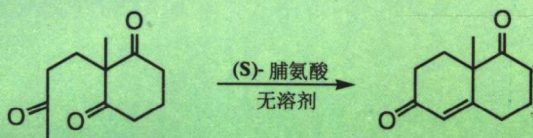


# 绿色化学 与绿色环保

LVSEHUAXUEYULVSEHUANBAO

周淑晶 白术杰 栾芳 编著



哈尔滨地图出版社

# 绿色化学与绿色环保

LV SE HUA XUE YU LV SE HUAN BAO

周淑晶 白术杰 栾芳 编著

哈尔滨地图出版社

·哈尔滨·

## 内 容 提 要

绿色化学是化学的新发展,是人类关注生态环境的必然产物,绿色环保技术的开发与进步是可持续发展战略的一项重要内容。

本书以绿色化学为主线,分别介绍了绿色化学的内涵、任务、基本原理、绿色化学化工技术、绿色化学的应用情况以及绿色化学的发展趋势,同时从污染废物处理技术、环境治理过程中污染物的源削减技术、环境治理过程中废物的转化利用以及环境治理过程中的无害化等几个方面介绍了绿色环保技术。内容丰富,选材新颖,注意理论联系实际,注重知识创新。

本书可作为化学类、环境类本科生教材,也可供化学、化工、环境保护等专业的广大科技工作者阅读和参考。

## 图书在版编目(CIP)数据

绿色化学与绿色环保 / 周淑晶,白术杰,栾芳编著

—哈尔滨:哈尔滨地图出版社,2006.7

ISBN 7-80717-415-3

I. 绿… II. ①周…②白…③栾…

III. 化学工业 - 无污染技术 IV. X78

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2006)第 085403 号

哈尔滨地图出版社出版发行

(地址:哈尔滨市南岗区测绘路 2 号 邮政编码:150086)

佳木斯市佳庆印刷厂

开本:850 mm × 1 168 mm 1/32

印张:7.75 字数:211 千字

2006 年 7 月第 1 版 2006 年 7 月第 1 次印刷

印数:1 - 1 000 定价:22.00 元

# 前 言

随着人类环境保护意识的增强，国际上逐渐掀起“绿色浪潮”，绿色化学也由此产生。

绿色化学是人类关注生态环境的必然产物，是从源头上解决污染的一门科学，是使人类和环境协调发展的更高层次的化学，其根本目的在于从节约资源和防止污染的观点来重新审视和改革传统化学，对环境、经济和社会的和谐发展具有重要的意义。从资源和环境的角度，绿色化学为我们提供了有效的合理利用自然资源的原理和方法，从化学反应的源头上消除污染，而不是治理污染的原理和方法；从经济的角度，绿色化学为我们提供充分利用资源和能源、降低生产成本、符合可持续发展的原理和方法。

要从根本上治理环境污染，实现人类的可持续发展，就必须发展绿色化学，进行清洁生产，消费对环境友好的化学制品，从源头上减少甚至杜绝有害废弃物的产生，而不是在末端治理。诚然，这是最理想的途径，但目前尚难做到，还需要利用绿色环保技术，去治理难以避免的废弃物。

随着经济改革的发展深入，绿色环保工作越来越引起人们的关注和重视。绿色环保技术的开发与发展是21世纪世界各国所关注的重点，也是可持续发展战略的一项重要内容。因此，不断宣传和介绍绿色环保理论知识和应用技术极有必要。

