

绿色工程原理与应用

韩明汉 金 涌 编著

清华大学出版社
北 京

内 容 简 介

本书包括3个部分。第一部分是有关国内外资源和环境问题的基本情况,第二部分介绍如何将绿色工程的方法融入到传统的工程学科,包括污染物排放量以及它们对生态环境和人类健康影响的定量评估方法、微观和介观工业过程的绿色工程原理,第三部分是有关宏观工业领域的绿色工程原理,包括生命周期评价和生态工业。

与传统的工程学科不同,绿色工程是将工业过程和产品与生态环境定量地关联起来,把资源和环境问题融合到传统的工程学科,在其涉及的每个环节均考虑环境问题,使读者了解如何在更宽的领域思考和解决问题,为广大工程技术人员提供从事绿色工程活动的方法和手段。本书选择的实例大多源于化学工程,但由于各个工程学科都会不同程度地用到化学物质,因此,书中的绿色工程原理和方法具有通用性,可以用于其他工业领域。

本书适用于高等学校化学、化工、环境、生物以及系统工程、信息科学、经济等专业的教师、学生和相关专业的管理人员、技术人员。

版权所有,翻印必究。举报电话:010-62782989 13501256678 13801310933

图书在版编目(CIP)数据

绿色工程原理与应用/韩明汉,金涌编著. —北京:清华大学出版社,2005.11
ISBN 7-302-12035-8

I. 绿... II. ①韩... ②金... III. 环境工程学 IV. X5

中国版本图书馆CIP数据核字(2005)第123678号

出 版 者:清华大学出版社	地 址:北京清华大学学研大厦
http://www.tup.com.cn	邮 编:100084
社 总 机:010-62770175	客户服务:010-62776969
组稿编辑:柳 萍	
文稿编辑:刘明华	
版式设计:肖 米	
印 刷 者:北京密云胶印厂	
装 订 者:三河市金元装订厂	
发 行 者:新华书店总店北京发行所	
开 本:170×230 印张:18.25 字数:348千字	
版 次:2005年11月第1版 2005年11月第1次印刷	
书 号:ISBN 7-302-12035-8/TQ·24	
印 数:1~3000	
定 价:28.00元	

随着我国 20 多年经济建设的高速发展,工业化进程的不断加快,资源短缺和生态环境恶化问题越来越严重。然而,绝大多数公民和大部分科技人员对资源和环境问题的基础知识了解得并不多。如何在工业领域系统地开展绿色工程活动,以提高资源和能源利用效率,减少工业过程和产品对生态环境和人类健康的危害,对大多数科技工作者来说,更是缺乏相应的理论知识作为指导。

在高等教育课程体系中,有关资源和环境问题的比重很小,除环境工程外,其他专业的学生基本没有接受过系统的资源、环境及生态环境风险评价等方面的教育。以与环境问题关系最密切的化学工程教育为例,工艺技术教学内容主要涉及产品生产的所有可能反应途径、工艺路线、过程安全等问题;工程教学内容主要涉及单元操作、物料及能量衡算、传递、反应器及关键设备的选型和设计、自控方案的确定以及技术经济分析等。这些教学内容与传统化学工业发展模式相适应,即先生产、后治理,经济效益第一、污染治理第二。

近年来,人们已经广泛地认识到传统控制污染的末端治理方法是难以解决日益突出的环境问题的,解决经济持续增长和环境协调发展的根本方法是污染的源头预防。目前,已经有了一系列的有关资源、环境和可持续发展的理论,如绿色化学、清洁生产、产业生态学以及循环经济等方面的书籍。然而,它们只适用于一定的领域和应用范围。例如,绿色化学和清洁生产涉及的内容主要集中在局部的污染预防,大都未从工业系统的整体来考虑问题,也很少涉及产品的使用过程;产业生态学和循环经济虽然是从宏观的角度考虑问题,但在指导工业实践活动时往往只能给出方向性的指南,不能给出具体的、技术和经济上可行的措施和方法。更重要的是,它们均未将工业过程和产品与生态环境问题定量地关联起来,没有将环境问题融入现有的工程学科。因此,需要建立一套完整的理论和方法,用于绿色工程教育和指导绿色工程的实践活动。

为此,我们编写了《绿色工程原理与应用》这本书。它包括 3 个部分:第一部分是有关国内外资源和环境问题的基本情况,使读者产生危机意识,树立节约资源和保护生态环境的思想;第二部分介绍如何将绿色工程的方法融入到传统

的工程学科,包括污染物排放量以及它们对生态环境和人类健康影响的定量评估方法、微观和介观工业过程的绿色工程原理。第三部分是有关宏观工业领域的绿色工程原理,介绍如何从更广阔的视角来综合考虑资源和环境问题,包括生命周期评价和生态工业。

绿色工程是化学、化工、生态学、环境科学、经济学、系统工程学和信息科学相互交叉和综合的一门新的工程学科,它涵盖工业体系的每个环节,既包括微观和介观尺度的局部内容,也涉及宏观的设计和规划,同时兼顾经济效益、资源和环境以及人类健康,是现有的工程学科朝可持续发展方向的转变。

与传统的工程学科不同,绿色工程是将工业过程和产品与生态环境定量地关联起来,把资源和环境问题融合到传统的工程学科,在其涉及的每个环节均考虑环境问题,使读者了解如何在更宽广的领域思考和解决问题,为广大工程技术人员提供从事绿色工程活动的方法和手段。

尽管本书选择的实例大多源于化学工程,但由于各个工程学科都会不同程度地用到化学物质,因此,书中的绿色工程原理和方法具有通用性,可以用于其他工业领域,如能源、环境、冶金、材料、制药、制造、轻工业、信息等。因此,绿色工程有很强的外延与渗透性,它与整个国家的国民经济密切相关。

人们在一生之中要学习很多知识,其中的一部分会对自己的就业和未来的事业起到决定性的作用。希望本书能使读者增加对资源和环境的了解,树立节约资源和环境保护意识,并在实际行动中负起责任,确保自己所做的工作对环境无害,为实现工业的可持续发展贡献自己的力量。

本书主要参照了美国 D. T. Allen 和 D. T. Shonnard 的 Green Engineering: Environmentally Conscious Design of Chemical Processes、加拿大哥伦比亚大学毕晓涛副教授的 Green Engineering principles and Applications 讲义、美国环保署和联合国环境规划署等网站的有关资料。在编写过程中,清华大学化工系的吴芹博士、莫笑萍博士、王焱副教授、王德铮教授、胡山鹰和王光润教授对本书提出了许多修改意见,清华大学化工系反应工程研究室的许多研究生参与了资料的翻译和整理工作,莫笑萍博士还参与了第 12 章的编写工作。另外,本书的编写得到了德国洪堡基金和中国国家自然科学基金委员会的资助,清华大学出版社的柳萍和刘明华老师为本书的编辑工作付出了大量的心血。在此,对他们给予的帮助表示衷心感谢!由于笔者才疏学浅,书中一定有许多不足之处,希望读者给予批评和指正。

韩明汉
2005 年 8 月

第一部分 资源、环境与工业的可持续发展

1 现代工业文明的发展历程	2
1.1 第一次工业革命	3
1.2 第二次工业革命	4
1.3 第三次工业革命	5
1.4 工业化对生态环境的影响	6
1.5 小结	11
参考文献	11
2 资源	12
2.1 能源	12
2.1.1 能源需求	13
2.1.2 化石能源储量	15
2.1.3 可再生能源	17
2.2 矿产资源	18
2.3 水资源	20
2.3.1 淡水	20
2.3.2 海水	21
2.4 土壤、森林和生物多样性	22
2.4.1 土壤	22
2.4.2 森林	24
2.4.3 生物多样性	25
2.5 小结	27
参考文献	27

3 环境.....	30
3.1 全球气候变化.....	31
3.2 平流层臭氧破坏和损耗.....	38
3.3 酸雨污染.....	42
3.4 大气污染.....	43
3.5 水污染.....	49
3.6 固体废物.....	54
3.7 有毒有害化学物质.....	54
3.8 小结.....	61
参考文献	62
4 绿色工程与可持续发展.....	64
4.1 传统工业的特点.....	64
4.2 可持续发展战略的形成.....	65
4.3 绿色工程.....	67
4.4 小结.....	69
参考文献	69

第二部分 微观和介观尺度的绿色工程

5 环境污染的来源及其排放速率的估算.....	72
5.1 环境污染的来源分析.....	73
5.1.1 污染的种类	73
5.1.2 污染排放的方式	73
5.1.3 污染物来源分析方法	75
5.2 排放速率的估算.....	77
5.2.1 排放的量化方法	77
5.2.2 工艺排放	79
5.2.3 短时排放	80
5.2.4 公用工程二次排放	82
5.2.5 容器清洗产生的排放	85
5.2.6 容器装载产生的排放	86
5.2.7 在储罐操作过程中的损失	90

5.3	污染排放评估	90
5.4	小结	93
	参考文献	94
6	化学物质对生态环境和人类健康的影响	95
6.1	与生态和环境相关的化学物质的性质	96
6.1.1	辛醇-水相分配系数	97
6.1.2	生物富集系数	102
6.1.3	水溶性	104
6.1.4	土壤吸附系数	106
6.2	化学物质在环境中的寿命和归宿	109
6.2.1	化学物质在大气中的寿命	109
6.2.2	化学物质在水环境中的寿命	112
6.2.3	生物降解	113
6.2.4	化学物质在环境中的归属	115
6.3	化学物质对环境影响的评估	117
6.3.1	全球变暖	118
6.3.2	臭氧损耗	120
6.3.3	酸雨	120
6.3.4	烟雾形成	121
6.4	化学物质对人类健康和生态的影响	127
6.4.1	化学物质的毒性	127
6.4.2	工作环境化学物质浓度限制标准	129
6.4.3	化学物质进入人体的途径	132
6.4.4	化学物质对人体影响的风险评估	134
6.4.5	化学物质对生态的影响	136
6.5	小结	137
	参考文献	137
7	绿色化学	140
7.1	绿色化学的定义	140
7.2	绿色化学的方法	141
7.2.1	原料	142
7.2.2	催化剂	144

7.2.3	溶剂	146
7.2.4	合成路线	147
7.2.5	绿色化学品的设计	148
7.3	绿色化学合成路线的设计	150
7.4	绿色化学新技术	153
7.4.1	环境友好催化剂	153
7.4.2	绿色试剂和溶剂	158
7.4.3	生物技术	160
7.5	小结	161
	参考文献	162
8	绿色单元操作	163
8.1	原料选择	164
8.2	化学反应装置的污染预防	165
8.2.1	反应类型	165
8.2.2	反应器选择	169
8.2.3	反应器操作	170
8.3	分离设备的污染预防	172
8.3.1	分离剂的选择	172
8.3.2	分离技术	173
8.3.3	分离技术在污染预防方面的应用	174
8.4	储罐和短时排放的污染预防	175
8.4.1	储罐污染预防	175
8.4.2	短时排放的预防	177
8.5	绿色工程技术	181
8.5.1	强化	181
8.5.2	耦合、集成	182
8.6	小结	187
	参考文献	187
9	绿色过程	189
9.1	废物处理的不同层次	189
9.2	工艺流程分析	193
9.3	绿色过程的建立	195

9.4	能量综合利用	203
9.5	物质综合利用	205
9.5.1	作图法	205
9.5.2	优化法	207
9.6	小结	211
	参考文献	211
10	绿色工程方案的评估和选择	213
10.1	绿色工程方案的评估内容	213
10.2	环境成本	214
10.2.1	定义	214
10.2.2	环境成本的数量级	216
10.2.3	环境成本评估方法分类	218
10.2.4	隐性环境成本	219
10.2.5	责任成本	222
10.2.6	内部无形成本	223
10.2.7	外部无形成本	224
10.3	绿色工程方案的评估方法	224
10.3.1	评估标准	224
10.3.2	标准化方法	226
10.4	小结	233
	参考文献	234

第三部分 宏观尺度的绿色工程

11	工业过程生命周期评价	238
11.1	引言	238
11.2	生命周期评价简介	240
11.2.1	生命周期评价的发展历程和定义	240
11.2.2	评价对象和特点	241
11.2.3	生命周期评价的方法和步骤	242
11.3	清单分析	244
11.4	环境影响评价	248
11.4.1	分类	248

11.4.2	定量描述	249
11.4.3	评价	250
11.5	生命周期评价方法的简化	251
11.5.1	数据的简化	252
11.5.2	定性分析	253
11.6	生命周期评价的用途	255
11.6.1	产品比较	255
11.6.2	战略规划	256
11.6.3	公共政策	257
11.6.4	产品设计和改进	258
11.6.5	过程设计	260
11.7	小结	260
	参考文献	261
12	生态工业的理论及实践	262
12.1	生态工业的理论基础	262
12.1.1	生态工业的学科基础	262
12.1.2	工业生态学的研究方法和应用	264
12.1.3	建设生态工业需要遵循的原则	267
12.1.4	生态工业系统建设的策略与措施	268
12.2	生态工业实践	271
12.3	生态工业园的构建方法	275
12.3.1	物质集成	276
12.3.2	水系统集成	277
12.3.3	能量集成	278
12.3.4	信息集成	278
12.3.5	关键连接技术的开发	278
12.3.6	生态工业园区的规划	280
12.4	小结	280
	参考文献	281
	缩略语	282



第一部分

资源、环境与工业的可持续发展

- 1 现代工业文明的发展历程
- 2 资源
- 3 环境
- 4 绿色工程与可持续发展

1

现代工业文明的发展历程

自从生物在地球上蓬勃发展以后,地球生态环境的变化就不仅由天体构造、太阳系和地球物理因素所决定,生物进化过程也对地球生态环境产生重要影响。全球生态系统历经了多次剧变,这些剧变既促成了生物进化中的大发展、物种的大爆炸,也导致了某些生物的大灭绝。全球变化时快、时慢,有时还会发生跳跃性变化。当今生活在地球上的生物约有 300 万种,而曾在地球上出现过却又最终灭绝了的生物则远超过此数。

随着人类的出现,人类活动就成为全球生态演变中的重要因素。狩猎和采集的经济随着人口的增加而逐步发展,对自然生态系统渐渐构成威胁,特别是在向周边环境拓展受到局限的较孤立的生态子系统中,首先出现了由人类社会经济发展引起的自然生态危机。大约在一万年前,在幼发拉底河中央平原首先出现农业经济(稍后农业经济也分别在世界其他地区陆续出现),使人类社会发展与自然生态走向协调。

自从人类文明开始以后,人们也逐渐开始生产产品,出现了制造青铜器、陶瓷、丝绸和玻璃器具等产品的作坊和小工厂。随着科技的进步,工业化在许多地方加速发展,建立了许多工厂来生产纸、枪炮、黑火药、铸铁、玻璃、布、酒和肥皂等。工业革命前,虽然有些工厂规模比较大,但与今天的工厂不同的是这些工厂的每一个工人都独立地操作,生产过程主要由手工和简单的工具来完成,几乎没有机械。除了少数有组织的工厂外,家庭作坊生产是主要的形式。此时,人类处在以农业为主的社会,工业产品的产量和规模都很小,对环境造成的影响也很小。

但是,随着工业革命的开始,经济发展与自然生态之间的和谐程度日趋恶化,出现了由人类活动引起的第二次自然生态危机。

1.1 第一次工业革命

第一次工业革命是指工业化的早期历程,是生产从工场手工业向机器大工业过渡的阶段。是以机器取代人力,以大规模工厂化生产取代个体工场手工生产的一场生产与科技革命。

在18世纪早期,英国已经烧掉了它的大部分森林,用来为其居民和有限的工业提供热能。与此同时,有大量储藏的煤炭可以作为燃料,并且有充裕的劳动力可用来采煤,但缺乏有效的方法把煤转换成制造业可以使用的能量形式。到了18世纪中期,由于一批机器和能源利用技术的发明和应用,工业生产逐步实现机械化,煤和蒸汽机成为工业的动力来源,开启了现代工业文明。

第一个机械化的工业部门是棉纺业。自1733年约翰·凯伊发明了飞梭和1767年詹姆斯·哈格里夫斯发明了珍妮纺纱机后,又先后出现了水力纺纱机、水力操作的纺纱工厂、走锭纺纱机、水力织布机和轧棉机等。到1830年,英国的棉纺织业基本实现了机械化。在瓦特发明蒸汽机之前,纺织品工业生产所需动力依靠人力和畜力,工业效率很低。

自蒸汽机发明后,蒸汽机为工业生产提供了动力,很多以前依赖人力与手工完成的工作被机械化生产取代,工厂不再依河或溪流而建,从而结束了人类对自然力(畜力、水力和风力)的依赖。蒸汽机的发明实现了从热能向机械能的转换,是第一次工业革命的标志。

蒸汽机的发展和应用带动了许多工业部门。首先是刺激了煤炭和钢铁工业,其次是机械制造业,再次是运输业。此外,化学也有了发展,德国开始使用人工肥料(磷肥和钾肥),法国尼普斯兄弟发明了银板照相法,英国珀金合成了苯胺染料。

第一次工业革命使英国的产业结构发生了变化,制造业(最主要的是棉纺织业)在经济中所占据的地位逐渐提高。从1782年至1855年间,英国工业产量的年增长率是2%~4%,比以前的增长速度至少高出一倍,人口迅速地从乡村向城市集中,形成了一批工业城镇。同时,城市为民众提供了医疗和公共卫生等多种公共设施,人们就业增加,生活改善,寿命延长,人口数量也急剧增长。工业革命给人们的工作和生活方式带来了深刻的变化。

虽然现在大家都知道自然科学同技术发展有着密切的联系,但是在第一次工业革命前,科学研究很少用于工业生产。第一次工业革命时期,许多技术发明都来源于工匠的实践经验,这些工匠并不具备科学理论知识,因此,这一时期的科学和技术尚未真正结合。比如,珍妮纺纱机的发明者哈格里夫斯是个织工,水

力纺纱机的发明者阿克莱特是个钟表匠,走锭纺纱机的发明者克朗普顿是个纺纱工兼织工。然而,第一次工业革命对 19 世纪科学发展产生了重要的影响。随着第一次工业革命的迅速发展,工程师与科学家的界限越来越小,许多工程师也埋头做科学研究,自然科学的研究工作呈现空前活跃的局面,由此产生的自然科学的重大突破,为后续的新技术革命创造了条件。

1.2 第二次工业革命

1870 年以后,科学技术的发展主要表现在电力的广泛应用、内燃机和新交通工具的创制、新通讯手段的发明和化学工业的建立等 4 个方面。这些科学技术的新成果被迅速、广泛地应用于工业生产,大大促进了社会经济的发展。这是近代科学技术的第二次大突破,工业革命进入了一个新的发展阶段,即第二次工业革命。

随着工业革命进入第二阶段,工业文明有了新的特点。首先是科学开始影响工业进程,其次是大规模生产技术和方法发展起来,其三是新工业部门发展迅速(相对于第一阶段的煤炭、炼铁、蒸汽机和机械化,第二阶段则是石油、炼钢、内燃机和电气化),其四是工业革命的传播,增强了世界的创新能力。

第二次工业革命时期,自然科学、技术和工业生产开始紧密结合起来,使科学成为推动生产力发展的一个重要因素,带来了第二次工业革命的巨大成果。1871 年以后,科学研究成为工业部门的组成部分,越来越多的重大发明是以科学为基础的,其重要性日益突出。例如,德国奥托利用四冲程理论制造了四冲程内燃机(1876 年)、法国德波里建立了远距离直流电输电线路(1882 年)、美国斯坦德莱建立了交流电发电站(1886 年)、意大利可马尼实现了 1mile ($\approx 1.609\text{km}$) 远的无线电通讯(1895 年)和德国的化学工业等。这些重要发现大多来自物理学家和化学家的实验室,而不是产生于个别发明者的头脑。

大规模生产技术是美国人发展起来的。这种生产方法要求标准化的零件和装配生产线,钢铁工业是这种方法的代表。例如,美国发明家惠特尼用标准化零件组装方法大量生产滑膛枪,福特发明了汽车生产装配线。自动化的机械和泰勒发明的科学管理方法,大大促进了大规模生产技术的发展,为全世界提供了大量的标准商品。

第二次工业革命时期,许多新兴工业部门迅速发展起来。炼钢技术的改进,钢产量大幅增长,钢材几乎代替了铁料。电力工业的发展,改变了工业生产的面貌,1914 年英国电力供应占工业能源的一半以上。运输业发生着革命,铁路在欧洲和美国大地上迅速延伸,亨利·福特的 T 型汽车在公路上奔驰,莱特兄弟

的飞机在天空翱翔。电讯产业已经起步,电话、电报、无线电通讯、留声机的发明改变着人们的生活。石油工业和制药业的发展加快,地质学家找到石油,化学家分离出汽油、煤油等,化学家们还分离合成了染料、香料和医药,如阿司匹林等,瑞典诺贝尔发明了安全火药。

在第二次工业革命后期(1914—1945年)的人类物质文明的进步超过了前期(1870—1913年)。在美国,第一次世界大战(1914—1918年)后,家庭机械化发展加快,电话、吸尘器、洗衣机、电冰箱、收音机、汽车、缝纫机、自行车等进入家庭,家用电器种类不断增加。农业技术的进步更为迅速,新的动植物良种不断产生,化学肥料广泛使用,农业机械化程度提高并不断扩散,作物病虫害防治和除草剂越来越受到重视。同时,矿业机械化在许多国家进展迅速,石油工业发展也较快。农业和矿业产品生产大幅度提高,以至出现供过于求的趋势。

第二次工业革命后期,科学技术也取得了惊人的成就,最有代表的是世纪之交的物理学革命,诞生了相对论和量子论。德国普朗克1900年提出量子论,爱因斯坦继1905年提出狭义相对论后,于1916年提出广义相对论。1939年德国物理学家哈恩和施特拉斯曼利用中子分裂铀原子成功,1945年美国制造了第一颗原子弹。1915年魏格纳系统描述了大陆漂移学说。1925年发明了电视,1935年德国多马克发明了磺胺药物,1930年弗莱明发现了青霉素,1940年瓦克斯曼发现了链霉素。

随着创新活动规模的扩大,科学和技术的创新速度加快,科技知识转化为工业产品的周期缩短,大批的重大科学突破和新兴技术产品不断涌现,出现了第三次工业革命。

1.3 第三次工业革命

第三次工业革命也是第三次科技革命,是指从20世纪40—50年代开始的新科学技术革命,它以原子能技术、航天技术、电子计算机的应用为代表,还包括人工合成材料、分子生物学和遗传工程等高新技术,如晶体管 and 大规模集成电路、遗传物质DNA的双螺旋结构和生物技术产品,以及信息论、控制论、系统论和工业自动化等。

电子计算机等新技术的应用,使得生产工具和机器设备等劳动资料的性质、结构和功能发生了变化。与这种变化相适应,对劳动者素质和技术水平的要求大大提高了。因为整个生产力的提高主要依靠科学技术的发展,所以,科学技术不仅是生产力,而且是第一生产力,科学技术的发展在提高生产力方面的作用越来越大。1948—1973年期间,美国经济增长50%得益于知识进步的贡献。

与前两次工业革命相比,在第三次工业革命过程中,科学技术在推动生产力发展方面起着更重要的作用。科学技术直接转化为生产力的速度加快,科学和技术结合更加密切,相互促进,科研领域不断拓展,科学技术各个领域之间相互渗透,科学、技术、生产三者之间的联系大为加强。对于科学而言,技术是科学的延伸;对技术而言,科学是技术的升华;对生产而言,科学与技术是其实践活动的必要前提。三者之间相互渗透、相互影响,出现了密不可分的趋势。

近年来,科学技术呈现着群体突破的态势。无论是信息、生物和纳米技术,还是生命科学、能源科学和材料科学等,都出现了新的同步发展的态势,而且它们之间创新突破往往是互相影响、互相促进的。科学技术在经济社会发展、人类文明进程中发挥了愈加明显的基础性和带动性作用,其中信息科技发挥着主导作用。现代的制造过程,实际上已经是信息化、网络化和全球化的制造过程。传统的服务业,无论是物流、旅游或者是金融等,都已经电子化、信息化、网络化。人们的日常生活,尤其是在城市生活的人们当中,几乎每个人都离不开电子和信息的服务,包括网络、手机、电子化的家用电器和办公设施等。同时,信息技术的进展也实实在在地推动了以信息为主导的新的军事变革,这一点在科索沃战争、阿富汗战争以及伊拉克战争中,都表现得非常充分。

此外,生命科学与生物技术在解决食品、疾病和健康等问题上也已经取得重大进展,如我国的双系杂交水稻,亩产可以达到 880kg,而且水稻的质量比杂交稻还要好。在新材料领域,具有功能化、复合化、智能化和环境友好等特征的材料将不断涌现,继续成为人类文明的基石。总之,当代科技的发展日新月异,并且不断向深度和广度拓展。

综上所述,工业革命的影响涉及人类社会生活的各个方面,使人类社会发生了巨大的变革,对推动人类的现代化进程起到了不可替代的作用。

1.4 工业化对生态环境的影响

第一次工业革命以来,人类对自然资源的大规模、高强度的开发和利用,带来了前所未有的经济繁荣,创造了灿烂的当代工业文明。然而,这些不是没有代价的,工厂把生产过程产生的废物排放到水中、空气中和土地上,这些排放物对生态环境造成了显著的负面影响。同时,产品产量的快速增长也大大增加了对能源、原材料的需求,资源的开采而产生的生态环境危害也日益严重。

工业革命也给社会结构带来了变化。工业化的结果通常是人们福利状况得到改善,人口数量逐渐增加。因为城里的工作机会多,人口迅速从农村转移到城市。工业的聚集和由此导致的城市化对环境产生了巨大的压力,以前能

够吸纳农村排放废物的地方不再能够消化工业化后的废物,因而产生了生态环境退化。

随着工业化、城市化和现代化过程的推进,人类对自然资源没有节制地大量消耗,生态环境的破坏也日益加深,使人类赖以生存的资源基础遭到了持续削弱,出现了资源、能源、环境和生态等方面的一系列全球性问题。在过去的一个世纪里,全球生态环境问题日益突出,出现了著名的“八大公害事件”。

(1) 比利时马斯河谷烟雾事件:1930年12月1~5日,比利时马斯河谷工业区内13个工厂排放的大量烟雾弥漫在河谷上空无法扩散,使河谷工业区上千人发生胸疼、咳嗽、流泪、咽痛、呼吸困难等,一周内有60多人死亡,许多家畜也纷纷死去,这是20世纪最早记录下的大气污染事件。

(2) 美国多诺拉烟雾事件:1948年10月26~31日,美国宾夕法尼亚州多诺拉镇持续雾天。这里是硫酸厂、钢铁厂、炼锌厂的集中地,工厂排放的烟雾被封锁在山谷中,使6000人突然发生眼痛、咽喉痛、流鼻涕、头痛、胸闷等不适,其中20人很快死亡。这次烟雾事件主要由二氧化硫等有毒有害物质和金属微粒附着在悬浮颗粒物上引起的,人们在短时间内大量吸入这些有害气体,以致酿成灾难。

(3) 伦敦烟雾事件:1952年12月5~8日,伦敦市上空大雾笼罩,连日无风。当时正值冬季的燃煤取暖期,大量煤烟粉尘和湿气积聚在大气中,使许多居民都感到呼吸困难、眼睛刺痛,仅在4天内就死亡了4000多人,在之后的两个月内,又有8000人陆续死亡。这是20世纪世界上最大的由燃煤引发的城市烟雾事件。

(4) 美国洛杉矶光化学烟雾事件:从20世纪40年代起,已拥有大量汽车的美国洛杉矶城上空开始出现由光化学反应造成的浅蓝色烟雾。它刺激人的眼睛,灼伤喉咙和肺部,引起胸闷等,还使植物大面积受害,松林枯死,柑橘减产。1955年,洛杉矶因光化学烟雾引起的呼吸系统衰竭死亡的人数达到400多人,这是最早出现的由汽车尾气造成的大气污染事件。

(5) 日本水俣病事件:从1949年起,位于日本熊本县水俣镇的日本氮肥公司开始制造氯乙烯和醋酸乙烯。由于制造过程使用含汞(Hg)的催化剂,大量的汞随着工厂未经处理的废水排放到水俣湾。1954年,水俣湾开始出现一种病因不明的怪病,叫“水俣病”,患病的是猫和人,症状是步态不稳、抽搐、手足变形、精神失常、身体弯弓、高叫,直至死亡。经过近10年的分析,科学家才确认:工厂排放的废水中的汞是“水俣病”的致病因素。汞被水生生物食用后在体内转化成甲基汞。这种物质通过鱼虾进入人体和动物体内后,会侵害脑部和身体的其他部位,引起脑萎缩、小脑平衡系统被破坏等多种疾病。在日本,食用了水俣湾

中被甲基汞污染的鱼虾人数达数十万,总共确诊患者 2953 人,有感觉异常的超过万人,造成了严重的社会问题。日本政府处理水俣病历经了 40 年时间。

(6) 日本富山骨痛病事件 19 世纪 80 年代,日本富山县平原神通川上游的神冈矿山实现现代化经营,成为从事铅、锌矿的开采、精炼和硫酸生产的大型矿山企业。然而在采矿过程及堆积的矿渣中产生的含有镉等重金属的废水却直接长期流入周围的环境中,在当地的水田、土壤、河流底泥中产生了镉等重金属的沉淀堆积。镉通过稻米进入人体,首先引起肾脏障碍,逐渐导致软骨症,在妇女妊娠、哺乳、内分泌不协调、营养性钙不足等诱发原因存在的情况下,使妇女得上一种浑身剧烈疼痛的病,叫痛痛病,也叫骨痛病,重者全身多处骨折,在痛苦中死亡。从 1931 年到 1968 年,神通川平原地区被确诊患此病的有 258 人,其中死亡 128 人,至 1977 年 12 月又死亡 79 人。

(7) 日本四日市哮喘病事件 1955 年日本第一座石油化工联合企业在四日市上马,1958 年在四日市海湾打的鱼开始出现有难闻的石油气味,使当地海产品的捕捞开始下降。1959 年由昭石石油公司投资 186 亿日元的四日市炼油厂开始投产,四日市很快发展成为“石油联合企业城”。然而,石油冶炼产生的废气使当地天空终年烟雾弥漫,烟雾厚达 500m,其中漂浮着多种有毒有害气体和金属粉尘,使很多人出现头疼、咽喉疼、眼睛疼、呕吐等不适。从 1960 年起,当地患哮喘病的人数激增,一些哮喘病患者甚至因不堪忍受疾病的折磨而自杀。到 1979 年 10 月底,当地确认患有大气污染性疾病的患者达 77 5491 人,典型的呼吸系统疾病有支气管炎、哮喘、肺气肿、肺癌。

(8) 日本米糠油事件 1968 年日本九州爱知县一个食用油厂在生产米糠油时,因管理不善,操作失误,致使米糠油中混入了在脱臭工艺中使用的热载体多氯联苯,造成食物油污染。由于当时把被污染了的米糠油中的黑油用作鸡饲料,因此造成了九州、四国等地区的几十万只鸡中毒死亡的事件。随后九州大学附属医院陆续发现了因食用被多氯联苯污染的食物而得病的人。病人初期症状是皮疹、指甲发黑、皮肤色素沉着、眼结膜充血,后期症状转为肝功能下降、全身肌肉疼痛等,重者会发生急性肝坏死、肝昏迷,以致死亡。1978 年,确诊患者人数累计达 1684 人。

此外,世界上还发生了多起突发性的污染事故,其中最闻名的“六大污染事故”如下。

(1) 意大利塞维索化学污染事故 1976 年 7 月意大利塞维索一家化工厂爆炸,剧毒化学品二噁英扩散,使许多人中毒。事隔多年后,当地居民的畸形儿出生率大为增加。

(2) 美国三里岛核电站泄漏事故 1979 年 3 月,美国宾夕法尼亚州三里岛

核电站反应堆元件受损,放射性裂变物质泄漏,使周围 50mile 以内约 200 万人处在极度不安之中,人们停工停课,纷纷撤离,一片混乱。

(3) 墨西哥液化气爆炸事件 1984 年 11 月,墨西哥城郊石油公司液化气站 54 座气储罐几乎全部爆炸起火,对周围环境造成严重危害,死亡上千人,50 万居民逃难。

(4) 印度博帕尔毒气泄漏事故 1984 年 12 月,美国联合碳化物公司设在印度博帕尔市的农药厂剧毒气体外泄,使 2500 人死亡,20 万人受害,其中 5 万人可能双目失明。

(5) 前苏联切尔诺贝利核电站事故 1986 年 4 月,前苏联基辅地区切尔诺贝利核电站 4 号反应堆爆炸起火,放射性物质外泄,上万人受到伤害,也造成了其他国家遭受放射性尘埃的污染,中国的北京上空也检测到这样的尘埃。

(6) 德国莱茵河污染事故 1986 年 11 月,瑞士巴塞尔桑多兹化学公司的仓库起火,大量有毒化学品随灭火用水流进莱茵河,使靠近事故地段河流生物绝迹,成为死河。100mile 之内的鳗鱼和大多数鱼类死亡,300mile 范围内的井水不能饮用,德国和荷兰居民被迫定量供水,使德国几十年为治理莱茵河投资的 210 亿美元付诸东流。

早在 20 世纪 60 年代,人们就已经关注工业化给生态环境带来的污染越来越严重这一问题了。1962 年,美国的一位从事鱼类和野生资源研究的海洋生物学家蕾切尔·卡逊(Rachel Carson)写了一本在当时很有争议的书《寂静的春天》,该书中详细阐述了杀虫剂滴滴涕(DDT)对野生生物的危害,尤其是造成鸟类灭绝的主要元凶。它那惊世骇俗的关于农药危害人类环境的预言,不仅受到与之利害攸关的生产与经济部门的猛烈抨击,而且也强烈震撼了广大民众。环境保护在那时并不是一个存在于社会意识和科学讨论中的概念,公众政策中还没有“环境”这一款项。长期流行于全世界的口号是“向大自然宣战”、“征服大自然”,大自然仅仅是人们征服与控制的对象,而非保护并与之和谐相处的对象。人类的这种意识一直持续到 20 世纪。没有人怀疑它的正确性,因为人类文明的许多进展是基于此意识而获得的,人类当前的许多经济与社会发展计划也是基于此意识而制定的。由于《寂静的春天》在美国社会各界产生的影响,1970 年美国环境保护局在此背景上成立。曾获诺贝尔奖的 DDT 和其他几种剧毒杀虫剂终于被从生产与使用的名单中彻底清除掉。

