

环境工程中的化学反应技术及应用

李天成 王军民 朱慎林 编著



化学工业出版社

环境科学与工程出版中心

· 北 京 ·

(京) 新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

环境工程中的化学反应技术及应用/李天成, 王军民, 朱慎林编著. —北京: 化学工业出版社, 2004. 12
ISBN 7-5025-6360-1

I. 环… II. ①李…②王…③朱… III. 环境化学
IV. X13

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2004) 第 123579 号

环境工程中的化学反应技术及应用

李天成 王军民 朱慎林 编著

责任编辑: 董 琳

文字编辑: 刘莉□

责任校对: 李 林

封面设计: 于剑凝

*

化 学 工 业 出 版 社 出版发行
环境科学与工程出版中心

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

发行电话: (010) 64982530

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

北京云浩印刷有限责任公司印刷

三河市东柳装订厂装订

开本 787mm×1092mm 1/16 印张 19 $\frac{3}{4}$ 字数 513 千字

2005 年 3 月第 1 版 2005 年 3 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-6360-1/X · 560

定 价: 48.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

前 言

在 20 世纪 60 年代初, 美国著名的化学教授卡逊验证了化学农药 DDT 对环境的污染, 预见到人类长远发展将面临的潜在灾难。1962 年出版了环境保护的开山之作《寂静的春天》, 该书预演出人类活动破坏了生态平衡之后, 春天再也没有鸟语虫鸣的景象, 极大地唤醒了民众和政府的环保意识。从那以后 40 多年来, 人类从环境污染治理到清洁生产、循环经济和可持续发展战略, 付出了极大的努力和代价。

在环境污染的控制与治理技术中, 常会用到各种各样简单或复杂的化学反应技术。反应过程可以是均相的, 也可以是非均相的, 均须在形式多样的反应器中进行。因此, 反应过程中物料的传递、催化作用的机理、本征与宏观动力学及反应器的设计与分析是至关重要的。在环境工程中的研究对象主要为废气、废水和废渣等, 用物化法或生物法来有效地治理环境均以化学反应为核心, 涵盖了热化学、光化学、电化学、生物化学与绿色化学反应的方方面面, 有时还用到各种组合的化学反应技术, 如废水中挥发性有机物、重金属的回收, 废气中二氧化硫、硫化氢及氧化氮等的脱除, 被污染的土壤及地下水的生物修复等, 几乎都采用化学的、电化学的或生物化学的各种反应技术, 不仅使资源得到了有效的回收利用, 而且也达到了防治污染的目的。

本书重点讨论大气、水体和土壤中各种污染物有效去除或回收利用过程中所涉及到的各种化学反应技术及在环境污染治理中用到的大量实例。本书的主要内容包括: 化学反应与环境工程、化学反应理论、化学反应器、催化反应技术、电化学反应技术、氧化反应技术、绿色化学反应技术及应用。本书的出版对从事环境污染治理的工作者将起到一定的指导作用。

本书参考、引用了同行的大量文献资料, 在此谨向他们致以诚挚的谢意, 限于篇幅, 不再详细地罗列被引用的出处。参加本书编写的人员还有王敏、张景涛、蔡卫滨、李志东、杨全、王文、缙泽明、金卫东、翁干友、张绍宁、于梦蛟、杨微、樊蓉。

随着新型环境技术的开发和发展, 环境污染控制和治理工程将达到一个新的高度。限于作者的知识水平, 书中难免有不当之处, 希望专家和广大读者批评指正。

编著者

2004 年 8 月于清华大学

目 录

第 1 章 化学反应与环境工程	1
1.1 日益严重的环境问题	1
1.2 化学及化学工业与环境问题	5
1.2.1 化学工业的成就	5
1.2.2 化学污染与环境污染	6
1.2.3 化学反应与环境问题	15
1.2.4 环境工程中的化学反应技术	21
第 2 章 化学反应理论	25
2.1 化学热力学	25
2.1.1 化学反应中的热效应	25
2.1.2 化学反应的方向与限度	29
2.2 化学动力学	34
2.2.1 化学反应的速率	35
2.2.2 化学反应速率理论	36
2.2.3 反应速率与浓度的关系	38
2.2.4 反应速率与温度的关系	41
2.2.5 反应速率与催化作用原理	42
2.2.6 典型复合反应动力学分析	44
2.2.7 催化反应动力学	50
2.2.8 溶液反应动力学	52
2.2.9 光化反应动力学	53
2.2.10 应用实例	56
第 3 章 化学反应器及应用	65
3.1 化学反应器概论	65
3.1.1 反应器的反应体积	65
3.1.2 反应器设计的基本方程	65
3.1.3 反应器中的质量守恒原理	66
3.2 理想反应器	67
3.2.1 反应器的形式及应用	67
3.2.2 间歇釜式反应器 (BSTR)	69
3.2.3 连续釜式反应器 (CSTR)	78
3.2.4 活塞流反应器 (PFR)	88
3.2.5 理想反应器的水力特征	98
3.3 反应器中流体的非理想流动及混合特性	100
3.3.1 返混与停留时间分布	100

3.3.2	示踪响应测定技术	101
3.3.3	停留时间分布曲线	105
3.3.4	反应器中的非理想流动	107
3.3.5	废水处理中的反应器动力学模拟	115
3.3.6	组合模型	122
3.3.7	流体的混合特性	125
3.3.8	反应器设计与分析应用实例	128
第4章	催化反应技术	138
4.1	催化剂分类、组成与性能表征	138
4.1.1	催化剂的分类	138
4.1.2	催化剂的组成	140
4.1.3	催化剂性能的表征	141
4.2	多相催化作用与反应动力学	143
4.2.1	多相催化反应过程步骤	143
4.2.2	多相催化作用	145
4.2.3	多相催化反应动力学	148
4.3	光催化反应和电催化反应技术	151
4.3.1	光催化反应机理	151
4.3.2	电催化作用机理	152
4.3.3	光电催化反应	153
4.4	等离子体催化反应技术	153
4.4.1	低温等离子体催化反应	154
4.4.2	低温等离子体的能量传递和反应过程	154
4.5	催化反应技术的应用实例	156
4.5.1	催化反应技术处理气态污染物	156
4.5.2	废水中污染物去除的催化反应技术	161
4.5.3	用于固体废物处理的催化反应技术	164
4.6	气固相催化反应器	165
4.6.1	固定床反应器	166
4.6.2	流化床反应器	172
4.6.3	催化反应器应用实例	180
第5章	氧化反应技术	185
5.1	氧化反应的机理	185
5.2	空气氧化反应	187
5.2.1	空气氧化简介	187
5.2.2	空气氧化的应用	188
5.3	氯化氧化反应	190
5.3.1	氯化氧化剂的性质	190
5.3.2	氯化氧化在废水处理中的应用	192
5.3.3	废水处理应用实例	194
5.4	燃烧和焚烧中的氧化反应技术	195

