

GAOJI YANGHUA XINJISHU JIQI  
FANGZHI HUANJING WURAN YINGYONG

# 高级氧化新技术及其 防治环境污染应用

白敏葳 张芝涛 白敏冬 著

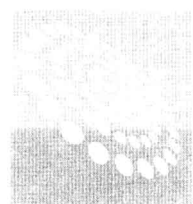


化学工业出版社

GAOJI YANGHUA XINJISHU JIQI  
FANGZHI HUANJING WURAN YINGYONG

# 高级氧化新技术及其 防治环境污染应用

白敏葑 张芝涛 白敏冬 著



化学工业出版社

· 北京 ·

全书共分为十二章，主要内容包括：高级氧化技术及其研究新进展；气体电力放电法规模制备羟基自由基新技术；强电放电电场构建；在等离子体反应器中羟基自由基氧化脱硫技术；烟道中羟基自由基氧化脱除 SO<sub>2</sub>、NO<sub>x</sub> 并生成酸的方法；羟基自由基致死海洋外来入侵生物的技术；臭氧技术及其基础理论；电除尘器的基础理论及其发展趋势；烟道高流场中微细粉尘电凝并粗化的实验研究。

本书可供环境工程、绿色化学、高级氧化技术、臭氧技术、气体电离放电及等离子体技术等领域的工程技术人员阅读使用，也可供高等院校相关专业师生参考。

### 图书在版编目 (CIP) 数据

高级氧化新技术及其防治环境污染应用/白敏葭等著. —北京: 化学工业出版社, 2012. 5

ISBN 978-7-122-11225-5

I. 高… II. 白… III. 环境污染-污染防治-氧化-新技术应用 IV. X505-39

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2011) 第 085068 号

---

责任编辑: 满悦芝

文字编辑: 荣世芳

责任校对: 战河红

装帧设计: 韩 飞

---

出版发行: 化学工业出版社 (北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印 装: 大厂聚鑫印刷有限责任公司

787mm×1092mm 1/16 印张 10 字数 243 千字 2012 年 7 月北京第 1 版第 1 次印刷

---

购书咨询: 010-64518888 (传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

---

定 价: 36.00 元

版权所有 违者必究

# 前言



近年来,随着我国经济建设规模扩大与速度加快,环境保护与生态安全被放在重要位置上,并引起重视,作为实现经济与环境和諧发展重要措施的绿色环境保护技术受到国家高度重视,并在“十二五”科学发展规划中被列为重点项目。

众所周知,我们从微公害(环境考核单位为 mg/L)时代开始步入环境以  $\mu\text{g/L}$  甚至以  $\text{ng/L}$  作为考核标准考核时代。因此在防治环境污染时应遵循绿色化学 12 条原则及高级氧化技术要求,即从根本上解决环境污染问题,把污染有机物、有害微生物氧化分解成  $\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$  及无机盐,最终达到零污染、零废物排放。从现有技术来看,不少学者认为“这仅仅是一种理想状态而无法实现工程化的疑难问题”。大连海事大学环境工程研究所科技人员坚持走自主创新的研究路线,在承担国家自然科学基金资助重点项目“高气压强电场电离气体方法及应用基础研究”过程中,对强电场电离放电的研究取得了突破性进展,这就为国际化学及环境工程的研究前沿——绿色化学及高级氧化技术提供了可实施的理想的新方法、新技术。在此基础上,成功解决了规模制备高浓度的羟基自由基,并成功解决了海洋外来有害生物的入侵性传播及赤潮治理的难题。通过大量试验数据表明,该方法不但可以有效杀灭压载水中的微生物,同时做到零污染、零废物排放,成为绿色化学、高级氧化技术工程化的成功范例之一。

本书是在总结国家自然科学基金重点及面上资金项目、国家高技术研究发展计划项目、国家科技支撑计划重点项目、国家重大基础研究专项、国际科技合作重点项目等研究成果的基础上撰写的。本书共计 24 万字(不含附录),由白敏葑等著。其中第一章由白敏葑、张芝涛、杨波、薛晓红撰写,共计 3.2 万字;第二章由张芝涛、白敏冬、张启岳撰写,共计 2.1 万字;第三章由张芝涛撰写,共计 1 万字;第四章、第六章、第七章、第九至十二章由白敏葑撰写,共计 9 万字;第五章由白敏冬撰写,共计 1 万字;第八章由白敏冬、张芝涛撰写,共计 7.7 万字;附录由张启岳撰写。本书实验内容由朱玉鹏、李超群、王永伟承担完成,汇总、整理工作由毛首蕾、李超群、杨晶完成。本书可供环境工程、绿色化学、高级氧化技术、臭氧技术、气体电离放电及等离子体技术等领域的工程技术人员阅读使用,也可供高等学校相关专业师生参考。