虽然一些有识之士很早就开始注意到现代工业文明带来严重的环境问题,但是,环境问题受到的重视程度还远远不够,包括经济和科技最发达的美国。

在 DDT 和 PCBs(多氯联苯)在美国真正被禁用后,作为化学物之近亲的模仿雌性激素的杀虫剂又大量出现了,而且还在增加。研究表明,它们可以导致生

育能力的下降,引发睾丸癌、肺癌和生殖器官畸形等。仅在美国,在此种激素类杀虫剂泛滥的20年,睾丸癌的发生率已经增长了50%。这个数据就意味着,由于某种尚未弄清的原因,世界范围内的精子数已下降了50%。有的文献认为这些化学药品也影响了野生动物的再生能力。现在很多野生动物的数量处于危险的边缘,也可能是动物和人类的再生系统发生巨大变化的征兆。

除了杀虫剂外,还有其他许多已知和未知的对环境有害的化学物质。然而,现有的有关法律并没有充分考虑到它们潜在的有害影响,许多化学品(包括杀虫剂)并未经过全面的检测,具有相当大的危险性。由于在制定化学物质的安全标准时,不仅考虑它们的毒性,还考虑它们所带来的经济效益,所以有关化学物质(杀虫剂、杀菌剂和灭鼠剂)的法规标准比食品和医药的法律宽松得多,因此,把具有危险性(特别是潜在危险)的化学品从市场上彻底清除还需很长的路要走。在某种程度上,工农业产值的增加是以癌症、神经病和其他疾病的潜在增长为代价的,这是浮士德式的交易——牺牲长远利益,获得近期利益。

与化学物质关系最密切、对环境影响最大的是传统工业,包括化工、冶金、炼油、材料、制药、能源、交通运输和矿业等。它们是社会发展和国民经济的支柱,也是提高人们物质生活水平的基础产业。但是,它们也具有高物耗、高能耗和高污染的特点。

即使当今的所谓高科技产业,同样面临环境问题。例如,人们可能认为信息产业与环境没有什么关系,但是,它的存在和发展是基于上述的传统工业。在半导体的生产和加工过程中,涉及大量的具有爆炸性、可燃性和有毒害的化学物质。药物纳米化后有容易吸收等独特的功能,但是纳米药物能穿透人的脑血屏障,并在脑部聚积,会引起大脑的病变。因此,高新科技在促进人类文明进步和发展的同时,也可能给环境和人类带来负面的影响。

目前,虽然实施了许多环保法令和行动,但我们的环境在整体上仍继续恶化。每年新出现的环境问题比解决的多,环境危害正由局部向大区域甚至全球扩展,环境问题日渐突出,全球性的生态危机已经显现。特别是化学品长期大规模的生产、加工和使用,对环境和人类健康的影响也日渐突出。

愈来愈多的迹象表明,环境问题仅靠发明一些新的治理措施,关闭一些污染源,或发布一些新法令是解决不了的,环境问题的解决应植根于更深层的人类社会改革中,它包括对经济目标、社会结构和民众意识的根本变革。如同生产力和生产关系的对立统一推动了许多世纪人类社会的发展一样,环境保护和经济发展的对立统一正在上升为导引人类未来社会发展的新矛盾。道理是很简单的,如果我们最终失去了清洁的空气、水、安全的食物和与之共存共荣的多样化生物基因,经济发展还有什么意义呢?社会组织还有什么功效呢?显然,最根本的解

决办法首先是迅速唤起全球每个公民的环保意识。

世界各国虽然国情不同,但所面临的环境问题是共同的。对于人口众多、经济高速发展的中国,环境与资源的问题比发达国家更加严峻。如果这一问题解决得好,中国有希望成为一片文明昌盛的人间乐土;若解决得不好,中华民族将会经历更深更苦的磨难。这是所有中国人必须关切和忧虑的。

1.5 小结

自然生态系统的发展演变规律十分复杂,它是在多种因素交叉影响作用下不断改变的,毫无疑问,人类的大量繁殖和生活对自然生态系统的平衡产生着巨大的影响,特别是进入工业社会以后,这种影响在高速发展中,致使人类生存环境严重恶化,迫切需要人类从科学技术、哲学理念和社会行为等多方面进行反思。

为此,在本书第一部分的后续章节,将分别介绍与环境紧密相关的资源、环境和可持续发展问题,使读者对全球和我国的能源、矿产、水资源、环境危机有比较全面的了解,建立环保和可持续发展意识。

参考文献

- 伯恩斯,拉尔夫.1995.世界文明史.第三卷.罗经国等译.北京:商务印书馆
- 何传启.1999.第二次现代化——人类文明进程的启示.北京:高等教育出版社
- 金涌,李有润,冯久田.2002.生态工业原理与应用.北京:清华大学出版社
- 肯伍德等.1996.国际经济的成长1820—1990.王春法译.北京:经济科学出版社
- 蕾切尔·卡逊.1997.寂静的春天.吕瑞兰,李长生译.长春:吉林人民出版社
- 路甬祥.2004.世界科技的发展趋势及其影响.
<http://www.cas.ac.cn/html/Dir/2004/12/22/0737.htm>
- 麦迪森.1996.世界经济二百年回顾.北京:改革出版社
- 斯塔夫里阿诺斯.1992.全球通史——1500年以后的世界.吴象婴,梁赤民译.上海:上海社会科学出版社
- 中国科学院计算机网络信息中心.2002.世界著名八大公害事件.
<http://www.kepu.org.cn/gb/earth/environment/globe/200205280253.html>
- 中国科学院计算机网络信息中心.2002.世界著名的六大污染事故.
<http://www.kepu.org.cn/gb/earth/environment/globe/200205280254.html>

地球资源是指地球能提供给人衣、食、住、行、医所需要的物质原料,也称为自然资源(natural resource)。地球资源包括陆地和海洋两部分,陆地上重要的自然资源有6种,它们是淡水、森林、土地、生物种类、矿山和化石燃料(煤炭、石油和天然气)。

地球上的自然资源分为“可再生”与“不可再生”两大类。可再生的自然资源是指在太阳光的作用下,可以不断自己再生的物质。最典型的可再生资源有植物、生物质能、太阳能、水能和风能等。地球上不可再生的自然资源主要有石油、煤炭、天然气以及其他矿产资源和生物物种。它们经过了上亿年才得以形成,因此不可再生。这些资源的储量和数量随着人类的消耗而越来越少。

地球上的生物物种也是宝贵的不可再生自然资源。任何一种生物的灭绝意味着地球永久性地丢失了该物种独特而珍贵的基因库。因此,如果是由人的活动造成的物种灭绝,其损失将无法估量。

2.1 能源

充足的能源是经济活动和高标准社会生活所必需的。虽然获取能源的渠道很多,但是一些能源(如石油、煤和天然气)是不可再生的,而另外一些能源(如太阳能)尽管不会枯竭,但成本过高,现阶段不能有效利用。了解全球能源使用的模式、能源的储备以及生产和使用过程对环境的影响是非常重要的。

通常,初级能源(如化石燃料)需要转化成其他形式(如热或电)才能使用。根据热力学第二定律,这些转化过程效率小于100%。以输送液体的泵为例,大致的能源转换效率如下:

- (1) 从原油到燃料油 90% ;
- (2) 从燃料油到电 40% ;

(3) 电输送和分配 90% ;

(4) 电能转化成液泵的机械能 40%。

从初级能源到最终使用的总效率 ,是各个转化过程效率的乘积 ,即

$$\text{总效率} = 0.90 \times 0.40 \times 0.90 \times 0.40 = 13\%$$

汽车也是低效率使用初级能源的典型 ,从原油到汽车行驶 ,效率约为 10%。显然 ,从初级能源到最终使用的总效率是很低的 ,这也是能源需求量大的重要原因。

在能源使用效率方面 ,发达国家单位 GDP 能耗较低 ,发展中国家较高。另一方面 ,全球能源使用差别很大 ,发达和比较发达国家 25% 的人口使用 70% 以上的能源。北美、欧洲和日本等发达国家人均能耗最高 ,发展中国家人均能耗不足发达国家的 1/6 ,不到美国的 1/10。

下面简略地介绍世界和我国的能源需求与储量的有关状况。

2.1.1 能源需求

工业革命以来 ,全球能源需求稳步增长 ,特别是化石燃料的消费急剧增加。初期主要以煤炭为主 ,进入 20 世纪以后 ,特别是第二次世界大战以来 ,石油和天然气的开采与消费开始大幅度增加 ,并以每年 2 亿 t 的速度持续增长。虽然经历了 20 世纪 70 年代两次石油危机 ,石油价格高涨 ,但石油的消费量却不见有丝毫减少的趋势。从 1970 年世界能源需求约 50 亿 t 油当量 ,到 1990 年就已接近 80 亿 t ,2005 年约 100 亿 t (图 2.1)。其中化石燃料的消费量占 86% 左右 (石油占 37% ,煤炭占 25% ,天然气占 24%) ,核能占 8% 左右 ,而可再生能源 ,如水电、太阳能和风能仅占 6% 左右。当然 ,能源结构在不同国家是不同的 ,如在核能使用方面 ,美国占 20% ,日本占 28% ,瑞典约占 50%。

国际能源署 (IEA) 在其《2004 世界能源展望》报告中指出 ,如果各国政府继续奉行 2004 年的政策 ,世界 2030 年的能源需求将比目前上升近 60% (图 2.1)。随着能源使用效率的提高和全球经济对重工业依赖度的降低 ,能源强度 (即单位国内生产总值的能耗) 将会不断下降。

在今后数十年间 ,矿物燃料仍将是全球能源消费的主体 ,在全球一次性能源的需求增量中将占到 85% 左右。从 2002 年到 2030 年全球石油需求预计将年均增长 1.6% ,达到每年 60 亿 t 左右。需求增长速度最快的是发展中国家 ,而新增石油需求将主要来自交通运输行业。

天然气需求的增长势头最为迅猛 ,今后 10 年消费增长将超过煤炭消费量 ,到 2030 年年需求量将达 49 000 亿 m^3 。到 2030 年 ,发电用气将占全球天然气消耗量的近一半。

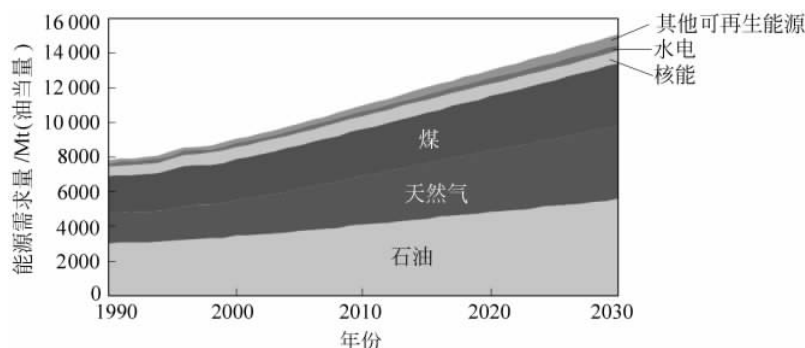


图 2.1 1990—2030 年期间世界能源需求
(国际能源署 2004 世界能源展望)

煤炭在能源中所占的比例将略有下降,但仍是最主要的发电燃料。到 2030 年,煤炭需求量将达到 70 亿 t,满足能源总需求的 22%,其中新增煤炭需求全部来自发电。

另外,地热、太阳能、风能、潮汐能等可再生能源的消费将以每年 5.7% 的速度增长。由于这部分能源目前在全球能源消费总量中所占比重较低,到 2030 年,随着其他能源消费的增长,其所占比例将仅为 2%。

到 2030 年,随着经济快速增长、人口激增,发展中国家的能源需求将占全球能源总需求的近一半。

我国目前正处在工业化的过程中,经济迅速增长的同时能源的需求也快速增长(表 2.1)。由于我国经济增长有赖于钢铁、化工、建材等高耗能的重工业的发展,而重工业单位产值能耗约是轻工业的 4 倍,因此我国单位 GDP 能耗比发达国家高很多。近 10 多年来,我国重工业占工业总产值的比重再度出现上升势头,从 1990 年的 50.6% 上升到 2002 年的 60.9%。2003 年我国 GDP 增幅为 9.1%,对能源需求总量猛增了 13.8%,其中石油、天然气、煤炭以及核能消费的增长均超过了 10%。2003 年我国原油产量为 1.7 亿 t,天然气产量为 341 亿 m^3 ,分别居世界的第 5 位和第 18 位。同年,中国原油净进口近 1 亿 t,对境外石油的依存度达到 36.5% (1995 年为 7.6%),仅中国就占世界石油需求增长总量的 41%。按现在的需求水平预测,从现在到 2030 年,中国的一次能源需求占全球一次能源需求的比例将从 12% 增加到 16%。中国的石油进口量将从现在的每年 1 亿 t 增加到 2030 年的每年 4.3 亿 t 左右,对进口石油的依赖度将达到 74%。

表 2.1 中国 2002—2030 年能源需求*

能源类型	能源需求/亿 t(油当量)			
	2002	2010	2020	2030
煤	7.12	8.54	10.59	12.78
油	2.44	3.36	4.55	5.78
天然气	0.36	0.57	1.02	1.51
核能	0.07	0.23	0.43	0.63
水电	0.25	0.29	0.44	0.54
其他可再生能源	0.02	0.04	0.05	0.09
一次能源总需求	10.26	13.03	17.07	21.33

* 数据来源：《2004 世界能源展望》，由国际能源署和国家发改委能源研究所共同完成。

从能源利用效率来看，我国虽然经过改革开放后 20 年的努力，经济高速发展，GDP 年均增长率高达 9% 以上，能源利用效率大幅度提高，但是，主要耗能产品的能耗与国际先进水平的差距仍然十分显著。2001 年，我国终端能源用户能源消费的支出为 12 500 亿元，占 GDP 总量的 13%，而美国仅为 7%。

除了能源外，我国在其他资源利用效率方面也很低。我国 2003 年的 GDP 占世界 GDP 的比重大约为 4%，却消耗了相当于全球总产量 30% 的主要能源和原材料，其中石油为 7.4%，原煤为 31%，钢材为 27%，氧化铝为 25%，水泥为 40%。按现行汇率计算，中国单位资源的产出水平相当于美国的 1/10，日本的 1/20，德国的 1/6。尽管比较不同国家之间的能源和资源利用效率受汇率和能源结构等不可比因素的影响，使得不同资料来源的数据有一定的差别，但我国能源和资源利用效率大大低于发达国家是不争的事实。

显然，我国的能源利用效率很低，经济增长的成本极其高昂。解决能源危机最重要的措施是节能，实行全面、严格的节约能源制度和措施，提高能源利用效率。

2.1.2 化石能源储量

英国石油(BP)公司的《2004 BP 世界能源统计年鉴》显示，截止 2003 年底世界石油总储量约为 1570 亿 t。以目前的开采速度计算，全球石油储量可供生产 41 年。全球天然气储量为 1 760 000 亿 m³，估计可供人类使用 80 年左右。

世界煤炭储量为 10 000 多亿 t，储采比为 219 年。储量最大的国家依次为美国、中国、澳大利亚、印度、德国、南非、波兰。

中国自然资源总量排世界第七位，能源资源总量约 40 000 亿 t 标准煤居世

界第三位。截至 2002 年年底,中国探明可直接利用的煤炭储量 1886 亿 t(已经考虑了矿山设计损失及综合回收率指标等因素,是指可以拿到地表的煤炭),人均探明煤炭储量 145t,按人均年消费煤炭 1.45t,即全国年产 19 亿 t 煤炭匡算,可以保证开采上百年。另外,我国煤炭还有 3317 亿 t 基础储量和 6872 亿 t 资源量共计 10 000 亿多吨的资源。随着勘探程度的提高和科技进步,3317 亿 t 的基础储量和 6872 亿 t 的资源量可以部分转化为经济程度较高的储量,可以留待后人勘探开发。中国可以用于炼焦的煤储量为 649 亿 t,基础储量 1244 亿 t、资源量 1477 亿 t。2003 年中国生产焦炭 1.78 亿 t,出口量占世界贸易量的 56.4%。按照近期中国焦炭的生产能力,已经探明的炼焦用煤储量,可以保证开采 200 年左右。

由中国石油化工集团公司李干生等完成的《中国油气矿产资源勘查前景展望》预测结果表明,全国石油可采资源量为 150 亿~160 亿 t,天然气可采资源为 100 000 亿~140 000 亿 m^3 。截至 2003 年年底,我国累计探明可采石油储量 65 亿 t,占可采石油资源探明程度的 43%,按照国际通用划分标准,探明程度 30%~60%,为勘探中期阶段。2003 年我国累计探明天然气可采储量为 25 000 亿 m^3 ,可采资源探明程度仅为 18%,正处于勘探早期阶段,资源潜力大。因此,我国还有较大石油和天然气资源潜力。依据这一论断,我国石油实现储量稳定增长 20 年是有可能的。但是,待探明的石油资源主要分布在沙漠、黄土塬等地,地面条件和地下条件相对复杂,勘探难度大。同时,石油可采储量,特别是可供开采的优质储量不足,已有多数出现新增可采石油储量和产出量入不敷出的局面,储采比已从 1991 年的 15.3 下降到 2002 年的 14.2。因此,后备可采石油储量不足已成为制约进一步增加原油产量和满足供给需求的主要矛盾。

由于我国人口众多,人均能源可采储量远低于世界平均水平,人均石油、天然气和煤炭的可采储量分别约为世界平均值的 11%、5%和 55%。我国 1998 年已是世界上第二大能源消费国,2003 年超过日本成为仅次于美国的第二大石油消费国,约占世界能源消费总量的 11%。中国的煤炭消费居世界第一,石油、电力消费仅次于美国居世界第二。现在发达国家的消费水平是人均年 7t 标准煤或 4.9t 标准油,美国约为 8t 标准油,我们仅为它的 1/12。如果中国按美国的标准消费,几十年内所有能源就会消费光。如果我国的人口达到 15 亿,能耗也达到目前的世界平均水平,总耗能量就是目前水平的 3 倍,那将是非常可怕的。如果达到欧共体国家目前水平,我们的能耗就相当于目前全世界的能源消费,这显然是难以实现的。因此,我国未来的经济发展面临的能源问题是非常严峻的。

此外,中国的能源消费构成与世界的差别非常大。2003 年我国的商品能源消费中,煤炭占 67.1%,原油占 22.7%,天然气占 2.8%,可再生能源占 7.3%。

由于煤炭中杂质的含量高,含硫约 1%,燃煤排放的二氧化硫直接造成的酸雨面积在增加。全国 90% 的二氧化硫排放,大气中 70% 的烟尘是燃煤造成的,是污染大户。由于能源消费构成的原因,使得我国的大气污染较大多数国家严重。

2.1.3 可再生能源

能源是现代社会赖以生存与发展的基础,是经济发展的支柱。

目前,风能、太阳能、地热、潮汐能和生物质能是世界上发展速度最快,产业化前景最好的新能源和可再生能源,世界上许多国家都制定了发展可再生能源的计划。例如,欧盟计划到 2050 年,可再生能源占到当时全社会消耗能源的 50%~60%,这是一个非常可观的数据。

我国能源结构中的 90% 左右为煤炭、石油、天然气等不可再生的化石燃料,其中,煤炭的燃烧是大气的主要污染源,石油日益匮乏。开发可替代石油的水电、风电和生物质能源是关系到我国可持续发展战略的重大而紧迫的任务。

我国水电资源丰富,水能资源仅次于煤炭,位居第二位。我国地域辽阔,江河众多,蕴藏着占世界 1/5 的水能资源,可开发装机容量居世界第一位。

生物质能是通过绿色植物的光合作用把太阳能转化为化学能。它具有低灰分、低硫、二氧化碳净零排放的特点,这是因为生物质是生物的光合作用将空气中的二氧化碳和水转化为葡萄糖,因此对生物质能的利用并不增加额外的二氧化碳排放量。目前欧盟最好的生物质能利用技术可以减少 35% 的二氧化碳、65% 的二氧化硫和 25% 的氮氧化物的排放量。

我国每年秸秆类农业生产废弃生物质达 7 亿多吨,约合 3.5 亿 t 标准煤。另外,通过基因改造的办法还可以得到生长快、生长周期短、光合作用效率高的藻类和树木等生物质。可见,生物质的来源非常丰富。联合国粮食与农业组织(FAO)1993 年预测,到 2050 年以生物质能源为主的可再生能源将提供全世界 60% 的电力和 40% 的燃料,它将是未来可持续发展能源系统的重要组成部分。

传统的生物质处理方法主要有直接燃烧法、微生物法(沼气法)和热解气化法。我国目前没有像一些西方国家那样将生物质大规模收集(图 2.2),生物质主要是分散在农村的各家各户,通过直接燃烧获得热能。直接燃烧方式平均热效率不到 10%,同时也是我国大气污染的主要来源之一。沼气法主要是农村小规模的分散利用,效率同样低下。热解气化是目前大规模集中处理利用生物质的主要方法,但是,不论从产品的存储、运输,还是将其用途扩展到工业领域都是比较困难的。鉴于以上情况,将生物质转化为具有高能量密度的液体燃料受到了广泛的重视。



图 2.2 德国小麦收割后的辊轧麦秆卷

生物质液化可分为生物质热化学裂解制生物油和生物发酵制高纯度的乙醇等。乙醇对现代能源及化工均具有重要的价值,而生物油是最有希望的石油替代品。未经处理的生物原油可直接用作各种工业燃油锅炉、透平的燃料,也可通过对现有内燃机供油系统进行简单改装,直接作为各种内燃机、引擎的燃料,还可用它来生产运载工具用柴油、汽油的降排放添加剂等。同时,它也是用途广泛的化工原料。对生物原油进行催化和品位升级处理,可获得高质量的汽油或柴油。与石化汽油和柴油一样,能直接用于汽车、拖拉机和各种内燃机和动力机械,是石化柴油、汽油的替代品。由此可见,秸秆等生物质能源液化制燃料是我国能源可持续发展战略的重要组成部分,是 21 世纪能源发展战略的重要方向。

2.2 矿产资源

全球已探明的主要金属与非金属矿储量为 1450 亿 t,美国、加拿大、澳大利亚、南非主要矿产资源储量占 80% 以上。非金属矿产资源品种、数量增长很快。表 2.2 列出了全球已探明的部分矿产资源保证程度。

中国是世界上矿产资源总量丰富,矿种比较齐全,配套程度较高的少数国家之一。2003 年初,全国查明资源储量的矿产共 158 种,其中,能源矿产 10 种,金属矿产 54 种,非金属矿产 91 种,其他水气矿产 3 种。

按探明储量计算,包括能源矿产在内,我国 45 种主要的矿产资源总量约占世界的 14.64%,仅次于美国和俄罗斯,居世界第三位(表 2.3)。中国 45 种主要矿产中有 25 种居世界前三位,其中稀土、石膏、钒、钛、钽、钨、膨润土、石墨、芒硝、重晶石、菱镁矿、锑等 12 种居世界第一位。但我国人均矿产占有量低,仅为

表 2.2 全球已探明的部分矿产资源保证程度估量*

矿产名称	保证程度/a
铝	222
铜	33
铅	18
水银	43
镍	51
锡	45
锌	20
铁矿石	161

* 资料来源：中国矿业信息 2001 ,184(4) 11

世界平均水平的 67% 左右。特别是关系到国计民生、用量大的重要矿产 ,如石油、富铁矿、锰矿石、铬铁矿、铜矿、钾盐等 ,我国存在明显短缺(表 2.4) ,远不能满足需要。并且贫矿多 ,富矿少 ;共生矿多 ,单一矿少 ;中小矿多 ,大型特大型矿少。

表 2.3 世界前 10 名国家的 45 种主要矿产资源储量潜在价值比较

地 区	按矿产总值		按国土面积		按人口	
	/%	排名	/(万美元/km²)	排名	/(万美元/人)	排名
原苏联	17.73	1	59.14	7	5.06	8
美国	16.50	2	132.14	5	5.67	6
中国	14.64	3	114.46	6	1.19	10
沙特阿拉伯	6.59	4	229.11	2	62.58	1
英国	4.12	5	1262.21	1	5.52	7
加拿大	3.96	6	29.64	9	12.58	3
伊朗	3.40	7	154.38	4	7.22	5
澳大利亚	3.35	8	32.57	8	17.57	2
南非	2.94	9	180.68	3	7.94	4
巴西	2.94	10	25.81	10	1.90	9
上述 10 国总计	76.23		78.29		3.40	
全球总计	100		55.82		11.77	

表 2.4 我国主要矿产品供需状况

供需状况类型	矿 产 品
自给有余,可大量出口	煤炭、钨、锡、铝、锑、稀土、菱镁矿、萤石、芒硝、重晶石、水泥、平板玻璃、硅藻土、石材、石墨、滑石、硅灰石
自给有余,可少量出口	钛、铅、锌、锆、耐火黏土、磷矿石、钠盐、膨润土
基本自给	天然气、铝、硫、硼、石膏、高岭土
供应短缺	石油、镍、金、白银、石棉
严重不足	富铁矿、富锰矿、铬铁矿、铜、钴、钾盐、金刚石、铂族金属

注：仅以开采国内矿产资源获得的矿产品与消费需求进行比较，未考虑进口等因素。

我国的矿产资源破坏和浪费严重，矿产资源总回采率仅为 30%，比世界平均水平低 20%。

此外，我国的矿山环境问题也十分突出。由于生产方式粗放和管理等方面的原因，多数矿山环境污染和破坏严重，给当地自然生态环境、社会经济生活带来了较大的负面影响。

矿产资源可持续利用需要多方面的对策，开发与节约并举，降低矿产资源消耗，运用市场机制，提高资源的回收利用率；依靠科技进步，提高矿产利用效率；增加地勘投入，扩大矿产储量；充分利用国内国际两个市场，加入国际大循环。同时，加强每个公民的资源危机意识，全社会都来保护我们远不富裕的自然资源，这应成为我们的基本国策。否则，我国相当一部分稀缺的资源在不太久远的时间内就将消耗殆尽，我们民族明天的发展将受到遏制，我们的后代将无矿可采，我们民族将为此付出难以挽回的代价。

2.3 水资源

水是生命之源，充足、纯净的淡水对满足人们日常和工业需求是极其重要的。地球约 71% 的面积被水覆盖，海水有 1.365×10^{10} 亿 m^3 ，占总水量的 97.5%；淡水有 3.5×10^8 亿 m^3 ，其中冰川和终年积雪占 68.9%，地下水（包括土壤中的水分、沼泽地水和永冻土）占 30.8%，江河、湖泊淡水只有 0.3%（ 4.2×10^7 亿 m^3 ）。

2.3.1 淡水

陆地淡水资源与人类社会用水和生态环境保护密切相关，包括地表水和地下水。它主要来自降雨，经水循环不断得到更新，海水蒸发形成云，降雨成水返回地面，通过土壤渗透进入地下水，河流中的水返回海洋。海水既不能直接饮用

也不能灌溉。

20 世纪以来,随着人口膨胀与工农业生产规模的迅速扩大,全球淡水用量飞快增长。全世界许多地区面临着严重的水资源危机,约有 1/3 的人生活在中和高度缺水地区,在这些地区的淡水消费量超过可更新水资源总量的 10%。20 世纪 90 年代中期,大约有 80 个国家占世界 40% 的人口严重缺水。

我国水资源总量多,在世界主要国家中仅次于巴西、俄罗斯、加拿大居第四位,年平均水资源(地表水和地下水)总量约为 28 124 亿 m^3 。但我国人口众多,人均水资源仅为世界人均的 1/4,在世界上名列 121 位左右,是全球 13 个人均水资源最贫乏的国家之一。如果扣除难以利用的洪水径流和散布在偏远地区的地下水资源后,我国实际可利用的淡水资源量则更少。

随着我国经济建设的快速发展,工业用水增长较快,加剧了水资源供需矛盾。根据《中国 21 世纪议程》,到 2050 年,我国淡水需求总量为 8000 亿 m^3 ,离实际可利用的最大淡水资源总量(11 000 亿 m^3 左右)相差不远了。

为满足我国经济和社会发展对水的需求,首先必须认识缺水将长期存在的严重性,将节约与保护水资源作为我国的一项重要国策,同时还要开展实际行动,在对现有供水设施进行配套挖潜改造的基础上,统筹考虑开发地表水、地下水、污水再生利用、跨流域调水以及海水利用,进行水资源合理开发、优化配置和高效利用,实现水资源总供给与总需求的基本平衡。

2.3.2 海水

海洋资源极为丰富,除了给人类提供的大量的海洋食品(鱼、虾、海带等)、海盐和矿物资源外,它对人类的其他重要功能还有:

- (1) 维持大气中的氧浓度和调节气候。海洋中的浮游生物能大量吸收二氧化碳,它们产生了地球上 70% 的氧气;
- (2) 蒸发水分,为陆地提供降雨;
- (3) 提供海洋能源;
- (4) 提供独特的海岸和海洋景观。

海洋能是指蕴藏于潮汐、潮流、海流、波浪、温度差、盐度差等海水形态中的能量,它们可以用来发电,可再生、不污染环境,而且蕴藏量十分巨大。

海水中溶解了大量的气体物质和各种盐类,现在已确定海水中含有 80 多种元素。从海水中除可以提取大量食盐和淡水外,还可提取和制造大量的化工原料、农业肥料、建筑材料和稀有贵重金属等。

海底地形复杂,有巨大的沙漠,有延绵的群山,最为壮观的区域是热带海洋

中的珊瑚礁,那里也是最能体现海洋生物多样性的区域。海洋中的生物种类有自养细菌、浮游植物、底栖植物、浮游动物、底栖动物、大型无脊椎动物、鱼类和海洋哺乳动物等,它们相互之间构成循环状的食物链。海洋中大量的生物群落与特殊的海洋环境构成了海洋生态系统。

中国海洋生物种类资源相当丰富,仅水生生物的种类大约有 1.5 万多种,占世界海洋生物总种数的 25% 以上。

2.4 土壤、森林和生物多样性

2.4.1 土壤

地球上的万物生长于土壤。在人类目前能探查到的其他星球上,虽充满阳光,却难找到生命的痕迹。那里没有土壤,有的只是石和沙状物质。可以说,土壤是地球表面最独特也是对生命最重要的物质,它养活着当今地球上 65 亿人口(当前世界人口总数可在 [http://www. ibiblio. org/lunarbin/worldpop](http://www.ibiblio.org/lunarbin/worldpop) 获得)和其他所有的生物。

土壤最重要的成分是“有机质”,它由微生物和动植物的代谢物组成,是土壤的养分。

土壤的养分和水分不足以使大量的植物生长的状况就是土地沙化。沙化土壤的主要成分为无机物,土壤粗糙如砂,保水能力很差,即便有植物生长,也十分稀疏。

土地是否会发生沙化决定于土壤中含有多少有机质和水分可供植物吸收利用。任何减少土壤有机质含量和破坏土壤储存水分的因素都会导致土地沙化,土地沙化的大面积蔓延就导致荒漠化、沙漠化。

荒漠化是由于气候变化和人类不合理的经济活动等因素使干旱、半干旱和具有干旱灾害的半湿润地区的土地发生退化,这是最严重的全球环境问题之一。目前全球荒漠化面积已超过 40 亿 hm^2 (公顷),约占全球陆地面积的 1/3,已威胁到全世界 100 多个国家的约 10 亿人口,其中受直接影响的人口为 2.5 亿。

中国的土地总面积居世界第三位,平均人口密度已达 134 人/ km^2 ,为世界人口平均密度的 3.7 倍。我国人均耕地面积不足世界人均耕地面积的一半,只是印度的一半。

另外,中国的土地荒漠化非常严重,全国现有荒漠化土地 267.4 万 km^2 ,占国土面积的 27.9%;全国沙化土地 174.3 万 km^2 ,并且仍以年均 3436 km^2 的速度扩展。土地沙化是导致沙区群众经济困难最为重要的原因,在我国目前尚未脱

贫的人口中,有一半生活在土地沙化区。由于沙化危害,使地力衰退,草场退化,粮食减产,影响畜牧业发展,农牧区基础设施、生产设施遭受破坏,降低了生产能力。沙患不止,穷根难除。

导致土地荒漠化深层次的原因是环境的人口容量问题,人口过多,生存与发展对自然资源消耗过度。工业革命后,世界人口不断增长,特别是近 50 年来,我国和世界的人口急剧增长(图 2.3),人们对食物的需求也相应迅速地增长,导致了土地资源的紧张。

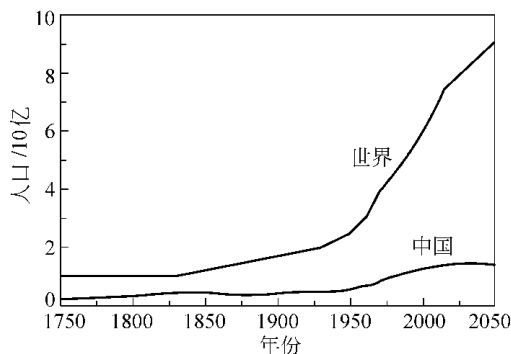


图 2.3 1750—2050 年中国和世界的人口变化趋势

自古以来,人类一直就为阻止土壤流失、沙化,提高农作物产量而努力,农业基础灌溉设施的建设从未停息过。我国在治理沙化土地方面也做出了很大的努力,荒漠化防治工作已取得初步成效。自 2001 年的 4 年以来,实现了年均沙化土地治理面积大于扩展面积的历史性突破,沙化土地加剧扩展的趋势得到有效遏制,许多地区的生态状况明显改善(图 2.4)。



图 2.4 在沙漠里种植树苗

目前,我国防沙治沙正处在“治理与破坏相持”的关键阶段,这个阶段具有脆弱性、不确定性、反复性、不平衡性和艰巨性的特点,如逆水行舟,不进则退。在诸多生态灾害当中,土地沙化治理难度最大,成果巩固非常困难,容易出现波动和反复。因此,必须持之以恒,全力以赴,才能根本改变土地资源逐渐恶化的不利局面。

2.4.2 森林

森林指的是地球上那些长满了树的区域,这些区域给早期的人类生活提供了食物、燃料、木料、药材和其他生存物质。人类的文明起源与森林密不可分,那时人类制造工具、房屋、城池、车轮、木船的所有原料都来自森林。

现在我们不再主要依靠森林获取食物和燃料,但木材仍是最重要的工业原料之一。森林对环境和生态的价值远远高出它提供木材的价值,以下几方面体现了更为重要的森林的价值:

(1) 森林给陆地蓄积淡水。郁郁葱葱的森林是巨大的吸收雨水的海绵,它丰厚的植被把天上珍贵的降雨留下来,树根把雨水送到地下,形成泉水和地下水。所以一片森林就是一座水库。