5.4.1	废气燃烧	195
5.4.2	燃烧在环境工程中的应用	197
5.4.3	工业焚烧	199
5.4.4	燃烧和焚烧的应用实例	201
5.5	臭氧氧化反应	203
5.5.1	臭氧的性质	203
5.5.2	臭氧的制备	204
5.5.3	臭氧在环境工程中的应用	205
5.5.4	臭氧氧化应用实例	209
5.6	水热氧化反应	210
5.6.1	水热氧化反应概述	210
5.6.2	湿式氧化反应	215
5.6.3	超临界水氧化反应	217
5.6.4	水热氧化反应的应用	219
5.6.5	水热氧化反应的主要影响因素	221
5.6.6	水热氧化技术的应用前景	224
5.7	高级氧化反应	225
5.7.1	高级氧化反应概述	225
5.7.2	高级氧化反应机理	226
5.8	气液及气液固反应器	231
5.8.1	气液反应及气液反应器	231
5.8.2	气液固反应及气液固催化反应器	235
5.8.3	环流反应器	237
第6章	电化学反应技术	242
6.1	电化学反应基础理论	242
6.1.1	电化学反应体系	242
6.1.2	电化学反应中的基本概念	246
6.1.3	电极的极化现象	249
6.2	Faraday 定律	257
6.3	电极/溶液界面特性——双电层	259
6.3.1	电极与溶液界面的电位差	259
6.3.2	双电层结构模型	260
6.3.3	零电荷电位	260
6.4	电化学热力学	261
6.4.1	电动势与理论分解电压	261
6.4.2	电化学反应与环境的热交换	261
6.5	电极过程动力学	262
6.5.1	电极过程的特征	262
6.5.2	电极过程反应速度的表示方法	263
6.5.3	电化学传质理论	263
6.5.4	电极反应动力学	267

6.6	电极结构与电催化特性	269
6.6.1	电极对电化学过程的影响	269
6.6.2	电极材料对电极反应的影响	269
6.6.3	电催化与电催化电极	270
6.6.4	电催化活性电极的组成与结构	271
6.6.5	支持电解质与膜材料	272
6.7	有机污染物的电化学去除	273
6.7.1	基本概念	273
6.7.2	电化学氧化有机污染物的特点	275
6.7.3	电化学氧化降解有机污染物	276
6.7.4	电化学技术提取与回收重金属	283
第7章	绿色化学反应技术	288
7.1	绿色化学和工程	288
7.1.1	绿色化学概述	288
7.1.2	绿色化学的发展趋势	292
7.2	绿色化学反应技术	293
7.2.1	绿色化学反应工程	293
7.2.2	化学反应过程强化	294
7.2.3	反应原料绿色化	295
7.2.4	反应催化剂绿色化	296
7.2.5	溶剂的绿色化	296
7.2.6	绿色化学反应技术具体应用实例	300
主要参考文献		304

第 1 章 化学反应与环境工程

1.1 日益严重的环境问题

地球经历了十分漫长而又复杂的演变过程，形成了人类赖以生存的自然环境。诸如大气、水、土地、矿藏、森林、草原、动物及植物等，一切生物包括人类都是地球演变、进化到一定程度的产物，地球的自然环境是生命及人类最初的摇篮，又为它们的生存提供了必要条件，是人类生生不息的物质基础。

长期以来，生活在地球上的人类与自然环境之间有着十分密切而又和谐的关系。在古人类时代，人与地球上 200 万种生物在生存环境中相互依存、相互制约，完全依赖向地球的索取而生存和繁衍，构成一个完整的动态平衡的生态系统。

自从人类出现以来，伴随着社会的进步与生产的发展，使人与自然的关系发生了很大改变。每一次新材料、新工具的产生都标志着生产力的提高和人类文明的进步，使人类利用和改造自然的能力空前提升。人类为保障和提高生活质量，向自然界开采、索取和利用资源，同时将生产和消费过程中产生的废气、废液和固体废物交还给自然；并因资源不合理使用，造成大量可利用资源转化为废弃物并进入周边环境，如此恶性循环，超过了自然环境自身可以净化的程度，打破了固有生态平衡系统。早期这种活动规模还不够大，速度也不够快，还没有形成重大环境污染、生态平衡破坏事件。

自 18 世纪 60 年代英国工业革命以来，人类活动导致人类和自然环境之间出现了不协调、不平衡的状况，人类生产和生活活动引起了环境质量下降，并产生了对人类健康和生物生存的不良影响。

进入 20 世纪后，世界各地相继发生了多起环境污染公害事件，震惊全球，致使成千上万的公众蒙难受害，无数人丧失了宝贵的生命（见表 1-1）。

表 1-1 20 世纪 70 年代前的重大污染事件

名 称	时 间	地 点	肇事 污染物	发 生 原 因	主 要 后 果
马斯河谷事件	1930 年 12 月 1~5 日	比利时马斯河谷工业区	废气	工业区地处谷地,工厂排放的 CO ₂ 及含氟气体在逆温气象条件下,在近地面层严重积聚	有几千人的致病,主要症状:咳嗽、胸痛及呼吸困难。有 60 多人死于事故
洛杉矶光化学烟雾事件	1943 年 5~10 月	美国洛杉矶市	光化学烟雾	全市近 250 万辆汽车排放的大量废气,包括 CO ₂ 、NO _x 和碳氢化合物,在逆温和强烈日光作用下,形成臭氧为主的光化学烟雾	大多数市民致病,主要为眼疾和咽喉炎。大约有 400 名 65 岁以上老年人死于此次事件
多诺拉事件	1948 年 10 月 26~31 日	美国宾夕法尼亚州多诺拉镇	废气	镇上工厂多,排放的 SO ₂ 及粉尘等有害气体,在逆温、雾日等气象条件下,在近地面层积聚	约 6 千人致病,占全镇人口 43%。头痛、咳嗽、胸闷、喉痛、眼痛等,有 17 人死于此次事件

