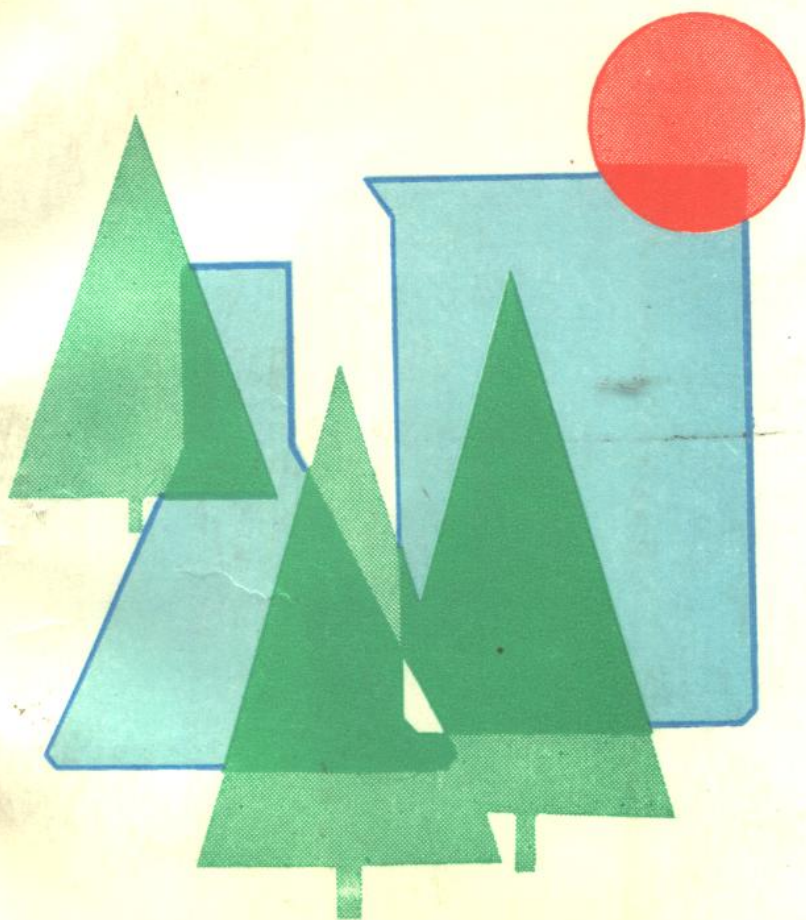


化学工业出版社



环境保护与净化的化学

〔日〕三枝武夫·住友 宏·高橋 浩·吉順雄 著

环境保护与净化的化学

〔日〕三枝武夫・住友 宏・高橋 浩・吉順雄 著

鹿政理 张如彦 李兴正 纪律等译

安家驹 校

化学工业出版社

内 容 提 要

任何环境问题的解决,环境的保护和净化都离不开化学技术。本书综合了作者大量的实验结果和实践经验,从化学理论的角度出发,对化学毒物在环境中的转化及致害机理进行了比较全面和深刻地分析阐述,提出了一些切实可行的处理方法。本书分三大章,第一章,大气污染和净化的化学;第二章,水质污染防治化学;第三章,环境保护用的催化剂与新合成工艺。对广大环境科学和环境保护工作者,及大专院校环境化学、环境工程专业师生是一本很好的参考书。

三枝武夫·住友 宏·高橋 浩·吉原雄 著

环境保全と浄化の化学

财团法人东京大学出版会 1981年3月30日初版

环境保护与净化的化学

鹿政理 张如彦 李兴正 纪律等译

安家驹 校

责任编辑:陈利秋

封面设计: 郑小红

*

化学工业出版社出版发行

(北京和平里七区十六号楼)