本书以绿色化学的基本原理与绿色化学化工技术为基础，介绍了绿色化学的应用情况以及绿色环保的技术方法。

本书由周淑晶撰稿，并编著了第一章和第六章，白木杰编著了第二章和第四章，栾芳编著了第三章和第五章。由于作者水平有限，书中难免有不少欠缺之处，敬请读者批评指正。

作 者

2006年7月

# 目 录

<b>第一章 绪 论</b> .....	1
第一节 绿色化学的内涵 .....	1
第二节 绿色化学的任务 .....	3
第三节 世界环境的现状 .....	20
<b>第二章 绿色化学的基本原理</b> .....	30
第一节 防止污染优于污染治理 .....	31
第二节 提高原子经济性 .....	33
第三节 绿色合成 .....	35
第四节 设计安全化学品 .....	37
第五节 采用安全的溶剂和助剂 .....	39
第六节 合理使用和节省能源 .....	42
第七节 利用可再生的资源合成化学品 .....	45
第八节 减少化合物不必要的衍生化步骤 .....	48
第九节 采用高选择性的催化剂 .....	49
第十节 设计可降解化学品 .....	53
第十一节 防止污染的快速检测和控制 .....	54
第十二节 减少或消除制备和使用过程中的事故隐患 .....	55
<b>第三章 绿色化学化工技术</b> .....	56
第一节 催化技术 .....	56
第二节 生物技术 .....	73
第三节 微波技术 .....	80
第四节 超声技术 .....	84
第五节 膜技术 .....	100

<b>第四章 绿色化学的应用</b> .....	105
第一节 绿色化学反应 .....	105
第二节 绿色原料 .....	115
第三节 绿色溶剂 .....	126
第四节 改变反应方式和反应条件 .....	130
第五节 绿色化学产品 .....	137
<b>第五章 绿色化学发展趋势</b> .....	147
第一节 不对称催化合成 .....	147
第二节 酶催化和生物降解 .....	148
第三节 分子氧的活化和高选择性氧化反应 .....	150
第四节 清洁的能源 .....	151
第五节 可再生资源的利用 .....	152
第六节 持续发展的“第二资源” .....	154
第七节 WTO 与中国可持续发展战略 .....	155
<b>第六章 绿色环保</b> .....	160
第一节 污染废物及其处理技术 .....	161
第二节 环境治理过程中污染物的源削减技术 .....	173
第三节 环境治理过程中废物的转化利用 .....	182
第四节 环境治理过程中的无害化 .....	222
<b>参考文献</b> .....	240

# 第一章 绪 论

## 第一节 绿色化学的内涵

### 一、绿色化学的定义

“绿色化学”(green chemistry)是美国环境保护署于1991年提出的新术语,同时作如下定义:“在化学品的设计、制造和使用时所采用的一系列新原理,以便减少或消除有毒物质的使用或产生。”1996年联合国环境规划署对绿色化学进行了新的定义:“用化学技术和方法去减少或消灭那些对人类健康或环境有害的原料、产物、副产物、溶剂和试剂的生产和应用。”绿色化学,又称环境友好化学(environmental chemistry),是运用现代科学技术的原理和方法来减少或消除化学产品的设计、生产和应用中有害物质的使用与产生,使所研究开发的化学产品和过程更加对环境友好。

绿色化学是一门具有明确的社会需求和科学目标的新兴交叉学科,是当今国际化学科学研究的前沿,必将成为21世纪的中心科学。绿色化学的研究目标就是运用现代科学技术的原理和方法从源头上减少或消除化学工业对环境的污染,从根本上实现化学工业的“绿色化”,走经济和社会可持续发展的道路。

### 二、绿色化学的研究内容

绿色化学是研究和开发能减少或消除有害物质的使用与产生的环境友好化学品及其技术过程,从源头上防止污染。因此,绿色化学的研究内容主要有:

1. 改革现有工艺过程,实现清洁生产;
2. 清洁合成(clean synthesis),减少废物排放,目标是实现“零排放”(zero emission);

3. 安全化学品和绿色新材料的设计;
4. 提高原材料和能源的利用率, 大量使用可再生资源 (renewable resource);
5. 生物技术和生物质的应用;
6. 新的分离技术;
7. 评价环境效果的方法学和工具;
8. 用绿色化学改革社会生活。

总之,绿色化学的核心问题是研究新反应体系(包括新的合成方法和路线),寻求新的化学原料(包括生物质资源),探索新的反应条件(如超临界流体和对环境无害的介质),设计和研究安全新颖的化学产品。

### 三、绿色化学的特点

绿色化学是当今国际化学化工研究的前沿,已成为21世纪化学工业的主要发展方向之一,具有有别于传统化学的显著特点。

绿色化学与传统化学的不同之处在于前者更多地考虑社会的可持续发展,促进人和自然关系的协调。绿色化学是人类用环境危机的巨大代价换来的新认识、新思维和新科学,是更高层次上的化学。