名 称	时 间	地 点	肇事 污染物	发 生 原 因	主 要 后 果
伦敦烟雾事件	1952 年 12 月 5～8 日	英国伦敦市	废气	燃煤产生的大量烟雾和 SO ₂ 等气体在浓雾、逆温气象条件下,在 40～150m 低空下凝聚和积累	4 天中死亡人类比平时多 4000 人,病者有胸闷、咳嗽、喉痛和呕吐等症状
水俣病事件	1953～1956 年	日本熊本县水俣市	汞污染	含甲基汞的工业废水污染水体	水俣湾和新泻县阿贺野川下游近 300 人汞中毒,其中 60 人死亡
富山骨痛病事件	1955～1979 年	日本富山县神通川流域	镉污染	含镉的工业废水污染神通川水体	仅 1963～1979 年致病人数超过 280 人,其中有 81 人死亡。患者伴有关节痛、神经痛和全身骨痛等症状
四日市哮喘病事件	1961 年	日本四日市	废气	石油工业和矿物燃料燃烧排放的粉尘和 SO ₂ 废气,严重污染大气	受害致病者多数呈现呼吸系统疾病,如气管炎和哮喘。1972 年确认哮喘病人 817 人,死亡 10 多人
米糠油事件	1968 年 3 月	日本爱知县等 23 个县府	多氯联苯	食用被多氯联苯污染的米糠油	受害人数 13 000 多人。致病者 5000 多人,伴有恶性呕吐、肝功能下降等,死亡 16 人

这个时期环境公害事件，主要出现在工业发达的国家，还只是局部区域的较小范围的污染问题。污染事件的危害程度，直接反映了当时当地环境问题的广度与深度。

进入 20 世纪后半叶，世界范围内人口急剧增长，城市化步伐加速，工业经济兴起并快速发展，不发达国家也分别进入了初工业经济和中工业经济阶段。工业发展消耗了大量的地球资源，造成了前所未有的生态恶化和环境危机，以致在很长的时期内难以恢复。表 1-2 所示为 20 世纪 70 年代后重大污染事件。

表 1-2 20 世纪 70 年代后重大污染事件

事件名称	时 间	地 点	肇事污染物	发生原因	主 要 后 果
二□英污染	1976 年	意大利米兰	二□英	化工厂爆炸散发 PCDDs	家畜大批死亡,人类自然流产和畸形儿增多
“黑 三 角 ” 地带	1980 年	欧洲德国、波兰、捷克、斯洛伐克接壤处的苏台德山脉“黑三角”地带	酸雨	NO _x 、SO _x 等形成的酸雨	80%森林毁灭性破坏
博帕尔事件	1984 年 12 月	印度博帕尔市	异氰酸甲酯(MIC)	约有 40 万吨甲基异氰酸酯从农药厂泄漏,严重污染大气	有 10 万名居民受害,死亡约 2500 人
核泄漏事件	1986 年 4 月 26 日	前苏联乌克兰	核裂变产物(FPs)	切尔诺贝利核电站 4 号反应堆因误操作造成爆炸、严重火灾和严重核泄漏	核泄漏达 10 ¹⁸ Bq。当场死亡 2 人,后因严重核辐射死亡近百人,受轻微辐射损伤不计其数。核污染遍及全球,后果十分严重
莱茵河污染事件	1986 年 11 月 1 日	瑞士巴塞尔市	有毒化学品	莱茵河附近化工厂仓库爆炸,导致大量有毒化学品流入莱茵河	大量鱼类、水鸭、鸬鹚等水生生物死亡。沿岸的法国、德国、卢森堡等国 10 万居民饮水受影响
中东战争	1990～1991 年	中东地区的科威特、伊拉克	原油及其不完全燃烧产物	战争	焚烧 625 口油井,将贮油库中原油排入海湾,水污染,呼吸道病人急增

这些环境污染公害事件不再是局部的小范围污染问题，已成为全球性灾难。实际上工业经济（资源经济）从兴起、上升到新潮迭起的发展过程，正是人类对地球资源的开采、砍伐、捕捉的品种、数量由少到多，获取手段由简到繁，加工技术由低向高的演变过程。人类创造了工业经济的灿烂辉煌，同时，也造成了不可再生资源（煤炭、石油、金属及非金属矿产）储量锐减，地表植被千疮百孔，无限度的消耗，无节制的污染，使生态环境受损，留下严重的生态隐患。

（1）全球气候变暖 地球大气圈与外层空间保持着热量平衡，二氧化碳等气体的温室效应，使地球有适宜人类生活的温度。然而人类活动导致的大量温室气体排放，增强了温室效应；工业经济发展，利用矿物燃料之后，导致全球气温上升，到 2050 年二氧化碳浓度会是工业化前的两倍。按照目前如此恶化的趋势继续下去，有人预计到 2150~2200 年，全球温度会和恐龙灭绝时期——白垩纪末期的气温相当。

（2）臭氧层严重破坏 臭氧层是地球生命的保护伞，它吸收紫外线中远紫外光，使所有生命免受辐射伤害，臭氧层的减少直接危害人类健康。臭氧层的厚与薄是直接关系到地球上所有生命的攸关大事。以现在臭氧减少速率为标准，到 2075 年，全球皮肤癌患者将达 1.5 亿人，白内障患者会有 1800 万人。臭氧的减少是由人类大量使用的制冷剂、溶剂和喷雾剂等含有氟氯烃化合物，及燃烧或施用氮肥排放的 NO_x 造成的。

（3）生物物种锐减 人类与地球上其他动物和植物共同生存，互相依存，组成了生机勃勃的世界。所有动物与植物都是人类的朋友，数以万计的动物、植物、微生物及它们拥有的基因是人类生存的资源，维持生命的食物、药材和工业原料。然而工业经济以来，人口增加和人类活动，造成了森林减少，湿地干涸，草原退化，导致了生物物种灭绝和生物多样性的消失，每天约有一种物种消失，这是自然灭绝速度的几千倍，对生物资源的过度消耗，必将危及到人类自身。

（4）沙漠化吞噬着万顷良田 人类从祖先那里继承下来的万顷良田，每年以 500 万~700 万公顷的速度递减，城市化步伐加剧了对农业用地的侵占，水土流失，土壤退化，土壤的水渍和盐碱化破坏了土壤结构。最令人震惊的是，每年世界上约有 600 万公顷牧区和耕地被埋于沙子和石砾之下。沙进人退，吞食耕地和草场，如此下去，地球将再也无法养活 60 亿~80 亿的人口了。

