营商可以考虑下列措施：

- 通过从运营地排出的水量的取样和分析，来确定 PFOS 或其盐类的排放量。
- 如果通过取样和分析来确定排放量在技术上比较难实现，可以通过 PFOS 的使用量来估计。
- 如果添料时可能会排放 PFOS，基于取样和分析结果，采取措施以减少 PFOS 的排放量。
- 记录估计的 PFOS 排放量结果。

4.7 摄影行业

该行业的照相胶片（显影）用到的 PFOS 或其盐类不可能通过自然过程进行化学转化。它们具有生物累积性，且不断摄入会构成损害人体健康的危险。BAT/BEP 就是为了努力通过回收利用显影液和定影液来减少 PFOS 或其盐类的排放量。

4.7.1 显影的有关措施

进行显影时，处理行业照相胶片的运营商需要考虑下列的措施：

- 回收利用使用过的显影液和定影液。
- 使用显影液和定影液时，做好泄漏和溢出的准备工作。

为半导体行业拟定的措施，对摄影行业也同样有效。

5. 最佳环境实践的指南/准则

下面的小章节涉及了有关环境保护管理系统的特定领域，能够增强装置的环境保护绩效，包括工人/员工的意识提高。

最佳环境实践是指对环境控制措施和策略的最适当组合的应用，其中包括不断改善环境保护绩效的举措。最佳环境实践提供了确保鉴别、采纳和遵守管理方案的框架，这些管理方案仍具重要性，且有利用改善装置的环境保护绩效。确实，这些的良好的管理/经营技术/手段常常能够防止排放。

通过最佳环境实践管理方法实现的最主要生态优势包括：节省化学品/辅助剂、清水及能源的用量，以及固体废弃物的排放量以及废水和废气的生态负载的最小化。第二个优势是拥有改善的工作场所环境。实施最佳环境实践系统措施的前提条件之一是训练有素的员工。在执行最佳环境实践的同时，也应该考虑阻碍改善现行设备的限制因素，例如，需要重建/修改或者安装新设备（自动定量给料系统，等等）。由于这些措施可能成本太过于高昂，或者由于技术/物流或者空间问题，才会制约这些适用性因素(Schönberger et al., 2005)。

5.1 环境保护管理系统

有许多环境保护管理技术被确定为最佳环境实践。通常，环境保护管理系统的规模和性质，跟装置的性质、规模和复杂性以及其对环境的影响范围有关。

最佳环境实践是指实施和遵循涵盖下列特征的环境保护管理系统，对于个别情况是适用的：

- 由高级管理人员为设施制定环境政策（该承诺被认为是环境管理系统其他特征成功实施的前提条件。）
- 必要程序的规划和建立。
- 程序的实施过程中，特别注意下列几点：
 - 组织机构和职责；

- 培训、意识和能力;
 - 沟通交流;
 - 员工参与;
 - 文件;
 - 高效过程控制;
 - 维护程序;
 - 应急准备和响应;
 - 遵循环境立法的预防措施。
- 性能检查以及采取纠正措施的过程，特别注意以下几点：
 - 监视和测量;
 - 纠正和预防措施;
 - 维持记录;
 - 执行独立的（可行的情况下）内部审查，以决定环境管理系统是否符合计划的安排，还有是否被妥善地实施与保持。

5.2 其他环境管理系统考虑

有三个额外的特征被认为是配套措施。然而，没有实施这三个特征往往也不会与最佳环境实践不一致。

- 由认可的认证机构或者外部环境管理系统验证机构来检查和验证管理系统和审查程序。
- 定期环保申明的编写与出版（以及可能的外部验证）。申明描述的是设备的所有重大的环境方面，并且允许逐年对环境目标、指标以及行业基准酌情进行对比。
- 实施和遵循国际公认的环境管理系统。

这最后一个自主决定的步骤能够给予环境管理系统更高的信誉，特别是国际公认的透明标准，例如，ISO9001 和 ISO14001。在原则上，非标准化的系统也可以同样有效，只要恰当地制定和实施这些系统。

5.3 员工的特定教育和培训

下列的培训和教育机会有助于提高员工的健全化学品管理工作意识：

- 基于过程和机器的特定培训，来增强环境意识。
- 关于处理化学品/辅助剂，对工人进行适当的教育，特别是在有危险品的情况下。
- 技术设备的维护（生产设备以及减排和回收设备）；机械检查（例如，泵、阀门、液位开关）；定期要求专业公司进行整体维修；定期检查燃烧器的进气口。
- 存储和加工过程中的化学品的泄漏控制。
- 过滤器的维护（定期清洗和控制）。
- 化学品测量和分配设备的校准。