本书涉及多学科交叉的研究成果,涉及知识范围广,加之作者知识水平和时间有限,疏漏之处在所难免,敬请广大读者批评指正。

著者

2012 年 4 月

# 目 录



<b>第一章 绿色化学——环境污染防治遵循的原则</b> .....	1
第一节 理想环境污染防治方法——绿色化学 .....	1
第二节 世界各国推进绿色化学研究 .....	2
一、美国“总统绿色化学挑战奖” .....	2
二、日本的“新阳光计划” .....	2
三、欧洲国家的环境保护新政策 .....	3
四、中国走经济与社会持续协调发展道路的决心 .....	3
第三节 绿色化学原则 .....	4
第四节 绿色化学的研究内容 .....	10
一、设计安全有效的目标分子 .....	10
二、寻找安全有效的反应原料 .....	10
三、寻找安全有效的合成路线 .....	11
四、寻找安全有效的反应条件 .....	12
五、寻找新的转化方法 .....	13
第五节 绿色化学设计 .....	14
一、原料绿色化 .....	14
二、化学反应绿色化 .....	14
三、催化剂与溶剂绿色化 .....	14
<b>第二章 高级氧化技术及其研究新进展</b> .....	15
第一节 源头上解决环境污染技术——高级氧化技术 .....	15
第二节 高级氧化技术及羟基自由基特性 .....	16
第三节 羟基自由基化学反应过程 .....	18
第四节 羟基自由基制备的研究进展 .....	18
一、在水中制取·OH的研究现状 .....	19
二、在气体中制取·OH的研究现状 .....	26
<b>第三章 规模制备羟基自由基新技术——气体电力放电法</b> .....	27
第一节 非平衡等离子体动力学分析 .....	27
第二节 能量沉积 .....	27
第三节 等离子体化学反应过程 .....	29
第四节 高级氧化设计遵循的原则 .....	31
第五节 高级氧化设计方案及其主要内容 .....	32
<b>第四章 强电离放电电场构建</b> .....	33
第一节 气体电离放电研究现状 .....	33
第二节 存在的难题与解决方法 .....	34
第三节 建立强电离放电电场的方法 .....	35

一、电离放电等离子体反应室的构造 .....	35
二、强电场电离放电的主要参数 .....	38
<b>第五章 等离子体化学 .....</b>	<b>39</b>
第一节 等离子体与等离子体化学 .....	39
第二节 低气压非平衡等离子体化学研究现状 .....	40
第三节 高气压非平衡等离子体化学研究进展 .....	40
第四节 高气压非平衡等离子体化学工艺 .....	42
第五节 高气压非平衡等离子体化学的特点及其应用新进展 .....	44
<b>第六章 在等离子体反应器中羟基自由基氧化脱硫技术 .....</b>	<b>46</b>
第一节 引言 .....	46
第二节 羟基自由基脱硫技术 .....	47
第三节 强电离放电脱硫反应的等离子体反应过程 .....	48
第四节 实验室实验 .....	49
一、烟气 SO <sub>2</sub> 浓度对其脱硫率的影响 .....	49
二、含水量对脱硫率的影响 .....	49
三、含氧率对脱硫率的影响 .....	50
四、等离子体反应时间对 SO <sub>2</sub> 脱除率的影响 .....	50
五、H <sub>2</sub> O、O <sub>2</sub> 对 SO <sub>2</sub> 脱除率影响强度比值 .....	50
第五节 综述 .....	51
<b>第七章 烟道中羟基自由基氧化脱除 SO<sub>2</sub>、NO<sub>x</sub> 并生成酸的方法 .....</b>	<b>53</b>
第一节 引言 .....	53
第二节 方案选定 .....	54
第三节 等离子体源构建 .....	55
第四节 等离子体反应模式 .....	55
第五节 羟基自由基氧化 SO <sub>2</sub> 、NO <sub>x</sub> 技术 .....	57
第六节 模拟实验 .....	58
一、氧活性粒子注入量对脱硫、脱硝率影响实验 .....	58
二、气体温度变化对脱硫、脱硝率影响实验 .....	58
三、SO <sub>2</sub> 、NO <sub>x</sub> 初始体积分数对脱硫、脱硝率影响实验 .....	59
四、氧气含量对脱硫、脱硝率影响实验 .....	60
五、含 H <sub>2</sub> O 体积分数对脱硫、脱硝率影响实验 .....	60
六、CO <sub>2</sub> 含量对脱硫、脱硝率影响实验 .....	60
七、气体流量对脱硫、脱硝率影响实验 .....	61
八、回收酸液中酸根离子浓度实验 .....	62
九、酸根离子回收率实验 .....	63
第七节 综述 .....	63
<b>第八章 羟基自由基致死海洋外来入侵生物的技术 .....</b>	<b>65</b>
第一节 引言 .....	65
一、船舶压载水是造成海洋水生生物入侵的主要途径 .....	65
二、外来海洋有害水生生物、病原体入侵肆虐各海洋 .....	66
三、我国面临着严重的海洋生物入侵的威胁 .....	66
四、国际极为关注海洋生物入侵性传播灾害 .....	67
五、国际治理船舶压载水生物入侵的研究进展 .....	68