（5）淡水资源短缺与水污染 淡水是一切生态系统不可缺少的组成部分，没有水，一切陆生生物，包括人类，都不能生存。水是地球自然资源中不可替代的重要物质。海水占地球总水量的 96.6% 以上，淡水仅占 2.5%，便于人类取用的淡水是江河湖水及浅层地下水，仅占地球水量的 0.1%~0.2%。水资源是人类生活的紧俏物资。水污染更使这一问题“雪上加霜”。由于工业废水，城镇居民生活污水大量排放，大面积农田施有农药、化肥等，加剧了水污染，不断加重河流湖泊水的富营养化。面对工业用水和生活用水都严重短缺的多重困难，为了避开严重污染的地表水，地下水成了人类生活和生产的宝贵资源。对地下水的过度依赖，使地下水资源变少。在人类活动的影响下，使本来短缺的淡水又遭到污染，天然水生生态系统遭到了严重破坏，必然导致陆生生态系统危机四伏。如此下去，真的会有一天，人类所能找到的清洁水仅是自己的眼泪。

海洋是地球水的最大仓库，然而废物大量入海，海水富营养化和毒性化，近海及远海频发大面积赤潮，如此下去，大海也会死亡。虽然水是可再生资源，但再生能力毕竟有限。地表水、海洋水的污染使再生技术日趋复杂、困难。到人类把求生的目光集中到“海水淡化”、“废水再生”上时，严重的污染将会彻底毁灭掉人类的希望。

(6) 酸雨 风调雨顺在人类生活中起着举足轻重的作用。纯净水为中性, pH 值为 7, 普通雨水 pH 值为 5.6, 略呈酸性。现在世界上许多地区降雨的酸度变大, 有的 pH 值为 5.0, 有的还不到 4.0。20 世纪 70 年代在日本筑波市检测出降雨的 pH 平均值仅为 3.6, 这表明雨水中氢离子浓度已是正常雨水的 100 倍。

1982 年 6 月我国重庆市郊区下了一场酸雨, 很快大片的水稻叶面出现褐斑, 2 万多亩庄稼仿佛被火烧过似的, 纷纷枯死。酸雨使湖泊死亡, 使土壤中钙质淋失殆尽, 土地酸化。酸雨还腐蚀建筑、桥梁、堤坝、工业设施及损坏文物古迹。酸雨的跨国污染, 使之成为一个世界性的问题。

随着生产的发展, 人类活动排入大气中的 SO_2 以惊人的速度递增。20 世纪 60 年代后期, 全世界 SO_2 的排放总量为 $(1.46 \sim 1.50) \times 10^8 \text{ t/a}$ 。20 世纪 70 年代以来, 则以每年 5% 左右的速度递增, 1980 年达到 $2.0 \times 10^8 \text{ t/a}$, 按照这样的速度发展, 有人预计到 2010 年将达到 $3.3 \times 10^8 \text{ t/a}$ 。

为了控制烟气 SO_2 对大气的污染, 并促进经济发展的良性循环, 从 20 世纪 70 年代以来, 以美、日、欧为首的世界发达国家率先制定了严格的环境政策和法规, 同时投入大量的人力、物力和财力对排烟脱硫技术进行了行之有效的研究、开发和应用, 形成了较为成熟的排烟脱硫技术和较为合理的 SO_2 排放标准, 大气污染控制已达较高的水平。

我国是燃煤大国, 高硫煤燃烧的废气中, SO_x 排放量大, 以致含硫酸酸雨占我国酸雨的 90% 以上。到 20 世纪 80~90 年代, 我国酸雨面积已占全国面积的 40%。大气污染是以粉尘和 SO_2 为主要污染物的煤烟型污染。大气污染物的排放量很大, 最主要的污染物是二氧化硫和颗粒物。1995 年, 我国二氧化硫排放总量达 2341 万吨, 超过美国, 成为世界二氧化硫排放第一大国。1997 年, 我国二氧化硫排放总量为 2346 万吨, 达到了最高值。近几年来, 由于我国原煤产量和使用量有所降低, 各地加大了工业废气的治理力度, 使我国主要的大气污染物排放量有所下降。尽管如此, 我国主要大气污染物的排放量仍是巨大的。

北方城市的污染水平高于南方城市 (尤以冬季为甚), 冬季高于夏季, 早晚高于中午。北方城市的突出问题是冬季 (采暖期) 的颗粒物污染和 SO_2 污染, 南方城市则是 SO_2 造成的酸雨和高硫煤地区的 SO_2 污染。

煤烟型污染物是由煤炭燃烧时排放的烟尘、二氧化硫等以及由这些污染物发生化学反应而生成的硫酸及其盐类所构成的气溶胶。当前, 高烟囱排放的 SO_2 经大气输送后造成的酸雨污染已成为国际性问题。煤炭在我国能源结构中所占的比重高达 76%, 我国燃煤排放的 SO_2 占总排放量的 87%。

火力发电厂、工业和民用锅炉以及各种炉窑的燃料燃烧过程产生的大量烟尘、二氧化硫、氮氧化物等多种大气污染物, 是造成大气污染最重要的原因。事实上, 我国火电厂排放的 SO_2 超过全国 SO_2 排放总量的 25%, 火电厂烟气脱硫对减轻 SO_2 和酸雨污染意义重大。

我国火电厂目前已投运和即将投运的脱硫机组装机容量为 2800MW, 其中已开工的脱硫机组 850MW, 已列入计划将开工的脱硫机组约 2000MW。预计到 2010 年底投运和在建的脱硫机组总共约 40 000~50 000MW。这个数字不到我国火电厂总装机容量的 10%。由此看来, 开发价格低廉、操作稳定、效率高的烟气脱硫工艺具有极为广泛的市场前景。

这里不深入探讨酸雨的形成机理, 但可以肯定地说, 大气中的 SO_x , NO_x 是产生酸雨的根本原因。

大自然给予人类的是物质的精华, 而最后人类对它的回赠都是废物和垃圾。人类文明的代价也许真的使我们不再拥有一片干净的土地, 一泓清静的水域, 一个能够放心呼吸的清洁空间。在人类进步发展中, 同时制造了严重的生态遗患, 威胁着人类自身的生存。