(2) 森林是多种动物的栖息地,也是多类植物的生长地,是地球生物繁衍最为活跃的区域。

(3) 森林植物的叶面蒸发出水分,使空气湿润,有利于降雨和调节气候。

(4) 森林植被的根系能紧紧固定土壤,使土地免受雨水冲刷,制止水土流失,防止土地荒漠化。

(5) 森林能大量吸收二氧化碳,减少温室气体,减少热效应。

(6) 森林释放出氧气,吸收大气中的悬浮颗粒物,有极大的提高空气质量的能力。

(7) 无论是在都市周边还是在远郊,森林都是价值极高的自然景观资源。

8000 年前,地球陆地面积的 40% 覆盖着大约 60 亿 hm^2 的森林。

在工业化过程中,欧洲、北美等地的温带森林有 $1/3$ 被砍伐掉了。近 30 年来,发达国家对全球的热带森林进行了大规模的开发。欧洲国家进入非洲,美国进入中南美洲,日本进入东南亚,大量砍伐热带森林。尽管现在发达国家的森林覆盖率很高,但它们却尽量不砍伐自己的木材,而是大量从森林覆盖率低的发展中国家进口木材。世界上非洲、亚洲的森林遭到的大面积砍伐,发达国家要承担主要责任。

1990—2000 年间,全球森林覆盖土地面积所占的比例从 30.4% 减少到

29.7% 森林总面积减少了 2.4% ,从原先的 38.79 亿 hm^2 减少到 37.85 亿 hm^2 。这是每年采伐森林 1460 万 hm^2 和重新造林 520 万 hm^2 的综合结果。热带森林的采伐速度每年约 1% ,其中最严重的国家依次是巴西、印度尼西亚和刚果。

热带雨林是全世界最关注的环境区域 ,是珍贵的地球财富。它分布在中美洲、非洲、亚洲的一些国家和地区 ,主要分布在赤道周围的 33 个国家 ,占地球陆地面积的 7%。我国的云南和海南岛有热带雨林。热带雨林对地球和人类有多方面的重要功能 ,最主要的有 :

(1) 它为地球半数以上的生物物种提供了栖息和生存地 ,因此是地球上生物多样性最丰富的地区。

(2) 它为人类提供了丰富的原料 ,如坚果、水果、胶类、咖啡、木料、橡胶、天然杀虫药、纤维和燃料。

(3) 它是天然药库。从医疗手术中使用的麻醉剂 ,到避孕药丸 ,再到治疗高血压、白血病、帕金森病、恶性淋巴肉芽肿病、多发性硬化症等难症和绝症的药物 ,热带植物给人们提供了药效很好的成分 ,已用于临床。医学界的科学工作者认为 ,人类还会在热带植物中发现更多的治疗疑难病症的药物成分。

(4) 它可以大量吸收地球大气层中的二氧化碳 ,因而能够帮助减少地球上的温室效应 ,具有维护地球气候平衡的功能。

(5) 它能大量吸收降雨 ,储存淡水资源 ,防止水土流失 ,防止洪水的发生。

(6) 它为地球上近 1 亿人口提供生活资源和生存基础。

虽然人造森林对吸收二氧化碳、抑制温室效应或许有好处 ,可是从保护生物多样性的角度来看 ,人造林和热带雨林相差甚远。热带森林的毁灭对生物多样性是致命的打击。

中国过去对森林的破坏也相当严重 ,长期乱砍滥伐和毁林开荒 ,使我国宝贵的天然林面积大量减少。另外 ,酸雨也导致大片森林衰退消失。在占中国国土面积 50% 的西部干旱、半干旱地区 ,森林覆盖率不足 1% ,许多地区无林可言。

近 10 多年来 ,我国在人工植树造林方面取得了很大的成绩 ,人工林发展速度和规模均居世界首位。2003 年 ,中国森林面积达到 1.5894 亿 hm^2 ,人工林保存面积达到 4666.7 万 hm^2 ,森林蓄积量为 124.9 亿 m^3 ,森林覆盖率已由 1993 年的 13.92% 上升为 16.55% ,林业资源呈现长大于消的趋势。

2.4.3 生物多样性

生物多样性主要指生物体的种类 ,它包括遗传(基因)多样性、物种多样性和生态系统多样性。

在自然选择规律支配下 ,一部分物种灭绝是不可避免的。在过去 2 亿 5000

万年中,重要的物种灭绝事件大约每隔 2600 万年就发生一次。科学家估计地球上约有 1400 万种物种,但是,自人类大规模农业生产以来,人类行为一直在推进物种灭绝。近几十年来,地球上的生物多样性损失的速度比历史上任何时候都快,比如鸟类和哺乳动物现在的灭绝速度可能是它们在未受干扰的自然界中的 100 ~ 1000 倍,主要原因是由下述 7 种人类活动造成的:

- (1) 大面积地破坏森林、草地、湿地等生态环境;
- (2) 过度捕猎和利用野生物种资源;
- (3) 城市地域和工业区的大量发展;
- (4) 外来物种的引入或侵入毁掉了原有的生态系统;
- (5) 无控制的旅游;
- (6) 土壤、水和大气受到污染;
- (7) 全球气候变化。

由于人口的急剧增长、不合理的资源开发活动以及环境污染和自然生态破坏,我国的生物多样性损失严重,几乎所有的中国特有并且具有全球重要性的生物多样性资源都处于严重危机之中。

近 50 年来,中国约有 200 种植物已经灭绝,高等植物中濒危和受威胁的高达 4000 ~ 5000 种,约占总种数的 15% ~ 20%,高于世界 10% ~ 15% 的平均水平。许多重要药材,如野人参、野天麻等濒临灭绝。《中国珍稀濒危保护植物名录》确定珍稀濒危植物 354 种,其中,一级 8 种,二级 143 种,三级 203 种。在联合国《国际濒危物种贸易公约》列出的 640 种世界濒危物种中,中国有 156 种,约占总数的 1/4。

中国滥捕乱杀野生动物和大量捕食野生动物的现象仍然十分严重,屡禁不止。近百年来,有 10 余种动物绝迹,如高鼻羚羊、麋鹿、野马、犀牛、新疆虎等。目前,有大熊猫、金丝猴、东北虎、雪豹、白鱀豚等 20 余种珍稀动物又面临灭绝的危险。《国家重点保护野生动物名录》确定国家重点保护动物 257 种,其中一级 96 种,二级 161 种。丹顶鹤、台湾猴、扭角羚、白唇鹿、华南虎、褐马鸡、黑颈鹤、绿尾红雉、扬子鳄、中华鲟等属于我国 100 多种珍稀动物之列。

由于人类认识的局限性,目前仍有非常多的物种没能发现并得到研究,因此,任何物种的消失都可能给人类生存造成重大损失。对生态学家而言,即使在珊瑚礁这样简单的生态系统中,也无法辨明究竟哪些物种是多余的。维持生物多样性的的重要性在于人类只是生命圈中的一个分子,多种多样的生物种类与人类有着密切联系,正是在这个意义上,维持生物多样性是为了更好地保存人类本身。

地球上的生物物种是宝贵的不可再生的自然资源。任何一种生物的灭绝意

味着地球永久性地丢失了该物种独特而珍贵的基因库。因此,如果是由人类的活动造成的物种灭绝,其损失将无法估量。

2.5 小结

衡量一个国家真正的富裕程度,国际上已有了新的算法,即要把一个国家的环境与自然资源作为核算的内容之一。

从自然资源来说,我国有土地、淡水、森林、矿产、能源、草原、海洋、内陆水产和动植物等多种,可谓地大物博,资源总量比较丰富,经济发展有着相当雄厚的物质基础。但由于我国人口数量大,使自然资源的人均占有量都在世界平均值以下,淡水资源为世界人均的 $1/4$,耕地资源为 $1/2$,森林资源为 $1/5$,45 种主要矿产资源为 $2/3$,人均资源严重不足。

由于我们没有足够的自然资源,中国不能去追求目前发达国家的高消费生活。比如,美国的人均用水量是中国人的 100 倍,而我们的现代化刚起步,许多城市都出现了水资源明显不足的现象。世界上较发达国家消耗着地球上 70% 以上的能源,以雄厚的资金和不平等的交换方式从发展中国家进口能源和资源来维持自己的消费水平。中国这样的人口大国,能源和资源不可能完全靠进口,一切必须立足于自己的土地。如果我们现在去盲目追求浮华的高消费生活,只能以提前支取子孙们的资源为代价,受害的是我们中华民族自己。

20 世纪下半叶开始,世界人口以年均 2% 的高速度递增,人均资源日益减少,人口增加与资源供需的矛盾日益尖锐,保护资源是地球上每一个人的义务和责任。

21 世纪,中国将实现经济腾飞。为了实现跨世纪的宏伟目标,为了中华民族的可持续发展,必须从现在起珍惜资源、节约资源和保护资源,建立新型的工业发展模式,降低资源的开发量,提高资源的利用率。同时还要控制人口,保护环境,使经济持续发展有稳固持久的支撑能力。这是中国社会和经济可持续发展的战略,也是现代化建设必须坚持的方针。

参考文献

常志鹏,刘铮. 未来 20 年我国能源领域面临挑战. 2003.

<http://www.china.org.cn/chinese/2003/Dec/460897.htm>

黄毅诚. 21 世纪我国的能源战略(China's Energy Strategy for 21st Century). 中国环保网.

<http://211.167.68.243/chinese2/power/xianzhuang.cn.12.htm>

- 李干生,焦大庆,苏玉山. 2004. 中国油气矿产资源勘查前景展望. 搜狐网 2004 年 6 月 17 日.
<http://news.sohu.com/2004/06/17/11/news220581126.shtml>
- 李军. 2004. 煤炭储量 1886 亿吨,中国煤炭资源可采百年. 中国新闻网 2004 年 6 月 24 日.
<http://www.chinanews.com.cn/news/2004year/2004-06-24/26/452063.shtml>
- 李文华等. 全球资源态势与对策. 真源多媒体教育资源库 & 平台.
<http://www.ebubu.cn/8010/Basic/EBookLib/JXCKS/TS016064/>
- 联合国粮食及农业组织. 2000. 迈向 2015/2030 年的农业. 联合国粮食与农业机构快讯. 2000 年,第十三期,中华人民共和国农业部中国农业信息网.
<http://www.agri.gov.cn/ztzl/FAO/2000/0731.htm>
2001. 全球矿产资源的保证年限. 中国矿业信息 2001,184(4):11
- 世界人口的增长. 世界银行 Development Education Program (DEP)网.
http://www.worldbank.org/depweb/chinese/beyond/pdf/beg_03.pdf
- 谢登科. 2004. 我国原油、煤等能源矿产资源储量下降. 新华网 2004 年 4 月 9 日.
http://news.xinhuanet.com/fortune/2004-04/09/content_1411206.htm
2005. 煤电油运能否支撑 GDP8% 增速. 新华网.
http://www.sd.xinhuanet.com/news/2005-03/16/content_3885744.htm
- 中国国家环保总局. 2004. 中国的海洋环境保护.
<http://www.sepa.gov.cn/eic/652466692596695040/20040602/1050958.shtml>
- 中国的能源消费与节能状况. 中国环保网.
<http://211.167.68.243/chinese2/power/xianzhuang.cn.5.htm>
- 专家访谈中国面临严峻的能源短缺问题. 中国环保网.
<http://211.167.68.243/chinese2/power/xianzhuang.cn.18.htm>
- 2004 年中国行业年度报告,能源行业. 中国经济信息网.
<http://www.cei.com.cn/adv/report/b/b02.htm>
- 中国科学院计算机网络信息中心. 认识地球资源.
<http://www.kepu.com.cn/gb/earth/environment/source/index.html>
- 中国矿产资源概述. 延伸期货网.
<http://www.ysqh.com/04-4-12/17889.html>
- 中国水利部. 水资源开发利用和保护.
<http://www.mwr.gov.cn/ztbd/huihuang/hh50/chapter5.htm>
- 中华人民共和国国土资源部. 土地资源.
http://www.mlr.gov.cn/GuotuPortal/appmanager/guotu/index?_nfpb=true&_pageLabel=desktop_index_page_zygk
- 朱训,项仁杰,韩新民主编. 1999. 中国矿情,第一卷. 北京:科学出版社
- Allen D T, Shonnard D T. 2002. Green Engineering: Environmentally Conscious Design of Chemical Processes. New Jersey: Prentice-Hall Inc., Upper Saddle River
- BP. Statistical Review of World Energy 2004.

<http://www.bp.com/sectiongenericarticle.do?categoryId=2012411&contentId=2018340>

International Energy Agency (IEA). World Energy Outlook 1999 Insights.

http://www.iea.org/Textbase/publications/newfreedetail2.asp?F_PUBS_ID=520

International Energy Agency (IEA). World energy outlook 2004.

www.iea.org/books

UNCCD, China National Report to Implement the United Nation ' S Convention to Combat Desertification 2002.

<http://www.unccd.int/cop/reports/asia/national/2002/china-eng.pdf>

UNCCD, United Nation ' s Convention to Combat Desertification. Frequently Asked Questions.

<http://www.unccd.int/knowledge/faq.php#answer2>

United Nation ' s Convention to Combat Desertification. UNCCD Ten Years on : 2004 Anniversary Magazine.

http://www.unccd.int/publicinfo/publications/UNCCD_magazine-eng.pdf

United Nations Environment Programme. Global Environment Outlook 3. London : Earthscan Publications Ltd 2002

United Nations Environment Programme. Global Environment Outlook Year Book 2003. http://www.unep.org/geo/yearbook/geoyrbk_ch.PDF

近年来,人们对环境的恶化越来越关注。环境恶化的主要原因是由于人类过度向环境排放有害的污染物造成的。虽然大自然本身有一定的环境容量和自净能力,但当排放量超出了大自然的容纳量和自净能力,污染就会发生。

污染可分为“可见”与“不可见”两类。黑烟、污水、垃圾是“可见”的,而挥发性化学物、有毒重金属、农药等物质的污染是我们的肉眼“不可见”的。后者称为隐形污染,但危害往往更大。

在日常生活中我们面临的污染主要有大气污染、水污染、固体废弃物(垃圾)污染、噪声污染、室内空气污染和食品污染。常见的污染排放源有工业、矿产、交通、农业和日常生活。

污染排放对环境的影响有全球性,也有区域性或地方性。目前,全球性的环境污染加剧已经在多方面体现。一是人类活动产生的温室气体,如甲烷和二氧化碳,可能产生全球变暖和气候变化,使海平面升高,全球气候带移动,将导致大量的生物灭绝,生物多样性减少,使人类赖以生存和发展的“必不可少的生命支持系统”受到威胁;二是酸雨加剧,20世纪70年代初,酸性沉降在世界上还是局部性的问题,但目前已发展成为全球面临的主要环境问题之一;三是大气臭氧层的破坏。

与全球性的环境污染相比,区域性的环境污染问题人们更容易觉察到。碳氢化合物排放到空气中,与燃烧过程产生的氮氧化合物结合,将会导致数百公里范围的城市空气质量的恶化;不可降解化学物质和有毒化学物质填埋在土壤里,会渗透进入地下水中,对附近的地下水源产生污染;工业废水排放导致污染的例子就更多,在此就不列举了。

为了让读者对环境问题的严重性有一个比较全面的理解,下面将对当今世界面临的全球气候变化、臭氧层破坏和损耗、大气污染、水资源状况恶化、土壤资源退化、全球森林危机、生物多样性减少、毒害物质污染等环境问题进行较详细的介绍。

3.1 全球气候变化

在过去的—个世纪里,地球表面平均温度、海平面高度、大气中的二氧化碳浓度等均发生了明显的变化,下面将较详细地介绍全球气候变化产生的原因和由此引起的不良后果。

1) 温室效应

何谓“温室效应”?在回答这个问题之前,先简略地谈—谈农业的温室栽培。大家都知道,在冬季我们为了吃到新鲜的蔬菜,或者在早春育苗,为了对付寒潮的袭击农民使用玻璃或塑料薄膜盖起温室或大棚,在密闭的温室和大棚中,小气候温暖如春,农民便在里面栽培蔬菜或育苗。为什么温室外天寒地冻,而室(棚)内却温暖如春呢?这是因为来自太阳的短波辐射(可见光、紫外线)能通过玻璃和塑料薄膜,对室内和大棚内的地面和空气起加热作用,同时它们又能阻挡地球散热过程中的长波辐射(红外线),因而地表热量难以散失。这样温室里的辐射热量便收大于支,温度就上升了。这就是人们常说的“温室效应”。

地球的外表面由大气层包裹,大气层中包含二氧化碳、水蒸气等温室气体,它们跟玻璃和塑料薄膜的作用大体相似。宇宙中任何物体都辐射电磁波,物体温度越高,辐射的电磁波波长越短。太阳表面温度约 6000℃,它发射的电磁波波长很短,称为太阳短波辐射(其中包括从红到紫色的可见光)。地面在接受太阳短波辐射而增温的同时,也时时刻刻向外辐射电磁波而冷却。地球发射的电磁波长因为温度较低而较长,称为地面长波辐射。短波辐射和长波辐射在经过地球大气时遭遇是不同的:大气对太阳短波辐射几乎是透明的,却强烈吸收地面长波辐射。大气在吸收地面长波辐射的同时,它自己也向外辐射波长更长的长波辐射(因为大气温度比地面更低)。其中向下到达地面的部分称为逆辐射。地面接受到逆辐射后就会升温,或者说大气对地面起到了保温作用。这就是大气温室效应的原理。

行星的气候是由它们的质量、与太阳的距离和大气组成决定的。火星太小,不足以维系厚的大气层。尽管其大气层主要是二氧化碳,但大气层非常薄,大多数二氧化碳被冷冻在火星表面,其表面的平均温度只有 - 50℃。金星质量与地球几乎相同,但是它的大气层比地球厚,二氧化碳占大气组成的 96%,使得其表面温度高达 460℃。地球的大气层比火星厚数百倍,比金星薄。地球大气层中 78% 为氮气, 21% 为氧气,其他气体为 1%,其中二氧化碳仅占 0.03% ~ 0.04%。大气中的水蒸气是变化的,大约在 0 ~ 2%。假如地球没有大气包裹,地球表面

的平均温度将只有 -20°C ,比目前的平均温度(15°C 左右)要低 35°C 。显然 ,适当的温室效应对人类和其他生物都是必不可少的。但是 ,如果大气中的温室气体增多 ,温室效应加剧 ,将使地球表面温度升高。

图 3.1 是根据树木年轮、珊瑚、冰芯和历史记录得到的过去的 1000 年中北半球表面温度的变化。很显然 ,20 世纪的地表温度增加比过去任何 100 年都大。

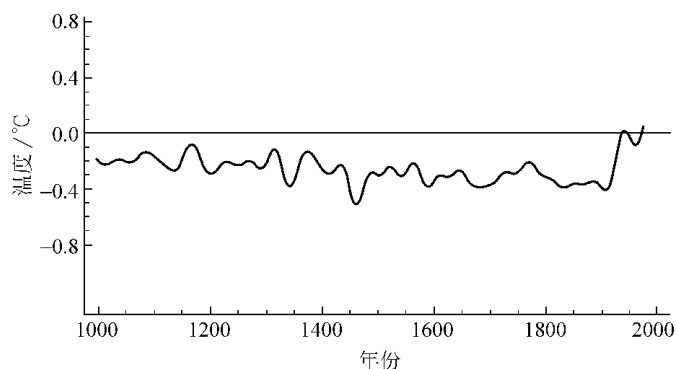


图 3.1 1000—1999 年北半球表面温度的变化

2) 大气温室气体种类

水蒸气是量最大的温室气体 ,但它一般不是人为活动直接产生的 ,所以不予以考虑。除水蒸气外 ,温室气体还包括二氧化碳、甲烷、氮氧化物、氟氯烃、对流层臭氧和其他稀有气体 ,大约有 30 多种。其中 ,氟氯烃类(CFCs)就有 20 多种。

表 3.1 列出了最主要的温室气体的来源、排放速率、浓度和对全球变暖的影响估计值。显然 ,由于二氧化碳排放速度和浓度非常大 ,所以它对全球变暖影响很大 ,在加剧温室效应的过程中 ,二氧化碳浓度增大起着主导作用。虽然现在大气中温室气体的组成与 1995 年时相比发生了一些变化 ,但是二氧化碳(CO_2)仍然是最主要的温室气体。当前的 CO_2 排放速率可以参见 <http://www.grida.no/db/maps/collection/climate9/index.cfm>。

气体对环境的影响主要由其红外射线的吸收能力和在大气中的寿命决定。即使在极低浓度的情况下 ,高吸收能力和长寿命的气体也能产生很显著的全球变暖作用。表 3.2 所示的是各种气体在大气中的寿命和全球增温潜能(红外射线的吸收能力)。某一气体化合物的全球增温潜能是其在一定时间范围内与二氧化碳的全球增温作用之比。虽然有些稀有气体在大气中的含量甚微 ,但它们的全球增温潜能很大 ,对全球变暖的影响显著。

表 3.1 1995 年前后重要的温室气体和它们对全球变暖所起的作用

气 体	主 要 来 源	人为产生速率 /(Mt/a)	体积分数 /10 ⁻⁶	对全球变暖 的贡献/%
CO ₂	化石燃料的燃烧 砍伐森林	6000 (碳)	355	50
CH ₄	厌氧腐烂(沼泽地、垃圾填埋场、稻田) 反刍动物、白蚁 ,天然气、煤矿开采 生物质燃烧	300 ~ 400	1.7	12 ~ 19
N ₂ O	施用化肥、核爆炸、喷气飞机、发射航天器、树木和矿物燃料燃烧	4 ~ 6 (氮)	0.31	4 ~ 6
CFCs	冰箱和空调制冷剂、喷射剂、制造塑料的溶剂和泡沫发生剂等	1	0.0004 ~ 0.001	17 ~ 21
对流层 臭氧(O ₃)	由来源于运输和工业的挥发性有机化合物与氮氧化物光化学反应产生		0.022	8

表 3.2 各种气体在大气中的寿命和全球增温潜能

气 体	寿命 /a	全球增温潜能时间长度/a		
		20a	100a	500a
二氧化碳(CO ₂)	50 ~ 200	1	1	1
甲烷 ^a (CH ₄)	12.0 ^b	62	23	7
氮氧化物(N ₂ O)	114 ^b	275	296	156
氢氟碳				
HFC-23(CHF ₃)	260	9400	12 000	10 000
HFC-32(CH ₂ F ₂)	5.0	1800	550	170
HFC-41(CH ₃ F)	2.6	330	97	30
HFC-125(CHF ₂ CF ₃)	29	5900	3400	1100
HFC-134(CHF ₂ CHF ₂)	9.6	3200	1100	330
HFC-134a(CH ₂ FCF ₃)	13.8	3300	1300	400
HFC-143(CHF ₂ CH ₂ F)	3.4	1100	330	100
HFC-143a(CF ₃ CH ₃)	52	5500	4300	1600
HFC-152(CH ₂ FCH ₂ F)	0.5	140	43	13
HFC-152a(CH ₃ CHF ₂)	1.4	410	120	37

续表

气 体	寿命 /a	全球增温潜能时间长度/a		
		20a	100a	500a
HFC-161($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{F}$)	0.3	40	12	4
HFC-227ea($\text{CF}_3\text{CHF}_2\text{CF}_3$)	33	5600	3500	1100
HFC-236cb($\text{CH}_2\text{FCF}_2\text{CF}_3$)	13.2	3300	1300	390
HFC-236ea($\text{CHF}_2\text{CHF}_2\text{CF}_3$)	10	3600	1200	390
HFC-236fa($\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_3$)	220	7500	9400	7100
HFC-245ca($\text{CH}_2\text{FCF}_2\text{CHF}_2$)	5.9	2100	640	200
HFC-245fa($\text{CHF}_2\text{CH}_2\text{CF}_3$)	7.2	3000	950	300
HFC-365mfc($\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_3$)	9.9	2600	890	280
HFC-43-10mee($\text{CF}_3\text{CHFCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$)	15	3700	1500	470
全氟品种				
SF_6	3200	15 100	22 200	32 400
CF_4	50 000	3900	5700	8900
C_2F_6	10 000	8000	11 900	18 000
C_3F_8	2600	5900	8600	12 400
C_4F_{10}	2600	5900	8600	12 400
c- C_4F_8 (八氟环丁烷)	3200	6800	10 000	14 500
C_5F_{12}	4100	6000	8900	13 200
C_6F_{14}	3200	6100	9000	13 200
醚和卤化醚				
CH_3OCH_3	0.015	1	1	$\ll 1$
HFE-125(CF_3OCHF_2)	150	12 900	14 900	9200
HFE-134($\text{CHF}_2\text{OCHF}_2$)	26.2	10 500	6100	2000
HFE-143a(CH_3OCF_3)	4.4	2500	750	230
HCFE-235da2($\text{CF}_3\text{CHClOCHF}_2$)	2.6	1100	340	110
HFE-245fa2($\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OCHF}_2$)	4.4	1900	570	180
HFE-254cb2($\text{CHF}_2\text{CF}_2\text{OCH}_3$)	0.22	99	30	9
HFE-7100($\text{C}_4\text{F}_9\text{OCH}_3$)	5.0	1300	390	120
HFE-7200($\text{C}_4\text{F}_9\text{OC}_2\text{H}_5$)	0.77	190	55	17
H-Galden 1040x($\text{CHF}_2\text{OCF}_2\text{OC}_2\text{F}_4\text{OCHF}_2$)	6.3	5900	1800	560
HG-10($\text{CHF}_2\text{OCF}_2\text{OCHF}_2$)	12.1	7500	2700	850
HG-01($\text{CHF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCHF}_2$)	6.2	4700	1500	450

a 甲烷的全球增温潜能包括它对平流层水汽和臭氧贡献的间接影响。

b 甲烷和氧化亚氮的值经过了时间调整,这主要是考虑了它们在生存期间的间接影响。

3) 温室气体浓度的变化趋势

图 3.2 显示了过去 1000 年大气中主要温室气体 CO_2 、 CH_4 和 N_2O 的浓度变化。在 1750 年工业革命前,大气中温室气体浓度基本没有变化。工业革命导致工厂、矿山和各种交通工具骤增,加上人口膨胀和家庭炉灶的增多,使得化石燃料的消耗量、森林破坏程度和温室气体的浓度不断上升。到 20 世纪后,温室气体浓度呈直线上升。

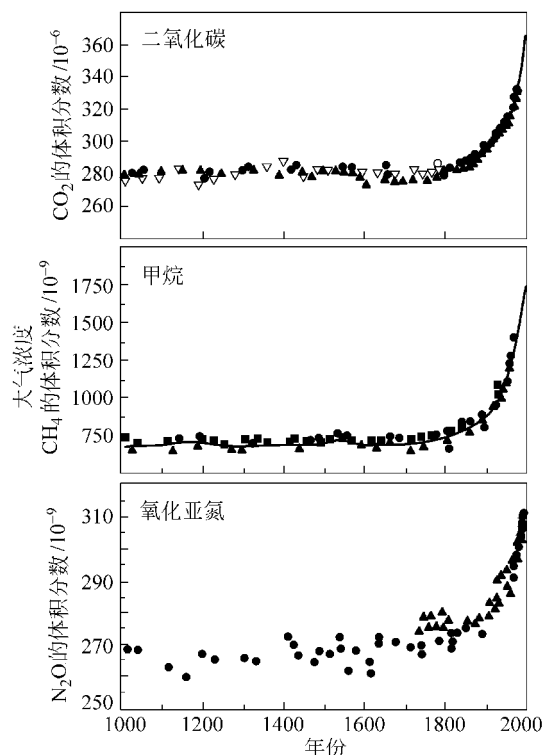


图 3.2 过去 1000 年大气中 CO_2 、 CH_4 和 N_2O 的浓度变化

由于大气中的组分、气候系统、生态系统和经济-社会系统的时间尺度是不一样的(表 3.3),即使在二氧化碳排放速度开始下降后,其浓度仍将继续上升。如果不采取适当的政策对人为排(释)放二氧化碳的势头进行有效控制,预计到 2050 年 CO_2 的体积分数将达到 $4.45 \times 10^{-4} \sim 6.40 \times 10^{-4}$,到 2100 年将达到 $5.40 \times 10^{-4} \sim 9.70 \times 10^{-4}$ 。二氧化碳浓度可能要在 100 ~ 300 年后才能达到稳定,不再增加。全球气温达到稳定所需时间肯定会更长,可能需要几个世纪。如果不采取适当的政策措施,到 2100 年,地表平均温度将上升 $1.4 \sim 5.8$,而在

过去的 1 万年中 ,该平均温度上升还没有超过 1.4 。

表 3.3 地球系统中的特征时间尺度

地球系统中的特征	过 程	时间尺度/a
大气成分	全球大气中温室气体的混合	2 ~ 4
	CO ₂ 消失一半的时间	50 ~ 200
	CH ₄ 消失一半的时间	8 ~ 12
气候系统	大气温度对 CO ₂ 浓度上升的响应	120 ~ 150
	热量传输和 CO ₂ 进入深海	100 ~ 200
	海平面对温度变化的响应	> 600
	冰盖对温度变化的响应	> 1000
生态系统	植物对高 CO ₂ 浓度的适应	1 ~ 100
	植物的生命周期	1 ~ 1000
	植物的腐烂	0.5 ~ 500
社会-经济系统	能源的最终使用技术变化	1 ~ 10
	能源的供应技术变化	10 ~ 50
	基础设施	30 ~ 100
	社会准则与管理	30 ~ 100

CO₂排放速度和浓度变化在时间上的差异是由于排(释)放到大气中的二氧化碳只有 45% 左右被生物(主要是陆地上的植物和海洋中的浮游生物等)吸收或被海水溶解 ,还有 55% 左右滞留在大气中。因为二氧化碳在大气中可以存在好几个世纪 ,所以大气中积累的二氧化碳就越来越多了。另外 ,海洋吸收二氧化碳是一个缓慢的过程 ,表层和深层海水间的碳传输过程很慢。海洋有足够大的吸收能力 ,预计可吸收人类活动释放到大气中二氧化碳的 70% ~ 80% ,但这需要几百年的时间才能完成。另外 ,生物圈中碳吸收和碳释放之间也存在时间差异 ,也会对大气中二氧化碳的浓度变化有重要影响。

4) 全球变暖引起的环境变化和对人类未来造成的威胁

全球持续变暖会引起地球环境的一系列重大变化 ,对人类的生存和发展产生严重的影响。例如 :

- 海平面上升 ,淹没沿海低洼地区和海拔较低的海岛 ,使陆地缩小。如果 21 世纪地球表面平均温度上升 1.4 ~ 5.8 ,海平面将上升 9 ~ 88cm。如果南极及其他地区冰盖全部融化 ,地球上绝大部分人类将失去立足之地。

- 由于温室效应引起的气候带移动和降雨带变化 ,地处中纬度的各大陆内地将更加干燥 ,荒漠化更加严重 ;沿海地区将更加潮湿 ,洪涝灾害增多 ,热带风暴将会增加。
- 病菌繁殖速度加快 ,传播疾病和瘟疫范围扩大 ;昆虫活动范围扩大 ,而且更加猖狂 ,农林业病虫害危害范围加重。
- 地球的冷暖变化打乱了生物原已适应了生存环境条件 ,加速物种灭绝 ,威胁人类生存。

5) 控制温室效应的责任和义务

温室气体中二氧化碳的主要排放源来自火力发电厂 ,一座 1000MW 的火力发电厂每年排放 560 万 t 二氧化碳。另外 ,交通也是二氧化碳的排放大户 ,如一辆出租车 ,每天耗油 30L ,每年将排放 3t 左右的二氧化碳 ,是车自重的 2 倍多。据 1995 年 18 个工业化国家的统计表明 ,温室气体中的二氧化碳 ,交通排放约占 27% ,能源工业排放占 36% ,工业排放占 21% ,家庭及服务业务排放占 15%。

全球人均二氧化碳排放水平为 3.9t ,发达国家已远远超出这一水平。2000 年 ,西方最发达的 7 个工业化国家(美国、日本、德国、英国、加拿大、意大利、法国)加上俄罗斯 ,占世界排放总量的 47%(表 3.4)。中国是世界第二大排放国 ,约占全球排放总量的 13%。

表 3.4 世界主要国家 2000 年燃料燃烧排放的 CO₂

排序	国家	CO ₂ 排放量/(Mt/a)	占总排放的比例	人均排放量/(t/人)
1	美国	5665	0.242	19.48
2	中国	2997	0.128	2.36
3	俄罗斯	1506	0.064	10.37
4	日本	1155	0.049	9.07
5	印度	937	0.040	0.91
6	德国	833	0.036	10.21
7	英国	531	0.023	8.92
8	加拿大	527	0.022	17.57
9	意大利	426	0.018	7.36
10	法国	373	0.016	6.02
小计		14 950	0.638	
全球总计		23 422	1.000	3.90

针对气候变化带来的一系列问题,2005年2月16日关于抑制全球变暖的国际公约“京都议定书”正式成为具有约束力的国际法律,是世界各国为扭转全球气候变化共同迈出的第一步。《京都议定书》明确规定,发达国家应在2008—2012年间,使其温室气体的排放量比1990年削减5.2%,其中美国削减7%,欧盟各国8%。限排的温室气体包括二氧化碳、甲烷、氧化亚氮、氢氟烃、全氟化碳和六氟化硫等。

愈来愈多的有关气候变化的科学研究表明,人类社会必须在《京都议定书》的基础上作出更大努力,使气温升高的幅度不超过 2°C ,方能避免危险的气候变化。

3.2 平流层臭氧破坏和损耗

大气中有“好”臭氧(O_3)和“坏”臭氧之分,好坏之分取决于它们在大气中所处的位置。如图3.3所示,地球表面10km高度范围内的对流层臭氧是有害的,它是由地球表面的氮氧化物与碳氢化合物进行光化学反应产生的,是产生烟雾的重要原因。臭氧是很强的氧化剂,刺激呼吸道并导致肺损伤,还损害庄稼和树木。离地球表面10~50km高度范围内的平流层臭氧,对地球上的所有生命都具有至关重要的保护作用。



图3.3 地球表面大气层示意图

1) 平流层臭氧的功能

平流层中臭氧 O_3 浓度比大气层其他地方都高,约为10ppm。它吸收了太阳辐射出的99%以上的有害紫外线,特别是能吸收波长小于320nm以下的短紫外线和超短紫外线。

一旦大气臭氧层遭到严重破坏,强大紫外线不仅可以长驱直射地球表面,而且还能穿透2m厚的冰层及水下,那时,人类和其他生物,就将暴露在包括高能

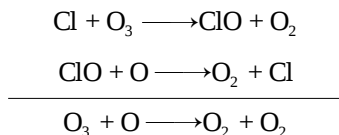
紫外线在内的各种辐射之中,轻则损伤人体的免疫系统,诱发 20 余种疾病,重则毁灭地球上的一切生物。如大气臭氧层含量减少 1%,有害紫外线辐射就会增加 2%,皮肤癌患者可能增加 5% 左右,同时还会伤害人的眼睛,罹患白内障,使人失明;导致农作物(特别是水稻、小麦等)减产,水中生物失去繁殖力。更令人担心的是臭氧减少对生态系统的潜在影响,人毕竟是高级动物,已掌握了不少防止紫外线侵害的保护方法,但单细胞的海藻们无法躲避紫外线的魔爪,紫外线通过破坏其脱氧核糖核酸,进而阻碍其生长和繁殖。如果紫外线增加对植物产生不良影响,作为全球初级生物系统的森林生态系统必将受到严重破坏,随后在生物圈产生连锁反应。