六、我国控制海洋生物入侵的研究现状 .....	70
七、防治海洋生物入侵的绿色强氧化剂——羟基自由基 .....	70
第二节 国际控制和管理压载水的方法 .....	71
一、机械法 .....	71
二、物理法 .....	74
三、化学法 .....	77
四、生物法 .....	81
五、管理措施方法 .....	81
第三节 模拟实验 .....	82
一、试验方法 .....	82
二、试验结果与讨论 .....	83
三、羟基对压载水单胞生物的生化影响 .....	84
四、羟基对压载水水质的影响 .....	86
第四节 中试实验 .....	88
一、实验目的 .....	88
二、工艺流程 .....	88
三、实验条件、检测方法及仪器仪表 .....	88
四、实验内容 .....	89
五、实验结果分析 .....	91
六、结论 .....	93
第五节 综述 .....	93
<b>第九章 臭氧及其强电离放电产生方法 .....</b>	<b>94</b>
第一节 引言 .....	94
第二节 臭氧生成与再分解的等离子体反应过程 .....	95
第三节 能量沉积 .....	97
一、电子具有的平均能量与电离电场强度的关系 .....	97
二、电子具有的能量与平均能量的关系 .....	98
三、注入能量与放电间隙的电子具有平均能量的关系 .....	99
四、气体电离电场强度与放电间隙的关系 .....	99
第四节 臭氧产生的关键技术 .....	100
第五节 臭氧产生实验系统 .....	100
第六节 实验室实验 .....	101
一、氧气流量对臭氧浓度影响实验 .....	101
二、氧气入口压力对臭氧浓度影响实验 .....	102
三、臭氧出口压力对臭氧浓度影响实验 .....	102
四、能耗率对臭氧浓度影响实验 .....	102
五、运行稳定性实验 .....	103
第七节 臭氧应用研究的进展 .....	103
一、饮用水深度处理 .....	104
二、污水处理及其资源化 .....	104
三、纸浆漂白利用 .....	104
四、粪便处理 .....	104
五、垃圾渗滤液处理 .....	104
六、游泳池水处理 .....	105

七、提高水产养殖活体的生长速率及养殖池水净化	105
八、消毒杀菌剂	105
九、臭氧临床治疗	105
十、消除突发生物、化学战剂污染	105
十一、硅片清洗	105
十二、节能减排	105
第八节 高浓度臭氧产生装置	106
第九节 综述	107
<b>第十章 高浓度臭氧水溶液制取技术及其基础理论</b>	<b>109</b>
第一节 引言	109
第二节 臭氧在水中传质的物理过程	110
第三节 臭氧化学氧化模型	110
第四节 强电离放电生成·OH的等离子体反应模式	111
第五节 高浓度臭氧水溶液产生流程及其实验系统	112
第六节 实验结果与讨论	113
一、气液比对传质效率影响实验	113
二、臭氧浓度对传质效率影响实验	113
三、气液比对臭氧水溶液浓度影响实验	114
四、臭氧注入量对臭氧水溶液浓度影响实验	114
五、不同气液比的混合溶解压力对臭氧水溶液浓度影响实验	115
六、不同混合溶解压力的气液比对传质效率影响实验	115
七、不同气液比的混合溶解压力对传质效率影响实验	116
八、臭氧水溶液理论浓度与臭氧水溶液浓度关系实验	116
九、气液比对臭氧溶解率影响实验	117
十、水温对臭氧水溶液浓度影响实验	117
十一、水质对臭氧水溶液浓度影响实验	118
十二、臭氧溶解于水的时间对臭氧水溶液浓度影响实验	118
十三、臭氧接触时间对臭氧溶解率影响实验	119
第七节 dho <sub>3</sub> 1-0.5型高浓度臭氧水溶液产生设备	119
一、设备的先进性及特点	119
二、设备系列及技术指标	120
三、设备及其系统工艺流程	120
第八节 综述	121
<b>第十一章 电除尘器的基础理论及其发展趋势</b>	<b>122</b>
第一节 引言	122
第二节 电除尘技术研究现状	123
第三节 电除尘技术存在的问题	123
一、电离占空比甚低	123
二、输运项过低	124
第四节 烟尘中的电晕荷电物理模型	125
一、电晕放电的物理过程	125
二、电除尘效率方程	126
三、烟尘荷电机理	126



四、尘粒荷电凝聚数学模型.....	127
第五节 电除尘器中的带电粒子输运特性实验研究 .....	127
一、实验条件.....	127
二、实验结果与讨论.....	128
第六节 综述 .....	130
<b>第十二章 烟道高流场中微细粉尘荷电凝并粗化的实验研究.....</b>	<b>131</b>
第一节 引言 .....	131
第二节 荷电凝并技术 .....	132
第三节 实验室实验 .....	133
第四节 综述 .....	133
<b>附录 .....</b>	<b>135</b>
附录 1 海洋外来生物入侵及防治图片 .....	135
附录 2 生活饮用水卫生标准 (GB 5749—2006) 摘录 .....	137
附录 3 地表水环境质量标准 (GB 3838—2002) 摘录 .....	141
附录 4 生活饮用水水源水质标准 (CJ 3020—1993) 摘录 .....	143
附录 5 渔业水质标准 (GB 11607—1989) 摘录 .....	144
附录 6 海水水质标准 (GB 3097—1997) 摘录 .....	145
<b>参考文献.....</b>	<b>147</b>

# 第一章

## 绿色化学——环境污染防治遵循的原则

### 第一节 理想环境污染防治方法——绿色化学

绿色化学 (Green Chemistry), 又称为环境无害化学 (Environmentally Benign Chemistry)、环境友好化学 (Environmentally Friendly Chemistry) 或清洁化学 (Clean Chemistry), 而在此概念上发展衍生出来的技术称之为绿色技术 (Green technology)、环境友好技术 (Environmentally friendly technology) 或洁净技术 (Clean technology)。绿色化学是利用化学技术或方法来防止环境污染的一门科学, 其内容包括新设计或重新设计化学合成、制造方法和化工产品; 它能从根本上解决环境污染问题, 是最理想的环境污染防治方法。