5.4 行业考虑

行业考虑以下潜在的环境管理系统特征也同样是很重要的。

- 在工厂设计阶段，考虑装置最终报废时的环境影响。
- 考虑清洁技术的发展。
- 在可行的情况下，定期进行行业基准测试，包括能源效率和节约能源措施、输入材料的选择、大气污染、水污染、水的消耗量和废弃物的产生量。
- 确保现场开展的活动的所有资料的提供。绝大多数的资料包括在以下的这些文件中：
 - 装置的废弃物处理方法和程序的说明。
 - 有些许环境相关的主厂房的图表，连同工艺流程图（示意图）。

- 控制系统基本原则和控制系统如何结合环境监测信息的详细介绍。
- 异常工作条件下，例如，短暂停顿、启动和关闭时，如何提供保护的详细介绍。
- 使用说明书。
- 工作日记。
- 开展的活动和处理的废弃物的年度调查，包括废弃物流和残留物流的季度资产负债表，其中涵括每一个场所使用的辅助材料。
- 良好的管理程序，其中还囊括了维护程序、完整的培训方案和预防措施，工人需要采取这些措施来应对健康安全问题和环境风险。
- 与废弃物生产者/持有者保持良好的密切关系，这样客户工厂能够实施措施使得输出的废弃物符合要执行的废弃物处理工序的质量要求。
- 在任何时候，都要有足够的具备必要资格的人员值班。所有的员工都必须经过特定的岗位培训和继续教育。

6. 参考文献

- 1) Breidenbach H. 2009. Substitution von perfluorierten Netzmitteln in Chrombädern 2009 Oberflächen Polysurfaces No. 6/2009.
http://www.polymedia.ch/htdocs/Files/Polysurfaces/OP-archives/2009/OP_2009-06.pdf
- 2) Bresselschmidt B, Zwingenberg. 2009. Neue Alternativen zu PFOS-haltigen Netzmitteln in galvanischen Chromelektrolyten Galvanotechnik Volume 9 Leuze Verlag.
- 3) Clement Baudequin, Estelle Couallier, Mohammed Rakib, Isabelle Deguerry, Romain Severac, Martial Pabon; 2011. Separation and Purification Technology 76 275-282.
- 4) Buck R. C, Murphy P. M, Pabon M. 2011. Chemistry, Properties and Uses of Commercial Fluorinated Surfactants. In Handbook of Environmental Chemistry, Volume 17. Polyfluorinated Chemicals and Transformation Products. Knepper, T. P. Lange, F. T. Eds. Springer 2011.
- 5) Fath A. 2008. Minimierung des PFT Eintrags in die Galvanikabwässer homepage des Umweltministeriums aden-Wuerttemberg.
http://www.um.badenwuerttemberg.de/servlet/is/62019/Abschlussbericht_PFOS.pdf?command=downloadContent&filename=Abschlussbericht_PFOS.pdf
- 6) Fath, A., 2011. Elektrochemischer PFT-Abbau in Galvanikindustrieabwässern und Entwicklung einer PFT-Recyclinganlage
- 7) <http://www.um.baden-wuerttemberg.de/servlet/is/84532/Abschlussbericht.pdf?command=downloadContent&filename=Abschlussbericht.pdf>
- 8) Hauser H. 2011. Prozessintegriertes Recycling am Praxisbeispiel des dekorativen Verchromens Galvanotechnik Vol.1 Leuze Verlag.