1.2 化学及化学工业与环境问题

1.2.1 化学工业的成就

纵观近代科学技术发展的史实，每一次科学发现与技术创新都使人们改造自然的能力产生飞跃。而科学发现是依赖于自然科学的重要基础学科，例如化学、物理学、数学的迅猛发展。化学的核心知识已经应用于自然科学的各个方面，与其他科学相辅相成，构成了创造自然、改造自然、适应自然的强大力量。化学在铸就人类的物质文明和精神文明的过程中起着举足轻重的作用，没有化学，就没有任何新材料、新机械、新能源。

化学作为一门核心科学，它与社会多方面的需求有关。当今社会要为人类提供食物、穿衣、住房和交通，为日益短缺材料提供代用品，征服疾病，增强国防，保护环境等方面的需求，都得依靠化学作为基本手段。化学的成就灿烂辉煌，为人类直接造福。

(1) 化肥、农药与粮食 近一百多年来，世界人口爆炸性地增长，1850 年全世界人口仅有 10 亿，到 1999 年达到 60 亿。粮食成为维系人类生命最必要的紧缺物品，是社会发展的战略物资。人类自身生存所面临的最严重问题之一是为自身提供充足的粮食。化学为增产粮食提供了肥效高，使用方便，且更为经济的化肥，使有限的土地生产出更多的粮食。合成氨、尿素等各种氮肥应运而生，之后是磷肥、钾肥及其他微量元素肥料的相继推出。化肥为粮食增产的贡献是巨大的。

害虫是粮食生产中的天敌，如果听任这些小昆虫肆无忌惮地去吞食粮食作物及其果实的话，粮食产量将会损失 15%~30%，人类必须与害虫作斗争，从害虫口中夺粮。1939 年瑞士首先推出合成农药 DDT，20 世纪 50 年代以后相继开发的农药为有机磷、有机硫农药。这些农药有效地控制了虫灾，保住了粮食的产量。

化肥、农药等农用化学品的应用，使得粮食产量有效地增产。例如，我国可耕种土地面积只占全世界 7% 左右，却成功养活了占世界 22% 的人口，而且贫困人口还逐年减少。肥料、农药等农业化学品的发展对粮食问题的解决做出了的巨大贡献，已经成为人类丰衣足食的有力保障。

(2) 高分子材料与衣着 1909 年美国科学家首次合成了酚醛塑料，之后在整个 20 世纪高分子材料得到了极大的发展，形成了塑料（工程塑料和高分子合金）、合成纤维与橡胶（特种纤维、特种橡胶）和通用高分子（功能高分子）材料等多种类别。这些材料性能优良、原料丰富，适于现代化生产，不受地域、气候限制，经济效益较高。

全世界每年塑料用量约为 1.5 亿吨，它代替钢、木等资源，而且一部分已经成为具有功能化、复合化和智能化的新材料。材料是制作任何物件必不可少的物质，是“产业粮食”。新材料是现代科技进步的基础，是社会繁荣的先导。高分子材料已广泛应用在航空、航天、卫星、通讯、交通、农业、医药等工业行业及人类生活之中。假若没有高分子材料，无法想像今天的社会将倒退到什么时代；假若没有合成纤维，不知会有多少人衣衫褴褛，衣不遮体。

(3) 医药与人类寿命 千百年来，人类凭着经验，在自然界中，采集各类动植物、矿物等作为药品来与疾病抗争。当传染病大面积流行，怪病肆虐时，人类就会变得束手无策。化学的发展导致了医疗革命，发明了各种新药，有各类疫苗、各类抗生素、各种化学合成药物等。自从有了神奇的新药，才让人类基本上消灭了天花、伤寒、霍乱等不治之症，有效地预防了常见病、多发病。化学的发展直接改善了人类的衣食住行，同时它带来的合成药物成了人类健康的保护神，人的平均寿命从 1900 年的 47 岁，到 20 世纪 90 年代提高到 75 岁。

总之，化学及化学工业发展的成就是显赫的，在新世纪，化学还会有突破性的进展。

1.2.2 化学污染与环境污染

化学是把双刃剑，它在改变人类物质文明和精神文明过程中发挥了重要作用，做出了巨大贡献。但在它的发展中，肆无忌惮地排放废气，倾倒污水，抛洒废渣，造成了资源匮乏、生态恶化、环境污染、灾害频发等一系列的生存危机，使人类生存环境和社会发展均受到严重威胁。在取得难以置信的成就同时，付出了损害人类健康和破坏环境的巨大代价。

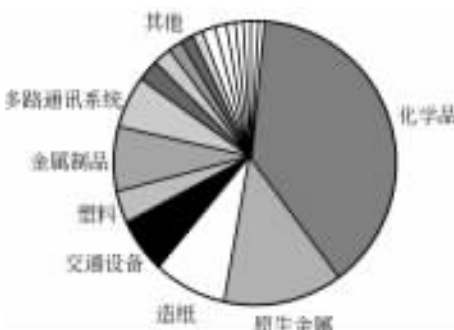


图 1-1 主要工业部门排放到环境中废物的比例

在 20 世纪期间，已知化学物种数从 55 万增加到 2000 万种以上，大约每隔 10 年将会再翻一番。到目前为止，在环境中已经发现 10 万不同种类的化合物。环境中化学污染物的数量也是惊人的，每年向环境中排放的有害物质大约超过 10 亿吨，在追踪检测的十大污染工业部门中，化学工业（包括冶金）排放到环境中的废物比其他 9 个工业部门排放的废弃物总和还要多。化学工业已成为环境污染的元凶（见图 1-1）。

化学污染物在环境中的行为十分复杂，一般认为主要有以下两个方面：一方面进入环境的化学物质通过溶解、挥发、扩散、迁移、沉降等一系列物理化学过程，以及生物摄取、排泄等一系列生物过程，使之