绿色化学是当今国际化学科学研究的前沿。它汲取了当代物理、生物、材料、信息等学科的最新理论和技术, 是具有明确科学目标和社会需求的新兴交叉学科。从科学观点看, 绿色化学是化学科学基础内容的更新; 从环境观点看, 它从源头上消除了环境污染; 从经济观点看, 它合理地利用了资源和能源, 降低了生产成本, 符合经济可持续发展的要求。目前, 绿色化学作为未来环境保护和化学工业发展的方向和基础, 越来越受到各国政府、企业和学术界的关注。

传统的环境保护方法是治理已经产生的污染, 研究已有污染物对环境的污染情况及研究治理这些已经产生的污染物的原理和方法, 属于污染的末端治理, 是一种治标而不治本的方法。

绿色化学的目标是: 化学过程不产生污染, 即从源头上消除污染。实现这一目标后就不需要治理污染, 因其根本就不产生污染, 是一种既治标又治本的方法。绿色化学的理想是: 不再使用有毒、有害物质, 不再产生废物, 不再需要处理废物。

绿色化学致力于研究经济技术上可行的、不产生环境污染的、无害于人类健康的化学品及其化学过程的设计、生产和使用。绿色化学把化学的知识、技术和方法应用于所有的化学品和化学过程, 避免使用对人类健康和对环境有害的反应原料, 不采用对人类有害的反应过程, 设计生产出更安全的目标产物; 不使用对环境有害的催化剂、溶剂, 尽可能不生成副产物; 更加充分地利用资源, 以适应可持续发展的需要。

绿色化学的基本思想可应用于环境污染防治和化学化工的所有领域: 它既可以对一个总过程进行全面的绿色化学设计, 也可以对一系列过程中的某些或某个单元操作进行绿色化学设计。比如, 对产品的合成方法、反应条件、催化剂、化学过程甚至对产品的分离、分析和检测等也可分别进行绿色化学设计。

20 世纪 90 年代后期兴起的绿色化学热潮得到各国政府的重视, 各国纷纷出台新政策、新奖励, 以促进绿色化学的发展。

## 第二节 世界各国推进绿色化学研究

### 一、美国“总统绿色化学挑战奖”

美国是一个资源丰富、地广人稀的发达国家，石油和化学工业是其销售额最大的两个工业部门，1990年的销售额分别达1400亿美元和2920亿美元，雇员分别达到75万人和110万人，它们也是美国少数几个贸易顺差的工业部门，在国民经济中占有很大的比重。但是，20世纪80年代以前，传统的石油和化学工业也曾对该国的生态环境和人们的身体健康造成过严重的伤害，例如著名的洛杉矶烟雾、多诺拉镇烟雾、勒甫河（Love Canal）事件等，这些污染事件的出现，唤起了人们对健康、生存环境和环境保护的重视，并促使人们观念上的更新。1990年美国颁布了《污染防治法案》（PPA），并确立其为国策，1991年美国环保局开始将绿色化学纳入其工作的中心，由此推动了绿色化学在美国的迅速兴起和发展。

1995年3月16日，美国总统克林顿宣布设立“总统绿色化学挑战奖”（the Presidential Green Chemistry Challenge Awards），并于1996年7月在华盛顿国家科学院第一次颁奖。这是世界上首次出台的由一个国家的政府对绿色化学实行的奖励政策。设立该奖是为了重视和支持具有基础性和创新性并对工业界有实用价值的化学工艺、新方法，以通过减少资源的消耗来实现对污染的防治。美国总统绿色化学挑战奖共设立了变更合成路线奖、变更溶剂/反应条件奖、设计更安全的化学品奖、小企业奖及学术奖五个奖项。这些奖项使个人、团体和组织为化学变得更为清洁、更为经济而付出努力，以期争取总统奖来获取基础性研究的支持，体现了美国对绿色化学的重视。其评选标准涉及对人身健康和环境有益、具有科学创新性和应用价值等方面。

另外，美国在国家实验室、大学与企业之间组成了绿色化学院（The Green Chemistry Institute）。

### 二、日本的“新阳光计划”

现在的日本是一个环境优美的太平洋岛国，而发生于20世纪中叶的东京光化学烟雾、水俣病、骨痛病等事件却闻名于全球，引起了当时日本政府的高度重视。同时，日本是一个资源匮乏但是经济却发达的工业强国，为保持其稳定发展，在20世纪70年代发生了世界能源危机后日本即启动了一批诸如研究开发新能源技术的“阳光项目”、研究开发节能技术的“月光项目”和其它环境保护技术开发项目。进入20世纪90年代，一个由政府规划，旨在防止全球气候变暖、在21世纪重建绿色地球的“新阳光计划”开始实施，其主要内容为能源和环境技术的研究开发。该计划提出了“简单化学”（Simple Chemistry）的概念，即采用最大程度节约能源、资源和减少排放的简化生产工艺过程来实现未来的化学工业，为了地球环境而变革现有技术。该计划还指出绿色化学就是化学与可持续发展相结合，其方向是化学的发展适应于改善人们健康和保护环境的要求。