化学工业出版社印刷厂印刷

豆各庄装订厂装订

新华书店北京发行所经销

*

开本787×1092 1/32 印张13 字数297千字

1989年11月第1版 1989年11月北京第1次印刷

印 数1—3,000

ISBN 7-5025-0534-2/TQ·325

定 价 5.40元

前 言

人类活动所产生的环境污染问题，近几年是极其严重的。防止污染和净化环境都离不开“化学”，化学所起的作用可从以下两方面来考虑。其一，由于人类活动造成了大气和水质污染，对其现象和原因加以分析，然后搞清净化原理并确定处理技术。所有这些，都必须有化学参与。例如：氮氧化物、硫氧化物、烃类等都是污染大气的代表性物质，脱除这类物质，皆依赖于化学技术。

其二，应设法杜绝化学工业对环境造成的污染。化学工业积年累月进行生产，为人类的生活和生存提供了必须的各种物资，例如：为供养世界上日益增多的人口，在粮食生产上，肥料和农药是不可缺少的。另外，合成纤维的出现以及它的大规模生产，显著地提高了服装的性能，从而缩减了生产棉花所需农田，以利于扩大粮食生产。如果从人口增长受地球耕地面积所限这一现实情况来看，化学对粮食生产所起的作用确实很大。但是，至今对化学工业在生产方面重视有余，而对环境保护方面认识不足，故产生了大量的公害。最近虽有很大改善，但还很难说是已经完善了。从长远来看，该问题的根本解决办法，不是头痛医头、脚痛医脚的技术改良，而必须是采用以基础研究为依据的新工艺、新技术。环境污染排放物的有效脱除和无害化处理，或将其转化为有用物质的技术，需要有新的原理，进而更重要的是应该确定新的工艺流程，以便尽量减少污染物的排放量。因此，有待于研究出新的合成化学反应。

一九七七年利用 文部省 科学研究经费开始专门研究“环境科学”，其中组织了有关“化学改善 环境技术”研究班，包括高等院校、国立研究机关的研究人员大约有八十多人参加。本书的中心内容就是以此研究班成员从一九七七年到一九七九年三年期间所进行的研究成果为核心，对有关研究项目加以说明。内容包括：大气污染问题的（1）光化学烟雾及其形成原因分析；（2）脱除燃烧废气中氮氧化物的原理及方法；（3）论述用无机材料吸附脱除大气污染物。其次是防止水质污染问题包括（1）不使用有机溶剂的化学反应；（2）捕集水污染物的高分子材料；（3）利用电化学方法的废水处理；（4）论述利用生物化学方法净化废水。最后，收集了最新的无公害合成工艺的有关基础研究的新成果。

环境保护和净化工作必须不断地努力。有关污染现象的跟踪和分析、查明原因和消除污染技术的基础研究工作都必须坚持不懈地进行。为此，在环境科学的专门研究中，关于用化学方法改善环境的基础研究工作，应有更多的高等院校研究人员的共同协作。