分布到环境的各个角落之中，如大气、水体、土壤或生物体中；另一方面则是化学物质在环境中存在，使环境质量发生变化，并引起错综复杂的环境生态效应。

化学污染对环境的危害，主要是指它对人体的毒害，对野生生物的毒害，对局部环境及全球环境的影响。这些毒害和影响有些是突发的；现实的，有些则是潜在的，不断积累的。例如 1984 年，印度发生博帕尔事件，是突发式的，异氰酸甲酯的泄漏，使数百人睡梦中被剧毒品夺去生命，几天内就有 2500 多人毙命。而日本熊本县的水俣病事件中，废水中的 Hg 则是在水生生物体中转化为甲基汞这种剧毒品，经过鱼虾在人体内长期积累而产生的。因而对环境造成重大污染的化学物质，有的对人类和生物有明显的急性毒害，对局部地域的生态系统造成迅速、严重的破坏；有的低浓度时暂时无危害现象，但长期环境作用下，会不断累积，让潜在的危害暴发出来；也有的本身无毒无害的化学品，在环境中一旦条件改变，它或者改变化学形态，或者改变存在形态，显示出对人体或生物群，对局部地域或全球范围的巨大危害。震惊世人的环境事件，肇事者都是化学污染物。因而预防、治理形形色色的化学物质对环境的污染，已关系到人类的生存和发展。

（1）化学污染源 要解决环境问题，就必须明确环境中有哪些有害物质？这些物质来自何处？可以采用什么方案缓解和消除存在的污染问题？显然在解决这些问题时，科学家可以起到核心作用。他们可用高灵敏、高选择性的分析仪器对化学污染物有全面清晰的认识，并对它溯本求源。在寻根觅源的过程中，可以从物质的组成、结构、性质及其相互作用中了解从污染物排放到环境中最终有害有毒物形成的演变过程，并制定出切实可行的解决方案。在这些方面科学家已经做了大量工作，至少对环境中污染物及其来源有了比较清晰的了解。

要认识环境中物种繁多、形态各异、迁徙不定的化学污染物，可从不同角度对它们进行分类研究。一般是从化学污染物的发生（按污染源）、在环境中分布迁徙变化（按污染分布）及对环境产生影响的化学物质（按污染物质）进行分类。

若按污染源分类，即从进入环境的化学污染物形成原因上分类，可分成自然演变产生的自然源及人类活动产生的人为源两大类。按人类活动划分又可分为工业、农业、交通运输等经济

活动产生的和人类生活产生的。从污染物的分布角度，自觉会把宏大的地球环境整体分为大气、水体、土壤、生物四个圈层来考虑其中的污染物行为。从化学污染物来源上分类认识，可以有助于针对性地对每个排放源研究并制定集中治理方案，以防大量污染物在环境中扩散迁移后产生危害并增加治理难度。一般在研究环境问题的严重后果时，特别是局部区域性环境问题，更注重污染物在环境中的分布，以及肇事成因物质、成灾的条件和活动机制。若考虑到污染物形成过程，可分为一次污染物和二次污染物：一次污染物指由污染源排放进入环境，其物理和化学性质均未发生变化的污染物；二次污染物则是一次污染物在环境过程中发生反应而形成的新污染物，有时也称为继发性污染物。若对污染物从组成、结构、性能间关系考虑，对化学污染物均可分成无机、有机污染物两大类，无机、有机污染物又可分为有毒和无毒两类。当然考虑到物质的其他性质，则可分出很多类别。有时还会按环境监测的重要性对污染物分类。

实际上每种分类方法都是体现了化学污染物某个方面的特性，方便人们的认识。实际工作中对化学污染物的分类，通常是这几种方式的组合，以便不同角度和不同层次上对化学污染物有更清晰地了解。例如，人类活动污染源及其污染物种类可参阅图 1-2。

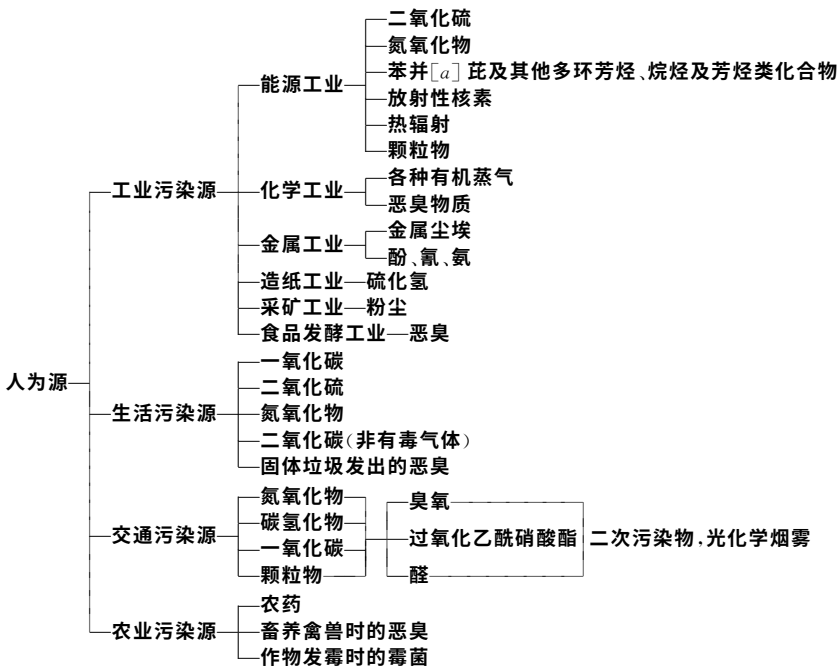


图 1-2 人为源的种类及其污染物

大气、水体、土壤、生物圈中的化学污染物间是相互有关联的，有的是相同的。例如水体中污染物，除了直接排放的各种污水中含有化学污染物外，大气中污染物的迁移，固体废物及土壤中化学污染物的溶解、渗漏、也是重要的水体污染源。

(2) 无机污染物 无机污染物在大气中主要以气体和颗粒物的形式存在。颗粒物是气溶胶（粒径 $<100\mu\text{m}$ ）、漂尘（粒径 $<10\mu\text{m}$ ）和落尘（粒径 $>10\mu\text{m}$ ）的总称。气体污染物主要是 NO_x （ NO ， NO_2 ）、 SO_x （ SO_2 ， SO_3 ）、 CO 、 CO_2 、 H_2S 、 NH_3 及氟化物等。颗粒物的成分十分复杂，其中单质碳有多种微粒形式，如石墨、焦炭、炭黑和煤烟等都是大气颗粒物的主要成分。颗粒物中还有很多金属无机物如铍、铅、汞、镉的单质或化合物。大气汞的污染源是含汞煤炭燃烧的废气，汞和有色金属冶炼的废气；铅污染主要是来自汽车尾气。此外石棉粉尘、