绿色化学与环境化学的不同之处在于前者是研究与环境友好的化学反应和技术,特别是新的催化反应技术,如酶催化反应、膜催化反应、清洁合成技术、生物工程技术等,而环境化学则是研究影响环境的化学问题。

绿色化学与环境治理的不同之处在于前者是从源头上防止污染的生成,即污染预防(pollution prevention);环境治理则是对已被污染的环境进行治理,即“末端治理”。实践表明,这种“末端治理”的粗放经营模式,往往治标不治本,只注重污染物的净化和处理,不注意从源头和生产过程中预防和杜绝废物的产生和排放,既浪费资源和能源,治理费用投资又大,综合效益差,甚至造



成二次污染。因此,绿色化学的目的是把现有的化学工业生产的技术路线从“先污染、后治理”改变为“从源头上消除污染”。绿色化学是发展生态经济和工业的关键。

综上所述,从科学观点看,绿色化学是对传统化学思维的创新和发展;从环境观点看,它是从源头消除污染,保护生态环境的新科学和新技术;从经济观点看,它是合理利用资源和能源,实现可持续发展的核心战略之一。从这种意义上说,绿色化学是对化学工业乃至整个现代工业的革命。

## 第二节 绿色化学的任务

### 一、设计安全有效的目标分子

从源头上消除污染,首先必须保证所需要的物质分子——目标分子是完全有效的。因此,绿色化学的一大关键任务就是设计安全有效的目标分子或设计比被代替的其他分子更安全有效的目标分子。

设计安全化学品的概念并非近年才提出的,早在1983年,就在美国首都华盛顿召开过有关的专题学术讨论。设计安全化学品就是“利用分子结构与性能的关系(Structure-Activity Relationships, SAR)和分子控制方法,获得最佳的所需功能的分子,且分子的毒性最低”。最理想的情况就是,分子具有最佳的使用功能且一点毒性也没有,这里所指的毒性包括对人类、其他所有动物、水生生物及植物和其他环境因素的毒性。然而,有时需要在分子功效和毒性之间寻求某种平衡。

设计安全有效的化学品包括如下两个方面的内容。

(1)新的安全有效化学品的的设计。人类社会和科学技术的发展需要具有某种功能的新型分子,这就需要我们根据分子结构与功能的关系,设计出新的安全有效的目标分子。

(2)对已有的有效但不安全的分子进行重新设计,使这类分

子保留其已有的功效,消除掉其不安全的性质,得到改进过的安全有效的分子。

迄今,世界上化合物种类已超过 1 800 万个,且每年还要增加约 60 万个。传统方法是首先合成一个化合物,再试验其性质,若不满足需要则另行合成。这样,工作量十分庞大,花费很多,对资源和环境都会造成不利影响。目前,由于计算机和计算技术的发展,对分子结构与性能的关系研究的不断深入,分子设计和分子模拟研究已引起了人们的广泛关注,实验台 + 通风橱 + 计算机三位一体的新的化学实验室已经普及,安全有效化学品的设计将会得到更大更快的发展。

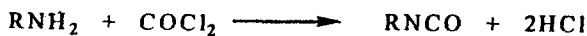
## 二、寻找安全有效的反应原料

### (一)用无毒无害原料取代有毒有害原料

在目前的化学反应和化工生产中,常常使用一些有毒有害的原料,比如氢氰酸(HCN)、丙烯腈、光气、甲醛等。这些物质有的可能直接危及人类的生命,严重污染环境,有的则会危害人类的健康和安全或造成间接的环境污染。绿色化学的任务之一就是要研究如何用无毒无害的原料来代替这些有毒有害的物质,生产我们需要的相对安全的产品。找到和利用对环境、对人类更加安全的反应原料,就可以减少有害物质的使用,从而减少对人类和环境的危害。

[例 1] 用二氧化碳代替有毒有害的光气生产聚氨酯。

孟山都(Monsanto)公司在聚氨酯生产工艺的改进方面提供了一个成功的例子。聚氨酯是一种重要的高分子材料,广泛用于涂料、黏合剂、合成纤维、合成橡胶或塑料等。其传统生产工艺为:由胺与光气合成异氰酸酯,再合成聚氨酯。

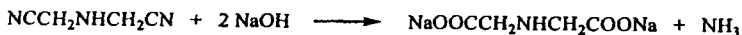
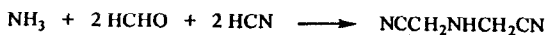