在此，谨对文部省各位主管领导、学术审议会环境特别委员会的各位成员、及出版本书的东京大学出版会的小野秀夫先生的帮助表示衷心感谢！

一九八一年二月十六日

编辑委员代表

三枝武夫

目 录

前 言

第1章 大气污染和净化的化学1

1-1 大气污染的光化学1

1-1-1 总 论1

1-1-2 NO 转化为 NO_2 的氧化过程1

1-1-3 NO_2 的光分解及 NO_2 的消失过程5

1-1-4 O 转化为 O_3 的过程5

1-1-5 O_3 的消失过程8

1-1-6 烃类转化为 $\text{RO}_2\cdot$ 的过程8

1-1-7 由烃类产生的二次污染物13

(1) 二次污染物的类型13

(2) $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z$ 型化合物14

(3) $\text{C}_x\text{H}_y\text{N}_z$ 型化合物22

(4) $\text{C}_x\text{H}_y\text{N}_z\text{O}_n$ 型化合物23

1-1-8 NO_x -烃类光化学反应体系中,中间

活性基团与烃类的反应28

(1) 中间活性基团28

(2) 基态活性 $\text{O}(^3\text{P})$ 原子与烃类的反应28

(3) OH 基与烃类的反应40

(4) HO_2 基与烃的反应53

(5) N_2O_5 与烃的反应54

(6) O_3 与烯烃类的反应57

1-2 NO_x 的脱除及其催化剂71

1-2-1 研制用于去除 NO_x 的低温活性催化剂

41166

的意义	71
1-2-2 催化还原NO的低温活性催化剂—— 交换铜离子的分子筛催化剂	73
(1) 分子筛系列低温活性催化剂及其主要特点	73
(2) 交换Cu(Ⅰ)离子的分子筛催化剂的催 化机理	76
(3) 氧气的作用及反应机理	84
(4) 其它类型含Cu(Ⅰ)离子的NO _x 还原 催化剂	86
1-2-3 重油烟道气所用催化剂的研究	87
(1) SO ₂ 对分子筛类催化剂的降活作用	87
(2) 交换了铜离子的磷酸铝类催化剂	88
(3) 有关催化剂新载体的建议	91
1-2-4 非催化脱氮及脱硝	93
(1) 前言	93
(2) NH ₃ 非催化还原NO的研究	94
(3) 实验方法	96
(4) 基础实验结果	97
(5) 结论	110
1-3 防治大气污染的无机材料	113
1-3-1 无机吸附材料的研究	113
(1) 研究的意义	113
(2) 探索研究的方向	113
(3) 各种化合物的吸附特性	115
(4) 吸附机理与电导率的关系	136
1-3-2 活性炭	140
(1) 活性炭的基本性质	140
(2) 活性炭对气体的吸附特性	148
(3) 活性炭的表面化学处理对吸附性能的影响	156

第2章 水质污染防治化学	167
2-1 有机废物的净化	167
2-1-1 总论.....	167
2-1-2 胶束和反胶束中水的特性.....	168
(1) 前言	168
(2) 表面活性物质在水中的溶解状态	168
2-1-3 用有机化学观点以木质素降解为中心 探讨净化技术.....	180
(1) 利用水特性的有机化学	180
(2) 作为未利用资源的木质素	182
(3) 以木质素类为主要目标, 利用水特性为 水溶性废液净化而确立的基本技术.....	183
(4) 以Mn-卟啉为催化剂降解、溶化木质 素, 裂断醚键.....	187
(5) 利用水的包结化特性, 捕集本质素降解 物——废水净化的一种新设想	191
2-1-4 有机废物净化的几个实验.....	194
(1) 纤维素的水解实验	194
(2) 纤维素、木质素在水中的选择性降解	197
(3) 含糖类金属配合物的生成	199
(4) 木质素及高氯有机化合物的选择性电解	201
2-2 水净化用新型高分子材料的设计	204
2-2-1 捕集重金属用的树脂	204
(1) 前言	204
(2) 形成整合物的模式	205
(3) 整合树脂的合成和金属离子的捕集	206
(4) 结束语	221
2-2-2 亲水性聚胺膜	225
(1) 用高分子膜分离物质	225

(2) 新型功能高分子原材料的杂双环化合物的合成	225
(3) 旋光双环氧杂内酰胺的合成	227
(4) 双环氧杂内酰胺的缩合	227
(5) 聚BOL的比重、热转变、溶解性、动态弹性系数	227
(6) 聚BOL的吸湿性	230
(7) 成膜	231
(8) 透水性	231
(9) 溶质分离	233
(10) 膜内之不冻水(结合水)	235
(11) 亲水性及憎水性微面和水分子的吸附状态	235
2-3 电化学法处理废水	240
2-3-1 电化学废水处理法的特点	240
2-3-2 电化学处理法	241
(1) 电渗析	241
(2) 利用电极反应除去有害物质	242
(3) 电解浮选法	246
2-3-3 电化学处理法存在的问题和对策	246
(1) 电化学处理法存在的问题	246
(2) 利用填充复极槽改善处理速度和容量	248
(3) 利用铜离子的催化作用电解处理氰化物离子	250
2-4 生物化学净化法	256
2-4-1 胺类的微生物降解	257
(1) 聚胺类的降解代谢	257
(2) 伯胺、仲胺类的降解代谢	258
(3) 黑曲霉的胺氧化酶反应机理	259
(4) 仲胺、叔胺类的降解代谢	260