1990年7月27日日本成立了由工业界、学术界和政府联合组织为地球而创新技术的研究院 RITE（Research Institute of Innovative Technology for the Earth），来承担促进重建“21世纪新地球”活动的最重要角色之一；还成立了日本化学创新研究院 JCII（Japan

Chemical Innovation Institute), 其目标是通过工业界、学术界和政府的共同努力来实现社会的可持续发展, 把学术界和工业界的不同知识结合在一起, 以开创新的工业领域。

### 三、欧洲国家的环境保护新政策

德国是一个非常重视环境保护的国家, 其优美的环境蜚声世界。然而, 德国在环境保护方面所取得的显著成绩, 也并非一帆风顺, 而是在挫折和教训中获得的理智结果。战后的联邦德国为迅速发展经济而一度忽视环境保护与污染防治, 许多企业将其视为“额外负担”。一些化工厂将污水直接排入莱茵河, 使河水中有毒物质的含量接近或超过正常值的 200 倍, 导致鱼虾大量死亡; 亦将有毒气体直接排放到大气中, 不仅使空气受到严重污染, 森林亦大面积受到损害。正是这些严重的危害促使政府认识到环境与经济发展是相辅相成的, 从 20 世纪 80 年代中期开始政府实施了一系列环境保护措施。在绿色化学方面, 1997 年底联邦政府正式通过了一个名为“为环境而研究”的计划, 主要包括三个主题: 区域性和全球性环境工程、实施可持续发展的经济及进行环境教育, 计划的年度预算达 6 亿美元, 其中将实施可持续发展经济的部分内容交给了化学工业。此外, 德国联邦教育科学研究和技术部还与化学工业在研究、技术开发、教育和创新等方面建立了正常的对话, 可持续发展的化学被确定为这一对话的固定主题之一。

在英国, 一项由 RSC、Salters' Company、Jerwood Charitable Foundation、DTI 和 DETR 等资助的英国绿色化学奖于 2000 年开始颁发, 该奖分为三类: 一是被称作“Jerwood-Salters 环境奖”的年度学术奖, 奖金额为 10000 英镑, 由 Salters' Company 和 Jerwood Charitable Foundation 共同资助, 用于奖励那些与工业界密切合作而卓有成就的年轻学者; 另两项年度奖为奖品和证书, 用于奖励在技术、产品或服务方面做出成绩的英国公司, 其中至少有一家为中小型企业。

荷兰利用税法条款等方法来推进清洁生产技术的开发和应用, 对采用革新性的清洁生产和污染控制技术的企业, 其投资可按 1 年折旧 (其它投资的折旧通常为 10 年)。国家每年都组织一批工业界和政府的专家对这些革新性的技术进行评估, 一旦某项技术被认为已获得足够的市场, 或被认为应定为法律强制要求采用者, 即不再评为革新性技术。清洁生产的概念在荷兰已相当深入广泛, 由于荷兰在清洁生产技术领域的成功, 其编制的若干清洁生产审核手册 (包括通用性和行业性的) 已被联合国环境规划署和世界银行译成英文向世界各国推广。

### 四、中国走经济与社会持续协调发展道路的决心

中国幅员辽阔, 资源丰富, 但由于人口众多, 人均能源和资源拥有量位于世界后列。目前中国已是世界第二大粮食进口国, 也是纯能源 (主要是石油及其加工品) 进口国。改革开放后中国经济以每年约 10% 的增速持续发展, 但经济格局仍以粗放型经营为主, 不仅造成能源和资源消耗强度巨大, 而且带来了严重的环境污染问题。

在即将进入 21 世纪之际, 世界各国都在为未来经济与社会的可持续发展制定发展战略, 中国也制定了“科教兴国”和“可持续发展”战略, 并在 1993 年世界环境与发展大会之后, 编制了《中国 21 世纪议程》的政府白皮书, 郑重声明了走经济与社会协调发展道路的决心。面对国际上兴起的绿色化学与清洁生产技术浪潮, 有关部门和机构也开展了相应的行动。1995 年中国科学院化学部组织了《绿色化学与技术——推进化工生产可持续发展的途径》

院士咨询活动，对国内外绿色化学的现状与发展趋势进行了大量调研，并结合国内情况，提出了发展绿色化学与技术、消灭和减少环境污染源的七条建议，同时“建议国家科技部组织调研，将绿色化学与技术研究工作列入‘九五’基础研究规划”。1997年由国家自然科学基金委和中国石油化工总公司联合资助的“九五”重大基础研究项目《环境友好石油化工催化化学与反应工程》正式启动，项目涉及我国石油化工的一些重要过程，包括导向基础性研究、技术可行性的初步探索和技术可行与经济合理性的重点探索研究，为解决现有生产工艺存在的环境问题奠定基础。同年，为实施科教兴国战略，实现到2010年以及世纪中叶我国经济、科技和社会发展的宏伟目标，确保科技自身发展能力不断增强，迎接新世纪挑战的迫切需要而制定的《国家重点基础研究发展规划》，亦将绿色化学的基础研究作为支持的重要方向之一，国内有关单位已经积极组织申请立项。此外，一些院校也纷纷成立了绿色化学研究机构，如中国科学技术大学绿色科技研究与开发中心、四川大学绿色化学与技术研究中心等。大连海事大学环境工程研究所亦在绿色化学研究领域做出了卓有成效的成绩。