因此,平流层中臭氧对于地球生命的重要性就像空气和水一样,如果没有臭氧层的保护,到达地面的紫外线辐射就会达到使人致死的程度,整个地球生命就会像失去空气和水一样遭到毁灭。由于臭氧层的吸收和阻挡,只有少量紫外线到达地球表面(主要是波长在 320nm 以上的紫外线),一般对人类无害,而且还能杀菌防病,晒黑皮肤,促进机体内维生素 D 的形成,有利于防止佝偻病。大自然如此美妙而和谐的恩赐,使人类和其他生物得以在地球上平平安安地生存发展,免遭灭顶之灾。

2) 臭氧层的形成与分解

由于太阳的强烈辐射,大气层的外缘是一个强烈的光化学场。在这里,氧气在波长 242nm 以下的紫外线照射下分解成氧原子。氧原子十分活泼,与氧气相遇就形成由 3 个氧原子组成的臭氧。由于臭氧密度较大,又十分活泼,便向低空沉降,在降到一定程度后,在 290nm 的紫外线催化下,又分解成氧气。如此不断循环,使臭氧层得以在高空长期存在,保持动态平衡。在靠近赤道的热带,太阳的辐射最强,臭氧主要在赤道上空生成,臭氧高度在 25 ~ 35km。由于大气的运动,臭氧向地球的两极迁移,在两极臭氧浓度最高的区域高度是 15km。地面只有在闪电时才有微量臭氧产生,但形不成臭氧层。

然而,臭氧层不是永恒不变的,有自然的因素在改变它,更有人为的因素在破坏它。在正常的自然状态下大气中的臭氧是处于不断形成和分解的动态平衡之中的。可是,当工业废气中的某些化学物质过量进入大气层之后,便会使臭氧的分解大于形成,产消失去平衡,使其变薄,严重时还可能出现“空洞”。特别是氟氯烃类物质对臭氧层具有很大的破坏作用。氟氯烃在使用过程中,大部分都以气体的形式排放到大气层中,当它上升到平流层以后,在紫外线辐射作用下,便发生分解,释放出氯原子。马里奥·莫利纳(Mario J. Molina)和舍伍德·罗兰德(F. Sherwood Rowland)的研究表明,氯可以进行一种链式反应,极快地破坏臭氧分子。其化学反应式如下:



一个氯原子可以破坏近 10 万个臭氧分子。氯原子再与碳氢化合物反应生成 HCl, HCl 最终进入大气层。

除了氯外,溴也有相似的反应机理,并且具有更强的臭氧破坏能力。一些重要工业化合物的臭氧消耗潜能如表 3.5 所示,这些化学物质也几乎只存在于大气中。值得注意的是,氟几乎不与臭氧反应。

表 3.5 几种重要工业化合物的臭氧消耗潜能(ODP)

化合物	分子式	对流层寿命 τ/a	与原子氧反应的速率 常数 $k/(\text{cm}^3/(\text{mol} \cdot \text{s}))$	分子中氯 原子数	ODP
溴甲烷	CH_3Br				0.6
氯仿	CCl_4	47.0	3.1×10^{-10}	4	1.08
1,1,1-三氯乙烷	CH_3CCl_3	6.1	3.2×10^{-10}	3	0.12
CFC-11	CCl_3F	60.0	2.3×10^{-10}	3	1.0
CFC-12	CCl_2F_2	120.0	1.5×10^{-10}	2	1.0
CFC-13	CClF_3				1.0
CFC-113	$\text{CCl}_2\text{FCClF}_2$	90.0	2.0×10^{-10}	3	1.07
CFC-114	$\text{CClF}_2\text{CClF}_2$	200.0	1.6×10^{-10}	2	0.8
CFC-115	CF_3CClF_2	400.0			0.5
哈龙-1201	CHBrF_2				1.4
哈龙-1202	CBr_2F_2				1.25
哈龙-1211	CBrClF_2				4.0
哈龙-1301	CBrF_3				16.0
哈龙-1311	CHClBrCF_3				0.14
哈龙-1401	CHBrFCF_3				0.25
哈龙-1402	$\text{CBrF}_2\text{CBrF}_2$				7.0
HCFC-22	CF_2HCl	15.0	1.0×10^{-10}	1	0.055
HCFC-123	$\text{C}_2\text{F}_3\text{HCl}_2$	1.7	2.5×10^{-10}	2	0.02
HCFC-124	$\text{C}_2\text{F}_4\text{HCl}$	6.9	1.0×10^{-10}	1	0.022
HCFC-141b	$\text{C}_2\text{FH}_3\text{Cl}_2$	10.8	1.5×10^{-10}	2	0.11
HCFC-142b	$\text{C}_2\text{F}_2\text{H}_3\text{Cl}$	19.1	1.4×10^{-10}	1	0.065
HCFC-225ca	$\text{C}_3\text{HF}_5\text{Cl}_2$				0.025
HCFC-225cb	$\text{C}_3\text{HF}_5\text{Cl}_2$				0.033

虽然氟氯烃气体从地表到达能对臭氧层起破坏作用的平流层需要相当长时间,但由于氟氯烃类物质化学性能十分稳定(表 3.5),当其到达臭氧层后,破坏作用可持续 100 年左右,甚至更长。即使人类立刻全部停止使用氟氯烃类化学物质,它对臭氧层的破坏仍将延续一个世纪。

氟氯烃用途很广,可用作制冷剂、发泡剂、火箭发射推进剂、消毒剂和喷雾剂等。显然,氟氯烃蕴含着巨大的经济价值,但它的负面效应也是巨大的。

除氟氯烃化学物质外,哈龙类化学物质(主要用作灭火剂)、甲烷、一氧化碳、二氧化氮等多种化学物质也能破坏臭氧层。此外,大气核爆炸、发射人造卫星和宇宙飞船以及超音速喷气飞机排出的氧化氮、合成化学药物的四氯化碳、氮肥分解释放出的大量氧化亚氮气体等都能破坏臭氧层。

3) 臭氧层保护行动

早在 1974 年,美国化学家莫利纳和罗兰德发现人造化学物质氟利昂对臭氧的破坏作用,并因此获得了 1995 年诺贝尔化学奖,这也是首枚环境保护奖。

在联合国环境署的主持下,1987 年美国等 24 国家在加拿大的蒙特利尔召开国际会议,签署了保护臭氧层的蒙特利尔议定书,商定 1996 年停止生产使用氟利昂,拉开了人类保护臭氧层的序幕。

发达国家已于 1996 年 1 月 1 日停止生产和使用主要的臭氧层消耗物质,如 CFCs、哈龙和四氯化碳等。对发展中国家而言,淘汰这些物质的最后期限是 2010 年 1 月 1 日。中国政府于 1989 年和 1991 年分别签署加入了《保护臭氧层维也纳公约》和《关于消耗臭氧层物质的蒙特利尔议定书》(伦敦修正案),编制实施并修订了《中国逐步淘汰消耗臭氧层物质国家方案》,为实现 2010 年 100% 淘汰消耗臭氧层物质的目标而努力。根据目前的进程,我国将可能于 2007 年 6 月停止生产消耗臭氧层物质。

臭氧层消耗物质的替代品主要包括氢氟氯烃(HCFCs)、氢氟烃(HFCs)、烃类(丙烷、乙烷、丙烯、丁烷等较长碳链的烃类)、全氟烃类(PFCs)和其他用量小的化合物。在这些替代品中,氢氟氯烃也是消耗臭氧的物质,但它们对臭氧的消耗能力比 CFCs 低(表 3.5)。由于技术和经济发展水平的限制,HCFCs 一直被作为主要的消耗臭氧层的物质替代品。根据《关于消耗臭氧层物质的蒙特利尔议定书》,臭氧消耗潜能低的物质也需要逐渐淘汰,发达国家必须在 2020 年前淘汰 HCFCs,发展中国家必须在 2040 年前淘汰 HCFCs。我国可能将从 2016 年起停止生产 HCFCs。

保护臭氧层的国际公约签署 10 多年来,人类在联合拯救地球保护臭氧层方面取得了重大进展。到目前为止,生产和使用 CFCs 和其他消耗臭氧层的物质已经减少了约 70%。观测发现大气中损减臭氧层的物质增长速度也在逐渐减

慢。这是人类联合起来拯救地球,保护环境的一个较为成功的范例。但是,由于氟氯烃类化学气体性能十分稳定,寿命很长,可在大气层滞留 100 年左右,即使完全停止生产使用这类损减臭氧层的化学物质,它对臭氧层的破坏也要持续一个世纪,因此,保护臭氧层,修补臭氧破洞,是人类面临的一项刻不容缓而又长期的艰巨任务,不能掉以轻心。

3.3 酸雨污染

世界上最早受到大气污染的是英国。因为英国很早就砍伐了森林,大量使用煤炭作燃料。大气污染发展到酸雨,是 18 世纪以英国为中心的烧碱工业蓬勃兴起以后的事情。特别是 18 世纪末烧碱作为玻璃和肥皂原料,产量急剧增长以后,生产过程中排放的氯化氢气体在工厂附近造成了酸雨,使田地中的农作物和森林全部枯死。后来,由于燃煤的工厂不断增加,煤含杂质硫约 1%,在燃烧中排放酸性气体 SO_2 ,雨水中的硫酸成分也逐渐多了起来。另外,燃烧产生的高温能使空气中的氧气与氮气化合,生成酸性气体 NO_x 。这些酸性气体在高空中被雨雪溶解,再以雨、雪、雾的形式落回地面,或直接从空气中沉积到植物或建筑物上。由于酸雨的 pH 值在 5.6 以下,因此酸雨会对环境带来广泛的危害,主要包括如下方面:

(1) 酸雨会损坏植物叶面和根部,导致森林成片死亡。植物是陆地生态系统的生产者,动物是消费者,微生物是分解者。植物受到危害,动物和微生物相继受到影响,因此破坏陆地生态系统的平衡。

(2) 使湖泊被酸化,湖中鱼虾绝迹,造成地下水酸化,引起对人体的危害。

(3) 酸雨能酸化土壤,使土壤中的金属离子游离出来进入湖泊,从而影响到淡水生态系统。

(4) 破坏农田的土壤成分,使农作物减产甚至死亡。

(5) 腐蚀建筑材料、金属构件和油漆等,使建筑物、公路和工业设备遭受损害。

(6) 对露天文物有腐蚀作用,加速文物资源的破坏甚至毁灭。

人类活动造成的酸雨成分中,以硫酸为最多,一般占 60% ~ 65%,硝酸次之,约 30%,盐酸约 5%,此外,还有有机酸约 2%。我国是燃煤大国,能源消费中煤炭占 70% 左右。由于我国 90% 的二氧化硫排放是煤燃烧产生的,因此我国酸雨中的主要成分也是硫酸。硝酸主要是汽车尾气所排出,随着我国汽车数量的不断增加,大城市酸雨中硝酸的比例明显上升。氯化氢的来源除了使用氯化氢的工厂以外,焚烧垃圾(塑料制品中有大量的氯)和矿物燃料燃烧时也都会释

放这种气体。

工业革命以来,全世界的酸雨污染范围日益扩大。原只发生在北美和欧洲工业发达国家的酸雨,逐渐向一些发展中国家,如印度、东南亚各国、中国等扩展。随着耗煤量的增加,二氧化硫的排放量也不断增长,我国酸雨正呈蔓延之势,酸雨区面积扩大之快,降水酸化率之高,在世界上是罕见的。

酸雨的传输性扩大了其危害性,往往一地区排放的有害气体会在其他地区形成酸雨。酸雨的传输性,促使人们认识到大气无国界,防治酸雨是国际性的环境问题,不能依靠一个国家单独解决,必须共同采取对策,减少硫氧化物和氮氧化物的排放量。目前世界上减少二氧化硫排放量的主要措施有:

(1) 原煤脱硫技术,可以除去燃煤中 40% ~ 60% 的无机硫。

(2) 优先使用低硫清洁燃料,如含硫较低的低硫煤和天然气等。

(3) 改进燃煤技术,减少燃煤过程中二氧化硫和氮氧化物的排放量。例如,液化化燃煤技术是受到各国欢迎的新技术之一。它主要是利用加进石灰石和白云石,与二氧化硫发生反应,生成硫酸钙随灰渣排出。

(4) 对煤燃烧后形成的烟气在排放到大气之前进行烟气脱硫。目前主要用石灰法,可以除去烟气中 85% ~ 90% 的二氧化硫气体。不过,脱硫效果虽好但费用很高。例如,在火力发电厂安装烟气脱硫装置的费用,高达电厂总投资的 25%。这也是治理酸雨的主要困难之一。

(5) 增加使用绿色能源的比例。

3.4 大气污染

大气成分主要包括植物生长需要的氮气(N_2)(占 78.09%)、人体和动物需要的氧气(O_2)(占 20.95%)、惰性气体氩(Ar)(占 0.93%)、二氧化碳(CO_2)(占 0.03% ~ 0.04%)和其他微量气体。通常情况下,这些微量气体的体积分数是:氖(Ne)(18ppm)、氦(He)(5.2ppm)、氢(H_2)(0.4 ~ 1.0ppm)、氙(Xe)(0.086ppm)、一氧化碳(CO)(0.01 ~ 0.02ppm)、二氧化硫(SO_2)(< 0.02 ppm)、二氧化氮(NO_2)(< 0.003 ppm)。

然而,自然灾害及人类活动向大气中排放着各种有毒、有害气体和飘尘,使大气的组成发生变化。常见的大气污染物有二氧化硫(SO_2)、悬浮颗粒物(烟雾、粉尘)、氮氧化物(NO_x)、一氧化碳(CO)、挥发性有机化合物、臭氧、铅等。这些物质主要是通过人为活动而大量排放到大气中的。它们的主要来源包括如下几个方面:

(1) 工厂、矿山等排放的烟雾、气体和粉尘;

- (2) 道路、城市建设产生的粉尘；
- (3) 交通工具排放的尾气和奔跑的轮胎产生的粉尘；
- (4) 餐馆和家庭厨房排出的油烟；
- (5) 垃圾焚烧产生的烟气；
- (6) 城乡裸露土地和荒漠化地区的扬尘；
- (7) 农垦烧荒的烟尘；
- (8) 火山、森林失火等产生的烟尘。

当这些排放到大气中的有害物质成分的浓度超过了正常值时,使大气的化学、物理和生物等方面的特性改变,就会影响人们的生活、工作,危害人体健康,影响或危害各种生物的生存,直接或间接地损害设备、建筑物等。

空气质量的好坏反映了空气污染程度,它是依据空气中污染物浓度的高低来判断的。我国目前采用的空气污染指数(API)分为5个等级,不同级别的空气质量对人体的影响如表3.6所示。

表 3.6 不同级别的空气质量对人体的影响

空气污 染指数	空气质 量级别	空气质 量状况	对健康的影响	对应空气质量的 适用范围	建议采取的措施
0 ~ 50	I	优		自然保护区、风景名胜区和 其他需要特殊保护的地区	可正常活动
51 ~ 100	II	良		城镇规划中确定的居住区、 商业交通居民混合区、文化区、 一般工业区和农村地区	可正常活动
101 ~ 200	III	轻度 污染	易感人群症状有轻度加剧, 健康人群出现刺激症状	特定工业区	心脏病和呼吸系统疾病患者应 减少体力消耗和户外活动
201 ~ 300	IV	中度 污染	心脏病和肺病患者症状显著加 剧,运动耐受力降低,健康人群中 普遍出现症状		老年人和心脏病、肺病患者应 留在室内,并减少体力活动
> 300	V	重污染	健康人运动耐受力降低,有明 显强烈症状,提前出现某些疾 病		老年人和病人应当留在室内, 避免体力消耗,一般人群应避 免户外活动

《2003 年国民经济和社会发展统计公报》显示 2003 年我国监测的 340 个城市中,有 141 个城市空气质量达到二级标准,占监测城市数的 41.5%;有 108 个城市为三级,占 31.8%;有 91 个城市为劣三级,占 26.7%。目前严重影响中国城市空气质量的污染物为悬浮颗粒物(TSP)或称为可吸入颗粒物(PM₁₀,即直径在 10 μ m 以内的悬浮颗粒物)。由于可吸入颗粒物上常常附着有害的重金属、酸性氧化物、有机污染物、细菌和病毒等,它们被人尤其是儿童吸入后,对健康的危害很大。

目前,大气污染是我国第一大环境问题。这是因为我国的能源结构主要以煤为主,能源消费中煤炭占 70% 左右,因此,我们的大气污染是以烟尘和二氧化硫为代表的典型的煤烟型污染。

我国 90% 的二氧化硫排放是煤燃烧产生的,酸雨中的主要成分是硫酸。2003 年,我国二氧化硫排放居世界第一位(约占世界的 13%),高达 2158.7 万 t。其中工业二氧化硫排放量为 1791.4 万 t,占二氧化硫排放总量的 83.0%。我国 2003 年的烟尘排放量为 1048.7 万 t,其中工业烟尘排放量 846.2 万 t,占烟尘排放总量的 80.7%。

依据大气污染物存在的形式,可以将大气污染物分为颗粒物质和气态物质。在污染物中,直接排放到大气中的称为一次污染物,有些一次污染物质在大气中通过与其他物质发生反应,生成新的污染物质,这种污染物质称为二次污染物。下面介绍主要大气污染物的产生及其危害。

1) 悬浮颗粒物

颗粒物质(PM)是指悬浮在空气中用显微镜才能看见的固体、液体和气溶胶体的总称,由天然及人为活动产生,包括海洋、泥土、车辆废气、火力发电厂、工业锅炉、垃圾焚烧、露天采矿、水泥厂、建筑工程以及气相化学反应。其大小从几埃到几百微米,粒径大于 10 μ m 的固体颗粒称为降尘,由于重力的作用,能在较短时间内沉降到地面,粒径小于 10 μ m 以下的称为可吸入颗粒物(飘尘),飘尘能够长期地飘浮在大气中,粒径小于 1 μ m 称为烟,通常烟是由燃烧过程产生的。雾是液体颗粒,其粒径一般在 0.1~100 μ m。气溶胶体则是空气中的固体和液体颗粒物质与空气一起结合成的悬浮体,它的粒径在 1 μ m 以下,可以悬浮在大气中。

美国国家环境空气质量标准将粒径小于 2.5 μ m 的颗粒称为“细”颗粒,它们主要是无机盐(主要是硫酸铵和硝酸钾)、有机物和痕量金属;大于 2.5 μ m 但小于 10 μ m 的颗粒称为“粗”颗粒,主要是悬浮尘埃。因为颗粒尺寸决定颗粒吸入肺中的深度,细颗粒能沉积在肺的深处,很难除掉,粗颗粒一般沉积在上呼吸道,比较容易去除。

直径 $\leq$ 10 μ m 的可吸入颗粒物能直达并沉积于肺部,会降低肺功能,对人体

健康的影响包括导致呼吸不适及呼吸系统症状(例如气促、咳嗽、气喘、慢性支气管炎等),也可能加重呼吸系统疾病及损害肺部组织。吸入特殊毒性物质,如石棉、煤矿尘或纺织纤维,能产生相应的癌症(石棉沉着病、黑肺癌、棕色肺癌)。因此,可吸入悬浮颗粒物(飘尘)更应该引起人们的重视。最易受总悬浮颗粒物影响的人群包括慢性肺病、心脏病、感冒或哮喘病患者,以及老年人和儿童。

颗粒物沉积在绿色植物叶面,干扰植物吸收阳光和二氧化碳以及放出氧气和水分的过程,从而影响植物的健康和生长。较高的颗粒物浓度会影响动物的呼吸系统。杀伤微生物,引起食物链改变,进而影响整个生态系统。遮挡阳光可能改变气候,这也会影响生态系统。另外,含氮、硫的颗粒沉积到土壤中会增加酸性和改变养分的平衡。当酸性颗粒沉积到地表水中,可改变水的 pH 值,导致水生生物死亡。颗粒物沉积还污染和侵蚀人文纪念物和建筑。

2) 二氧化硫

二氧化硫(SO_2)是最常见的氧化硫(SO_x)气体。在煤和石油这些化石燃料中都含有一定量的硫,其中 90% 以上的硫通过燃烧被氧化成二氧化硫,然后随烟道气散发。空气中的二氧化硫很大部分来自以煤和石油为燃料的火力发电厂、工业锅炉、垃圾焚烧、生活取暖、柴油发动机、金属冶炼厂、造纸厂等。

二氧化硫是无色的中等刺激性气体,主要影响呼吸道。吸入二氧化硫可使呼吸系统功能受损,加重已有的呼吸系统疾病(尤其是支气管炎及心血管病)。对于容易受影响的人,除肺部功能改变外,还伴有一些明显症状,如气喘、气促、咳嗽等。二氧化硫亦会导致死亡率上升,尤其是在悬浮粒子协同作用下。最易受二氧化硫影响的是患有哮喘病、心血管或慢性肺病(例如支气管炎或肺气肿)的病人、儿童及老年人。

二氧化硫的危害还在于它常与大气中的飘尘结合在一起,进入人和其他动物的肺部,或在高空与水蒸气结合成酸雨,对人和其他动植物、建筑、森林、湖泊、土壤等造成危害。

3) 氮氧化物

大气中作为污染物的氮氧化物(NO_x)主要是一氧化氮(NO)和二氧化氮(NO_2)。这两种氮氧化物主要是空气中的氮在高温下被氧化生成,其次是含氮的有机化合物通过燃烧生成。含氮有机化合物的燃烧主要是指化石燃料的燃烧,如来自车辆废气、火力发电站和其他工业的燃料燃烧及硝酸、氮肥、炸药的工业生产过程。

氮氧化物具有腐蚀性和生理刺激作用,呼吸系统有问题的人,如哮喘患者,较易受二氧化氮的影响。长期吸入可能会导致肺部构造改变,也可能造成儿童肺部发育受损。它们能破坏树叶的组织,抑制植物生长。另外,氮氧化物还是

形成光化学烟雾的主要因素之一,也是酸雨的来源之一。

4) 一氧化碳

一氧化碳(CO)是无色无味的气体。在煤和石油等燃料的燃烧过程中,由于氧气不充足就会生成一氧化碳;当氧充足时,则生成二氧化碳并释放出大量的热能,因此一氧化碳可以作为气体燃料使用。运输行业 CO 排放占总排放量的 80% 左右。汽油在汽车发动机中燃烧时排出大量的一氧化碳。空挡行驶时废气中的一氧化碳高达 12%,常速行驶时排出的一氧化碳为空挡行驶的 1/4。城市空气中的一氧化碳含量往往与交通量成正比,在大城市交通路口汽车来往频繁的地方,空气中的一氧化碳浓度有时可达 50ppm。另外,在抽烟的室内、烧柴壁炉和煤炉等地方 CO 浓度均很高。

CO 极易与血液中运载氧的血红蛋白结合,结合速度比氧气快 250 倍,从而减少血液的输送氧气的能力。因此,在极低浓度时就能使人或动物遭到缺氧性伤害。轻者眩晕、头疼,重者脑细胞受到永久性损伤,甚至窒息死亡。它对心脏病、贫血和呼吸道疾病的患者伤害性更大,还会引起胎儿生长受损和智力低下。

5) 挥发性有机化合物与光化学烟雾

挥发性有机化合物(VOCs)是指沸点较低、容易挥发的有机化合物。主要来源有汽油发动机废气、加油站泄漏气体、化工厂泄漏和排放、溶剂挥发等。人为活动产生的碳氢化合物(挥发性有机化合物)中,工业过程占 50%,运输业占 45%。溶剂在工业排放中占 66%,占 VOCs 总排放量的 33%。值得注意的是,自然界也是碳氢化合物如异戊二烯和单萜的来源。

一些挥发性有机化合物(如苯)对人体有致癌、引发白血病的危险,而另一些挥发性有机化合物容易产生光化学烟雾。

在 20 世纪世界环境污染八大公害事件中,烟雾事件便占了 5 起,其中,最具代表性的是美国洛杉矶光化学烟雾事件。继美国洛杉矶市发生世界上最早的光化学烟雾事件后,在北美、日本、澳大利亚和欧洲部分地区也先后出现了这种烟雾。

光化学烟雾是由挥发性有机化合物和氮氧化物,经太阳光紫外线照射而生成的一种毒性很大而且不同于一般煤烟废气的浅蓝色烟雾。光化学烟雾的主要成分是臭氧、醛类、过氧乙酰基硝酸酯、烷基硝酸盐、酮等一系列氧化剂及颗粒混合物。

光化学烟雾的形成与气候和阳光有关,只要有充足的阳光,干燥的气候,加上汽车尾气的排放和污染,就具备了形成光化学烟雾的外部条件。光化学烟雾主要发生在阳光强烈的夏、秋季节。随着光化学反应的不断进行,反应生成物不断蓄积,光化学烟雾的浓度不断升高,3~4h 后达到最大值。这种光化学烟雾可随气流飘移数百公里,使远离城市的农村所种植的农作物也受到损害。

由于光化学烟雾中的臭氧是很强的氧化剂,具有高的反应活性,能够与几乎所有的生物物质产生反应,所以光化学烟雾带来的危害比酸雨大。臭氧对于动物和人类有多种伤害作用,特别是伤害眼睛和呼吸系统。在低浓度时,它也会对肺产生很强的刺激,加重哮喘类过敏症。这种烟雾使人眼睛发红,咽喉疼痛,呼吸憋闷,头昏,头痛和疲乏,甚至还使皮肤出现程度不等的潮红、丘斑疹等症状。地表面臭氧还影响庄稼和蔬菜,它进入叶子的气孔,损坏叶绿素,破坏光合作用。在浓度很低时就能损坏橡胶、油漆、织物等材料。

随着机动车保有量的持续增长,我国机动车污染物排放总量持续攀升,汽车污染已经成为一些大城市的主要污染源,部分城市具有发生光化学烟雾污染的可能性。

汽车污染已成为世界性公害,其对于温室气体浓度增加的“贡献”也不容忽视。汽车的内燃机实际上是一座小型化工厂,消耗大量石油资源,交通系统消耗了全球约 1/3 的能源。通过发展汽车产业带动国民经济的发展是各国发展的共同历程,我国也不例外。但是,我们不能走先污染后治理的道路,必须大力扶植环保机动车技术。目前,解决环境问题的汽车技术主要有 3 类:替代燃料车、电池电动车和氢燃料电池车。虽然现阶段这些技术还不够成熟和完善,但采用清洁能源的交通方式离我们不远了。

6) 石棉

石棉是可剥分为柔韧的细长纤维的硅酸盐矿物的总称,也是天然纤维状矿物的集合体。因其矿物纤维具有可纺性,故统称为“石棉”。按其成分和内部结构,通常分为蛇纹石石棉和角闪石石棉两大类。蛇纹石石棉也称温石棉,是纤维蛇纹石的一个亚种;角闪石石棉包括直闪石石棉、蓝石棉(又称青石棉)、铁石棉、透闪石石棉。目前工业开发的石棉矿床,90% 以上为温石棉矿。

角闪石类的蓝石棉、铁石棉等被公认为致癌物质。我国宣布自 2002 年 7 月 1 日起停止角闪石类石棉的生产、使用和进口。

温石棉的粉尘也是有害的。在石棉生产及应用过程中,若不重视石棉粉尘污染的防治,会使常期与高浓度石棉粉尘接触者产生石棉肺、间皮瘤或石棉疣类石棉沉着病。

中国石棉工业最严重的问题是粉尘。除少数几个重点大矿的重点厂外,石棉粉尘的污染至今仍是普遍存在的严重问题。

然而,石棉广泛地应用于各工业部门及国防工业中,目前以石棉为主要原料的各种规格的制品达 3000 多种,在各类石棉制品中,石棉水泥制品消耗石棉最多,约占石棉总消耗量的 70%。

另外,我国石棉的储量占世界第三位,温石棉的探明储量约 9000 万 t,是我

国 34 种重要矿产品之一,丰富的石棉资源是我国经济建设中的宝贵财富,合理的开发和利用石棉资源必将对中国的经济建设起到良好的作用。

由于在石棉采选、加工和使用过程中,石棉粉尘污染环境,对人体健康造成了威胁。因此,加强治理,保护环境是当务之急。在生产和使用石棉制品的过程中,要重视工作人员的防护(图 3.4),把粉尘浓度控制在卫生标准规定范围以下(空气中石棉纤维含量 $< 2 \text{ 根}/\text{cm}^3$),以避免危害人体健康。

除上述的有害气体和颗粒物外,还有卤素、卤素化合物、氨气等无机物气体对动物、植物、微生物和人体有直接危害。在卤素化合物中氟与氟化氢、氯与氯化氢等是主要污染大气的物质,它们都有较强的刺激性、很大的毒性和腐蚀性,氟化氢甚至可以腐蚀玻璃。氯在潮湿的大气中,容易形成溶胶状的盐酸雾粒子,这种酸雾有较强的腐蚀性。卤素化合物一般是在工业生产中排放出来的。

空气中有毒的化合物还包括大量的有机化合物,包括苯、己烷、过氯乙烯、1,3-丁二烯、二噁英和多环芳烃等。它们通过呼吸和食道进入,影响人体健康,也可以在鱼类的组织中积累,在食物链中的浓度逐渐增加。有许多能长期残留和生物积累的化学品,可以使人体致癌。目前,空气污染物超过 180 种。



图 3.4 国外使用保温材料时的防护

3.5 水污染

天然水是溶有多种元素和化合物的混合溶液,其中有天然的和人工合成的物质,有无机物和有机物。在正常情况下,水中元素和化合物含量很低,不致影响水的使用。但人类不断地向水中排放废物和污水,使水体中的污染物愈来愈多。

水污染一般指水中污染物含量超过了水体自净能力,引起水质恶化,使水的使用价值降低的现象。

1) 污染分类

水污染涉及面广,有毒有害物质种类繁多,来源复杂,其分类方式也多种多

样。下面列出了一些按不同分类方法的水污染源：

(1) 按污染物属性分类,有物理污染源、化学污染源、生物污染源以及多种污染物的复合污染源。

(2) 按污染源在空间分布方式分类,有点污染源(工业排放和下水道的出口等特殊的区域)和非点污染源(如农业和城市排泄、化粪池浸出液、运输、雨水冲刷路面上的污染物等)。

(3) 按污染源排放时间分类,有连续性污染源、间断性污染源和瞬时性污染源。连续性污染源又可分为连续均匀性污染源和连续非均匀性污染源。

(4) 按污染源位置分类,有固定污染源和流动污染源。

(5) 按导致水污染的人类社会活动分类,有工业污染源、农业污染源、交通运输污染源和生活污染源。工业废水中有毒、有害物质成分复杂;农田排水(含化肥和农药)量大、面广;生活污水成分以耗氧有机物最多。

此外,也可以根据污染物的种类进行分类。常见的水污染物可分为8类,它们的人为来源和主要危害如下。

(1) 悬浮固体

悬浮固体排放源有堆放在水边的工业和生活垃圾、食品加工废液、造纸废液、矿石处理废液、城市粉尘冲洗液、水土流失等。主要危害为：

- 固体物淤塞排水道,窒息水底栖生物,破坏鱼类的产卵地；
- 悬浮小颗粒物堵塞鱼类的腮,使之呼吸困难,导致死亡；
- 颗粒物含量高时使水中植物因缺少阳光照射而难以生长或死亡；
- 悬浮固体物降低水质,增加净化水的难度和成本；
- 现代生活垃圾中的难降解固体成分(如包装塑料)进入水体,使水生动物误食后死亡。

(2) 有机物和病原体

有机物和病原体是存在于食物、植物、粪便、动物尸体中的有机成分和病原体。

排放源有生活污水、养殖场污水、食品厂、纤维厂、造纸厂、生活垃圾等。主要危害为：

- 大量消耗水中的溶解氧,危及鱼类的生存；
- 导致水中缺氧使需氧微生物死亡,需氧微生物能够分解有机质,维持水体的自净功能,它们死亡的后果是水体发黑、变臭、毒素积累、伤害人畜。

(3) 重金属(汞、铅、镉、镍、硒、砷、铬、铊等)

排放源有采矿、冶炼、电镀、电池、电解、化工、制革、油漆、印染、合金制造、农药、涂料、胶片冲洗、工业(如废电池和电子产品)和生活垃圾等。主要危害为：

- 对人、畜有直接的生理毒性；
- 用含有重金属的水灌溉庄稼,使作物受到重金属污染,致使农产品含毒性；
- 沉积到水体底部,通过水生植物或微生物进入食物链,经鱼类等水产品进入人体。

(4) 合成化学品(氰化物、砷化物、农药、苯酚、多氯联苯、二噁英、呋喃等)

排放源有化工、制药、炼油、焦化、塑料制造、涂料、化学洗洁剂、化妆品、食品添加剂、芳香剂、染料、激素药物、杀虫剂、除草剂等。主要危害为：

- 这类合成化学品多数是难降解、对水生动物和人有毒性的物质(致癌、干扰内分泌系统、扰乱生殖行为、影响免疫系统)。它们进入水体会危害水中生物,尤其是引起生物的繁殖行为发生明显变化,进而影响到整个水体的生态系统。
- 它们的毒性会积累在水生生物体内,通过食物链进入其他生物体,最终进入人体。
- 它们污染过的水体难以被净化,使人类的饮水安全和健康受到威胁。

(5) 酸性或碱性废液

天然水的 pH 值常为 6.5 ~ 8.5,当 pH 值小于 6.5 或大于 8.5 时,表示水体受到酸类或碱类污染。水中酸性物质主要来自化工厂、煤矿和其他金属(铜、铅、锌等)矿的矿山废水、使用后废弃的酸性液体、酸雨等。水中碱性物质主要来自制浆厂、造纸厂、制碱厂、印染厂、制革厂和炼油厂等的含碱废水。主要危害为：

- 酸碱水污染增大了水体腐蚀性,使输水管道、水工建筑物和船舶等受到损坏；
- 破坏了水体的缓冲系统,使水中的 pH 值异常,造成生物死亡(对微生物影响最大)；
- 使水体自净能力降低,破坏水生态系统；
- 使生物种群发生变化,严重时会使鱼虾等水生物绝迹；
- 水体中水生生物的灭绝会使依赖它们为食物的其他物种(比如一些鸟类)的灭绝；
- 酸化的水体使金属和其他有毒物质更易溶解于水,这会进一步损害水体的生态系统。

(6) 磷酸盐

排放源有含磷洗衣粉、化肥等。主要危害为：

- 增加水体中藻类生长所需的重要元素磷,引起藻类疯长。

- 导致水体中细菌大量繁殖。疯长的藻类死亡后成为水体中细菌的营养物,于是细菌迅速增殖。
- 致使鱼类死亡。大量增殖的细菌会消耗水中的氧气,水体缺氧会引起鱼类死亡。
- 藻类和细菌往往会释放毒素,使水体进一步毒化,有些鱼类会携带这些毒素,通过食物链将毒素带给人类,严重者会使人致死。