这一工艺不但要使用剧毒的光气作为原料,而且还要生成对环境有害的副产物氯化氢(HCl),对人类的健康和环境均有较大的危害。孟山都公司的新工艺用二氧化碳代替光气与胺反应生成异氰酸酯,不仅避免了使用剧毒物质光气,其生成的副产物水也不会污染环境,同时解决了两方面的问题。

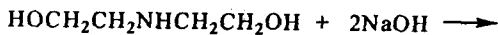


[例 2] 改变工艺,避免使用有毒有害的氢氰酸。

亚氨基二乙酸二钠的生产新工艺也是利用无毒无害物质取代有毒有害物质的成功例子,为此,孟山都公司获得了 1996 年美国绿色化学挑战奖。亚氨基二乙酸二钠是制造除草剂的重要中间体,过去以氨、甲醛和氢氰酸为原料分两步合成:



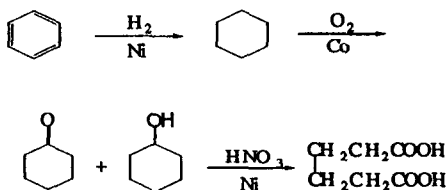
由于氢氰酸是剧毒的,生产过程中必须采用严格的保护措施,以确保生产操作者及环境的安全。该过程每生产 7 kg 目标产物亚氨基二乙酸二钠就会产生 1 kg 废物,其中含有微量甲醛和氢氰酸,因此必须经过处理后才能排放。而孟山都公司的新方法为:



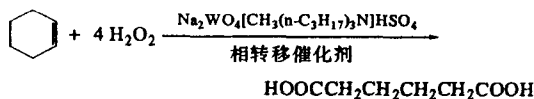
即以无毒无害的二乙醇胺和氢氧化钠为原料,在铜催化剂作用下而得目标产物。这一方法不再使用氢氰酸等有毒有害物质,产品无需经过复杂的分离程序就可以使用,而且无需进行废物处理。

[例 3] 改变原料生产己二酸。

己二酸生产工艺的改进也是成功利用无毒无害物质代替有毒有害物质的典型例子。己二酸是一个重要的化学品,是生产尼龙-6,6 必不可少的原料,传统的生产工艺是由苯加氢制得环己烷,环己烷氧化得到环己酮或环己醇,再用硝酸氧化环己酮和或环己醇得到己二酸。

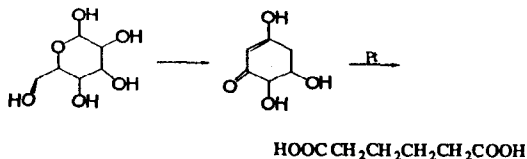


这一工艺的缺点是,所采用的起始原料苯是一种已知的致癌物,生产过程中要释放出氧化亚氮副产物,前已述及,该副产物是造成酸雨、臭氧消耗、光化学烟雾和全球变暖的“多功能”污染物。Kazuhiko Sato 等发明了一种合成己二酸的新方法,该方法用环己烯与过氧化氢直接发生氧化反应,生成己二酸:



这一过程不需要使用溶剂,不再使用有毒害的原料苯,过氧化氢氧化剂的腐蚀性也远比硝酸小,同时不产生其他有害污染物,因此是一条安全、清洁的己二酸生产途径。

Draths 和 Frost 则发展了用葡萄糖生产己二酸的绿色工艺:



这一方法不再采用有毒害的苯做原料,而采用了可再生的生物资源葡萄糖,拓展了己二酸合成的原料路线。

这样的例子还有很多。从上述例子中可以看出,改变反应原料后,通常可获得几个方面的环境效益。需要注意的是,有时在某一步改变原料后可以达到该步不使用有毒有害原料的目的,但对于某物合成的总过程而言,其总结果未必比不改变好。因此,在实际工作中,要对总过程进行全面的绿色化学分析,方能做出正确的决定。