大连海事大学环境工程研究所高气压强电场电离放电辽宁省重点实验室进行了大量的绿色化学及技术研究。采用强电场电离放电方法，可在环境友好的常温常压下，不采用外加催化剂和其它任何试剂，在无环境污染条件下，把气体分子电离成活性粒子，再在分子层次上加工成对环境无害的新物质，整个过程实现零污染、零废物排放、零副产品产生。解决了高气压强电场电离放电方法“仅仅是一种理想状态而无法实现”问题。采用强电场电离放电的等离子体技术，使原料气体（ $O_2$ 、 $H_2O$ ）在常温常压不加催化剂、辅助剂的条件下按预先设计的模型合成目标产物（羟基自由基， $\cdot OH$ ）。

最近，大连海事大学环境工程研究所高气压强电离放电重点实验室解决了在船舶海上运输过程中治理船舶压载水的疑难问题，在制取羟基及使用羟基治理压载水过程中均符合绿色化学的12条原则，做到了零污染、零废弃物排放。剩余羟基分解成 $O_2$ 和 $H_2O$ ，各种生物和有机物被分解成 $CO_2$ 、 $H_2O$ 和微量的无机盐。同时在治理赤潮研究上也取得了令人满意的海上实验结果。最近又在不采用吸收剂、催化剂的烟气资源化脱硫研究、常温常压下不采用催化剂天然合成液体燃料和合成氨等方面取得了突破性的进展，是绿色化学研究的成功范例之一。

### 第三节 绿色化学原则

绿色化学作为一门新的学科，尚有不成熟的地方。但经过近10年的研究与探索，该领域的先驱研究者已总结出了绿色化学的一些理论与原则，为绿色化学今后的研究工作指明了方向。下面给出了绿色化学的12条原则。

#### 1. 从源头根除污染，而不是污染后再治理

通常，制造和使用化学品时均有其正常的成本，必须支付原料和试剂的费用。最近20几年来，化学物质的储存和处理费用也十分可观，物质越危险，其储存和处理费用就越高，不管是实验室小规模研究还是大规模工业生产，情况均是如此。

据悉，美国许多大化学工业公司用于研究和开发的经费与其用于环境保护和安全防护方面的费用相当。由此可以看出，使用和生产危险物质的“受害者”之一正是化学科学和化学

工业自己本身。化学科学和化学工业的成长及其新发明由于上述费用而受到抑制。大学和研究所均受到来自环境的挑战，他们也需要处理化学实验室教学和科研过程中产生的废物。

处理危险物品的费用一直呈上升趋势，而目前这一费用还必须计入生产成本之中，除非可以预防。而要想不付出这一代价，唯一的办法就是利用绿色化学技术，通过化学设计避免使用和产生有害物质。只有这样，才有可能最大程度地减少各种费用。

最常见的废物之一就是未转化的原料和试剂。原料作为废物排放是很不经济的，同时也会造成环境污染。原料作为废物排放，要为之付出数倍的代价。

化学反应过程产生废物，如目标产物以外的副产物，就说明着需要分离、处理和放置这些“危险”品，同时需要采取特殊的防范措施。这些费用均应计入成本中。

因此，在可能的情况下，应尽可能把污染消除在源头，即不让其产生，而不是让其产生以后再去做处理。

## 2. 设计合成方法时应具有“原子经济性”，使参与反应及过程的原子尽量全部转入目标产品中

20 世纪的传统化学通常没有考虑化学反应的原子经济性，而且也并不在意化学反应式标明的合成过程的副产物等。下面分析一下常见反应的原子经济性。

(1) 重排反应 重排反应是组成分子的原子重组成为新分子的反应，反应物分子中的原子全部进入生成物的新分子。因此，这类反应往往有很高的原子利用率（通常为 100%），是原子经济反应。

(2) 加成反应 加成反应是新元素加到反应物上的反应，通常其原子利用率为 100%，因此它也是原子经济反应。

(3) 取代反应 取代反应必然有一离去的基团，而被取代的离去基团必然是废物，故不是原子经济反应，其原子利用率根据底物和试剂的大小而定。

(4) 消去反应 消去反应中原子的数目减少，因此也不是原子经济反应，消去的原子就作为废物消耗掉了。

由上得知，从资源的有效利用、原子经济性方面考虑，应尽可能地采用重排反应和加成反应，尽可能不采用取代反应和消去反应。对于一些复杂的反应，则通过改变反应原料等方式，使其由各种加成反应和重排反应组合起来，在实在需要使用取代反应和消去反应时，应尽可能地使离（消）去基团变小，使被离（消）去的产物对人类和环境无害；另外，也可以通过反应偶联、采用封闭循环等方法，实现过程的整合，把废物消耗在过程中。

## 3. 设计合成方法时应尽量不使用或不产生有毒有害物质

绿色化学的基础就是要尽可能减少危险品的使用。过去，曾采用制定使用规则、限制和减少化学品使用的方法来保护环境，而绿色化学则是要在满足人们使用化学品要求的前提下给出解决这些问题的方案。

在为了环境效益而设计化学品时，必须考虑危险品。只有两种方法可免受危险品的伤害：减少与危险品的接触和消除危险品的使用。人们可以采用多种方法来减少接触，比如穿防护衣、工程控制、戴防毒面罩等。所有的预防方法，比如穿防护衣、工程控制等均需要费用，这样就增加了成本。再者，一旦控制失败，对人就有极大危险。因此，我们别无选择，必须尽量消除危险品的使用。