(7) 含氮化合物

排放源有化肥、饲料、生活污水等。因为是能帮助藻类生长的营养物质,能协同磷,造成水体的富营养化。

(8) 油类物质

排放源有石油工业、机械加工、汽车和飞机保修、涂料油脂加工、煤气、船舶运输、油船泄漏。主要危害为:

- 在水面形成油薄膜,阻断空气中的氧溶解于水,水中氧浓度降低后,水质恶化,危害水生生物的生态环境;
- 引起水产品产量下降,并污染水和水产食品,危及人的健康。

受纳了污染物的水体,可能导致地表水(河流、湖泊和水库)污染、地下水污染,甚至海洋污染。陆地水体中,河流流速大,稀释与自净能力强,污染较轻,较易恢复;湖泊交换能力弱,污染物能长期停留,易使水质恶化和引起富营养化;地下水遭受工业废水和城市污水日益严重,而且一旦污染,不易恢复,甚至不能恢复。

2) 淡水污染

第2章已经介绍了世界上许多地区面临着严重的水资源危机,然而,在水资源短缺越发突出的同时,人们还在大规模污染水源。目前,约90%的废水没有经过处理就被排放到河流、湖泊,造成环境污染,导致水质恶化,使全球可供淡水的资源量大大减少。水污染最大的特点是污染物会在水体中迅速扩散,很小体积的浓缩污染物,会使大面积水体顷刻间全面污染,使人和其他生物依赖的水源立刻失去利用价值。

2003年,我国废水排放总量为460.0亿t,其中工业废水排放量212.4亿t,占废水排放总量的46.2%。废水中化学需氧量排放量1333.6万t,其中工业废水中化学需氧量排放量511.9万t,占化学需氧量排放总量的38.4%;废水中氨氮排放量129.7万t,其中工业氨氮排放量40.4万t,占氨氮排放量的31.1%。

现在,我国城镇居民的生活污水的排放量已经超过了工业污水,因此,减少水污染不仅要工业部门努力,每个城镇居民也责无旁贷。

《2003年中国环境状况公报》指出,在我国的七大水系的407个重点监测断

面中 38.1% 的断面满足 I ~ III 类水质要求 , 其余部分为 IV 和 V 类 , 所含的有害物质高出国家规定的指标 , 会影响人体健康 , 因此不能作为饮用水源。七大水系污染程度由重到轻依次为 : 海河、辽河、黄河、淮河、松花江、长江、珠江。2003 年 , 我国的 28 个重点湖库中 , II 类、III 类、IV 类、V 类和劣 V 类水质的湖库分别占 3.6%、21.4%、25.0%、14.3% 和 35.7% , 湖泊富营养化问题突出。

3) 海洋污染

海洋污染的情况也是令人震惊的。海洋的浩瀚无边与自动净化能力 , 使人类一直把海洋当作最大的天然垃圾坑。全球每年有数十亿 t 的淤泥、污水、工业垃圾和化工废物等被直接排入了海洋 , 河流每年也将近百亿 t 淤泥和废水、废物带入沿海水域。在各种倾废中 , 倾倒放射性废物尤其令人关注 , 因为这相当于在人们四周放置了一个又一个失控的核弹 , 一旦废物泄漏 , 产生的生态灾难远远超过第二次世界大战时日本广岛核爆炸的程度。尽管如此 , 海上倾废至今在一些国家仍然普遍存在。

此外 , 装载原油或其他有毒化工原料的大型船只的泄漏也是海洋污染的凶手 , 运输也产生水污染。海上石油污染形成海面油膜 , 影响海水复氧和海洋生物的生存。

污染对海洋的危害会引起多方面严重的后果 , 主要包括下面几个方面 :

- (1) 使海洋食品聚积毒素 , 人食用后得病 ;
- (2) 使海产品大大减少 , 危及人类的食物来源 ;
- (3) 毒害海洋中大量的浮游生物 , 引起它们死亡 , 使海洋重要的吸收二氧化碳的功能减弱 , 这会加速地球上温室效应的发展 ;
- (4) 极大地危害海洋生物的健康 , 甚至使它们发生畸变、不育以致种群灭绝 , 由此破坏整个海洋生态。

2003 年 , 我国近岸海域一、二类海水比例占 50.2% , 四类、劣四类海水占 30.0%。四大海域中 , 南海近岸海域污染较轻 , 东海污染较重。

另外 , 我国的红树林和珊瑚礁生境破坏 , 资源开发与保护的矛盾日益加剧 , 人为破坏等现象还未彻底杜绝。我国近海传统优质渔业资源也日趋枯竭 , 生物资源严重衰退 , 一些珍稀物种处于濒危状态。

回顾历史 , 是水养育了人类 , 造就了文明。两河流域兴起了古巴比伦文明 , 尼罗河创造了古埃及文明 , 黄河是中华文明的发源地 , 海洋使古希腊文明一度辉煌。但今天 , 水资源却面临着短缺和污染的危机 , 使人类的生存环境面临威胁。要成功地保护水资源 , 人类必须严禁随意倾倒任何有毒有害废料 , 所有的工业和生活污水必须处理后才能排放入水中 , 不能把江、河、湖、海作为垃圾倾倒场。另外 , 我们还需要提高水资源的有效利用率 , 推进水资源的可持续利用和保护。

3.6 固体废物

生活垃圾和工业垃圾随意倾倒在土地上,首先是破坏了景观,更为严重的是垃圾中的有害成分不仅会毒害土壤,还会随雨水进入地下,造成地下水污染。另外,垃圾也能在干燥刮风时随土壤尘粒飘向空中,成为大气中的污染成分。因此,随意把垃圾倾倒在土地上会产生多种污染。

工业固体废弃物中的有毒有害物质主要有两类:①化学物质类;②重金属类。生活固体废弃物中含的有害物质主要有:①过期药物类;②家庭装修用的油漆、涂料类;③含有毒重金属的废电池和灯管类;④废旧家电类。这些物质对人和其他生命都是有危害的。

据《2003 年中国环境状况公报》报告,我国工业固体废物年总产量为 10.0 亿 t,其中排放量为 1941 万 t。工业固体废物综合利用量为 5.6 亿 t,综合利用率为 55.8%。危险废物产生量 1171 万 t。

中国的工业固体废弃物有 95% 来自以下行业:矿业、电力蒸汽热水生产和供应业、黑色金属冶炼及压延加工业、化学工业、有色金属冶炼及压延加工业、食品饮料及烟草制造业、建筑材料及其他非金属矿物制造业、机械电气电子设备制造业,它们的大致组成为:尾矿 29%,粉煤灰 19%,煤矸石 17%,炉渣 12%,冶金废渣 11%,其他废弃物 10%,危险废弃物 1.5%,放射性废渣 0.3%。

对于固体废弃物排放导致的日益严重的环境问题,最好的解决办法是废物资源化。这样才能逐步建设“无垃圾”社会,最终停止对土地的污染。

3.7 有毒有害化学物质

现代生活中化学品无处不在,每人都或多或少面临着有毒有害化学物质的威胁。有些化学物质有致突变、致畸和致癌作用,有些能使生物急性或慢性中毒,还有一些使生物繁殖力衰减,而致色物、致臭物和油类则使水体失去旅游、观光和疗养价值。除了前面已经介绍的有毒有害物质外,下面对另一些常见的有毒有害化学物质进行介绍,使读者对这类化学物质有进一步的了解。

1) 持久性有机污染物

持久性有机污染物(POPs)是对人类和生态环境危害很大的一类,它在自然环境中极难降解,并能在全球范围内长距离迁移、扩散。

POPs 不仅具有致癌、致畸、致突变性,而且还具有内分泌干扰作用。目前,这类化学污染物从人类的工业和农业活动中释放,已广泛进入了空气、土地、河

流和海洋。由于它们难以降解并沿着食物链浓缩放大 ,对人类生存繁衍和可持续发展将构成重大威胁。首批被列入《关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约》受控清单的 12 种 POPs 中 ,包括 8 种杀虫剂和 4 种工业化合物。它们是艾氏剂、氯丹、狄氏剂、异狄氏剂、七氯、灭蚁灵、毒杀芬、滴滴涕、六氯代苯、多氯联苯、二噁英和呋喃。表 3. 7 列出了它们被人类合成、使用、发现毒性和被禁用时间表。

表 3. 7 持久性有机污染物被人类合成、使用、发现毒性和被禁用时间表	
时 间	合成、使用、发现毒性或被禁用
1872	德国首次合成多氯二苯对二噁英
1874	德国合成滴滴涕 (DDT)
1881	德国合成多氯联苯 (PCB)
1914—1918	在第一次世界大战中开始使用以有机氯化合物作为毒气的化学武器
1929	PCB 开始工业生产 ,随后 ,作为有机氯类农药、工业溶剂、原材料的有机氯化合物得到开发
1939	发现 DDT 的杀虫效果 ,DDT 作为杀虫剂开始工业生产
1945	第二次世界大战结束 ,有机氯化合物的民用增加
1950	发现 DDT 显示活性雌性荷尔蒙特性
1958	美国修改包装法明确规定 ,在包装肉类油性食品时禁止使用聚氯乙烯材料
1962	美国海洋生物学家卡逊的著作《寂静的春天》出版发行 ,警告以 DDT 为代表的杀虫剂、化学合成物质会带来的污染问题
1962	越南战争中 ,美国使用含二噁英的枯叶剂
1963	美国科学工作者查明 ,二噁英会导致畸形儿
1966	瑞典科学家发现 PCB 对海洋的污染
1968	日本九州发生因食用被 PCB 污染的米糠油使鸡和人中毒的事件 ,PCB 对环境的污染问题开始引起注意 ,发现 DDT 对哺乳类动物和鸟类产生雌性荷尔蒙影响
1970	DDT 的使用达到最高峰期 ,全世界每年生产量为 10 万 t 左右
1971	北欧各国制定 PCB 控制法规
1972	美国提出有害物质限制法案 ,禁止使用农药 DDT ;日本开始限制 PCB 的使用 ,PCB 生产停止

续表

时 间	合成、使用、发现毒性或被禁用
1973	经济合作与发展组织(OECD)环境委员会通过“限制多氯联苯(PCB)保护环境决议”,规定了除特殊用途外必须禁止使用PCB的义务
1975	美国弗吉尼亚州受到杀虫剂污染的14名工人的精子分析结果表明,精子运动低下,异常精子多有出现
1976	意大利塞维索的农药工厂发生二噁英污染,荷兰从城市垃圾焚烧炉的排气中检出二噁英,美国禁止生产PCB类产品
1978	美国拉伍运河(Love Canal)地下填埋场大量有害化学物质(苯、二噁英等含氯化合物)的泄露,使五大湖受到污染
1987	美国环保局查出纸制品中的微量二噁英
1988	北海海豹大量死亡,怀疑是北海污染(特别是PCB污染)引起免疫力下降所致
1999	比利时肉鸡饲养场的鸡饲料被二噁英污染,导致当时的比利时政府辞职,经济损失超过10亿欧元
2001	全世界100多个国家和地区的代表签署了《关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约》。公约规定:签约国家将在25年内停止或限制使用12种持久性有机污染物

2004年5月,《关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约》正式生效,它是继1987年《保护臭氧层的维也纳公约》和1992年《气候变化框架公约》之后第三个具有强制性减排要求的国际公约,是国际社会对有毒化学品采取优先控制行动的重要步骤。这象征着走可持续发展之路、实现人与自然和谐发展又一次成为全世界的共识,标志着人类对于人与自然关系的认识进一步深化。

2) 农药

第二次世界大战以前,农业生产中使用的农药主要是含砷或含硫、铅、铜等的无机物,以及除虫菊酯、尼古丁等来自植物的有机物。第二次世界大战期间,人工合成有机农药开始应用于农业生产。到目前为止,世界上化学农药年产量近200万t,约有1000多种人工合成化合物被用作杀虫剂、杀菌剂、杀藻剂、除虫剂、落叶剂等类农药。这些农药大量施用,造成严重的农药污染,对人体健康形成严重威胁。

目前使用的农药,有些在较短时间内可以通过生物降解成为无害物质,而另一些(如有机氯类)农药却难以降解,是残留性强的农药。蔬菜农药残留超标,会直接危及人体的神经系统和肝、肾等重要器官。同时残留农药在人体内蓄积,

超过一定量后会导致一些慢性疾病,如肌肉麻木、咳嗽等,甚至会诱发血管疾病、糖尿病和癌症等。

我国是一个农业大国,农药在防治农作物病虫害,挽回农产品损失,保障人类基本生活条件等方面发挥着非常重要的作用,每年农药防治的虫害、病原菌、草害和鼠害至少为农业和林业产品挽回了 30% ~ 40% 的损失。目前,我国已成为世界排名第二的农药生产和使用大国。

由于我国的农药使用量大、面积较广,再加上对农作物病虫害的防治过于依赖化学农药,忽视综合治理措施,尤其是生物防治和其他无公害的防治技术,因此,我国的病虫害防治技术整体水平较低,农药污染问题比较突出。另外,我国现行的农药安全标准过低也不利于提高我国农产品的卫生质量。国际食品法典对 176 种农药在 375 种食品中规定了 2439 条农药最高残留限量标准,我国自定标准与之相差悬殊。1990 年以来,我国对欧洲、日本、美国等国家出口的鸡肉、猪肉、兔肉、茶叶、蔬菜等农产品,由于农药残留、兽药残留及重金属等有毒有害物质超标,被拒收、扣留、退货、销毁和中止合同的现象时有发生,许多传统大宗出口创汇农产品被迫退出了国际市场。

为了保障人民身体健康、保护生态环境,农药工业的发展必须走可持续发展的道路。由于农药从生产到使用,全程都有污染环境的风险,因此需要从生产、加工、使用、管理、法制等各方面共同努力。显然,从生产源头控制污染是最有效的措施,因此必须从农药产品的源头创新着手,研究开发超高效、超低毒、低残留以及环境相容性的农药、生物防治和其他无公害农作物病虫害的防治技术。另外,还需要进一步完善法规体系、检测体系和管理体系,阻断有害农药品的投产,重点抓好剧毒、高毒农药和农产品农药残留的监督管理。

3) 重金属和放射性物质

密度在 $5\text{g}/\text{cm}^3$ 以上的金属统称为重金属,如金、银、铜、铅、锌、镍、钴、镉、铬和汞等 45 种。从环境污染方面所说的重金属,实际上主要是指铅、汞、镉、铬以及类金属砷等生物毒性显著的重金属,有时也指具有一定毒性的一般重金属,如锌、铜、钴、镍、锡、锰等,下面对几种主要的重金属和放射性物质进行简要介绍。

(1) 铅

大气中的铅主要是细颗粒,最大直径 $10\mu\text{m}$,可长期悬浮在大气中。铅也存在于城市污水和工业废水中,粘附在其他固体颗粒上一起排入废水接收池。人、动物和鱼类主要是通过呼吸和饮食等方式摄入食物、水、土壤或灰尘中的铅。酸雨增加铅在水中的溶解度,部分地区的酸性降水也可能导致铅含量的增加。铅还会通过食物链在水生物中逐渐积累,并最终进入人体。

铅中毒是全球性的健康问题,引起人体内铅含量超标的因素非常多。铅毒

主要来自于燃煤、金属冶金、化学工厂和军需品排放的废气和废水,交通行业的汽车尾气(含铅汽油)和汽车蓄电池中再生铅。另外,许多日常生活用品也含铅,例如玩具、含铅家庭装饰材料、油漆、涂料、含铅化妆品、口红、爽身粉、金属餐具、含铅容器、学习用具等。人们所处的环境、日常生活饮食习惯、所用的餐具、化妆品、家具等都有可能使人体内积蓄超量的铅。

在上述的各种铅污染源中,含铅汽油是对公众健康危害最大的。目前在全球仍有许多国家用含铅汽油作为动力来源。环境中铅约 90% 来自汽车废气排出的颗粒,它通过呼吸道进入人体肺中。在认识其毒性之前,四乙基铅($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{Pb}$)作为提高辛烷值和抗爆剂已经使用了许多年,所释放的含四乙基铅废气,具有很大的毒性。

(2) 汞

汞,俗称水银,是惟一的液体金属,环境中任何形式的汞均可在一定条件下转化为剧毒的甲基汞。

汞是一种具有严重生理毒性的化学物质,汞的有机化合物甲基汞能导致水俣病。近年来的研究表明,甲基汞对人类的侵害比以前预想的要严重和广泛得多。它可以穿过胎盘屏障侵害胎儿,使新生儿发生先天性疾病。除了神经系统受到损害外,儿童的免疫系统和循环系统的发育也受到侵害。

人类受汞污染伤害的途径有很多,但大多数人是因为食用了被汞污染鱼类和海洋哺乳动物。由于人类排放的汞随着大气和洋流四处流动,因此全球的鱼类都可能受到不同程度的污染。在海洋中处于生物链最高层的鲨鱼、箭鱼、枪鱼、带鱼等大型鱼类以及海豹体内的汞含量最高。

空气中的汞能够在数千千米范围内传播,是一种全球性污染物,具有跨国污染的属性。2003 年 2 月 3 日,联合国环境规划署在内罗毕发表了《全球汞评估》的报告,报告中指出,自工业革命以来,汞在全球大气、水和土壤中的含量已增加了 3 倍左右,工业区附近汞的含量更高,汞污染的不断加剧对人类健康和环境造成极大危害,在全球产生了重大的不利影响。目前全球含汞量的持续增加主要是人类活动造成的,各种人为源每年向大气排放汞的量为 1900 ~ 2200t,其中以煤为燃料的火力发电和焚烧垃圾每年向大气中排放的汞达 1500t,占人类向大气排放汞的 70%,而亚洲排放 860t,为全球最高,其次为非洲、欧洲和北美洲(图 3.5)。其他造成汞污染的人类活动还包括金、银等有色金属和汞的开采和加工、水泥和氯碱生产、使用荧光灯管、生产含汞电器和电池等。

中国是世界上用汞量最大、排汞量最大、汞污染最严重的国家。2000 年世界汞产量约 2000t,而我国汞的年使用量超过 900t,进口占 70% 左右。

联合国环境规划署提出了要制定全球性的汞减排计划,包括加强用汞和汞

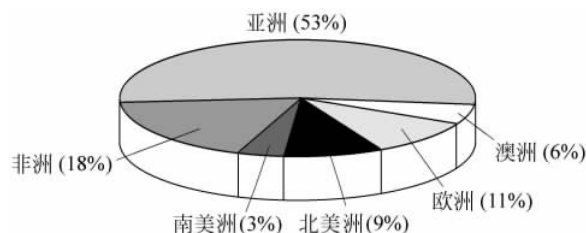


图 3.5 全球各大洲汞排放量分布

排放的管理,制定减少全球汞排放计划,并计划签订具有约束力的处理汞问题国际文书。然而,中国汞污染研究和管理严重滞后于形势要求。迄今为止,我国对汞的生产、进口、加工、利用、排放情况的统计数据匮乏,相关法律法规不健全,没有建立完善的排放标准对汞排放进行约束,在开发减少汞排放量和大气汞排放源治理技术方面的工作也很落后。

(3) 砷

在环境化学污染物中,砷是最常见、危害居民健康最严重的污染物之一。砷是广泛分布于自然界的非金属元素,环境中的砷常以化合物形式存在,常见的三氧化二砷(砒霜)易溶于水,剧毒。

砷污染的主要来源为:①砷化物的开采和冶炼。特别是在我国流传广泛的土法炼砷,常造成砷对环境的持续污染。②在某些有色金属的开发和冶炼中,常常有或多或少的砷化物排出,污染周围环境。③砷化物的广泛使用,如含砷农药、玻璃、木材、制革、纺织、化工、陶器、颜料和化肥等。④煤的燃烧,可致不同程度的砷污染。

许多研究认为食物链传递是人体摄入砷的主要途径之一。对于以稻米为主食的国家,水稻对砷的吸收积累是一个关系到人体健康的重要环境问题。在我国由于矿业活动和自然因素(地下水污染)也导致大面积的土壤砷污染,对当地乃至区域的食物安全和人体健康构成严重威胁。

各种砷污染可视情况引起急性、亚急性和慢性砷中毒。急性中毒多为误服或使用含砷农药或大量含砷废水污染用水所致。1972 年日本因砷污染奶粉造成 1.2 万余婴幼儿急性中毒,死亡达 130 余例。我国的冶炼企业由于大量超标排放废水、废气,导致 1963 年、1970 年和 1978 年 3 次大规模居民急性砷中毒事件,患病总人数超过 1 万人次。这些典型的突发性公共卫生事件,虽已事隔多年,但我们应保持警惕,不遗余力地唤起民众的环保意识和应急处理理念。

在我国调查的公害危害中,环境砷污染引起的慢性中毒病例最多。直至目前,已有至少 10 个省、自治区发现了饮水型砷中毒。按照 WHO 的水砷标准,中

国铀中毒危害病区的暴露人口高达 1500 万之多,已确诊患者超过数万人。

此外,砷化物的致癌作用已为国际癌症研究机构(IARC)所肯定,具有潜伏期较长的远期效应。1968 年曾报告过台湾西南沿海地区居民,因长期饮用高砷水导致皮肤癌增加,在 40 421 位居民中发现皮肤癌 428 例。湖南雄黄矿区职工 1971—1982 年间诊断肺癌 22 例,占同期恶性肿瘤的 44%。砷除可引起皮肤癌及肺癌外,还有报道可引起肝、食管、肠、肾、膀胱等内脏肿瘤和白血病。

(4) 氡

谈起室内污染物,大多数人不知道氡气,将其同氨气、甲醛混为一谈。氡是由放射性元素镭衰变而来,而镭又是由铀衰变而来。氡在衰变过程中释放出 α 射线。由于铀在地球壳层中存在很广,所以镭和氡在岩石、土壤和水中广泛存在。

氡无色、无味、无臭,是一种惰性气体,不与其他化学物质反应。它密度较大,通常在空气的底部。氡主要是通过呼吸进入人体,对肺细胞组织造成损伤,最终诱发癌变。氡被世界卫生组织公布为 19 种主要环境致癌物之一,且被国际癌症研究机构列入室内主要致癌物。氡不仅会增加患癌尤其是肺癌、败血症等疾病的可能,而且会因为对人体细胞的机质性损伤带来对子女甚至第三代的潜在伤害。根据美国环保署(EPA)提供的数据,在美国,由于氡污染每年致死 21 000 人,超过了艾滋病每年的致死人数。

室内氡气污染具有长期性、隐蔽性、危害大和不易彻底消除等特点。对于室内环境,即使将氡驱散干净,但消失的只是已形成的氡,与此同时,镭还在不断地衰变出氡。通常镭经过 5~6 个半衰期(大概 1 万年)后才会消失,氡也会随之消失。因此,可以认为室内的氡是不随时间而消失的。

室内环境中的氡主要来自于地基下岩石(土壤)中的镭和能作为氡通道的地质构造裂缝。其次是岩石建材(指直接取自岩石,或经搀进配料加工而成的建材),例如花岗岩、大理石、板石、砂岩、玄武岩、辉绿岩和建筑用沙以及人造石材、陶瓷砖和洁具、水泥、混凝土等,其中尤以花岗岩、砂岩和陶瓷砖的放射性为最高。第三是生活用品(水、燃料等),在燃烧天然气、石油液化气或煤时,如果室内通风不好,其中的氡将全部释放到室内。对于 3 层以下的低层建筑,室内环境中的氡主要可能来自地基下的岩石(土壤);对于 3 层以上的高层建筑,氡可能主要来自室内建材,特别是含有偏高铀的花岗岩或陶瓷砖等。地下室、别墅、封闭性较强的办公楼、使用了灰渣砖的房屋,室内氡浓度容易偏高。

为了保证人民身体健康与安全,各国已开始重视室内氡的危害。1996 年,我国就颁布了《住房内氡浓度控制标准》,新建住房内氡浓度的控制标准为平衡当量氡浓度年平均值 $100\text{Bq}/\text{m}^3$,已建住房内的氡浓度控制标准为平衡当量氡浓度年平均值 $200\text{Bq}/\text{m}^3$ 。

(5) 其他

除了上面介绍的重金属和放射元素对人体的危害外,还有许多对人体有害的金属元素。重金属中毒和放射元素对人体的辐射通常与职业有关,因此,职业病的防止要引起人们的高度重视。下面是与镉、铬、锰、镍和锌等重金属有关的行业。

- 镉:镉制造业、铅及锌的熔铸业、电镀业、塑料稳定剂制造、镉镍电池制造业、焊接镀镉物质、合金制造业、色料业、电子制造业、宝石制造业。
- 铬:电镀业、金属工业、彩色电视影像管制造、铜刻、玻璃业、石油纯化、照相业、照相制版、水泥使用、不锈钢(琢磨)、纺织业(色料)、焊接业。
- 锰:主要来自钢铁制造、焊接、采矿及提炼过程中所产生的粉尘。另外有机锰也用作有机铅的代用品,作为燃料抗爆剂。
- 镍:镍提炼业、镍合金业、电镀业、焊接业、镍-镉电池业、制玻璃瓶业、制钱币业、珠宝业、陶器业、染料业、计算机零件及磁带业。
- 锌:合金制造、陶器业、化学品合成、除臭剂制造、消毒剂制造、电池制造、染料制造、电镀业、电子工业、镀锌业、制纸业、漆料及色料业、制造业、橡胶业、剥制业、焊接业、木材防腐业。

3.8 小结

本章介绍了全球气候变化、臭氧层破坏和损耗、酸雨污染、空气污染、水污染、固体废弃物和毒害物质污染等当今世界和我国面临的环境问题,使读者对环境问题的严重性有一个比较全面的了解。

中国污染严重的主要原因,首先是使用能源的方式,我国的煤占全部能源消耗的70%左右,而煤是含污染物最多的燃料;其次在于经济结构,尤其是工业结构,我国工业特别是重工业在国民经济中所占的比重很大,因此,单位国民生产总值排出的污染量比其他同等国民收入的国家大;其三是人口众多,经济高速发展和城市化速度加快。

目前我国已成为世界第一资源加工消费和第二能源消耗大国,是世界的制造工厂。大量国外初级资源加工产业不断向我国转移,而这些产业具有高物耗、高能耗和高污染的特点,加上我国的内需也在持续上升,这些因素必然导致资源匮乏、能源短缺、环境污染等严重问题。如何解决发展-污染这一对矛盾,成为21世纪我国工业面临的重大课题。

参考文献

不破敬一郎. 1995. 地球环境手册. 全浩等译. 北京: 中国环境科学出版社
地球的生态环境问题.

http://www.ep.net.cn/cgi-bin/ut/topic_show.cgi?id=10554&h=1#11216

东北地理与农业生态所. 2004. 我国汞污染防治工作亟需加强. 中国科学院网.

<http://www.cas.ac.cn/html/Dir/2004/05/28/7490.htm>

郭汉生 杨志保 汪山编. 1997. 水资源知识问答. 郑州: 黄河水利出版社

毛文永 文剑平. 1993. 全球环境问题与对策. 北京: 中国科学技术出版社

石弘之. 1992. 地球环境报告. 北京: 中国环境科学出版社

孙贵范. 2003. 中国面临的水砷污染与地方性砷中毒问题. 环境与健康展望 2003 年 12 月刊,
水信息网.

<http://www.hwcc.com.cn/newsdisplay/newsdisplay.asp?Id=91553>

太原环医所. 2003. 砷污染: 严重的公共卫生问题. 光明日报 2003 年 10 月 16 日.

<http://www.china.org.cn/chinese/huanjing/423291.htm>

中国国家环保总局. 2004. 2003 年中国环境状况公报.

<http://www.sepa.gov.cn/eic/649371571659472896/20040602/1050945.shtml>

中国国家环保总局. 中国的海洋环境保护. 2004.

<http://www.sepa.gov.cn/eic/652466692596695040/20040602/1050958.shtml>

大气污染. 中国环保网.

<http://211.167.68.243/chinese2/pollute/air/aboutairp.html>

中国科学院计算机网络信息中心. 酸雨的形成.

<http://www.kepu.net.cn/gb/earth/acidrain/case/index.html>

中国科学院计算机网络信息中心. 酸雨形成原因.

<http://www.kepu.org.cn/gb/earth/weather/pollution/pl014.html>

朱莉·斯托弗著. 2000. 水危机. 张康生 韩建国译. 北京: 科学出版社

Allen D T, Shonnard D T. 2002. Green Engineering: Environmentally Conscious Design of
Chemical Processes. New Jersey: Prentice-Hall Inc., Upper Saddle River.

Intergovernment Panel on Climate Change. Introduction to Climate Change.

<http://www.grida.no/climate/vital/01.htm>

Intergovernment Panel on Climate Change. Houghton J T, Milho G M, Callander B A, et al. ed.
1996. Climate Change 1995: The Science of Climate Change. Cambridge: Cambridge University
Press

Molina M J, Rowland R S. 1974. Stratospheric Sink for Chlorofluoromethanes: Chlorine Atom-
Catalyzed Destruction of Ozone. Nature 249: 810~812

Phipps E. 1996. Overview of Environmental Problems. National Pollution Prevention Center for

Higher Education ,University of Michigan ,Ann Arbor ,MI.

<http://www.css.snre.umich.edu>

United Nations Environment Programme. A Simplified Guide to the IPCC 's " Climate Change 2001 : Mitigation ".

http://www.unep.org/themes/climatechange/PDF/ipcc_wg3booklet_en.pdf

United Nations Environment Programme. Climate Change Information Kit.

<http://www.unep.org/themes/climatechange/PDF/infokit%202003-E.pdf>

United States Environmental Protection Agency. Six Principal Pollutants.

<http://www.epa.gov/air/airtrends/aqtrnd01/sixpoll.html>

United Nations Environment Programme. GEO Year Book 2003.

<http://www.unep.org/geo/yearbook/yb2003/pdf.htm>

United Nations Environment Programme. Global Mercury Assessment. 2002.