(5) 胆碱的降解代谢	261
2-4-2 固定化催化剂	264
(1) 固定化生物催化剂的意义	264
(2) 固定化法概要	265
(3) 固定化生物催化剂在环境保护上的应用	265
2-4-3 废水中尼龙聚合物的降解	267
(1) 熟化试验	268
(2) 以转化法恢复Acd、Ald的资源化性	269
(3) 标志E I、E II的质体测定	270
2-4-4 重金属离子的除去	272
(1) 用微生物除去重金属离子	272
(2) 无机汞的除去	277
2-4-5 海水中石油及石油组分的微生物降解	286
第3章 环境保护中的催化剂与新合成工艺	297
3-1 无公害合成工艺的开发	297
3-1-1 开发无公害工艺的意义与重要性	297
3-1-2 使用金属催化剂的无公害工艺	302
(1) 均相催化反应	302
(2) 利用钨催化剂的合成工艺	304
3-1-3 高选择性有机合成工艺	327
3-1-4 不对称合成	328
(1) 羰基化合物的对映体分步反应	329
(2) 用非对映分步反应不对称合成羰基化合物 ...	335
3-1-5 利用金属络合物催化剂的不对称合成	347
(1) 不对称加氢反应	347
(2) 形成不对称C-C键的反应	352
(3) 不对称氧化反应	355
3-1-6 使用无公害试剂的反应	362
3-2 无溶剂化反应	369

3-2-1 无溶剂型粘合剂的合成	369
(1) 前言	369
(2) 活性聚氯环丙烷衍生物的合成	371
(3) 活性乙烯聚合物的合成	375
(4) 无收缩(膨胀)聚合单体的合成	379
3-2-2 乳胶	385
(1) 前言	385
(2) 乳化聚合中乳化剂的作用	386
(3) 对无乳化剂所进行的探索	387
(4) 结论	393
3-2-3 放射线固化	394
(1) 前言	394
(2) 放射线固化过程的原理	394
(3) 放射线固化用油漆	395
(4) 放射过程的特点和放射线固化	397
(5) 放射线固化的优点	398
(6) 光照固化和放射线固化的比较	399
(7) 放射线固化的现状	399
(8) 放射线固化的应用部门	400
(9) 使用实例	401

第1章 大气污染和净化的化学

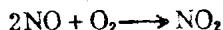
1-1 大气污染的光化学

1-1-1 总论

二十世纪四十年代，在地球的一角美国洛杉矶市最初发生的光化学烟雾事件，现已扩展成为严重的社会问题。发生这种烟雾时，出现许多反常现象，如人们的眼睛感到刺痛，植物受到毒害，橡胶发生龟裂等。而且在这种情况下，肯定有强氧化物质（ O_3 ）存在。产生这类氧化剂的原因铃木（1957年）已找到，它是由于市内排放的烃类（烯烃）和氮氧化物（ NO_x ）进一步受太阳光照射所致。氧化剂的主要成分是 O_3 ，但可以推断还会产生其它许多二次污染物。产生二次污染物的典型化学模式如图1-1-1及1-1-2所示（柳原，1977年；吉田等，1978年；Lonneman等，1976年）。迄今，对该问题虽曾进行大量研究工作，但仍有许多未能解决的问题。例如，在光化学大气污染（日本称之为光化学烟雾）方面，如上所述曾经对 NO_x -烃类的光化学反应作过专题研究。但与其它类型的光化学反应是否有关？对这类问题本应加以介绍，由于篇幅关系在此省略，专就 NO_x -烃类的光化学反应，概括地加以论述（见表1-1-1）。