#### 4. 设计高功效、无毒性（或低毒性）的化学品

(1) 设计更安全的化学品 通过分子结构的有关知识，化学家能够比较准确地确定化合物的特性，并已发展了一些可行的估计和测量化学品性质的方法。另一方面，毒物学家和药学家也已开发了其它有效的工具，能利用化学结构知识来表征分子的毒性。

设计更安全的化学品的目的，就是要在获得最大功效的前提下，把毒性和危险性降到尽可能低的程度。由于目前已经能有效地表征化学品的分子结构，而且对化学品的化学毒性的认识也有了很大的提高，所以设计更加安全的化学品是可能的。通常，我们直接测量化学品的性质，以考察它是否能满足设计的要求，而要鉴别出分子中什么因素导致分子有毒并不容易。前人在鉴别物质对人体和环境作用机理方面已做了大量的工作，弄清了作用机理的细节，就可以改变分子结构，使毒害反应不再发生，从而减小毒性。

##### (2) 设计更加安全的化学品的方法

① 如果知道了某种物质的毒性机理，知道了是由某种反应所引发的毒性，就可以改变和修饰该物质的结构，使其“致毒反应”不至于发生。当然，修饰后，分子的功能不能发生改变。

② 如果并不知道毒性的确切机理，仍可以关联分子的化学结构和毒性。此时，要设法除去分子中的“毒效”基因。

③ 减少分子的“生物药效性”也是设计更加安全有效的化学品的的方法之一。如果一种物质是有毒的，但不能被生物器官（如胃、肺、肝等）吸收或不能到达这些生物器官，则它就不能表现出其毒性，因此就变成了无危险的物质。我们积累了多年的经验，知道怎样改变一个分子的物理和化学性质，比如水溶性、极性等等，这样，就可以控制分子使它难以或不被生物器官吸收，从而在消除和降低“生物药效性”的同时，也降低了其毒性。因此，在改变分子的性质从而减少其“生物药效性”的同时又不影响所需要的分子的功能和对分子的使用，使分子既“有效”而又“无毒”。

#### 5. 尽量不用辅助物质，需要使用时应尽量采用无毒物质

##### (1) 辅助物质面临的困境

① 辅助物质的普遍使用。在化学品的制造、加工和使用过程中，几乎每一步都要使用辅助物质。辅助物质可定义为能帮助处理和操作化学品，但又不构成目标分子的物质。使用这些物质是为了在合成和生产过程中克服某些障碍。人们广泛地使用多种辅助物质，但却很少自问，这些辅助物质的使用是否是必需的。比如溶剂和分离试剂就属于这种情况。大部分情况下，这些辅助试剂对人和环境都有一定的害处。

② 溶剂问题。使用溶剂时，必须考虑许多问题。卤化物，如氯代甲烷、氯仿、全氯乙烯、四氯化碳等是普遍使用的溶剂，但目前的研究均发现，这些物质多数是致癌物。苯及其它芳香烃族化合物，其对人的毒性机理虽与这类物质不同，亦仍具有使人和其它动物受毒害而使其致癌的作用。但由于它们具有良好的可溶解其它物质的能力，故已广为使用，其代价是对人和动物的健康造成伤害。

③ 溶剂对环境的影响。上述溶剂的使用不仅对人和动物的健康都有着有直接的伤害，同时，其影响还会延伸到环境和生态系统。如氟氯烃对人体和其它动物的直接伤害并不算大，但氟氯烃的使用是造成臭氧层被破坏而产生臭氧空洞的重要原因。

挥发性有机化合物（VOC），即烃类及其衍生物被广泛地用作溶剂，这类物质的环境效

应是光化学烟雾等。

## (2) 消除辅助物质危害的方法

① 采用超临界流体。采用超临界流体，比如超临界二氧化碳不仅使体系变得无危险性，而且反应选择性大为提高，同时分离问题也变得容易多了。

② 非溶剂化。不用溶剂，无论对人体健康还是对环境来说，好处均是十分明显的。许多企业和科学家均在发展使反应原料同时充当试剂和溶剂的方法，以避免溶剂的使用。另一方面，对其它一些体系，则让反应在熔融状态下进行，也避免了溶剂的使用。

③ 水作溶剂。水是地球上最无害、最安全的溶剂，通过选用适当的催化剂，以水为溶剂，可同时解决产物分离和环境污染问题。

④ 固定化。许多溶剂对人的健康和环境有危害，主要是由于它们能挥发，从而与人接触产生毒害效应，污染空气。解决这一问题的方法之一就是寻找固定化的溶剂，使物质的溶解性能保持不变，但是却不再具有挥发性，因而就不会再危害人体健康及污染环境。例如，可以把溶剂分子固定在固定载体上，或者使溶剂分子与高聚物的骨架链接。有时，新的高分子化合物本身就有溶解性，可作为溶剂。

## 6. 合成应在常温、常压下操作，并使能耗最小

(1) 化学工业中的能量 能量的产生和消耗均伴有环境效应。在获得能量、把物质转化为能量、把已存在的能量转化为社会可用的其它形式方面，化学均起着十分重要的作用。很显然，必须找到一种可持续使用能量的方法。在目前情况下，工业化国家的工业用能十分巨大。