烟道灰尘及放射性元素也是大气颗粒物中常见的化学成分。这些无机污染物中有的本身是无毒物质，如二氧化碳，多数是有毒有害的。有些气体污染物相互作用，在一定条件下形成二次污染物，并具有严重的危害性。例如大气中烃类的氧化反应和氮氧化物的光分解反应形成光化学烟雾，并产生硝酸和硝酸盐，它们有强腐蚀性，危害多种材料，直接影响大气质量，危害植物生长和人体健康。另外，光化学烟雾的继生物质，也是无机污染物。

水体中的无机污染物主要来自人为源，如工业废水、农业污水和生活污水。工业废水量大，成分复杂，不易降解和净化，危害大，是水体污染物的主要来源。农业污水指含化肥、农药等化学品或屠宰业的污水，但有些乡镇企业的污染，使农业地区也产生大量工业废水。

水体的无机物主要有酸、碱、无机盐污染；重金属污染；其他无机物（氰化物， H_2S 等）污染；痕量元素污染及放射性元素的污染。

重金属污染物主要指含汞、镉、铅、铬以及类金属元素砷等具有明显毒性元素的物质。

汞在自然界中普遍存在，岩石、矿砂、煤炭中都含有汞。同时，汞污染环境的途径很多，包括废弃到环境中的旧电池、含汞材料、试剂、仪器仪表、残留在农田及农产品中的汞等。城市下水道污水中的汞含量通常比天然水体的背景值高 10 多倍。化工生产排放的废水是主要污染源，尤其是氯碱工业，汞化合物、汞催化剂的合成与使用等最为严重，但无机汞化学污染物相对于有机汞化合物来讲，毒性较轻微一些。

镉在电镀工业中广泛使用，水体中镉主要来自工业废水，如镀镉废水、矿山废水、湿法有色金属冶炼及镉化学工业废水。有资料显示，工业区包围的港湾、河口地区，被污染水体的底泥中镉含量高达 130×10^{-6} ，比土壤中的背景值高出 100~10 000 倍。镉是剧毒金属，是公认的最危险的水污染物之一。一旦进入人体，就破坏体内生物酶，最终诱发多种疾病。

铅在环境中因岩石风化及人类活动，不断地从岩石向大气、水体、土壤、生物转移。汽车尾气排放到大气的颗粒物中，铅以溴氯化铅（ $PbBrCl$ ）或与氯化铵形成的复盐（ $NH_4Cl \cdot 2PbBrCl$ ）形式存在。除矿山开采、金属冶炼等工业废水使铅直接进入水体外，水体中铅主要是由水、陆交通的车船使用的含铅汽油燃烧废气中的铅，从大气中转移而来的。

砷是类重金属元素。砷的氧化物俗名叫砒霜，还有其他砷化物，如正三价的三氯化砷（ $AsCl_3$ ）、亚砷酸（ H_3AsO_3 ）等，都是剧毒品。砷的急性或慢性中毒都会使人类致癌或致命。矿物燃料含有不同浓度的砷，含砷燃料的燃烧废气排放到大气，会再转移到水体。磷酸盐矿中含砷，它随某些磷化物一起进入环境。在铜、铅和金的冶炼中，砷是副产品，含砷矿渣是环境水中砷的主要来源。

无机污染物还有很多，如氰化物、硫化氢、氟化物等。

天然物质中仅含有少量氰化物，污染环境的氰化物是人为排放的。氰化钠（钾）常作为原料或辅料在合成纤维、金属电镀、金属着色、矿石浮选、白金精炼等方面广泛应用，这些部门的废水都含有一定量的氰化物。氰化物中以氰化钠（钾）、氢氰酸毒性最强，是剧毒品，极少量可使人致死。其他含氰络合物中，铁氰化钾 $[K_3(FeCN_6)]$ 、亚铁氰化钾 $[K_2Fe(CN_6)]$ 等毒性最小。

环境中的硫化氢来源于造纸厂、纺织厂、制革厂等的工业废水，含硫有机物的缺氧腐烂、微生物对硫酸根的厌氧还原过程也产生硫化氢，温泉中也有这种气体逸出。硫化氢主要以气体形式进入大气，通过溶解进入水体，其中有一部分离解出的 S^{2-} ， S^{2-} 可与很多重金属离子结合后寄生在污染水体的底泥之中。硫化氢的恶臭味严重影响水的质量，它还对人眼及呼吸系统有严重刺激。

氟化物主要来自矿石加工、铝和钢铁冶炼以及燃烧过程，陶瓷、玻璃、塑料、农药、原子

能工业也会排出含氟的污染物。除大气污染，还有废水和废渣的污染。废渣中的一些氟化物溶于水后，迁移到水体之中，最后由无机或有机胶体物质吸附，使气体和水中的氟化物固定下来，在环境中富集。氟是人体必需元素，缺氟会产生龋齿病，而氟化物过量则会形成氟中毒，若水源含氟超标，则会形成地方性氟中毒骨骼症。

痕量元素及放射性元素也是需要特别关注的。痕量元素的含量极低，一般在 $10^{-6} \sim 10^{-9}$ 量级。痕量元素大多具有“双重性”作用，它是生物必需的物质，又是有毒有害的污染物。“含量”是关键的分界线。如 Fe、Zn、Mn、Cu、Co、Se 和 I 等，局部污染或超标摄入都危及健康。

环境中的电离辐射，除宇宙射线外，放射性污染主要来自天然和人工放射性元素产生的 α 粒子、 β 粒子和 γ 射线。电离辐射对人体危害大，可引起职业病和事故性急性损伤，包括白血病、恶性肿瘤、白内障等；其后继效应还可引发遗传病，使婴儿致畸等。迄今为止，环境中受到的辐射主要是来自天然本底辐射，人工放射性的影响是次要的，天然水体中检出的放射性元素也都是天然物质，且均在国家标准的限制浓度之内。但对人工放射性废物污染对人体及生态环境潜在的危害性，应密切关注，避免发生前苏联切尔诺贝利核电站那样的灾难事故。