1-1-2 NO 转化为 NO_2 的氧化过程

反应过程的第一阶段（表1-1-1的（1）） $NO \rightarrow NO_2$ 的氧化反应，即



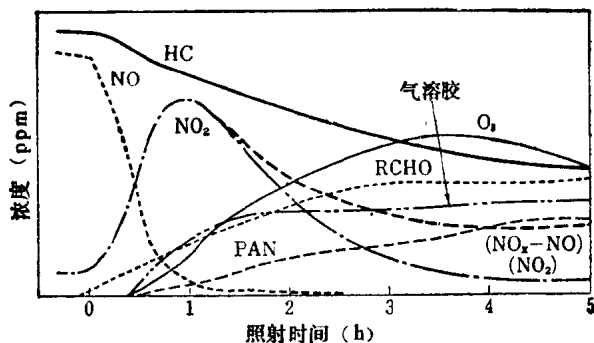


图 1-1-1 NO-烃-空气体系的光化学反应过程 (柳原, 1977年; 吉田等, 1918年)

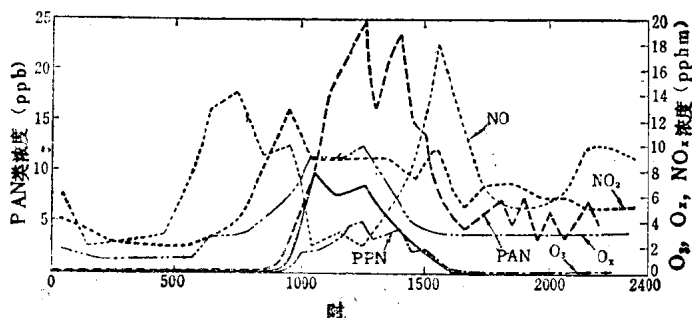
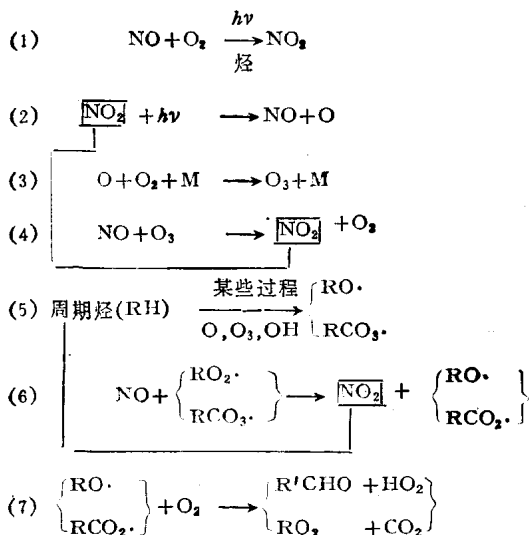


图 1-1-2 环境中污染物质的日变化情况 (Lonneman等, 1976年)

这个反应人们曾经认为是由于氧的氧化作用而引起的。但是, 现在认为对于通常大气浓度下的NO来说, 该反应的速度却是极其缓慢的。例如, 即使在NO 2ppm左右时, 也就是比环境浓度高得多的情况下, 若想转化50%的NO也需要30个小时 (门田, 1973年)。实际上大气中NO转化为NO₂的氧化速度比它快得多 (参见图 1-1-1)。这是因为大气中有烃类共存的缘故。这一事实已由 Glasson 和 Tuesday (1970年) 等人通过实验所

表 1-1-1 NO_x-烃类光化学反应机理概要

证实。其关系见图1-1-3及图1-1-4所示。据此可知NO转化为NO₂的转化率随烃化物的种类而有所不同。显然，随烃类浓度的增加而增加。这是由于烃类在某些反应过程中生成HO₂，CH₃O₂·等活性基团按此反应加速了NO转化为NO₂的速度，即NO + RO₂ → NO₂ + RO·。