① 预反应过程使用能量。对于需要能量输入才能发生的反应，其处理方式大致相似。如果反应物和试剂在某溶剂中有很好的溶解性，通常将反应混合物加热回流一定时间或回流直至反应完全，通常并不分析是否有必要加热。

② 热能加速化学反应。要让一个反应进行到其热力学允许的程度，通常是提供热能以达此目的。而热能通常是用于克服反应的能垒的，使用催化剂可以降低反应的能垒，因此，采用合适的催化剂可以降低能耗。

③ 用冷却方式控制反应。有时，反应放热太剧烈而需要用冷却的方法对其进行控制。这种控制化学反应的方式在研究特别快速反应时通常是必需的。在化学品生产过程中，为防止反应失控而引发事故，也需要降低反应的速率。冷却同样需要消耗能量，增加成本。

④ 分离需要的能量。分离和纯化是化学工业最耗能的工艺操作过程之一。例如，用蒸馏、重结晶或超滤分离纯化时，就需要大量的能量来使产物与杂质分离。通过设计尽可能减少这些过程，也就减少了能耗。

## (2) 新的能量利用方式

① 微波。利用微波能量可加速化学反应，尤其是可将以前在溶液中进行的化学反应转变为固相化学反应。这样不仅避免了溶剂的使用，同时也减少了能耗。

② 超声波。某些类型的反应，如环加成反应、周环反应等，可被超声声子催化，利用这一技术，化学反应的环境条件大为改变，当然这一部分能耗也应计入成本之中。

③ 光化学反应和辐射促进化学反应。采用光和其它形式的辐射的方式促进化学反应的进行，是合理利用能量的另一种新的方式。

④ 电场、磁场。强电场、磁场的作用，使分子电离成活性粒子在分子层次上加工成新



物质，可在常温、常压、无催化剂条件下合成新物质。利用这种方法最经济最省能耗，甚至可以达到零污染、零废弃物排放。

(3) 优化反应条件，使能耗最小 化学过程总是力图“优化”一个反应或一个反应途径。通常，“优化”是指提高反应物的转化率或产物的产率，并不“考虑”上述能量因素的“优化”，而将能量平衡的问题留给负责工艺过程的工程师。然而，能量的使用就像有毒有害物质的使用、废物的产生等问题一样，化学家在设计反应时，对体系的能量需求有很大的影响力。只有通过反应体系的设计、调整和优化才能从根本上改变反应的能量需求。因此，在可能情况下，化学家在设计反应过程和反应体系时，应考虑如何把能耗降到最小。

### 7. 最大限度地使用可再生原料

对于可再生资源的使用，从科学、工业和环境方面来看均有重大意义。“可重复使用”与“一次性”是由时间尺度来确定的。通常，“一次性原料”指的是化石燃料，尽管化石燃料从长远角度来看也是可再生的，比如用几亿年也可将植物转化为石油，但这个时间太长了，对人类来说是不实际的。当然事实上，太阳也是一次性能源，但从时间尺度上看，太阳可持续上亿年，因此我们将其看作取之不竭的能源。

可重复使用的原料常指生物原料，主要是植物原料。只要在人的寿命尺度内可再生，就可以认为是可再生资源。二氧化碳可从普遍存在的资源中产生，故认为是可再生资源。许多天然物质也可在人的寿命尺度内转化为甲烷，故认为甲烷也是可再生资源。

### 8. 不产生或尽量减少副产品

(1) 合成化学受到的挑战及目前的对策 目前，合成化学尤其是有机合成化学的原理和技巧已变得越来越复杂，需要解决的问题、克服的困难越来越多，比如要进行立体化学控制，要在不稳定基团的存在下进行化学反应等。要解决这些问题，通常需要对反应分子进行修饰，或衍生为其它物质，以实现需要的转化。

(2) 基团保护 利用基团保护是合成化学上常采用的技术之一。在要使分子的某一部分发生反应时，分子中的敏感部分（活泼部分）也可能随之发生反应，而这一反应又是我们不希望的，就需要引入基团保护把活泼部分保护起来。一个典型的例子就是羟基的保护。当要使某分子的某部分发生氧化反应时，该分子上我们想要保留的羟基也会跟着被氧化，这时我们就是可以使该羟先生成苯醚，然后再进行氧化反应。此时，醚键不会被氧化，待氧化反应完成后，再使该醚键断裂，重新生成羟基。这种类型的反应在精细化学品、药物、杀虫剂、燃料等的合成中均极为常见，生成苯醚和使苯醚键断裂均需要使用氯苯（有害），同时使羟基复原时它又变成了废物。

(3) 成盐 通常，为了达到某种宏观效果，比如黏度、分散性、蒸气压、极化性、水溶性等，需要加入一种物质与体系混合，但当其完成母体化合物再生后，这些物质又变成了废物。

(4) 加上一个离去基团 在进行合成设计时，化学家总是力图使每一反应都有很高的选择性。比如，分子中有多个反应位，聪明的方法就是使反应仅在我们希望的位置上发生。完成这一目标的方法就是先使该反应位衍生成对另一反应物更有吸引力的基团并更易于离去。例如，常用卤素衍生物来进行亲核取代反应，卤素的存在使得该反应位更易于亲核取代反应发生，因卤素的电吸附性使该位置带更多的正电荷，同时，卤素又是很好的离去基团。当然，这里又会产生含卤素的废物。