- 9) Herrera V. 2008. Removal of perfluorooctane sulphonate (PFOS) and related compounds from industrial effluents, doctoral thesis University of Arizona.
[http://www.scribd.com/doc/25113937/Removal-of-perfluorooctane-sulphonate-PFOS-and-related-compounds-from-industrial-effluents.](http://www.scribd.com/doc/25113937/Removal-of-perfluorooctane-sulphonate-PFOS-and-related-compounds-from-industrial-effluents)
- 10) IPPCBREF BAT for textiles, European Commission. 2003.
http://eippcb.jrc.es/reference/BREF/txt_bref_0703.pdf
- 11) IPPC BREF BAT for the Surface Treatment of Metals and Plastics European Commission, 2006.
- 12) Kara H, Chapman A, Sengtschmid H, Posner S. 2010. A Study to Facilitate the Implementation of the Waste Related Provisions of Regulation (EC) No 850/2004 on Persistent Organic Pollutants. Oakdene Hollins Ltd On behalf of DEFRA (UK. Department for Environment,Food and Rural Affairs).
- 13) Kiss E. 1994. Fluorinated Surfactants: Synthesis-Properties-Applications. Surfactant Science Series 50, 469.
- 14) Neumann S, Podestá W. 2011. Removal of PFTs from Process Water of Surface Plating Industry by means of Ion Exchangers. JOURNAL
- 15) OECD, Results of the 2006 Survey on Production and Use of PFOS, PFAS, PFOA, PFCA and their Related Substances and Products/Mixtures Containing these Substances, Organisation for Economic Co-operation and Development, 6-Dec-2006. ENV/JM/MONO, 2006,36.
- 16) OECD, OECD Portal on Perfluorinated Chemicals. 2010, Available from:
http://www.oecd.org/site/0,3407,en_21571361_44787844_1_1_1_1_1,00.html
- 17) Pabon M, Corpart JM. 2002. Fluorinated surfactants: synthesis, properties, effluent treatment. Journal of Fluorine Chemistry 114, 149–156.
- 18) RPA association with BRE ENV., prepared for Department for Environment, Food and Rural Affairs and Environment Agency for England and

- Wales. 2004. Perfluorooctane Sulphonate: Risk reduction Strategy and Analysis of Advantages and Drawbacks, Final Report.
- 19) Schönberger H, Schäfer T. 2005. Best Available Techniques in Textile Industry, Research Report 200 94 329 UBA-FB 000325/e, German Federal Environmental Agency.
- 20) Schwarz R, Schiffer A, Fischwasser K .2011. Vermeidung von PFT-Emissionen in der Oberflächenveredlung; Vortrag auf der Fachtagung Per- und polyfluorierte Verbindungen und kein Ende – Daten, Trends und neue Erkenntnisse am 24./25.05.2011 beim Bayerischen Landesamt für Umwelt (LfU) in München
http://www.lfu.bayern.de/analytik_stoffe/analytik_org_stoffe_perfluorierte_chemikalien/fachtagungen/index.htm
- 21) Senevirathna T.M, Lalantha D.S. 2010. Development of Effective Removal Methods of PFCs (Perfluorinated Compounds) in Water by Adsorption and Coagulation. Doctoral thesis, Kyoto University, Japan.
- 22) Taylor C. K. 1999. Fluorinated surfactants in practice. Annual Surfactants Review 1999 2 (Design and Selection of Performance Surfactants), 271-316.
- 23) UNEP/POPS/COP.3/SC-3/5 2007,
http://chm.pops.int/Implementation/BATBEP/DecisionsRecommendations/tab_id/186/Default.aspx
- 24) UNEP/POPS/POPRC.3/20/Add.5. 2007, Risk management evaluation on perfluorooctane sulfonate,
http://www.pops.int/documents/meetings/poprc/POPRC3/POPRC3_Report_e/POPRC3_Report_add5_e.pdf
- 25) UNEP/POPS/POPRC.6/13/Add.3. Report of the Persistent Organic Pollutants Review Committee on the work of its sixth meeting on 06.12.2010. Guidance on alternatives to perfluorooctane sulphonate and its derivatives.

<http://chm.pops.int/Convention/POPsReviewCommittee/POPRCMeetings/POPRC6/POPRC6ReportandDecisions/tabcid/1312/Default.aspx>

- 26) Wang N, Liu J, Buck R.C, Korzeniowski S.H, Wolstenholme,B.W, Folsom P.W, Sulecki L.M. 2011. Fluorotelomer sulfonate aerobic biotransformation in activates sludge of waste water treatment plants. Chemosphere 82, 853-858.
- 27) Zentralverband Oberflächentechnik, ZVO Report, 2011. Vol 1.
- 28) http://www.zvo.org/fileadmin/zvo/ZVOrreport/2011/ZVOrreport%202011_1%20Internet.pdf
- 29) 周留坤,周晔,陈丽华. 氟虫胺的合成及胶饵研制与应用研究, 中华卫生杀虫药械, 2003 年 01 期:16-19