## (二)以可再生资源为原料

150年前,大多数工业有机化学品都来自植物提供的生物质(Biomass),仅少数来自动物。后来,工业革命采用煤作为化工原料,在发明了从地下抽取石油的方法后,石油就成了主要的化学化工原料,目前95%以上的有机化学品都是由石油加工而得到的。如前所述,石油、煤等均是不可再生的资源,因此除了要考虑这些资源的有效合理的使用外,还应考虑用可再生的生物资源来代替煤和石油等生产人类需要的化学物质。因此,用生物质作化学化工原料的研究受到人们的普遍重视,也是保护环境和实现可持续发展的一个长远和重要的发展方向,是绿色化学的重要研究方向之一。1996年美国绿色化学挑战奖中的学术奖就授予了Texas A & M大学的Haltzapfle教授,他主持开发了一系列技术,把废弃生物质转化成动物饲料、工业化学品和燃料。

生物质主要有两类,即淀粉和木质纤维素。玉米、小麦、土豆等是淀粉类的代表,农业废料(如玉米秆、麦苗秆等)、森林废物和草类等是木质纤维素的典型代表。木质纤维素是地球上最丰富的生物质,而且每年以1640亿t的速度不断再生,但至今人类仅利用了1.5%。淀粉和木质纤维素都含有糖类聚合物,将其降解成单体后就可用于发酵。比如,从生物质中提取的蔗糖和葡萄糖就可以作为化学化工原料,在酶催化或细菌作用下生产人类所需要的化学物质。

一般生物物质都是由有机高分子或超分子组成的,在有效利用它们之前,通常需要首先把它们降解为小分子。纤维素也可降解为葡萄糖,但纤维素常处于结晶状态且难溶于水,故难于水解。另外,在纤维素中,葡萄糖单体之间是由  $\beta$ -1,4- 甙键联结在一起的,它比淀粉中的  $\alpha$ -1,4- 甙键更难水解;再者,纤维和半纤维素紧密地连接在一起,也妨碍了纤维素的降解,故纤维素的降解过程十分复杂。在自然生态系统中,无论是农作物秸秆还是动物胶原蛋白,其降解都是通过酶催化来进行的。为了不破坏生态又提高降解反应的速率,就需要找出每种木质素或动物胶原蛋白降解反应的高效酶催化剂或仿酶催化剂,实现生物物质大分子的选择性降解。

Cross 等人的工作在这方面开辟了一个新的局面,他们利用农业废料聚多糖类物质来合成新的聚合物。该工作利用新的可再生的农业废料做原料,解决了原料的可持续性、原料的污染问题,其合成原理是生物催化转化,因而无需像传统聚合物合成时那样,需要用许多试剂,且其产物可以完全生物降解,因而不存在使用后对环境产生污染的问题。

### 三、寻找安全有效的合成路线

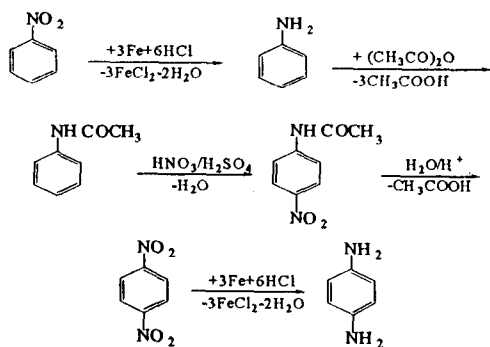
原料和目标产物确定之后,合成路线对过程的友好与否具有十分重要的影响。美国斯坦福大学 Paul A Wender 曾指出,一条理想的合成路线应该是采用价格便宜的、易得的反应原料,经过简单的、安全的、环境可接受的和资源有效利用的操作,快速和高产率地得到目标分子,而不管这一目标分子是天然物分子还是根据需要设计的分子。大多数的合成都是由相对简单的原料合成较为复杂的分子,故通常有两种方法来逼近以最少步骤获得目标分子:复杂性较大增加这一理想合成目标,即可采用已知的由一步反应增大分子复杂性的反应方法,也可采用每一步增大一点分子复杂性,由此逐步增大分子复杂性的多步反应方法。因此,设计和发展增大目标分子复杂性的反应路线对复杂合成十分重要。在寻找安