此反应并非直接由实验所得，而是由推断或间接证明求得的。迄今，这类基团在大气中是否存在尚未得到证实，可以说这是一个根本性的问题。其原因是，对这类基团尚无准确的测定方法。最近一些研究人员对它的检测方法和反应性能已开始作了一点研究工作。关于此问题请参阅本人最近主编的《大气光化学》一书(山本、铃木，1979年；田中，1980年)。另外，有的报告提出：关于NO→NO₂的氧化反应，即使在没有烃类存

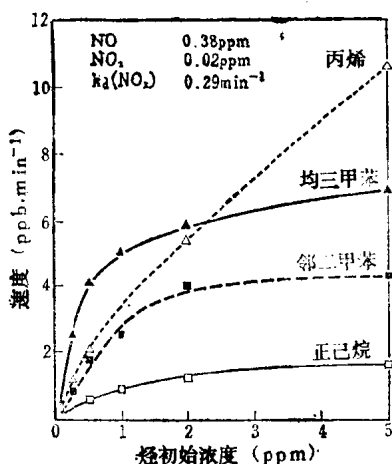
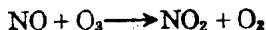


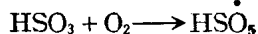
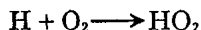
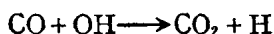
图 1-1-3 烃浓度对NO光氧化速度的影响
(Glasson 及 Tuesday, 1970年)

也能加速NO转化为NO₂的氧化过程。

在NO_x-烃类的光化学反应体系里, NO氧化为NO₂的各种转化过程中, 对哪一个过程起主导作用, 曾有许多设想。最近, 由Calvert和McQuigg (1975年) 通过模拟试验得出了结论, 见表1-1-2所示。由表中数据可知起主导作用的反应是:



在的情况下, 只要大气中含有OH基, 并有CO或SO₂共存时, 亦能加速它的反应 (Westberg等, 1973年; Davis及Klauber, 1975年)。这是因为通过下述反应生成了过氧化性基团:



大气中除烃类、CO、SO₂以外, 还有其它物质

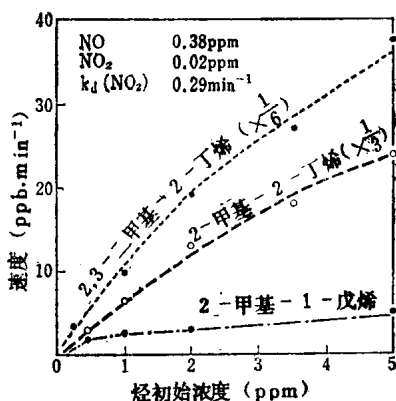


图 1-1-4 烃浓度对NO光氧化速度的影响

(Glasson 及 Tuesday, 1970年)

表 1-1-2 大气中NO-NO₂的转化过程

(Calvert 及 McQuigg, 1975年)

转 化 反 应	d[NO ₃]/dt, ppm-min ⁻¹ × 10 ⁴		
	10min	30min	60min
O ₃ +NO→NO ₂ +O ₂	240.7	295.0	265.0
RO ₂ +NO→RO+NO ₂	35.1	24.6	15.6
HO ₂ +NO→HO+NO ₂	17.0	9.3	5.4
N ₂ O ₃ →NO ₂ +NO ₂	1.0	9.6	22.7
NO ₃ +NO→2NO ₂	2.3	7.8	11.4
CH ₃ COO ₂ NO ₂ +NO→ 2NO ₂ +CH ₃ CO ₂	0.1	0.2	0.3
其它转化反应	0.1	0.1	0.3
总转化速度	296.3	346.6	320.0

注: 反应物质的初始浓度: [NO₂]⁰0.025; [NO]⁰0.075; [反-2-C₄H₉]⁰0.10; [CH₃O]⁰0.10; [CH₃CHO]⁰0.06; [CO]⁰10; [CH₄]⁰1.5. 相对湿度 50% [298K]. 天顶角 40°.