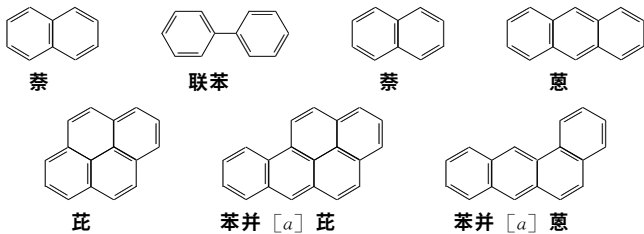
土壤由于是垃圾、废渣和废水的处理场所，会直接受到污染，大气和水体中存在的污染物也会经迁移和转化进入土壤。土壤中的污染物与大气或水体中的基本相似，无机污染物主要是重金属的污染、放射性元素的污染等。

(3) 有机污染物 有机化合物比起无机化合物，它种类繁多，数量巨大，且还在急剧增长。有机化合物与人类息息相关，但又是污染环境的罪魁祸首。如碳水化合物、蛋白质、脂肪、维生素这是人类生命过程必不可少的营养物质，就是这些物质一旦排放到环境中，如水体中，就成为水体的污染物。还有很多有机物对人体构成潜在威胁，美国环保局提出 129 种优先控制物，我国环境监测总站也提出 58 种环境优先控制的有机污染物，如有机氯化物、芳烃及其衍生物、多环芳烃类化合物 (PAH) 及一些农药等。

另外，大气中有机污染物含量也很高。自然活动（如火山喷发、森林火灾等）和植物生长都向环境中释放有机化合物。事实上，严重的大气有机污染源都是由人类活动产生的。

烃类是大气中含量最多的污染物，也是水体中的常见污染物。烃类包括石油与天然气，汽油、煤油与柴油，芳烃及其衍生物，多环芳烃类化合物等众多物种。

烃类化合物中，苯、甲苯、乙苯、苯乙烯、对二甲苯等年产量都很大，广泛应用于工业，或作溶剂，或用于化学品的制造。芳香烃是最常见的大气污染物。石油、天然气广泛用作燃料，一方面使烃可直接进入大气，另一方面不完全燃烧的烃类副产物也进入大气，燃烧尾气中除 NO_x 、 SO_x 及无机颗粒物外，还含有联苯、萘、蒽、芘、苯并芘（蒽、芘……）等多环芳烃化合物。其对应的结构式分别为：



交通运输中汽车、轮船、飞机的废气也含有相似的物质。在汽车尾气中就能检测出 30 多种多环芳香烃类化合物。多环芳香烃类物质大多是致癌物质，有的是强致癌物质，会引发皮肤癌、喉癌或膀胱癌等，也是肺癌的主导诱因。这些物质通常黏附在排放的烟尘和粉尘上漂浮在大气中，在城市大气中的含量较高，可参阅表 1-3。

表 1-3 城市空气中烃类有机化合物的平均含量

化 合 物	飘尘中含量 /(μg/g)	空气中含量 /(μg/1000m ³)	化 合 物	飘尘中含量 /(μg/g)	空气中含量 /(μg/1000m ³)
苯并[f]喹啉	2	0.2	苈	42	5.0
苯并[h]喹啉	3	0.3	苯并[a]苈	46	5.7
苯并[a]吡啶	2	0.2	苯并[c]苈	42	5.0
苯并[c]吡啶	4	0.6	苈	5.5	0.7
11H 茚并[1,2-b]	1	0.1	苯并苈	63	8.0
二苯并[a,b]吡啶	0.6	0.08	葱嵌葱	2.3	0.26
二苯并[a,j]吡啶	0.3	0.04	晕苯	15	2.0
苯并[a]葱	约 30	约 4.0	烷烃	3535	442.5
苯并蒽	约 30	约 4.0	总计	3800	480

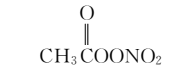
金属有机污染物也不可忽视，主要是有机汞（二甲基汞）、有机铅〔四乙基铅（CH₃CH₂）₄Pb〕和锡的有机化合物。

四乙基铅作为性能优异的抗爆震添加剂加入汽油之中，燃烧后大部分成为无机铅，有少部分（10%左右）仍以四乙基铅的形式排到大气。四乙基铅可引起人类多种神经疾病。金属有机化合物中的四乙基铅会由大气进入水体或土壤。

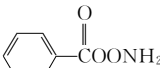
典型的有机汞为甲基汞 [CH₃Hg]⁺X⁻和二甲基汞（CH₃HgCH₃）。它们是由进入水体的无机汞在微生物作用下生成的，缺氧会生成二甲基汞，逸入大气。有机汞同时能溶于水和酯中，在生物体内难分解并且积累，汞中毒会导致运动失调、视野缩小和语言障碍等疾病。目前，对汞中毒尚无有效的治疗方法。

有机锡化合物包括烷基锡和芳香基锡化合物。三丁基锡（C₄H₉）₃SnX（X=F，Ce，As 等）常用于木材防腐，海洋轮船使用的漆中也加入三丁基锡；其他的烷基锡如二甲基锡、二辛基锡、四苯基锡，常用作塑料抗热、抗光的防老化稳定剂；醋酸三苯基锡、氢氧化三苯基锡在杀虫剂防病的农药中常用；有机锡还用作催化剂等，其化合物损伤中枢神经系统，会导致中毒性脑病，有些还致癌。

大气中含氧有机物常见的是醛、酮、醚、羧酸等，其中醛、酮等羰基化合物常是烃类化合物光化学氧化形成的，其他则来自塑料、树脂、喷漆、染料、炸药等制造和应用行业。另外大气中还检测出过氧（化）乙酰硝酸酯（PAN）和过氧（化）苯甲酰硝酸酯的存在，它们都是强氧化剂，剧毒物质。经试验验证，它们是由汽车尾气排放的烃类物质与 NO 光化学作用形成的。其结构式为



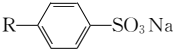
过氧化乙酰硝酸酯



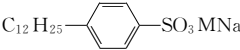
过氧化苯甲酰硝酸酯

含硫的有机物主要是硫醇、硫醚及杂环硫化物，来源是牲畜屠宰、皮革与食品加工、石油精炼、污水处理等行业。

含磷有机污染物以多种方式进入水体与土壤，但最主要的是来自家用和工业用洗涤剂。合成洗涤剂中常用的表面活性剂为烷基或烷基苯的羧酸盐或磷酸盐。例如直链烷基苯磺酸钠（ABS）和直链十二烷基苯磺酸钠（LAS）。其相应的结构式为



烷基苯磺酸钠



十二烷基苯磺酸钠

含有表面活性剂的洗涤剂有很强的发泡能力，浓度 1mg/L 时就能发泡，它产生的泡沫会