<http://www.unep.org/GC/GC22/Document/UNEP-GC22-INF3.pdf>

United Nations Environment Programme. How Will Global Warming Affect My World ?A Simplified Guide to the IPCC 's " Climate Change 2001 : Impacts , Adaptation and Vulnerability ".

http://www.unep.org/themes/climatechange/PDF/ipcc_wgii_guide-E.pdf

4.1 传统工业的特点

工业生产是人类利用资源获取价值实现的经济活动,其目的是为了增加产出和经济收入,以改善人类的福利水平。自 18 世纪以来,工业革命开创了机器大生产的新时代,以机器为代表的现代工业的出现,使世界面貌发生了根本性的变化。人类开始对自然资源进行大规模、高强度的开发和利用,带来了前所未有的经济繁荣,极大地增进了人类的福利,创造了以巨大物质财富为特征的现代工业文明。人类似乎可以全面脱离自然,控制自然,改造自然。

然而,目前的工业生产主要是以大量消耗能源和资源为特征的粗放型发展模式。这种发展模式虽然刺激了经济的快速增长,但是以浪费资源和牺牲环境为代价的。从生产与环境和资源的关系角度看,传统工业生产方式有以下几个特征和弊病:

- 它是一种以不可更新资源为主的工业化生产方式。煤、石油、天然气和其他矿产资源一直是工业各部门特别是重工业部门的能源和原材料的主要来源。
- 它是一种高资源耗费的工业生产方式,与低投入、低产出的传统农业相比,传统工业化的生产依赖于大量的自然资源投入,能源和原材料的耗费用量十分巨大,造成了某些重要资源的严重短缺。
- 它是一种高污染的工业生产方式。传统工业生产在对自然资源的开采和加工生产以及在工业品的使用过程中,都可能产生废气、废液、废渣等污染物质。工业“三废”一直是造成环境污染的主要污染源。
- 它采用的基本上是一种单向非循环的工业生产流程。这个过程可以简单表示为:资源→加工转换→产品。由于对必要的资源循环利用和环境

保护的忽视,在相当程度上加深了资源的耗费和环境的污染。

上述种种弊病表明,传统工业发展模式的不可持续性,对生态破坏无所顾忌的工业生产方式无疑是在“自我毁灭”。迫使人们对工业化历程中传统的“高投入、高消耗、高污染”的发展模式进行深刻的反思。

显然,工业化引发的危机,必然要从工业本身入手。然而,在现实的选择中,人们并不希望限制或放弃工业发展以致抛弃工业化成果来谋求危机的解除。事实上,全球日增的人口及其对物质资料需求的刚性增长说明,这种想法也是行不通的。人们所希望的是,在创造和享受工业文明成果的同时,最大限度地减轻它的负面影响,从而达到持久地实现福利增长和人与自然的和谐相处。因此,转变传统工业化战略,代之以一种新的、与环境相容的工业生产方式,无论在理论上还是在实践上都变得十分迫切。

4.2 可持续发展战略的形成

早期对环境污染采取的是末端治理方式。它是对现有的工业体系进行局部的修修补补,诸如制订越来越严格的“三废”排放标准、增加各式各样的末端处理装置(小到汽车尾气净化装置,大到填埋处理核废料的庞大设施),以达到有限提高能源使用效率和环境保护的目的。这种治理方式耗资巨大,我国在“七五”、“八五”期间,环保投资(主要是污染治理)分别占GDP的0.69%和0.73%，“九五”期间有所提高,接近1%,而发达国家已经超过了2%,这也使许多政府部门和企业感到很大的经济压力,有的甚至不堪重负。这种传统的末端治理环保战略,将环境保护与经济发展割裂开来,已被证明不能保障经济的可持续发展,是无奈和短视的行为。

在这种情况下,人们产生了源头治理的思想,提出了清洁生产的概念。清洁生产最早可追溯到1976年,欧共体在巴黎举行的“无废工艺和无废生产国际研究会”上提出的“消除造成污染的根源”的思想,其后在西方国家得到广泛响应。1979年,欧共体理事会就宣布推行清洁生产政策。美国于20世纪80年代在化工行业率先进行污染预防审计,此后各国相继建立了各种清洁生产法规和清洁生产审计,极大地刺激了各国企业清洁生产的开展。1990年10月美国国会通过了《污染预防法案》,这是美国首次从法律上确认污染首先应清除或削减在其产生之前,肯定了以污染预防取代曾长期采用的末端处理为主的被动污染控制政策。目前,清洁生产作为可持续的生产方式已成为共识,全球约30个发展中国家已经在联合国环境署协助下建立起了国家清洁生产中心,并以此来推动本

国清洁生产的进行。

我国是国际上公认清洁生产搞得最好的发展中国家,1997年4月国家环保局颁布了《关于推行清洁生产的若干意见》,1999年5月国家经贸委颁布了《关于实施清洁生产示范试点的通知》,1999年10月,我国政府在新出台的《国际清洁生产宣言》上郑重签字。2002年6月全国人大正式通过了《中华人民共和国清洁生产促进法》,以法律的形式来推动清洁生产的进行。

然而,清洁生产主要是针对企业具体的制造过程,是独立公司的行业战略,人们能否在更多的公司乃至一个地区实施清洁生产?于是根据生态学和生态经济学理论建立的生态工业理念便应运而生。

按照自然生态学的原理,自然界的生物与非生物共同形成了一个生态系统。在这个系统中,高低级生物间、非生物与生物间组成了一个由低到高,由简单到复杂的生物食物链。每一种非生物与生物都是这个食物链中的一个环节,能量与物质在这个食物链中逐级传递,由低级到高级,又由高级到低级循环往复,形成一个相互关联和互动的生物链,从而维持自然界各物质间的生态平衡,保证了自然界持续不断的发展。

人们受到自然生态系统的启发,对多工业系统进行分析比较,发现不同的工业系统之间也与自然生态系统中的各种物质一样,在一定的条件下存在相互联合作用。

从20世纪70年代开始,丹麦卡隆堡工业园区为了降低成本和达到环保法规的要求,开辟了一条革新性的废物管理利用途径。简言之,就是把甲厂产生的废料和副产物用作乙厂的生产原料。当时称之为“工业共生”现象,这就是生态工业的雏形。虽然工业生态思想产生得较早,但将它作为一门科学进行研究还是近十几年的事情。

近年来,探索工业经济与生态环境相协调的可持续发展的现代工业新模式问题,成为国际社会、各国政府、环境保护界和工业界共同关注的迫切问题。1991年“世界工业环境管理大会”审议了“工业持续发展宪章”,同年,联合国工业发展组织提出的“生态可持续性工业发展(ecological sustainable industrial development)”概念,就是“在不损害基本生态进程的前提下,促进工业在长期内给社会和经济利益作出贡献的工业化模式”。该概念兼顾了工业的经济发展、环境保护和资源的可持续利用问题,是替换以“高投入、高消耗、高污染”为特征的传统工业模式的最佳模式,标志着可持续发展工业理念的诞生,指明了未来工业的主导发展方向,即由传统工业发展模式转向生态工业的可持续发展模式。

目前,已经有了一系列与资源、环境和可持续发展相关的理论,例如绿色化学、清洁生产、产业生态学以及循环经济等方面的书籍。然而,它们只适用于一

定的领域和应用范围。例如,绿色化学和清洁生产涉及的内容主要集中在局部的污染预防,大都未从工业系统的整体来考虑问题,也很少涉及产品的使用过程。产业生态学和循环经济虽然是从宏观的角度考虑问题,但在指导工业实践活动时往往只能给出方向性的指南,不能给出具体的、在技术和经济上可行的措施和方法。更重要的是,它们均未将工业过程和产品与生态环境问题定量地关联起来,没有将环境问题融入现有的工程学科。

如何在工业领域系统地开展绿色工程活动,以提高资源和能源利用效率,减少工业过程和产品对生态环境和人类健康的危害,对大多数科技工作者来说,缺乏相应的理论知识作为指导。因此,需要建立一套完整的绿色工程理论和方法,用于指导工业实践活动。

4.3 绿色工程

绿色工程是以经济性与可行性为前提的过程和产品的设计、商业化和使用,其目的是最大程度地减少源头污染和降低对人类健康及环境的危害。对于某一工业项目,一旦确定了工艺路线,选择了设备,建成了装置,再来考虑废物削减和循环回收利用方案,不但非常困难,而且要付出高昂代价。另外,尽管污染预防的机会存在于整个工业过程和产品的生命周期中,但在研究开发和设计阶段,污染预防的可能性最大、效益最好。因此,绿色工程的理念是,在过程或产品的设计和开发的早期阶段,为了保护人类健康和环境所作的决策具有最大的影响和效果。

开展绿色工程实践活动,工程技术人员必须遵从下述原则:

- (1) 采用系统分析方法并综合多种环境影响评价手段,对过程和产品设计、制造和管理进行全盘考虑;
- (2) 在保护人类健康和福祉时,也应该保护和改善自然生态环境;
- (3) 在从事工程活动时,要从生命周期的角度考虑;
- (4) 确保进入和离开系统的物质及能源尽可能的安全和无害;
- (5) 尽量减少自然资源消耗;
- (6) 尽可能防止废物产生;
- (7) 发展和实施工程方案时要了解当地的风土人情;
- (8) 创造新的工程解决办法,通过技术的改进、革新和发明实现可持续发展;
- (9) 积极促使社会 and 投资者参与绿色工程的发展。

开展绿色工程实践活动,重要的是了解什么是环境影响的本质,这样才能着

手减少或消除环境影响。现在,有关环境的数据越来越完整,评价手段和方法也越来越多。即使新合成的化学物质,其物化性质、归宿、毒性、致癌性等都可以评估和计算。有了这些化学物质的特性数据后,人们就可以评价它们对环境的影响了。

将环境评价手段和污染预防的理念与传统的工程学科相结合,就构成了绿色工程的主要特色。

基于上述绿色工程的定义、原则和相关的论述,本书包括下面3个部分:

(1) 第一部分:资源、环境与工业的可持续发展,介绍现代工业文明发展历程、资源和环境问题、可持续发展战略与绿色工程等(第1~4章);

(2) 第二部分:微观和介观尺度的绿色工程,主要介绍污染物排放量以及对生态环境和人类健康影响的定量评估方法(第5~6章)、微观和介观工业过程的绿色工程原理(第7~9章)、最佳绿色工程方案的筛选和评价(第10章);

(3) 第三部分:宏观尺度的绿色工程,是从更广阔的时空视角考虑与工业有关的资源和生态环境问题(第11、12章)。

第一部分主要介绍国内外资源和环境问题的基本情况,使读者产生危机意识,树立节约资源和保护生态环境的思想。第二、三部分是一套比较完整的绿色工程原理和应用方法,了解和掌握了这两部分内容的读者可将它们用于工业实践活动中。第二、三部分各章的内容和它们之间的关系如图4.1所示,上部框图是绿色工程采用的主要评价方法和手段,下部框图是微观-介观-宏观的绿色工程原理。

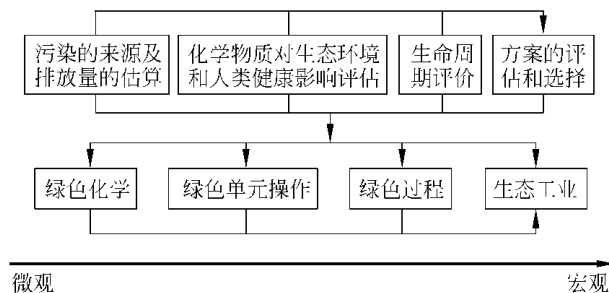


图 4.1 绿色工程的主要内容和它们之间的关系

显然,绿色工程是化学、化工、生态学、环境科学、经济学、系统工程学和信息学科相互交叉和综合的一门新的工程学科,它涵盖工业体系的每个环节,既包括微观和介观尺度的局部内容,也涉及宏观的设计和规划,同时兼顾经济效益、资源和环境以及人类健康,是现有的工程学科朝可持续发展方向的转变。

与传统的工程学科不同,绿色工程是将工业过程和产品与生态环境定量地关联起来,把资源和环境问题融合到传统的工程学科,在其涉及的每个环节均考虑环境问题,使读者了解如何在更宽的领域思考和解决问题,为广大工程技术人员提供从事绿色工程活动的方法和手段。

4.4 小结

传统工业领域解决环境问题的途径和方法是废物的末端处理,即“先污染,后治理”。末端处理的种种弊端已经在现行的工业体系中暴露无遗,人类也为此付出了惨重的代价。目前,以单个企业为对象的清洁生产是我国重点推广的工业生产方式,而以工业生态学为指导的生态工业,无论是从社会经济发展,还是从环境保护角度来看,更是工业发展追求的理想模式。

如何在工业领域系统地开展绿色工程活动和生态工业的建设,需要建立一套完整的绿色工程理论和方法。为此,本书将在后续的两部分中介绍绿色工程原理与应用的知识,为从事绿色工程活动的读者提供理论方法和指导。

参考文献

- 代铜. 1995. 试论生态工业的基本思想. 生态经济, 3: 49 ~ 52
- 段宁. 2001. 清洁生产、生态工业和循环经济. 环境科学研究, 14(6): 1 ~ 8
- 胥树凡. 2001. 推进生态工业发展, 建立循环经济模式. 中国环保产业, 12: 22 ~ 23
- 杨文举, 孙海宁. 2002. 发展生态工业探析. 生态经济, 2: 56 ~ 59
- Shonnard D, Allen D, Nguyen N et al. 2003. Environmental Science & Technology, 37(23): 5453 ~ 5462
- United States Environmental Protection Agency. What is Green Engineering.
www.epa.gov/oppt/greenengineering



第二部分

微观和介观尺度的绿色工程

- 5 环境污染的来源及其排放速率的估算
- 6 化学物质对生态环境和人类健康的影响
- 7 绿色化学
- 8 绿色单元操作
- 9 绿色过程
- 10 绿色工程方案的评估和选择

环境污染的来源及其 排放速率的估算

环境是人类活动排放废弃物的场所,它具有很大的容量,并且能对大部分废弃物起转化作用,使它们变成能被自然系统吸收的物质,减少它们的有害性。因此,人类活动对环境的影响通常难以迅速地察觉,需要经过数年、数十年,甚至数百年才能显现。大部分废弃物是无害的,容易被自然系统吸收,只有少部分含有有害的化学物质,并且这些化学物质难以转化成无害的物质。因此,对于任何一个工业过程,我们应该了解有关化学物质的生产和使用过程是否存在对环境对人类健康的重大危害。如果存在,危害的途径又是什么?如果该化学物质排放到环境中,它是自然降解还是长期存在于自然界之中?如果能够降解,它的降解产物是否存在危害?只有了解了各种化学物质对环境和人类健康影响的特点,才能采取有效的措施确保环境有害废弃物转化速度不低于它们产生的速度,使人类有一个安全生存的环境。

当然,完全弄清上述问题是很困难的。现在每年商业生产的化学物质约1万种,同时还有超过1000种化学物质正在研究开发中。任何化学物质的使用都有对人类健康和环境潜在危害的可能性,但我们现阶段还不可能准确地去评估它们对环境的所有影响。尽管如此,在现有科技水平下开展化学物质对环境影响的分析研究是很有必要的,也能使我们从中获得大量的有用信息。

化学物质对环境和人类健康的影响可以通过一系列的指标来衡量。通过对这些指标进行比较,我们可以得出工业过程和产品的不同工艺的优劣。这样,我们在设计新工艺或对现有工艺进行改造时就能采用对环境最有利的方案。评估工业过程化学物质对环境和人类健康的影响是通过下述3个步骤进行的:

- (1) 查找污染物的来源,计算它们的排放速率;
- (2) 计算各种化学物质在环境(空气、水和土壤)中的浓度;
- (3) 评估单个和所有化学物质对生态环境和人类健康的影响。

本章介绍污染物的来源及其排放速率的估算方法,而化学物质在环境中的浓度和它们对生态环境与人类健康的影响将在下一章介绍。

5.1 环境污染的来源分析

在设计一个新的绿色过程时,我们必须考虑可能出现污染物的来源和它们排放速率的大小,以便我们选择对环境有利的方案。同样,为了减少或消除现有工业过程对环境的污染,我们也必须知道该过程污染物的来源和排放速率的大小,以便采取相应的改进措施和办法。

5.1.1 污染的种类

环境污染是指人类活动所引起的环境质量下降而有害于人类及其他生物的正常生存和发展的现象。造成环境污染的原因有多种,但主要包括化学、物理和生物3个方面,其中化学方面是最主要的。化学方面的污染原因是指直接排放到环境中的有毒化学物质,物理原因是指放射性物质的辐射、振动、噪声、废热等物理作用对环境的污染,生物原因则是指各种病原菌、致病性霉菌、病毒、寄生虫卵等对人体危害和环境的污染。对于那些进入环境后使环境的正常组成和性质发生直接或间接有害于人类的变化的物质,我们均称其为污染物。而污染源则是指向环境排放有毒有害的物质或在生产环境产生有害影响的场所、设施和装置。污染源一般是按人类社会活动功能分为工业污染源、农业污染源、交通污染源和生活污染源等。人类环境中污染物质的主要来源如图5.1所示,本书所涉及的内容主要与工业过程产生的化学物质污染有关。

5.1.2 污染排放的方式

工业化学物质污染是由工业过程和产品产生的排放引起的,工业排放是指向环境中溢出、泄露、抽吸、倾注、散发、排空、卸载、注入、脱逸、沥滤、倾倒或处置化学物质的过程(包括丢弃各种含化学物质的容器)。这里所说的环境包括水、空气和土壤这3种媒介。

化学物质排放的方式在评估其对环境的影响时是至关重要的因素。首先,要确定排放是在现场还是远离现场发生的。现场排放包括向空气、地表水、土壤和地下井中的排放,不包括将商品或废弃物转运或发送到其他地方产生的

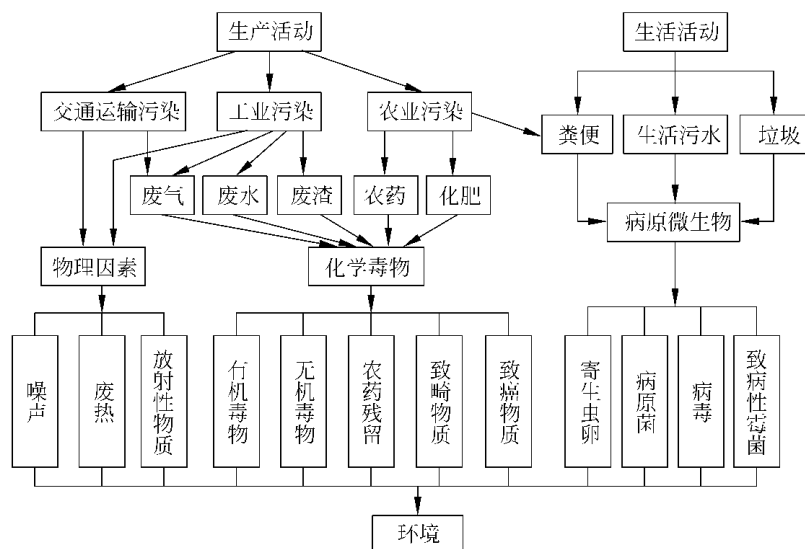


图 5.1 人类环境中污染物的主要来源

排放。

1) 大气排放

向大气中排放可分为一次排放和二次排放。一次排放是在工业生产过程或使用产品时产生的,可能来源于点源,也可能源于难以确定的非点源。点源排放通过烟囱、放空口和排泄管将化学物质排到大气中。例如化学反应器上的减压放空、精馏塔冷凝器放空,吸收和抽提塔的放空以及原料和产品储罐的放空等。

难以确定的气体排放(短时气体排放)源于难以确定的设备泄漏,如阀门和泵的密封、法兰和压缩机的泄漏以及其他难以确定的非点源排放。短时排放是不容易发现的,排放速率也比较大。在一般的工业过程中,短时排放约占百分之几到几十。

二次排放是在工业过程或产品使用时间间接产生的,它包括公用工程消耗产生的废气、废水收集系统化学物质的蒸发和溢出等。

2) 水体排放

是指化学物质由工艺流程中的排放点进入水体中,包括流程中的排水口、下水道、现场污水处理系统以及雨水冲刷等产生的排放。水体排放不包括向公共污水处理厂或其他非现场废水处理设施的排放。

3) 地下注入排放

将化学物质注入厂区的井中。

4) 土壤排放

将化学物质排放或填埋到工厂范围内的土壤中。化学物质溢出和泄漏到土地上,也属土壤排放。混入土壤中的化学物质向空气中的挥发,是难以确定的短时气体排放。

化学物质也可能被排放到天然或人工蓄水池。如果蓄水池中有挥发性化学物质,它们挥发产生的排放属难以确定的短时气体排放。若排放到蓄水池中的化学物质进入池底部的泥浆中,被泥浆吸附的化学物质属土壤排放。

5.1.3 污染物来源分析方法

工业污染物通常包含在生产过程产生的废弃物中。因此,查找某一工厂污染源必须对废弃物的来源进行全面的了解,弄清下述问题:

- (1) 共有多少种废弃物产生?
- (2) 废弃物是源源不断地产生还是偶尔出现?
- (3) 哪个工艺过程或操作过程产生废弃物?
- (4) 产生废弃物的工艺过程所用的原料是什么?
- (5) 同种废弃物是否有多个来源?

为了回答上述问题,可通过查找和分析工业过程的有关资料,从中获取需要的数据信息。包含污染物信息的资料 and 文件如下:

(1) 设计资料

- 工艺流程图;
- 物料和热量衡算;
- 操作手册和工艺说明;
- 设备一览表(规格、数量及使用介质等数据);
- 管道和仪表布置图;
- 平面和立面布置图;
- 设备布置图。

(2) 环境资料

- 危险废弃物清单;
- 排放物清单;
- 危险废弃物报告;
- 废弃物分析报告;
- 环境监测报告;
- 使用许可证。

(3) 原材料和产品信息

- 原料和产品组成；
- 物料流程图；
- 产品和原料生产记录；
- 操作记录；
- 操作程序；
- 生产计划。

(4) 经济信息

- 废弃物处理成本；
- 产品、公用工程和原料的成本；
- 操作和维护成本；
- 各部门的成本核算报告。

(5) 其他

- 公司的环境政策；
- 公司的组织结构。

值得注意的是,即使有详细的流程图,也会有很多潜在的排放源被忽略。这是因为有些排放不能直接归于流程设备的排放和工艺过程的不正常运行。这些排放一般不经常发生,容易被忽略,例如:

- 非固定的排放(短时排放,包括泄漏);
- 设备的放空(呼吸作用造成的损失等);
- 定期的设备清理;
- 输送容器(桶、油罐车和油轮等)的残留;
- 不完全的分离(蒸馏、重力分相和过滤等)。

此外,废弃物来源的确定在不同领域是不同的,需要各个行业制定各自的指导原则。下面是一个城市居民生活垃圾组成分析的简单例子。

例 5.1 随着城市人口的快速增长和人们生活水平的不断提高,居民生活垃圾也迅速增加。为了减少城市垃圾的填埋处理量,可将居民区垃圾进行分类。

解 居民小区生活垃圾组成分析如下:

可再生:纸、马口铁罐头盒、软饮料盒、玻璃瓶、塑料瓶等,占 13%;

可作肥料:有机物,占 70%;

不能回收利用:不可回收塑料、被污染的纸和卡片、泡沫塑料包装等,占 17%。

显然,如果我们能将大部分可回收和利用的生活垃圾进行回收和利用,剩下需要处理的垃圾就大大减少了。

5.2 排放速率的估算

5.2.1 排放的量化方法

除了需要确定污染排放的来源外,工业过程的排放评估还需要知道排放速率、频率、排放媒介和其他一些全面描述排放所需要的信息。因此,在评估工业过程的排放时,可遵循下述步骤:

- (1) 明确排放评估的目的和要求;
- (2) 获得或绘制工艺流程图;
- (3) 确定废弃物的种类和排放的来源;
- (4) 针对不同的排放点,选取最佳的计算排放速率的方法;
- (5) 确定步骤(4)中所需要的数据或信息;
- (6) 收集需要的数据和信息;
- (7) 量化向各个媒介排放的速率和频率;
- (8) 对上述量化的结果和不确定因素进行综合分析、总结。

排放评估需要的数据和信息由评估的目的和要求来决定。明确了评估的目的,可缩小评估工作的范围。例如,如果排放评估只是用作流程筛选评估而不是流程的详细环境风险评估,所需数据的详细程度和精确程度就不必过高,如果只需要评估排放对水体的影响,那就不必考虑向大气和土壤中的排放。

在明确了评估的目的和要求后,我们就可以根据上一节介绍的方法确定废弃物种类和排放的来源,然后针对不同的排放点,采用不同的方法计算排放速率。

对排放速率进行量化的方法很多,归纳起来主要是下面3种:

- (1) 采用实测的化学物质排放数据,或是使用物料衡算得到的排放数据。
- (2) 采用相同(或近似)工业过程中有相似排放影响的化学物质排放数据。

例如,排放系数(emission factor)就是一种替代数据。

- (3) 模拟排放评估:

- 采用数学模拟(例如工艺设计软件)估计化学物质或相似化学物质的排放;
- 采用经验法则进行排放评估。

上述方法从(1)到(3),可靠性依次降低。当然,测量数据和模型的精确程度都对上述方法的可靠性产生影响。在实际的化学物质排放的评估过程中,由于缺乏数据,可能不只是采用一种方法,而是几种方法同时使用。

最后,将各个排放源的排放速率、频率和排放媒介等有关数据进行汇总和分

析,就得到整个过程化学物质排放速率的定量数据。

为了对化学物质排放量化方法有更清楚的了解,下面分别介绍几种常见的排放量化方法。

1) 实测化学物质排放数据

对已有工业过程的化学物质排放进行评估,最好采用实测数据。下面的例子是如何使用实测数据进行排放评价。

例 5.2 一个废水处理厂日平均处理量为 1 万 m^3 ,废水的密度与水相似,即 1 t/m^3 。取样分析得到不同样品中铬 Cr(III) 的质量分数如表 5.1 所示,那么,这个废水处理厂每年需要处理多少铬 Cr(III) ?

表 5.1 不同废水样品中铬 Cr(III) 的质量分数

取样编号	Cr(III) 的质量分数/ 10^{-6}	取样编号	Cr(III) 的质量分数/ 10^{-6}
1	2.7	5	5.1
2	0.9	6	2.3
3	4.1	7	3.8
4	3.4		

解 对于上述废水处理过程,可以通过 3 种实测的数据来估算排放,它们是排放物流量、密度和化学物质浓度。

对这 7 个样品的质量分数进行平均计算,可得到 Cr(III) 的平均质量分数为 3.2 mg/kg 。将每天的平均废水处理量乘以平均质量分数和工作日,可得到每年需要处理的铬 Cr(III) :

$$1 \times 10^7 \times 3.2 \times 10^{-6} \times 365 = 11\,680 \text{ kg/a}$$

2) 替代排放数据

使用替代排放数据时,对应物质的物理和化学性质、工艺流程、操作条件 and 生产量等必须有相似性。如在例 5.2 中,若要评估 Cr(VI) 的排放速率,可以用 Cr(III) 来替代。当已知数据表明 Cr(III) 与 Cr(VI) 的浓度之比为 1000:1 时, Cr(VI) 的排放速率就可认为是 Cr(III) 的 $1/1000$ 。

3) 排放系数

排放系数通常用于气体的排放评估。一些与环境相关的组织分别给出了各自的平均排放系数,其中美国环保署出版的空气污染排放系数汇编 AP-42 最全面。AP-42 包含许多单元操作的标准大气污染物(臭氧、颗粒物、一氧化碳、氮氧化物、硫氧化物和铅)和有毒大气污染物的排放系数数据,涉及静止或移动的燃烧装置、焚化垃圾、储罐排放以及化工、冶金、矿业、食品、农业和木制品加工等行

业。读者可以从美国环保署的网址 <http://www.epa.gov/ttn/chief/ap42/> 上查找许多过程的化学物质排放系数。

另外,美国环保署最近推出的最新、最全面的排放系数数据库是 factor information retrieval (FIRE)数据系统。它包括标准和危险大气污染物的排放系数,读者可以从美国环保署的网址 <http://www.epa.gov/ttn/chief/software/fire/index.html> 下载 FIRE,在计算机上安装后可以查找标准和危险大气污染物的排放系数。

采用平均排放系数,工业装置和操作(如化学反应器、精馏分离塔、储罐和运输等)以及不定来源的排放速率 E 可采用如下公式计算:

$$E = w_{\text{voc}} EF_{\text{av}} M \quad (5-1)$$

式中: w_{voc} ——物流或装置中易挥发有机化合物的质量分数;

EF_{av} ——平均排放系数 $\text{kg}(\text{污染物排放})/10^3 \text{kg}(\text{生产能力})$;

M ——质量流量 kg/h 。

在设计新工业过程时,通常没有实测排放数据,对于现有的工业过程,因各种原因也可能缺乏一些排放数据。此时,采用排放系数估算化学物质的排放不失为一种较好的方法。

工业过程废弃物的主要来源是化学反应器、容器、管件和其他涉及化学物质的操作过程。工业排放可分为4类:工艺排放、短时排放、二次排放和储运排放。下面将介绍如何采用排放系数估算这4种不同类型的排放。

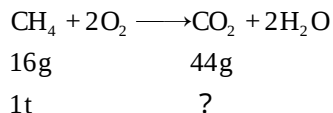
5.2.2 工艺排放

工艺排放是由工艺固有的特点所决定的,可以通过测量或工艺参数来确定。例如,从流程图中可以确定输出物流中哪些是无用产品,哪些可能产生排放,然后基于分析检测数据、物料和能量衡算或者排放系数等方法计算排放速率。下面是采用物料衡算和排放系数估算工艺排放的实例。

1) 物料衡算方法

例 5.3 估计锅炉中燃烧 1t 天然气排放多少 CO_2 。

解 假定天然气中甲烷的含量为 100%,甲烷燃烧的化学反应方程式如下:



根据物料衡算很容易得到燃烧 1t 天然气的 CO_2 排放量为 2.75t。

2) 排放系数方法

例 5.4 估计锅炉中燃烧 1t 天然气排放多少 NO_x (尾气经氨处理)。

解 对于天然气的燃烧,在 FIRE 数据库中查找到的排放系数 $EF_{av} = 50 \text{ lb} (\text{NO}_x) / 10^6 \text{ ft}^3 (\text{天然气})$ 经换算 $EF_{av} = 1.27 \times 10^{-3} \text{ kg} (\text{NO}_x) / \text{kg} (\text{CH}_4)$ 。

采用排放系数估算得到 NO_x 排放量为

$$E = w_{\text{voc}} (EF_{av}) M = 1 \times 1.27 \times 10^{-3} \times 1 \times 10^3 = 1.27 \text{ kg}$$

例 5.5 一个美国公司想要销售一种新开发的产品,代替用于制药的二甲亚砜(dimethylsulfoxide, DMSO)溶剂。按美国环保署要求,新化学物质制造前需要评估下游客户在使用该化学物质时对环境产生的排放。由于商业保密,客户仅愿意提供少量信息,即装置一年运行 50 周,每周 5 天。若该公司每年向客户提供 250 000 kg 替代品,该溶剂最终进入了环境,请估算平均每天向环境的排放量。

解 假定新化学物质的物理化学性质与 DMSO 十分相近,因此可将 DMSO 的排放系数用于评估新产品的排放。从数据库 AP-42 的 6.13 节中可以查到制药行业 DMSO 的排放系数:气体排放为 1%, 28% 进入下水道, 71% 焚化(<http://www.epa.gov/ttnchie1/ap42/ch06/final/c06s13.pdf>)。

首先计算每天新化学物质的使用量,然后采用排放系数来计算该物质向环境的排放量。

(1) 日平均用量

$$250\,000 \div (5 \times 50) = 1000 \text{ kg/d}$$

(2) 日排放量

$$\text{大气排放:} \quad 1\% \times 1000 = 10 \text{ kg/d}$$

$$\text{水体排放:} \quad 28\% \times 1000 = 280 \text{ kg/d}$$

$$\text{焚化排放:} \quad 71\% \times 1000 = 710 \text{ kg/d}$$

5.2.3 短时排放

许多工艺设备、管道和管件都可能产生难以确定的短时排放。这些排放速率与装置的新旧、质量好坏和安装是否适当有很大的关系,难以给出准确数值。表 5.2 给出了几种不同装置的平均排放系数,表 5.3 给出了有机合成厂、炼油厂和气体工厂的一些装置部件在不同操作过程中的平均短时排放系数。在缺乏实测数据时,表 5.2 和表 5.3 中的排放系数可以用来近似计算排放速率。

需要注意的是表 5.3 中排放系数的形式与式(5-1)中的形式稍有不同。因此使用排放系数时要注意区别各单位的细小差别。表 5.3 液体物料还被分成轻、重两种形式,在轻质液体中,超过 20% (质量) 的组分在使用温度下的蒸气压大于 $2.72 \times 10^{-3} \text{ atm}$ ($1 \text{ atm} = 101\,325 \text{ Pa}$)。

表 5.2 化工装置的平均排放系数

装 置	排放系数 EF_{av} (kg(排放)/ 10^3 kg(生产能力))
反应器放空	1.50
精馏塔放空	0.70
吸收装置	2.20
汽提塔	0.20
储槽/倾析器	0.02
干燥机	0.70
冷却塔	0.10

表 5.3 用于估算短时排放的平均排放系数

排放来源	物 料	排放系数 EF_{av} /(kg/h)		
		有机合成厂	炼油厂	气体厂
阀门	烃类气体	0.005 97	0.027	
	轻质液体	0.004 03	0.011	
	重质液体	0.000 23	0.0002	
	氢气		0.0083	
	不限			0.02
泵密封	轻质液体	0.0199	0.11	
	重质液体	0.008 62	0.021	
	液体			0.063
压缩机密封	烃类气体	0.228	0.63	
	氢气		0.05	
	不限			0.204
减压阀	烃类气体	0.104	0.16	
	液体	0.007	0.007	
	不限			0.188
法兰和其他接头	不限	0.001 83	0.000 25	0.0011
末端开口管线	不限	0.0017	0.002	0.022
取样口	不限	0.015		

例 5.6 某一化学制药装置包含 1400 个阀门(168 个用于气体)、3048 个法兰和其他接头、27 个液相泵、20 个减压阀以及 20 个取样口 ,工艺过程中的流体全部由易挥发有机物组成。根据表 5.3 中的排放系数 ,估算该工艺的短时排放

速率。

解 对于气相阀门,短时排放速率为

$$168 \times (0.00597 \text{ kg/h}) \times (24 \text{ h/d}) \times (365 \text{ d/a}) = 8787 \text{ kg/a}$$

对于轻质液相阀门,短时排放速率为

$$(1400 - 168) \times (0.00403 \text{ kg/h}) \times (24 \text{ h/d}) \times (365 \text{ d/a}) = 43493 \text{ kg/a}$$

将气、液阀门的短时排放量相加,得到阀门短时排放总量为 52280 kg/a。

同样,我们可以得到其他设备和管件的短时排放速率,结果汇总如表 5.4 所示。

表 5.4 设备和管件的短时排放速率汇总

设备类型	排放速率/(kg/a)	不同类型设备排放比例/%
阀门	52280	41.0
法兰	49090	38.6
泵	4680	3.7
减压阀	18270	14.35
末端开口管	320	0.25
取样口	2590	2.1
总计	127230	100

5.2.4 公用工程二次排放

工业过程动力消耗指标是影响环境的一个重要因素。表 5.5 列出渣油和馏分油燃烧无控制的排放系数,表 5.6 给出了天然气燃烧的排放系数。由于这些排放系数都是基于燃料的体积,为了将污染物的排放与过程能耗关联起来,我们必须知道燃料的热值(能量/燃料的体积)和锅炉的效率。这样,燃料燃烧时的排放速率(kg/装置·a)就可用下述式子估算:

$$E = (ED)(EF)(FV)^{-1}(BE)^{-1} \quad (5-2)$$

式中:ED——装置的能量需求,能量/(装置·a);

EF——燃料的排放系数,kg/燃料体积;

FV——燃料的热值,能量/燃料体积;

BE——锅炉效率,无因次,通常为 0.75~0.90。

表 5.5 渣油和馏出油燃烧无控制排放的污染排放系数

排放来源	EF/(kg/10 ³ L)						
	SO ₂ ^a	SO ₃	NO _x ^b	CO ^c	PM	TOC	CO ₂
电站锅炉							
6 号燃油 ,正常点火	19S	0.69S	8	0.6	^d	0.125	3025
6 号燃油 ,切向点火	19S	0.69S	5	0.6	^d	0.125	3025
5 号燃油 ,正常点火	19S	0.69S	8	0.6	^d	0.125	
5 号燃油 ,切向点火	19S	0.69S	5	0.6	^d	0.125	
4 号燃油 ,正常点火	18S	0.69S	8	0.6	^d	0.125	
4 号燃油 ,切向点火	18S	0.69S	5	0.6	^d	0.125	
工业锅炉							
6 号燃油	19S	0.24S	6.6	0.6	^d	0.154	3025
5 号燃油	19S	0.24S	6.6	0.6	^d	0.154	3025
馏出油	17S	0.24S	2.4	0.6	^d	0.03	
4 号燃油	18S	0.24S	2.4	0.6	^d	0.03	
商业 / 公共 / 居民用燃烧炉							
6 号燃油	19S	0.24S	6.6	0.6	^d	0.193	3025
5 号燃油	19S	0.24S	6.6	0.6	^d	0.193	
馏出油	17S	0.24S	2.4	0.6	^d	0.067	
4 号燃油	18S	0.24S	2.4	0.6	^d	0.067	
居民燃炉	17S	0.24S	2.2	0.6	0.3	0.299	

- a S 是硫在油中的质量百分数的分子。
- b 锅炉燃烧产生的 NO_x 中 ,居民炉产生的 NO 占 75% ,而其他锅炉均占 95%。对于渣油的燃烧 ,氮氧化物排放与渣油中的氮含量有关 ,可以采用下述经验关联式计算：
$$\text{kg}(\text{NO}_2)/10^3\text{L}=2.465+12.526(\text{N})$$
其中 N 是氮在油中的质量百分数的分子。
- c 如果操作不当或设备维护欠佳 ,CO 排放可能增加 10 ~ 100 倍。
- d 对于渣油的燃烧 ,颗粒排放系数与油的规格和硫含量有关 ,例如：
6 号燃油：1.12(S) + 0.37kg/10³L
5 号燃油：1.2kg/10³L
4 号燃油：0.84kg/10³L
2 号燃油：0.24kg/10³L

表 5.7 给出了常见的固体、液体和气体燃料的热值。

表 5.6 天然气燃烧 SO₂、NO_x、CO 和 CO₂ 的排放系数

燃烧炉类型	排放系数/(kg/10 ⁶ m ³)			
	SO ₂	NO _x	CO	CO ₂
公用工程(大)锅炉				
无控制措施	9.6	3040	1344	1.9×10 ⁶
控制 NO _x 产生	9.6	2240	1344	1.9×10 ⁶
烟道气循环	9.6	1600	1344	1.9×10 ⁶
小工业锅炉				
无控制措施	9.6	1600	1344	1.9×10 ⁶
控制 NO _x 产生	9.6	800	1344	1.9×10 ⁶
烟道气循环	9.6	512	1344	1.9×10 ⁶
商业锅炉				
无控制措施	9.6	1600	330	1.9×10 ⁶
控制 NO _x 产生	9.6	270	425	1.9×10 ⁶
烟道气循环	9.6	580		1.9×10 ⁶
居民炉				
无控制措施	9.6	1500	640	1.9×10 ⁶