1-1-3 NO₂的光分解及NO₂的消失过程

NO₂ 的光分解 $\text{NO}_2 + h\nu \rightarrow \text{NO} + \text{O} (^3\text{P})$ [表 1-1-1 之 (2)] 现已基本清楚, 即在昼间大气中, 上式在NO₂ 消失反应中起主导作用。Calvert和McQuigg(1975年)把和NO₂光分解同时进行的其它反应列举在表1-1-3内。在阴天或夜间, 不受阳光影响时, 这些反应将显得更为重要。关于NO₂的浓度大小和光分解收率之间的关系, 及在有杂质情况下 NO₂ 的光分解等问题, Shuck 和 Stephens (1969年) 已作了论述。NO₂ 的寿命在无阳光时比有阳光时延长25倍以上 (参阅表1-1-3)。

1-1-4 O转化为O₃的过程

如表1-1-1 (3) 所示, 在光化学烟雾中起主要作用的O₃是由O(³P)和O₂反应生成的,



表 1-1-3 大气中 NO_2 消失机理 (Calvert及McQuigg, 1975年)

消 失 反 应	$d[\text{NO}_2]/dt, \text{ppm-min}^{-1} \times 10^4$		
	10min	30min	60min
$\text{NO}_2 + h\nu \longrightarrow \text{O}(^3\text{P}) + \text{NO}$	-268.3	-323.2	-285.1
$\text{NO}_2 + \text{NO}_3 \longrightarrow \text{N}_2\text{O}_5$	-1.0	-9.6	-22.7
$\text{NO}_2 + \text{CH}_3\text{O} \longrightarrow \text{CH}_3\text{ONO}_2$	-0.07	-0.07	-0.05
$\text{HO}_2 + \text{NO}_2 \longrightarrow \text{HONO} + \text{O}_2$	-3.5	-5.3	-5.0
$\text{NO}_2 + \text{CH}_3\text{COO} \longrightarrow \text{CH}_3\text{COO}_2\text{NO}_2$	-1.2	-1.9	-2.3
$\text{NO}_2 + \text{HO}(+\text{M}) \longrightarrow \text{HONO}_2(+\text{M})$	-1.1	-1.1	-1.0
$\text{NO}_2 + \text{O}_3 \longrightarrow \text{NO}_3 + \text{O}_2$	-1.2	-4.0	-5.8
$\text{NO}_2 + \text{HCOO} \longrightarrow (\text{HCOO}_2\text{NO}_2) \longrightarrow \text{HONO}_2 + \text{CO}_2$	-1.2	-1.8	-1.9
其它消失反应	-0.04	-0.08	-0.03
总消失速度	-277.6	-347.1	-323.9

注: 反应物质初始浓度 $[\text{NO}]^0 0.025$, $[\text{NO}]^0 0.075$, $[\text{反-2-C}_2\text{H}_4]^0 0.10$, $[\text{CH}_2\text{O}]^0 0.10$, $[\text{CH}_3\text{CHO}]^0 0.06$, $[\text{CO}]^0 10$, $[\text{CH}_4]^0 1.5$; 相对湿度50%(298K); 天顶角 40° 。

因为在大气中大量存在着 O_2 , 因此 O_3 的生成可以说在很大程度上是由 O 的多少所决定的。如果有其它物质(A)存在, 并且和 O 的反应速度大于 O_3 的生成速度, 那么生成 O_3 的反应必然受到抑制。



因此, 在大气中是否能产生如上所述的夺取 O 的反应还是个疑问。现在所考虑到的主要反应如表1-1-4左行所示。

该数据似乎有些陈旧, 有待进一步研究。但是, 总的说来其它物质的影响可以忽略不计。即令大部分 O 生成 O_3 , 其中也有一部分因参与上述副反应而生成其它活性物质, 即使是微量, 也是有害的, 从环境问题的角度来看, 究竟有害到什么程度, 还必须加以研究。关于活性 O 基团的反应活性, 请参阅浅羽