全有效的合成路线时,一个特别需要考虑的问题就是合成路线的原子经济性。

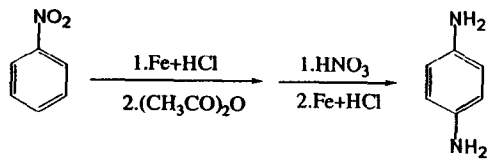
1991年,美国著名化学家 Barry M Trost 提出了化学反应原子经济性的概念,认为高效的合成反应应最大限度地利用原料分子中的每一个原子,使之结合到目标分子中,理想的原子经济反应是原料分子中的原子全部转变为产物,因而也就不生成副产物,实现废弃物的零排放。在寻找安全有效的合成路线时,在其每一步均利用原子经济的化学反应,则这一合成路线必然也是原子经济的。但由于化学反应本身受到化学原理的制约,大多数情况下要在一条合成路线中达到每一步都是原子经济的有一定的困难,此时,就要对合成路线进行全面的分析,通过合成路线中各步的整合,到最终整条合成路线的原子经济性。

比如,由硝基苯合成对苯二胺,可以选择如下4条合成路线:

(1)

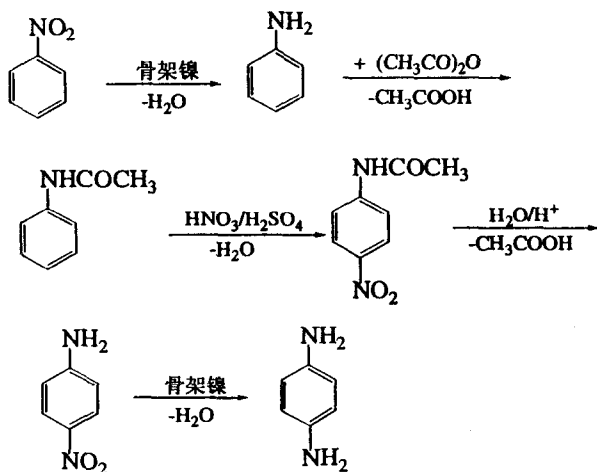


总包反应为:

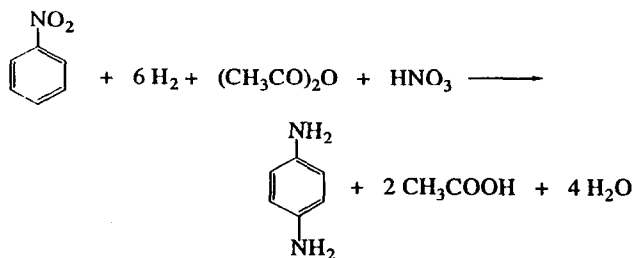


反应物中原子的相对质量之总和为 1062, 而目标产物仅为 108, 即每生产 108 g 对苯二胺就要产生 954 g 废物, 反应的原子利用率仅为 10 %。

(2)



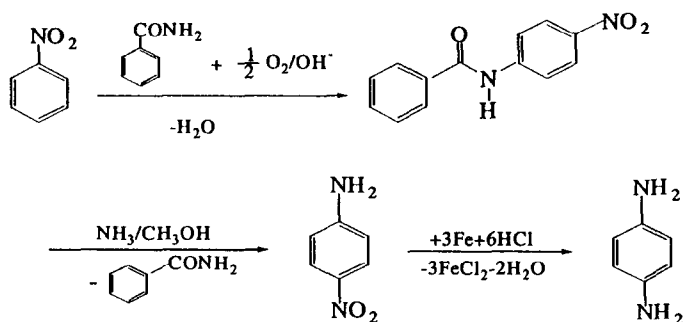
总包反应为:



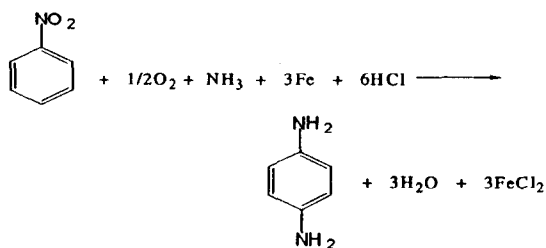


反应物中原子的相对质量的总和为 300，而目标产物仅为 108，即每生产 108 g 对苯二胺就会有 192 g 废物生成，反应的原子利用率为 36%。

(3)



总包反应为：



反应物中原子的相对质量之总和为 543，而目标产物仅为 108，即每生产 108 g 对苯二胺就会产生 435 g 废物，反应的原子利用率为 20%。