注：天然气中硫的平均质量浓度为 4.6 g/10³m³。

表 5.7 常见燃料的热值

燃 料	热 值	燃 料	热 值
燃油		天然气	38 560kJ/m ³
1 号	38 186kJ/L	煤	
2 号	38 910kJ/L	含沥青	26 750 ~ 32 560kJ/kg
4 号	40 440kJ/L	亚烟煤	19 310 ~ 24 750kJ/kg
5 号	41 470kJ/L	褐煤	14 650 ~ 12 330kJ/kg
6 号	42 480kJ/L		

工业过程耗电所产生的污染物排放系数在表 5.8 中给出。如果用来发电的燃料是未知的,可以使用表中最右边一列排放系数平均值。如果没有详细说明过程的物料和能量平衡,那么电机及其他一些设备的效率就需要考虑了。电机效率通常为 0.75~0.95,与它们的大小和类型有关。耗电过程产生的排放计算如下:

$$E(\text{kg}/(\text{装置} \cdot \text{a})) = (ED)(EF)(ME)^{-1} \tag{5-3}$$

式中:ED——装置每年需电量 kW/a;

EF——排放系数 $t/(kW \cdot h)$;
ME——装置的效率。

表 5.8 发电过程产生排放的排放系数

排 放	排放系数 $\times 10^6/(t/(kW \cdot h))$			
	煤	石油	天然气	平均值*
二氧化碳	877	717	539	567
二氧化硫	8.3	5.2	0.003	4.8
氮氧化物	3.0	1.7	2.1	2.5

* 包括化石燃料、核能和可再生能的平均值。

5.2.5 容器清洗产生的排放

化学物质通常贮存在容器中 ,使用后会有一部分残留在容器中。在许多情况下 ,容器中残留的化学物质在清洗过程中全部损失或排放掉 ,产生大量的废液排放。容器清洗造成的化学物质损失与容器中化学物质的残留量密切相关 ,而容器中化学物质的残留量受许多参数影响 ,包括容器的大小、形状和材质、物质黏度、清洗方式、清洗剂的类型(水溶性或有机溶剂)和用量等。容器中残留的化学物质可采用新鲜水清洗 ,也可采用使用过的水和有机溶剂来清洗 ,这取决于化学物质在溶剂中的溶解性和是否回收废液。

可用来评估清洗容器产生的物质损失的参考数据很少。当缺乏数据时 ,可按容器中物料总量的一定百分比计算化学物质损失量 ,或者假定有一个固定的体积残留分率。

评估清洗容器产生的物质损失时 ,除了要确定需要清洗容器的类型、大小和数量外 ,还需要知道清洗容器的频率。对于化学反应器 ,如果产品质量要求高 ,那么可能每批次反应完毕后都需要清洗。频繁清洗的另一个原因是操作过程的改变 ,如进料的不同(例如颜料混合使颜色变化)、反应器中产物的凝固 ,或是设备的正常运行必须进行清洗。

为了减少容器残留物清洗造成的损失 ,应该考虑清洗污水(废液)的循环使用 ,使容器中残留物进入产品或在下一次操作中重复利用 ,这样就可能减少甚至不产生排放。因此 ,在选择清洗剂时 ,应该尽可能选择对过程和产品没有影响的溶剂 ,以便清洗剂和容器中残留物能重复使用 ,减少排放损失。

表 5.9 给出了卸料后容器中化学物质的残留系数 ,即残留量占容器容量的质量百分比。显然 ,化学物质残留量主要受卸料方法的影响 ,化学物质的黏度和设备的结构对残留量的影响较小 ,容器的材质对残留量影响更小。在估算容器

中残留液量时,应该选用容器类型、卸料方式和液体性质相似的数据。在部分数据缺乏时,必须确保采用相同卸料方式的数据。

表 5.9 容器中液体卸料后残留物质的百分率

卸料方法	容器类型	残留物质的百分率				
		表面 活性剂 ^a	水 ^b	柴油 ^c	车用机油 ^d	黏度 > 0.2 Pa · s 的物质 ^e
抽吸	钢桶	3.06	2.29	2.48	2.06	3
抽吸	塑料桶		3.28	2.61	2.30	4
倾倒	带塞钢桶	0.485	0.403	0.404	0.737	1
倾倒	敞口钢桶	0.089	0.034	0.054	0.350	0.5
重力排泄	斜底钢储槽	0.048	0.019	0.033	0.111	0.1
重力排泄	盘底钢储槽	0.058	0.034	0.038	0.161	0.2
重力排泄	盘底衬玻璃储槽	0.040	0.033	0.040	0.127	0.2

a 黏度 = 3×10^{-3} Pa · s, 表面张力 = 3.14 Pa。

b 黏度 = 1×10^{-3} Pa · s, 表面张力 = 7.73 Pa。

c 黏度 = 5×10^{-3} Pa · s, 表面张力 = 2.93 Pa。

d 黏度 = 97×10^{-3} Pa · s, 表面张力 = 3.45 Pa。

e 数据可靠性较差。

例 5.7 某工厂每年购买 42 500kg 联氨,装入钢制圆桶,然后用泵输送至工艺流程中。请估算该厂每年联氨的残留损失量。

解 从化学手册上我们知道联氨的黏度在室温下与水十分相似。使用表 5.9 中的数据,从钢制圆桶中泵出时水的损失百分率是 2.29%。我们可以使用水的数据来代替联氨估算每年的残留量:

$$42\,500\text{kg/a} \times 2.29\% = 973\text{kg/a}$$

5.2.6 容器装载产生的排放

对于容易挥发的液体物质,在向容器中装料的过程会产生排放。美国环保署 AP-42 的 5.2 节 (<http://www.epa.gov/ttnchie1/ap42/ch05/final/c05s02.pdf>) 详细介绍了石油产品装载过程中蒸气排放造成损失的估算方法,该方法也可用于其他挥发性的有机化学物质。下面简单介绍其中的主要内容。

油轮、铁路油槽车、油罐车和类似运载工具的装运过程生产的液体挥发排放,是装载损失的主要来源。在向储罐倾注液体时,储罐中的蒸气被加注的液体置换出来进入大气,造成装载损失。该蒸气包括:①加注液体前储罐中残留物蒸发产生的气体;②液体卸载时维持气液平衡而形成的蒸气;③装载新物料时

产生的蒸气。因此 装载过程中蒸气损失量就是下述参数的函数：

- (1) 上次装载物料的物化性质；
- (2) 上次卸载物料的方式；
- (3) 空储罐的状态；
- (4) 装载物料的方法；
- (5) 新物料的物理和化学性质；
- (6) 装载过程所处的地理位置、季节和气候。

图 5.2 ~ 图 5.4 是典型的装载物料方法。采用喷射加料方法(图 5.2)时 加料管未触及容器的底部。加料过程气液紊乱和接触导致大量气体的产生与损失。如果紊乱十分强烈 小液滴也会被气体带出。

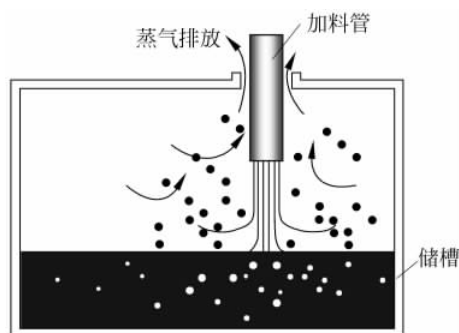


图 5.2 喷射加料方法

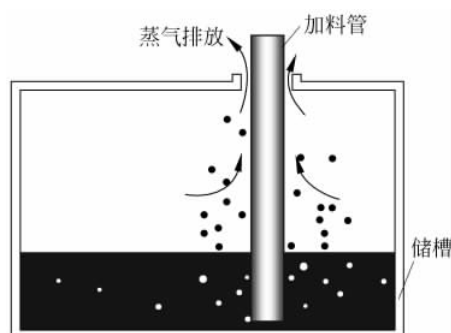


图 5.3 淹没加料管加料方法

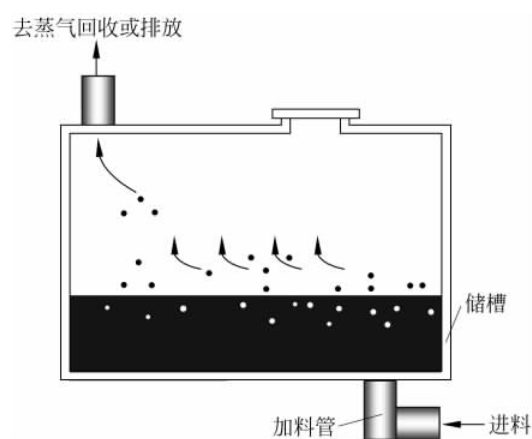


图 5.4 底部加料方法

淹没装载方法又分为将加料管没入液体中或是从底部进料两种方法。如果是淹没加料管的方法(图 5.3),加料管几乎触及储罐底部;底部进料方法(图 5.4),加料管则是接在容器的底部。上述两种方法的加料过程中,加料管的出口低于液面,气液紊乱显著降低,产生蒸气远少于喷射加料方法。

一种能减少液体卸载过程中气体排放的方法称为“蒸气平衡加料法”,该方法的一个典型例子是油罐车回收储罐排放的蒸气,如图 5.5 所示。储罐车在向地下储槽加注液体的同时,还接收储罐上方的蒸气,从而避免了蒸气的排放。

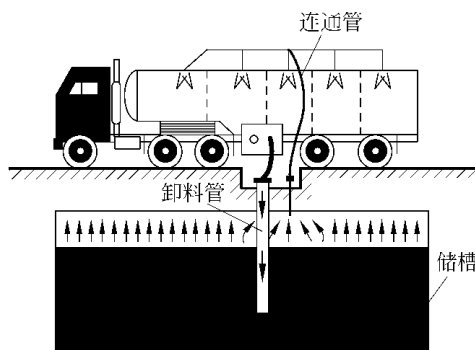


图 5.5 油罐车采用“蒸气平衡加料法”
给加油站地下储槽加油

装载液体时排放损失是容器中被排挤出的气体,因此,装载单位体积容器产生的排放量 L 可由下式计算:

$$L = m/V = SMp/(RT_L) \quad (5-4)$$

式中: L ——装载液体时排放损失 kg/L ;

S ——饱和系数,无因次;

m ——蒸气排放量 kg ;

M ——蒸气摩尔质量 kg/kmol ;

V ——容器体积 L ;

p ——组分的蒸气分压 atm ($1\text{atm} = 101\,325\text{Pa}$);

R ——普适气体常数 $82.05\text{atm} \cdot \text{L}/(\text{kmol} \cdot \text{K})$;

T_L ——液体温度 K 。

对于混合物,不同组分的排放量仍然可以由式(5-4)计算,只要分别代入各组分的摩尔质量和蒸气压即可。总蒸气排放量,可由各组分的蒸气排放量相加和得到。对于某一组分 a 的蒸气压力(P_a),可根据拉乌尔定律由下式计算:

$$P_a = pX_a \quad (5-5)$$

式中: p ——纯物质的蒸气压 atm ;

x_a ——组成 a 的摩尔分数。

装载石油产品的储罐车的饱和度的范围为 0.5 ~ 1.45。如果容器中的蒸气空间被完全饱和了 ,那么饱和系数就为 1。表 5.10 给出了铁路油槽车、油罐车、圆桶和小型容器等运载工具在不同加料方式时的饱和系数 ,有关船舶装载操作的饱和系数等更多内容 ,读者可以参见美国环保署的有关资料([http ://www.epa.gov/ttn/chief/ap42/ch05/final/c05s02.pdf](http://www.epa.gov/ttn/chief/ap42/ch05/final/c05s02.pdf))。当缺乏数据时 ,可采用表 5.11 中的参数近似估算。

表 5.10 装载操作的饱和系数

操作方式	饱和系数 S	操作方式	饱和系数 S
浸没加料		喷射加料	
清洁容器	0.50	清洁容器	1.45
常规方法	0.60	常规方法	1.45
蒸气平衡	1.00	蒸气平衡	1.00
圆桶和小型容器	0.50	圆桶和小型容器	1.00

表 5.11 式(5-4)中液体装载操作参数的默认值

容器(参数)	单位时间容器填充数量/h ⁻¹	加料速率/(L/min)	饱和系数 S
装桶(210L)			
保守情况	30	104.1	1.0
一般情况	20	69.3	0.5
罐或瓶(19L)			
保守情况	30	9.5	1.0
一般情况	20	6.4	0.5
油罐车(1.9 × 10 ⁴ L)			
保守情况	2	632	1.0
一般情况	2	632	1.0
油槽车(7.6 × 10 ⁴ L)			
保守情况	1	1260	1.0
一般情况	1	1260	1.0

例 5.8 某化学公司每天生产 2000kg 的 n-乳酸丁酯。n-乳酸丁酯将用210L 的圆桶储运 ,每天装桶共需要 20min。在常温 20 ℃ 下 ,n-乳酸丁酯的摩尔质量为 146.2kg/mol ,密度为 0.98kg/L ,蒸气压为 0.0005atm。请问在每天的装桶过程中有多少 n-乳酸丁酯蒸气排放 ?

解 装桶过程的排放可以利用式(5-4)计算。计算所需要的参数如下 :

$$S = 0.5 \text{ (表 5.10 浸没加料)}$$

$$M = 146.2 \text{ kg/kmol}$$

$$p = 0.0005 \text{ atm}$$

$$R = 82.05 \text{ atm} \cdot \text{L}/(\text{kmol} \cdot \text{K})$$

$$T_L = 293 \text{ K}$$

将这些参数代入式(5-4),可得装载单位体积容器产生的排放量:

$$L = 0.5 \times 146.2 \times 0.0005 / (82.05 \times 293) = 1.52 \times 10^{-6} \text{ kg/L}$$

每天装桶过程产生的 n-乳酸丁酯蒸气排放:

$$1.52 \times 10^{-6} \times 2000 / 0.98 = 3.1 \times 10^{-3} \text{ kg/d}$$

如果采用表 5.10 中喷射加料或者表 5.11 中的饱和系数, $S = 1$, n-乳酸丁酯蒸气排放就为 $6.2 \times 10^{-3} \text{ kg/d}$ 。

5.2.7 在储罐操作过程中的损失

储罐是化工过程最常见的设备,它们给连续流动的物料提供缓冲区,成为化工过程中主要的有机易挥发性化合物的排放源。储罐有两个主要的排放方式:工作排放和静态排放。工作排放是由于原料的消耗和产品的生产使储罐内液位上下浮动造成的,此时液体上方的气体空间会随着液位的变化而变化。当液体流出时,储罐外的气体会进入储罐,储罐内易挥发性有机物也会蒸发,填补液体流出后的空间,形成新的气液平衡;当向储罐中注入液体时,如果没有安装污染控制系统,液体就会将蒸气排挤出储罐,进入大气污染环境。即使储罐的液位是静止的,环境温度与压力波动也会在储罐内外形成一定的压差,使得气体不断地进出储罐,产生静态排放损失。

储罐类型主要有 4 种,即顶盖固定储罐、顶盖浮动储罐、可变蒸气空间储罐和加压储罐。它们的排放可采用储槽排放计算软件 TANKS 进行计算, TANKS 可在美国环保署网站(<http://www.epa.gov/ttn/chief/software/tanks/index.html>)上获得。

5.3 污染排放评估

根据上面介绍的污染排放来源和速率的分析和估算方法,我们就可以对工业过程的排放进行评估。本节中介绍的排放评估方法尽管只是化工过程排放评估方法的一小部分,但却是工业或化工设计中具有代表性的排放评估方法。

一个典型的化工过程的工艺流程如图 5.6 所示,它是环己烷氧化生产环己

酮和环己醇的工艺流程,产物用于制造脂肪酸,然后再制取尼龙。

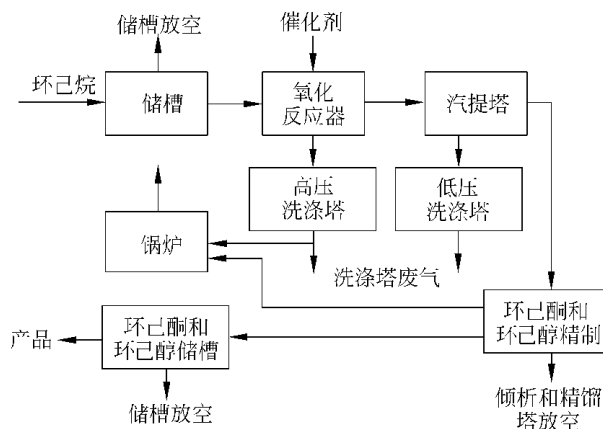


图 5.6 环己烷氧化生产环己酮和环己醇的工艺流程

流程排放评估的第一步是确定主要排放来源。通过分析可确定该过程的主要排放来源如下：

- 反应器排放；
- 汽提塔排放；
- 倾析和精馏塔排放；
- 物料与产品储罐排放；
- 洗涤塔放出的气体；
- 洗涤塔排出的废液；
- 锅炉排放；
- 不确定(短时)排放；
- 进料和产品装载与卸载时的排放。

下面使用本章介绍的方法计算上述排放。首先分别考虑反应器、汽提塔、倾析和精馏塔的排放。

由于没有这些单元过程的工艺数据,因而排放可通过表 5.2 中所列的排放系数进行估算。反应器排气口的排放系数为 $1.5\text{kg}/10^3\text{kg}$ (生产能力),汽提塔为 $0.2\text{kg}/10^3\text{kg}$ (生产能力),倾析器为 $0.02\text{kg}/10^3\text{kg}$ (生产能力),精馏塔为 $0.7\text{kg}/10^3\text{kg}$ (生产能力)。

我们可以假设反应器排放中反应物(环己烷)和产物(环己酮和环己醇)各占一半,而其他单元操作排放物均为产物。这样,就很容易算出环己烷的排放为 $0.75\text{kg}/10^3\text{kg}$ (生产能力),环己酮和环己醇为 $1.67\text{kg}/10^3\text{kg}$ (生产能力)。

洗涤塔中废气和废水的排放速率主要取决于洗涤塔的效率。如果得不到需要的数据,最好的办法是借用类似过程的数据。对于脂肪酸生产过程,美国环保局 AP-42 给出了洗涤过程中的气体排放数据,如表 5.12 所示。Hedley 等人给出了洗涤塔中的废液量,即每生产 1000kg 产品会产生 200kg 有机钠盐。

表 5.12 环己烷部分氧化过程洗涤塔的气相排放

排放类型	高压洗涤塔的排放 /(kg /10 ³ kg(产品))	低压洗涤塔的排放 /(kg /10 ³ kg(产品))
不包括甲烷的烃类	7.0	1.4
CO	25	9.0
CO ₂	14	3.7
CH ₄	0.08	0.05

排放评估过程的第二步是考虑来自锅炉的排放。为了进行这一估算,每千克产品的能耗需要进行估算。假设锅炉使用含有 1% 硫的 #6 燃油(密度为 0.8kg/L),1t 产品消耗 0.5t 燃料油。基于表 5.5 可得到以下的结果:

SO₂排放:

$$19\text{kg}/10^3\text{L} \div 0.8\text{kg}/\text{L} \times 500\text{kg}/10^3\text{kg} = 11.9\text{kg}/10^3\text{kg}(\text{产品})$$

SO₃排放:

$$0.69\text{kg}/10^3\text{L} \div 0.8\text{kg}/\text{L} \times 500\text{kg}/10^3\text{kg} = 0.4\text{kg}/10^3\text{kg}(\text{产品})$$

NO_x排放:

$$8\text{kg}/10^3\text{L} \div 0.8\text{kg}/\text{L} \times 500\text{kg}/10^3\text{kg} = 5.0\text{kg}/10^3\text{kg}(\text{产品})$$

颗粒物排放:

$$1.5\text{kg}/10^3\text{L} \div 0.8\text{kg}/\text{L} \times 500\text{kg}/10^3\text{kg} = 0.9\text{kg}/10^3\text{kg}(\text{产品})$$

准确估算短时排放需要流程中阀门、法兰、接头、泵以及其他设备的数量。在没有这些数据时,可以根据经验进行大致的估计。通常情况,生产 1000kg 产品产生的不确定排放总量为 0.5 ~ 15kg。对照由排放系数估算出反应器和蒸馏塔等设备的排放量,生产 1000kg 产品产生的短时排放总量为 0.5kg 是比较合适的,可假定排放的反应物和产物各占一半。

除了上述排放外,排放还有储罐、装卸料过程以及洗涤塔中的废水和废气的排放。装卸料的排放可以使用式(5-4)进行估算。假设饱和系数为 0.6(表 5.10),环己酮的温度为 293K,蒸气压力为 4.1mmHg(1mmHg = 133.322Pa),摩尔质量为 98kg/kmol,密度为 0.87kg/L,可计算装载损失为

$$L = 0.6 \times 98 \times \frac{4.1}{760} \times \frac{1}{82.05 \times 293} \times \frac{1}{0.87} = 0.015\text{kg}/10^3\text{kg}(\text{产品})$$

储罐中的损失可以使用 TANKS 排放软件进行估算。如果没有详细的流程图 ,储罐的准确规格就无法得到 ,只能通过产品的年产量可大致估计储罐的尺寸。为了减少排放 ,可将储罐涂成白色并保持完好 ,储罐通常装料 80%。根据 TANKS 排放软件可算出静态和工作时的损失为 0.5kg/10³kg(产品) ,它们是进料环己烷的排放。

将上述数据进行汇总 ,就得到了环己烷氧化生产环己酮和环己醇过程排放的初步评估结果 ,如表 5.13 所示。

表 5.13 环己烷部分氧化过程排放的初步评估

来 源	排放/(kg/10 ³ kg(产品))			
	环己烷气体	环己酮和环己醇气体	标准空气污染物*	有机废液
原料储罐排气	0.5			
洗涤塔废气	8.4		34	
洗涤塔废液				200
反应器、倾析和提纯塔排放	0.75	1.67		
锅炉排放			18.2	
不确定排放	0.25	0.25		
物料和产品装卸时的排放	0.015			
总 计	9.915	1.92	52.2	200

* 标准空气污染物是指臭氧、SO_x、NO_x、CO、Pb、颗粒物。

根据本章介绍的方法 ,就可以对工业污染排放来源和速率进行分析和估算。但值得注意的是 ,在对污染排放来源和速率进行分析和估算的过程中难免有不确定因素 ,而且这些不确定因素往往是十分复杂的 ,因此存在评估的可靠性问题。显然 ,该问题取决于我们对过程、估算方法、数据和参数的了解程度 ,以及这些方法和参数是否与实际过程相符。在美国环保署 FIRE 数据库中的近 650 个排放系数中 ,只有 10 个是最可靠的(等级 A) ,较可靠的(等级 B 和 C)只有 39 个 ,其他数据的可靠性均较差。很明显 ,本章中大多数排放的评估方法只能估计实际排放过程的数量级。因此 ,在排放评估之后 ,还有必要对评估时所作的假设和选择参数的可靠性进行核查 ,以确定评估是否能反映真实的情况。

5.4 小结

本章介绍了工业过程污染物的来源及其排放速率的分析和估算方法。将污染物中各种化学物质的排放速率与第 6 章将介绍的内容(化学物质对生态环境

和人类健康的影响)相结合,就可以对工业过程和产品进行定量环境评价了。

参考文献

- Allen D T, Rosselot K S. 1997. Pollution Prevention for Chemical Processes. New York : John Wiley and Sons
- Allen D T, Shonnard D T. 2002. Green Engineering : Environmentally Conscious Design of Chemical Processes. New Jersey : Prentice-Hall Inc. , Upper Saddle River
- Berglund R L, Hansen J L. 1990. Fugitive Emissions : An Untapped Application for TQC. ASQC Quality Congress Transactions , San Francisco , CA
- Berglund R L, Wood D A, Covin T J. 1989. Fugitive Emissions from the Acrolein Production Industry. In : The Air and Waste Management Association International Specialty Conference : SARA Title III , Section 313 , Industry Experience in Estimating Chemical Releases , April 6 ,1989
- Energy Information Administration , U. S. Department of Energy. 1992. Energy Facts 1992. DOE / EIA-0469
- Perry R H , Green D W. 1997. Perry 's Chemical Engineers ' Handbook , 7th Edition. New York : McGraw-Hill Book Company
- Rudd D F , Fathi-Afshar S , Trevino A , et al. 1981. Petrochemical Technology Assessment. New York : Wiley-Interscience
- Shonnard D R , Markey J M , Deshpande P A. 1995. Evaluation of Unit Operation-specific Emission Databases. In :The Proceedings of the 1995 American Institute of Chemical Engineers Summer National Meeting , Boston , Mass. , August , 1995
- United States EPA. 1985. Compilation of Air Pollutant Emission Factors , Volume 1 : Stationary Point and Area Sources , 4th edition. United States Environmental Protection Agency , Research Triangle Park , NC , Publication AP-42
- United States Environmental Protection Agency. 1998. Compilation of Air Pollutant Emission Factors , Volume 1 , Fifth Edition. AP-42
- [http ://www. epa. gov/ttn/chief/](http://www.epa.gov/ttn/chief/)
- United States Environmental Protection Agency. 1999. Pollution Prevention and Risk Reduction for Chemical Processes.
- [http ://www. epa. gov/oppt/greenengineering/docs/module 3 master. pdf](http://www.epa.gov/oppt/greenengineering/docs/module3master.pdf)

化学物质对生态环境 和人类健康的影响

第5章我们介绍了工业过程污染物(化学物质)的来源分析及其排放量的估算方法,接下来我们将评估它们对生态环境和人类健康的影响。

化学物质对生态环境和人类健康的影响与它们的性质有关,可以通过一系列的指标来衡量。了解了这些指标,我们在设计一个新的绿色过程和产品时,就会尽可能选择对生态环境和人类健康影响小的化学物质。同样,为了减少或消除现有工业过程和产品对环境的污染,我们也会采用对环境影响小的替代化学物质。

化学物质的生产、加工和使用过程产生的废弃物,是通过排放到河流、空气或垃圾掩埋场进入环境中,对水质、空气质量、土壤和动植物健康产生影响。当人们处在含化学物质的环境中时,这些化学物质就可通过皮肤接触、呼吸和饮食3种途径进入人体。进入人体的化学物质质量,受它们的物理和化学性质影响。表6.1给出了对生态环境和人类健康产生影响的化学物质的性质。

表 6.1 对生态环境和人类健康产生影响的化学物质的性质

特 性	物理和化学性质
传播和归宿	挥发性、密度、熔点、水溶性
持久性	空气氧化速率、水解速率、光分解速率、微生物降解速率、吸附
生物体吸收	挥发性、亲油性、分子大小、生物体内的降解速率
人体吸收	皮肤的穿透、通过肺隔膜的传输速率、人体内的降解速率
毒性	剂量-响应关系

通常,在评估化学物质对生态环境和人类健康可能产生的影响时,首先需要知道它们的基本物理化学性质,以确定它们是气态、液态或固态以及在各相中的分配比例等,即确定它们在环境中的存在状态。然后,考察这些化学物质的持久性、生物积累和毒性等3个指标。将影响化学物质在环境中存在状态的性质与第5章介绍的化学物质的排放速率相结合,就可以估计它们在环境中的浓度。这样,就可以估计人体在环境中与化学物质的接触情况。当知道了这些化学物质的毒性后,它们对人体和环境的危害性也就可以评估了。

然而,精确评估化学物质对生态环境和人类健康产生的影响难度很大,需要考虑的化学物质的性质和不确定因素太多,有些指标难以精确量化。例如,在持久性评估时,必须考虑化学物质在空气中的化学反应速率、在水环境中的反应速率以及在生物体内的新陈代谢速率,或者它们在大气、水中的半衰期和生物降解的半衰期;在评估毒性时,必须进行多种生态毒性和人体毒性测量,还包括致癌性和生物多样性等。由于评估涉及的面很广,对各个指标的重要性认识也各不相同。因此,目前还没有一个被大家公认的估计化学物质环境风险的方法。但是,我们可以采用等级分类的办法,将化学物质的持久性、生物积累性和毒性分为高、中、低3级,这样就可以评估化学物质对生态环境和人类健康的影响了。

本章首先介绍与生态和环境相关的化学物质的性质及其估算方法,然后是它们在环境中的寿命和归宿的估算方法,最后介绍化学物质对环境、人类健康和生态影响的估算方法。

6.1 与生态和环境相关的化学物质的性质

虽然许多物理和化学性质可以影响化学物质在环境中的相态和最终归宿,但只有部分性质需要考虑。通常描述化学物质相态(固态、液态和气态)的性质包括熔点、沸点和蒸气压,而用于描述化学物质在环境中归宿的是与相分配相关的分子性质,包括亨利定律常数、辛醇-水相分配系数、水溶性、土壤吸附系数及生物富集系数。表6.2给出了这些性质的定义和它们对评估化学物质在环境中归宿的作用。

有关上述性质的估算方法(特别是熔点、沸点、蒸气压和亨利定律常数等),在一些教科书上已有详细的介绍,也可以从一些网址上查到,例如 <http://www.ilo.org/public/english/protection/safework/cis/products/icsc/dtasht/index.html>。而对某些新化学物质,通常只知道其化学结构,评估其对环境的影响难度很大。为此,本节介绍通过化学物质的结构式来估算辛醇-水相分配系数、水溶性、土壤吸附系数和生物富集系数。该方法将分子看成是由一些官能团或是分子碎片组

成的 ,每种分子碎片对分子的性质起到一特定的作用 ,我们通常称之为基团贡献法。

表 6.2 影响化学物质在环境中相态和归宿的性质

性 质	定 义	作 用
熔点 T_m	固态和液态平衡共存时的温度	可用于判别化学物质的相态(固体或液相) ,也可作为评估其他性质的变量
沸点 T_b	化学物质蒸气分压等于 1atm (=101 325Pa)时的温度	表征化学物质在气相和液相中的分配 ,也可作为评估其他性质的变量
蒸气压 p_p	气液平衡时某一组分产生的分压	表征化学物质在气相和液相中的分配
Henry 定 律 常 数 H	平衡时化学物质在气相和稀水溶液中的浓度之比	表征化学物质在气相和水相中的分配
辛醇-水相分配系数 K_{ow}	平衡时化学物质在辛醇和水中的浓度之比	表征化学物质在环境和人体中亲水相和憎水相中的分配 ,也可作为评估其他性质的变量
水溶性 S	平衡时的溶解度(mol/L)	表征化学物质在水相中的最大浓度
土 壤 吸 附 系 数 K_{oc}	平衡时化学物质被土壤中单位质量有机碳吸附的量($\mu\text{g/g}$ (有机碳))与它在水相中的质量浓度($\mu\text{g/mL}$)之比	表征化学物质在土壤中固液相的分配 ,也能体现化学物质在土壤中的流动性
生 物 富 集 系 数 BCF	化学物质在水生物组织和水中的浓度之比	表征化学物质通过食物链的放大作用

6.1.1 辛醇-水相分配系数

相对于熔点、沸点、蒸气压和 Henry 定律常数等在许多领域都十分常见的性质 ,辛醇-水分配系数(K_{ow})则是化学物质的特殊性质 ,它表示的是化学物质在水相和有机(脂类)相的分配特性 ,即化学物质在水相(例如江水、湖水)和憎水相(例如悬浮在水体中的有机物)中的分配比例 ,常用于估计化学物质的毒性和它们在环境中的归宿。因此 ,准确地估计 K_{ow} 值对化学物质环境特性的评估至关重要。

辛醇-水分配系数最重要的用途是衡量化学物质生物积累的可能性。如果

化学物质在有机相的比例大(亲脂性),那么它们就能在鱼类的脂肪层中保存,并且在以鱼为食的动物体体内生物积累。 K_{ow} 和生物积累之间的近似关系如表 6.3 所示。

表 6.3 化学物质生物积累潜能的分类标准

生物积累潜能	分 类 标 准
高	$8.0 > \lg K_{ow} > 4.3$
中	$4.3 > \lg K_{ow} > 3.5$
低	$3.5 > \lg K_{ow}$

采用基团贡献方法可以估算出辛醇-水分配系数(Meylan 和 Howard, 1995), 计算式如下:

$$\lg K_{ow} = 0.229 + \sum n_i f_i \quad (6-1)$$

对上式进行修正,可得修正后的辛醇-水分配系数计算式:

$$\lg K_{ow} = 0.229 + \sum n_i f_i + \sum n_j c_j \quad (6-2)$$

式中: $\lg K_{ow}$ ——以 10 为底的 K_{ow} 的对数;

n_i 和 n_j ——分别是分子中类型为 i 基团和 j 基团的数目;

f_i —— i 基团对相分配系数的贡献;

c_j —— j 基团的修正因子。

根据表 6.4 和表 6.5 中分别列出的一些结构基团的基团贡献(f_i)和修正因子(c_j),可以求出化学物质的辛醇-水分配系数 K_{ow} 。这种方法的平均误差是 0.31 对数单位。

修正因子是对基团间相互作用产生的 K_{ow} 偏差进行修正。例如,在芳香环上有两个或者更多的取代基,取代基之间的电子会产生相互影响。这些取代基可能是给电子基团、吸电子基团,也可能是邻位取代、间位取代或对位取代。另外,多个氢键基团之间的相互作用也需要修正。当分子中有一个氢键时可以形成二聚体,而分子中有一个以上的氢键基团时则能形成多聚体。分子通过氢键缔合可形成类似聚合链的结构,能显著地影响物质的化学和物理性质。因此,必须对含氢键基团的分子进行修正。

虽然许多基团之间都会相互作用,但通常只对含有环和氢键的基团以及不同的取代位进行修正。下面通过例 6.1 进一步说明基团贡献法和修正因子在估算辛醇-水分配系数时的应用。

表 6.4 用于估算辛醇-水分配系数的基团及基团贡献(Meylan 和 Howard ,1995)

结 构 基 团	基团贡献 f_i	结 构 基 团	基团贡献 f_i
芳香族的原子		—C(O)N(与芳烃相连)	0.1599
C	0.2940	—C(O)S—(与脂肪族相连)	- 1.100
O	- 0.0423	—C(O)—(与脂肪族相连)	- 1.5586
S	0.4082	—C(O)—(与一个芳烃相 连)	- 0.8666
芳香族氮原子		—C(O)—(与环烷烃、2 芳烃 相连)	- 0.2063
稠环上的 N	- 0.0001	—C(O)—(与烯烃相连)	- 1.2700
五元环上的 N	- 0.5262	—C(O)—(与环烷烃、芳烃、 烯烃相连)	- 0.5497
六元环上的 N	- 0.7324		
脂肪族碳		脂肪族氮	
—CH ₃	0.5473	—NO ₂ (与脂肪烃相连)	- 0.8132
—CH ₂ —	0.4911	—NO ₂ (与芳烃相连)	- 0.1823
—CH <	0.3614	—N=C=S(与脂肪烃相连)	0.5236
> C <	0.2676	—N=C=S(与芳烃相连)	1.3369
其他 C 或不与 H 相连的 C	0.9723	—NP	- 0.4367
烯烃/炔烃碳		—N(与 2 芳烃相连)	- 0.4657
=C <(与 2 芳烃相连)	- 0.4186	—N(与 1 芳烃相连)	- 0.9170
=CH ₂	0.5184	—N=C(与脂肪烃相连)	- 0.0010
=CH—或=C <	0.3836	—NH ₂ (与脂肪烃相连)	- 1.4148
≡CH 或 ≡C—	0.1334	—NH(与脂肪烃相连)	- 1.4962
羰基		—N <(与脂肪烃相连)	- 1.8323
—CHO(与脂肪烃相连)	- 0.9422	—N(O)(亚硝基)	- 0.1299
—CHO(与芳烃相连)	- 0.2828	—N=N—(偶氮)	0.3541
—C(O)OH(与脂肪烃相连)	- 0.6895	脂肪族氧	
—C(O)OH(与芳烃相连)	- 0.1186	—OH(与 N 相连)	- 0.0427
—NC(O)N—(脲类)	1.0453	—OH(与 P 相连)	0.4750
NC(O)O(氨基甲酸盐)	0.1283	—OH(与烯烃相连)	- 0.8855
NC(O)S(硫代氨基甲酸盐)	0.5240	—OH(与羰基相连)	0.0
—C(O)O—(与脂肪烃相 连)	- 0.9505	—OH(与脂肪烃相连)	- 1.4086
—C(O)O—(与芳烃相连)	- 0.7121	—OH(与芳烃相连)	- 0.4802
—C(O)N(与脂肪烃相连)	- 0.5236	=O	0.0

续表

结 构 基 团	基团贡献 f_i	结 构 基 团	基团贡献 f_i
—O—(与羰基相连)	0.0	—SO ₂ OH(磺酸)	- 3.1580
—O—(与脂肪烃相连)	- 1.2566	卤素	
—O—(与 1 芳烃相连)	- 0.4664		
—O—(与 2 芳烃相连)	0.2923		
脂肪族硫			
—SO ₂ N(与脂肪烃相连)	- 0.4351	—F(与脂肪烃相连)	- 0.0031
—SO ₂ N(与芳烃相连)	- 0.2079	—F(与芳烃相连)	0.2004
—S—(与脂肪烃相连)	- 0.4045	—Cl(与脂肪烃相连)	0.3102
—S—S—(二硫化物)	0.5497	—Cl(与芳烃相连)	0.6445
		—Cl(与烯烃相连)	0.4923
		—Br(与脂肪烃相连)	0.3997
		—Br(与芳烃相连)	0.8900

表 6.5 估算辛醇-水分配系数修正因子

结 构 基 团	修正因子 c_j
芳环邻位取代基团	
—COOH/—OH	1.1930
—OH/醚	1.2556
吡啶氨基(2 位)	0.6421
处在一个芳烃氮邻位的烷基氧(烷基硫)	0.4549
处在 2 个芳烃氮(吡嗪)邻位的烷基氧	0.8955
处在 2 个芳烃氮(吡嗪)邻位的烷基硫	0.5415
处在一个芳烃氮邻位的—C(O)N	0.6427
处在—NHC(O)C 邻位的一个基团(氢除外)	- 0.5634
处在—NHC(O)C 邻位的 2 个基团(氢除外)	- 1.1239
处在—C(O)NH 邻位的一个基团(氢除外)	- 0.7352
处在—C(O)NH 邻位的 2 个基团(氢除外)	- 1.1284
芳环非邻位取代基团	
—N < /—OH(如 4-氨基酸)	- 0.3510
—N < /酯(如 4-氨基苯酸甲酯)	0.3953
—OH/酯	0.6487
芳环取代基团(包括邻位或非邻位)	
—NO ₂ 和—OH、—N < 或—N=N—	0.5770
—C≡N 和—OH 或—N	0.5504

续表	
结 构 基 团	修正因子 c _j
三嗪、吡啶或吡嗪上的氨基	0.8566
三嗪或吡啶上的 NC(O)N S(2-位)	- 0.7500
非芳环	
羰基	
一个以上的脂肪族—C(O)OH	- 0.5865
环酯(不含烯)	- 1.0577
环酯(含烯)	- 0.2969
—C(O)—C—C(O)N	0.9734
环	
三嗪环	0.8856
吡啶环(不含稠环)	- 0.1621
稠脂肪环	- 0.3421
醇、醚和 N	
一个以上的脂肪—OH	0.4064
—NC(C—OH)C—OH	0.6365
—NCOC	0.5494
HO—CHCOCH—OH	1.0649
HO—CHC(OH)CH—OH	0.5944
—NH—NH—	1.1330
> N—N <	0.7306

例 6.1 估算 1,1-二氯乙烯和一种除草剂(结构式如图 6.1 所示)的辛醇-水分配系数。

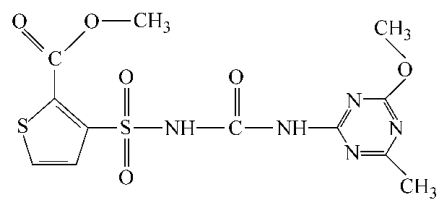


图 6.1 除草剂的结构式

解

(1) 1,1-二氯乙烯的辛醇-水分配系数

1,1-二氯乙烯分子结构为 CH₂=CCl₂。由表 6.4 可知,这种结构可以用一

个 $=\text{CH}_2$ 基团、一个 $=\text{C}<$ 基团和两个 $-\text{Cl}$ 基团表示。由于二氯乙烯分子中不包含任何需要修正的基团,因此可采用式(6-1)计算 K_{ow} :

$$\lg K_{\text{ow}} = 0.229 + 0.5184 + 0.3836 + 2 \times 0.4923 = 2.11$$

$$K_{\text{ow}} = 130$$

实验测得的 $\lg K_{\text{ow}}$ 值是2.13,所以预测值 K_{ow} 的误差为3.3%。

(2) 除草剂的辛醇-水分配系数

除草剂分子包含3个 $-\text{CH}_3$ 、1个 $-\text{NH}-$ (与脂肪烃相连)、7个芳香C原子、3个芳香N原子、1个 $-\text{O}-$ (与一个芳烃相连)、1个 $-\text{N}$ (与一个芳烃相连)、1个芳香S原子、1个 $-\text{C}(=\text{O})\text{O}$ (与芳烃相连)、1个 $-\text{SO}_2\text{N}$ (与一个芳烃相连)和1个 $-\text{NC}(=\text{O})\text{N}-$ (脲类羰基)。注意, $-\text{NC}(=\text{O})\text{N}-$ 在表6.4中归为羰基类,可看作羰基($\text{C}=\text{O}$)而不是N原子,因此N需要另外考虑。由式(6-1)可计算得到未修正的 K_{ow} 值:

$$\begin{aligned} \lg K_{\text{ow}} &= 0.229 + 3 \times 0.5473 - 1.4962 + 7 \times 0.2940 - 3 \times 0.7324 - 0.4664 \\ &\quad - 0.9170 + 0.4082 - 0.7121 - 0.2079 + 1.0453 \\ &= -0.6144 \end{aligned}$$

除草剂包含几类基团需要加以修正,一个三嗪环修正(0.8856),一个三嗪环上的氨基修正(0.8566),一个在两个芳香N原子之间的邻位烷氧基修正(0.8955)和一个三嗪环上的 $-\text{NC}(=\text{O})\text{NS}$ 基团修正(-0.7500)。这样,可得到总的修正因子是1.8877,修正后的 $\lg K_{\text{ow}}$ 为

$$\lg K_{\text{ow}} = 1.2733$$

$$K_{\text{ow}} = 18.8$$

由表6.3可知,上述两种化学物质的生物积累潜能较低。

6.1.2 生物富集系数

辛醇-水分配系数主要用于估计化学物质在生物机体中水相和脂肪相的分配比例。这种分配比例也经常用生物富集系数(BCF)来表示。通常,具有高BCF值的化学物质可能在鱼类体内积累,对食用鱼后的人体健康产生危害。表6.6给出了由BCF值来衡量化学物质生物积累潜能的评判标准。

表6.6 化学物质生物积累潜能的分类标准

生物积累潜能	评判标准
高	$\text{BCF} > 1000$
中	$1000 > \text{BCF} > 250$
低	$250 > \text{BCF}$

Veith 和 Kosian(1983)提出了辛醇-水分配系数和 BCF 关系的关联式：

lg (BCF) = 0.79 (lg K_{ow}) - 0.40 (6-3)

Meylan 等(1999)对上式进行了修正。对于非离子化学物质 ,上式可修正为

lg (BCF) = 0.77 (lg K_{ow}) - 0.70 + ∑ j_j (6-4)

式中 :j_j——各个基团的修正因子。

j_j 在表 6.7 中列出。采用这种方法预测的平均误差约为 0.5 对数单位。

表 6.7 非离子化学物质的 BCF 修正因子

结 构 基 团	BCF 修正因子
酮(与一个或多个芳烃相连)	- 0.84
磷酸酯 O=P(O—R)(O—R)(O—R) 其中至少 2 个 R 是碳	- 0.78
多卤代联苯和多环芳烃	0.62
含一个芳环和一个脂肪醇—CH—OH 的化合物(如苯甲醇)	- 0.65
含一个芳醇(如苯酚)并且在芳环上连接两个或两个以上卤素的化合物	- 0.40
含三嗪环的化合物	- 0.32
化合物中含一个芳环 ,芳环上有一个与羟基邻位的叔丁基	- 0.45
含一个菲环的化合物	0.48
含一个环丙基酯的化合物	- 1.65
含一个 8 个或 8 个以上—CH ₂ —的化合物(4 < lg K _{ow} < 6)	- 1.00
含一个 8 个或 8 个以上—CH ₂ —的化合物(6 < lg K _{ow} < 10)	- 1.50
偶氮化合物	lg BCF = 1

可以看到表 6.7 中修正因子比表 6.5 少 ,这是由于脂肪组织的可变性 ,有关 BCF 的实验值比 K_{ow}少许多。因此 ,对于结构复杂的化学物质 ,通过上述方法估算得到的 BCF 可靠性可能较差。

例 6.2 估计 2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇和 2,4,5-三氯联苯的生物富集系数。

解

(1) 2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇的生物富集系数

2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇结构为 HO—CH₂—(C)(CH₃)₂—CH(OH)—(CH)(CH₃)—CH₃

估计 BCF 之前 ,首先需要根据表 6.4 中的基团贡献估计 2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇的 K_{ow} 值。2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇结构可以由 4 个—CH₃、1 个—CH₂—、一个 >C<、2 个—CH< 和 2 个—OH 组成。由式(6-1)得到的未修正的 K_{ow} 值为

$$\lg K_{ow} = 0.229 + 4 \times 0.5473 + 0.4911 + 0.2676 + 2 \times 0.3614 + 2 \times (-1.4086) \\ = 1.08$$

$$K_{ow} = 12.1$$

2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇分子中包含两个脂肪族—OH (0.4064)需要修正。修正后的 $\lg K_{ow}$ 是 1.49, $\lg K_{ow}$ 的实验值是 1.24。采用 $\lg K_{ow}$ 修正值及式(6-3)可计算 2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇的 BCF 值为

$$\lg (BCF) = 0.79 \times 1.49 - 0.40 = 0.7771$$

$$BCF = 5.99$$

从表 6.6 可知 2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇的 BCF 值小于 250, 属生物积累可能性低的化学物质。

(2) 2,4,5-三氯联苯的生物富集系数

2,4,5-三氯联苯由 12 个芳香环上的 C 原子和 3 个 Cl 取代基组成。由式(6-1)得到的未修正的 K_{ow} 值为

$$\lg K_{ow} = 0.229 + 12 \times 0.2940 + 3 \times 0.6445 = 5.69$$

该化学物质不包含需要修正的基团。 $\lg K_{ow}$ 的实验值是 5.81。

利用表 6.7 中多卤代联苯和聚芳香化学物质的修正因子(0.62), 采用 $\lg K_{ow}$ 的计算值和式(5-4) 2,4,5-三氯联苯的 BCF 值可计算如下:

$$\lg (BCF) = 0.77 \times 5.69 - 0.70 + 0.62 = 4.30$$

$$BCF = 20\,000$$

从表 6.5 可知 2,4,5-三氯联苯具有很高的生物积累可能性。

6.1.3 水溶性

在评估化学物质在环境中的传递和分配时,经常需要估算它们的最大或者饱和浓度。对于气相,一般通过蒸气压来表示;对于水相,饱和浓度一般采用水溶性来表示。

水溶性可以通过活度系数、溶解度以及其他化学和结构性质进行估算。但是在进行环境评估时,人们通常习惯采用辛醇-水分配系数来估算化学物质的水溶性。表 6.8 给出了评判化学物质水溶性分类标准。

表 6.8 化学物质水溶性分类标准

水溶性	评判标准	水溶性	评判标准
易溶解	$S > 1.0 \times 10^{-2}$	微溶解	$1.0 \times 10^{-7} < S < 1.0 \times 10^{-4}$
可溶解	$1.0 \times 10^{-3} < S < 1.0 \times 10^{-2}$	不溶解	$S < 1.0 \times 10^{-7}$
部分溶解	$1.0 \times 10^{-4} < S < 1.0 \times 10^{-3}$		

Meylan 等(1996)采用 K_{ow} 和修正因子来估计水溶性 ,关联式如下 :

$$\lg S = 0.342 - 1.0374 \lg K_{ow} - 0.0108(T_m - 25) + \sum h_j \tag{6-5}$$

$$\lg S = 0.796 - 0.854 \lg K_{ow} - 0.00728(MW) + \sum h_j \tag{6-6}$$

$$\lg S = 0.693 - 0.96 \lg K_{ow} - 0.0092(T_m - 25) - 0.00314(MW) + \sum h_j \tag{6-7}$$

式中 :S——化合物的水溶性 ,mol/L ;

T_m ——熔点温度 , °C ;

MW——摩尔质量 ,kg/kmol ;

h_j ——j 基团的修正因子。

上述几个式子的修正因子是不同的 ,它们分别在表 6.9 中列出。平均误差为 0.3 ~ 0.4 个对数单位。3 个式子都可以用来估算溶解度 ,式(6-6)和式(6-7)准确性较高。

表 6.9 估算化学物质水溶性的修正因子

结 构 基 团	修正因子		
	式(6-5)	式(6-6)	式(6-7)
脂肪醇(一个—OH 连接在脂肪碳上) ,不包括乙酰胺、氨基、偶氮或—S=O 等化合物	0.466	0.510	0.424
脂肪酸(酸与脂肪链相连) ,不包括氨基酸和含 C(O)—N—C—COOH 的化合物	0.689	0.395	0.650
伯、仲和叔脂肪胺	0.883	1.008	0.838
芳香酸 ,不包括氨基取代的化合物	1.104		0.898
苯酚 ,不包括氨基苯酚	1.092	0.580	0.961
烷基吡啶	1.293	1.300	1.243
偶氮化合物(—C—N=N—C—)	- 0.638	- 0.432	- 0.341
腈类化合物 ,不包括 N—C—CN	- 0.381	- 0.265	- 0.362
烃类(只含碳和氢的脂肪族化合物)	- 0.112	- 0.537	- 0.441
脂肪族和芳香族含硝基化合物 ,不包括含—OH 和氨基的芳烃	- 0.555	- 0.390	- 0.505
芳族氨磺酰和含 S—(O)—C—C(O)—C 脂肪族化合物	- 1.187	- 1.051	- 0.865
含 2 个或 2 个以上 F 原子的烷烃	- 0.832	- 0.742	- 0.945
芳烃聚合物		- 1.110	
含 2 个或 2 个以上脂肪族 N 的化合物 ,其中一个 N 与 C(O) , S(O)或 C(=S)相连 ;含 4 个或 4 个以上芳香族 N 的化合物 ;含不少于 2 个芳香族 N 和不少于一个脂肪族 N 的化合物 ;其中脂肪族 N 与 C(O) ,S(O)或 C(=S)相连 ;不包括在腈、硝基、偶氮、巴比妥酸盐和金属化合物中的 N		- 1.310	
氨基酸			- 2.070

例 6.3 估计 2-己醇和二苯醚的水溶性。

解

(1) 2-己醇的水溶性

2-己醇分子结构为 $\text{CH}_3-(\text{CH}-\text{OH})-\text{C}_4\text{H}_9$ 。

在估算水溶性之前,首先需要根据表 6.4 中的基团贡献估计 K_{ow} 值。己醇的结构由 2 个 $-\text{CH}_3$ 、3 个 $-\text{CH}_2-$ 、1 个 $-\text{CH}-$ 和一个 $-\text{OH}$ 组成。由式(6-1)可计算得到未修正的 K_{ow} 值为

$$\lg K_{ow} = 0.229 + 2 \times 0.5473 + 3 \times 0.4911 + 0.3614 - 1.4086 = 1.75$$

2-己醇不包含需要修正的基团。 $\lg K_{ow}$ 的实验值是 1.76,所以估算值 K_{ow} 的误差是 -0.6%。

水溶性可以通过式(6-6)和一个脂肪族 $-\text{OH}$ 修正项来估算:

$$\begin{aligned} \lg S &= 0.796 - 0.854 \lg K_{ow} - 0.00728(\text{MW}) + \sum h_j \\ &= 0.796 - 0.854 \times 1.75 - 0.00728 \times 102.2 + 0.510 \\ &= -0.932 \end{aligned}$$

$$S = 0.12 \text{ mol/L}$$

(2) 二苯醚的水溶性

二苯醚的分子结构为 $\text{C}_6\text{H}_5-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_5$ 。二苯醚结构包括 12 个芳香碳原子和 1 个 $-\text{O}-$,由式(6-1)可计算未修正的 K_{ow} 值为

$$\lg K_{ow} = 0.229 + 12 \times 0.2940 + 0.2923 = 4.05$$

二苯醚不包含需要修正的基团。 $\lg K_{ow}$ 的实验值是 4.21,所以估算值 K_{ow} 的误差是 -3.8%。由于没有修正项,水溶性可以通过式(6-6)估算:

$$\begin{aligned} \lg S &= 0.796 - 0.854 \lg K_{ow} - 0.00728(\text{MW}) + \sum h_j \\ &= 0.796 - 0.854 \times 4.05 - 0.00728 \times 170.2 + 0 \\ &= -3.91 \end{aligned}$$

$$S = 1.2 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

6.1.4 土壤吸附系数

化学物质在土壤-水中分配比例通常采用土壤吸附系数 K_{oc} 来描述,其在土壤中的吸附性可按表 6.10 所示的标准进行分类。

表 6.10 化学物质在土壤中吸附性分类标准

土壤吸附性	评判标准	土壤吸附性	评判标准
非常强的吸附	$\lg K_{oc} > 4.5$	弱吸附	$2.5 > \lg K_{oc} > 1.5$
强吸附	$4.5 > \lg K_{oc} > 3.5$	可以忽略的吸附	$1.5 > \lg K_{oc}$
中等吸附	$3.5 > \lg K_{oc} > 2.5$		

Lyman 等(1990)提出了基于辛醇-水分配系数和水溶性来估算土壤吸附系数的关联式如下：

lg K_{oc} = 0.544 lg K_{ow} + 1.377 (6-8)

lg K_{oc} = - 0.55 lg S + 3.64 (6-9)

由于土壤吸附是在土壤表面上进行的物理和化学吸附 ,土壤吸附系数不仅取决于被吸附物的性质 ,还受土壤表面空间结构的影响。为此 ,Meylan 等(1992)提出了一个同时考虑了被吸附物和土壤表面空间特性的土壤吸附系数关联式：

lg K_{oc} = 0.53 ¹X + 0.62 + ∑ n_jP_j (6-10)

式中 :K_{oc}——土壤吸附系数；
¹X——一级分子连通性指数(参见有关书籍)；
n_j——j 基团的数目；
P_j——基团修正因子。
P_j 在表 6.11 中列出。该方法的平均误差为 0.6 个对数单位。

表 6.11 土壤吸附系数修正因子

结 构 基 团	修正因子
含 N 基团	
偶氮的	- 1.028
含 N ,C 基团	
腈 / 氰化物	- 0.722
与非环形脂肪烃上 C 相连的 N	- 0.124
与环烷烃相连的 N	- 0.822
与非稠芳环相连的 N	- 0.777
吡啶环	- 0.700
含 2 个 N 的芳环	- 0.965
三嗪环	- 0.752
含 N ,O 基团	
Nitro	- 0.632
含 N ,C ,O 基团	
脲(N—CO—N)	- 0.922
乙酰胺(N—CO—C)	- 0.811
尿嘧啶(—N—CO—N—CO—C=C—环)	- 1.806
N—CO—O—N—	- 1.920
氨基甲酸盐(N—CO—O—苯基)	- 2.002
N—氨基甲酸苯酯	- 1.025

续表

结 构 基 团	修正因子
含 C O 基团	
芳香族醚	- 0.643
脂肪族醚	- 1.264
酮	- 1.248
酯	- 1.309
脂肪族醇	- 1.519
羧酸	- 1.751
羰基	- 1.200
含 P O 基团	
脂肪族有机磷 P=O	- 1.698
芳香族有机磷 P=O	- 2.878
含 S P 基团	
P=S	- 1.263
含 C S 基团	
硫代羰基	- 1.100
含 S O 基团	
砷	- 0.995

例 6.4 估算 2-己醇的土壤吸附系数。

解 由例 6.3 可知 2-己醇的 $\lg K_{ow}$ 估计值为 1.75, $\lg S$ 估计值为 - 0.932。采用式(6-8)和式(6-9)分别估算土壤吸附系数：

$$\lg K_{oc} = 0.544 \lg K_{ow} + 1.377 = 2.329$$

$$\lg K_{oc} = - 0.55 \lg S + 3.64 = 4.15$$

显然,上述两组估计结果都与实验值 1.01 有很大差别。采用基于分子连通性的式(6-10)计算如下：

$$\lg K_{oc} = 0.53^1 X + 0.62 + \sum n_j P_j$$

式中 1X 值为 3.27。

由上式计算得到未修正值的土壤吸附系数为 2.35,脂肪醇经修正后(修正因子为 - 1.519),计算值为 0.83,与实验值接近。

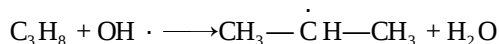
6.2 化学物质在环境中的寿命和归宿

通过 6.1 节介绍的方法或有关手册和书籍,我们可以估算化学物质在环境中各个相态存在的比例。这一节将介绍化学物质在大气、水中寿命的估算方法,以及它们在环境中的归宿。这些方法非常简单,但不是很精确,可作为半定量方法。

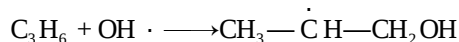
6.2.1 化学物质在大气中的寿命

进入到大气中的化学物质会经历一系列氧化过程,其中一个重要步骤是与羟基发生化学反应。羟基极其活泼,很容易与有机化合物发生化学反应,它既能够从饱和的有机化合物中夺取氢,也可以加成到含双键或芳环的有机化合物中,举例如下:

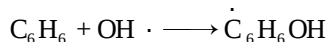
(1) 从丙烷中夺取氢



(2) 羟基加成到丙烯



(3) 羟基加成到芳环



这些羟基反应通常是有机物在空气中被氧化的第一步,其反应速率是一个能半定量确定化学物质在空气中存留时间的指标(有关细节不是本书讨论的内容,有兴趣的读者可以参考 Seinfeld 和 Pandis 的著作,1998)。例如,上述 3 个反应的反应速率常数分别是 1.2×10^{-12} 、 26.0×10^{-12} 和 $2.0 \times 10^{-12} \text{ cm}^3/(\text{分子} \cdot \text{s})$,对应 3 种化学物质在空气中氧化消失的速度之比为 1.2: 26: 2。因此,估算化学物质与羟基反应的速率可作为评估化学物质在大气中寿命的一种方法。

同样,基团贡献法也可以用来估计化学物质在大气中的寿命。该方法与 6.1 节讨论的类似,化合物分子包含若干个的官能团,每个官能团对于反应速率有明确的贡献,加和起来就得到化学物质消失的速率。另外,官能团上的取代基对反应速率的贡献,也可以采用修正因子进行校正。与上节讨论的方法不同的是,一种化学物质可能发生多个化学反应,其消失速率就应该是这些反应速率的总和。以丙烯的羟基氧化反应为例,羟基可以加成到丙烯的双键上,其速率常数为 $26.3 \times 10^{-12} \text{ cm}^3/(\text{分子} \cdot \text{s})$ (表 6.12)。与此同时,羟基也可以与末端的甲基进行夺氢反应,不过这个反应的速度较加成反应要慢得多,仅是

$0.136 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 / (\text{分子} \cdot \text{s})$ (表 6.13)。即在丙烯与羟基发生的两种反应中, 只有一个反应对丙烯消失起到了显著的作用。

表 6.12 羟基与烯烃和炔烃加成反应速率常数的基团贡献和取代基修正因子

结构基团	基团速率常数 $K/(10^{-12} \text{ cm}^3 / (\text{分子} \cdot \text{s}))$	取代基团	温度在 298K 时的 修正因子 $F(X)$
$\text{CH}_2=\text{CH}-$	26.3	$-\text{CH}_3$	1.00
$\text{CH}_2=\text{C} <$	51.4	$-\text{CH}_2-$	1.00
$-\text{CH}=\text{CH}-$ (顺式)	56.4	$>\text{CH}-$	1.00
$-\text{CH}=\text{CH}-$ (反式)	64.0	$>\text{C} <$	1.00
$-\text{CH}=\text{C} <$	86.9	$-\text{F}$	0.21
$>\text{C}=\text{C} <$	110.0	$-\text{Cl}$	0.21
$-\text{CH}=\text{CH}-$ (环)	56.4	$-\text{Br}$	0.26
$\text{CH}\equiv\text{C}-$	7.0	$-\text{苯基}$	1.00
$-\text{C}\equiv\text{C}-$	27.0		
$\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}-$	31.0		
$-\text{CH}=\text{C}=\text{CH}-$	57.0		
$\text{CH}_2=\text{C}=\text{C} <$	57.0		
$-\text{CH}=\text{C}=\text{C} <$	85.0		
$>\text{C}=\text{C}=\text{C} <$	110.0		

表 6.13 羟基夺氢反应速率常数的基团贡献和取代基修正因子 (Kwok 和 Atkinson, 1995)

结构基团	基团速率常数 $K/(10^{-12} \text{ cm}^3 / (\text{分子} \cdot \text{s}))$	取代基团	温度为 298K 时 的修正因子 $F(X)$
$-\text{CH}_3$	0.136	$-\text{CH}_3$	1.00
$-\text{CH}_2-$	0.934	$-\text{CH}_2-$	1.23
$>\text{CH}-$	1.94	$>\text{CH}-$	1.23
$>\text{C} <$	0	$>\text{C} <$	1.23
$-\text{OH}$	0.14	$-\text{OH}$	3.5
$-\text{NH}_2$ (脂肪族)	21	$-\text{F}$	0.094
$-\text{NH}-$ (脂肪族)	63	$-\text{Cl}$	0.38
$>\text{N}-$ (脂肪族)	66	$-\text{Br}$	0.28
$-\text{SH}$ (脂肪族)	32.5	$-\text{C}(\text{O})\text{OH}$	0.74
$-\text{S}-$	1.7		
$-\text{S}-\text{S}-$	225		

续表

结构基团	基团速率常数 K/(10 ⁻¹² cm ³ /(分子·s))	取代基团	温度为 298 K 时的修正因子 F(X)
> N—NO	0		
> N—NO ₂	1.3		
P(=O)	0		
P(=S)	53		

确定和估计分子中所有官能团与羟基反应的速率涉及的面很广,不是一件容易的事情,本书的内容仅介绍烯烃加成反应和夺氢反应。下面通过几个简单的例子说明如何通过基团贡献法估算化合物与羟基的反应速率和它们在大气中的持久性。

例 6.5 利用丙烯与羟基反应速率,估计丙烯在大气中的半衰期。

解 丙烯进行化学反应的速率即为其消失的速度:

$$dc_{\text{丙烯}}/dt = K [\text{OH} \cdot] c_{\text{丙烯}}$$

式中:[OH·]——羟基的浓度;

c_{丙烯}——丙烯的浓度;

K——速率常数;

t——反应时间。

假设羟基的浓度处于平衡状态,由拟稳态假设可推导出如下丙烯浓度表达式:

$$\ln(c_{\text{丙烯}}/c_{0,\text{丙烯}}) = -(K [\text{OH} \cdot])t$$

式中:c_{0,丙烯}——丙烯的初始浓度。

当(c_{丙烯}/c_{0,丙烯}) = 1/2,即浓度为初始浓度的一半时,半衰期如下:

$$t_{1/2} = \ln(2)/(K [\text{OH} \cdot])$$

假设羟基的浓度为 1.5 × 10⁶ 分子/cm³ (1.5 × 10⁶ 分子/cm³ 是一个通常的值,夏季城市中羟基的浓度可以达到 10⁷ 分子/cm³) ,由表 6.12 可知 K 值为 26 × 10⁻¹² cm³/(分子·s) 因此

$$t_{1/2} = \ln(2)/(1.5 \times 10^6 \times 26.3 \times 10^{-12})$$

经单位换算可得丙烯在空气中的半衰期约为

$$t_{1/2} = 5\text{h}$$

如果我们知道其他化合物与羟基反应的速率常数,就很容易得到它们的半衰期。例如,丙烷和苯与羟基反应的速率常数分别为 1.2 × 10⁻¹² cm³/(分子·s)和 2.0 × 10⁻¹² cm³/(分子·s) 就可计算出丙烷和苯的半衰期分别为 106h 和 64h。

例 6.6 估计辛烷与羟基反应的速率常数。

解 辛烷分子结构为 $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_6-\text{CH}_3$, 由 2 个 $-\text{CH}_3$ 和 6 个 $-\text{CH}_2$ 组成。由于没有芳香基团、烯羟基基团和乙酰基, 主要反应是夺氢反应。

2 个 $-\text{CH}_3$ 都是 $-\text{CH}_2$ 的末端, 所以 $-\text{CH}_3$ 基团对夺氢反应速率的贡献是 $-\text{CH}_3$ 基团贡献因子乘以 $-\text{CH}_2$ 基团的取代因子:

$$K(-\text{CH}_3)F(-\text{CH}_2) = 0.136 \times 1.23$$

2 个 $-\text{CH}_2$ 连接一个 CH_2 基和一个 $-\text{CH}_3$ 基, 所以这 2 个 $-\text{CH}_2$ 基团对夺氢反应速率的贡献是 $-\text{CH}_2$ 基团贡献乘以 $-\text{CH}_2$ 基团和 $-\text{CH}_3$ 基的取代因子:

$$K(-\text{CH}_2)F(-\text{CH}_3)F(-\text{CH}_2) = 0.934 \times 1.00 \times 1.23$$

4 个 $-\text{CH}_2$ 两端连接的都是 $-\text{CH}_2$ 基团, 所以这 4 个 $-\text{CH}_2$ 基团对夺氢反应速率的贡献是 $-\text{CH}_2$ 基团贡献因子乘以 2 个 $-\text{CH}_2$ 取代因子:

$$K(-\text{CH}_2)F(-\text{CH}_2)F(-\text{CH}_2) = 0.934 \times 1.23 \times 1.23$$

将每一个基团贡献的速率常数加和:

$$\begin{aligned} K &= (2 \times 0.136 \times 1.23 + 2 \times 0.934 \times 1.00 \times 1.23 \\ &\quad + 4 \times 0.934 \times 1.23 \times 1.23) \times 10^{-12} \\ &= 8.28 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 / (\text{分子} \cdot \text{s}) \end{aligned}$$

K 的实验值是 $8.68 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 / (\text{分子} \cdot \text{s})$ 。

例 6.7 估计顺-2-丁烯与羟基的反应速率常数。

解 顺-2-丁烯分子结构为 $\text{CH}_3-(\text{CH}=\text{CH})-\text{CH}_3$ 。由于没有芳香基团, 主要的反应是夺氢反应和双键上的加成反应。

由表 6.12 可知, 顺-2-丁烯中 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 基团与羟基的加成反应速率常数为 $56.4 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 / (\text{分子} \cdot \text{s})$, 取代因子是 1.00。

羟基夺氢反应速率是由 2 个 $-\text{CH}_3$ 基团贡献, 它们连接的都是 $-\text{CH}$ 基团。由于取代因子未知, 假设取代因子为 1.0。因此, 羟基夺氢反应速率常数为

$$K(-\text{CH}_3)F(-\text{CH}_2) = 0.136 \times 1.0$$

各个反应路径的基团贡献的速率常数和为

$$\begin{aligned} K &= (56.4 + 2 \times 0.136 \times 1.0) \times 10^{-12} \\ &= 56.7 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 / (\text{分子} \cdot \text{s}) \end{aligned}$$

6.2.2 化学物质在水环境中的寿命

处在水环境中的化学物质也会发生一系列的反应, 最具有代表性的是水解。水解反应通常是在酸或者碱催化作用下发生, 但也可以在中性水中发生。计算化学物质在水中的化学反应速度, 能够帮助我们估计化学物质在自然界水体中的浓度。

通过基团贡献法来估算化学物质的水解反应速率 ,适用于部分类型的化学物质(Mill 等 ,1987) :

$$\lg(\text{水解速率}) = A + B\sigma$$

(6-11)

式中 σ 称为 Hammet 常数 ,反映官能团的给电子和吸电子性质 ;A 和 B 是经验常数 ,由反应物的类别来决定的。有关 Hammet 常数和其他参数的详细内容 ,读者可以参阅有关书籍。

自然界水体中的反应很复杂 ,如水解 ,它们的反应速率不仅仅取决于反应物的结构 ,也与水的特性(如 pH 值)相关联。因此 ,估计水解速率既需要好的速率估计方法(目前还缺乏) ,还需要全面了解当地的环境条件。

6.2.3 生物降解

化学物质除了可能与大气和水环境中的其他化学物质发生反应之外 ,它们因生物机体作用而产生的代谢变化也是必须考虑的。理想的生物降解评估方法应该包含从化学物质初始阶段的结构降解到完全转化为稳定产物 CO₂ 和 H₂O 的全过程 ,以及有氧和无氧代谢。然而 ,开发一套完整的生物降解评估方法是很困难的 ,现阶段只可能获得半定量的评估方法。表 6.14 给出了化学物质持久性的半定量评判标准。

表 6.14 化学物质持久性的评判标准

生物降解		评判标准	
快	1 周内降解 > 60%	慢	28d 内降解 < 30%
中	28d 内降解 > 30%	极慢	超过 28d 降解 < 30%

到目前为止还没有足够的生物降解数据 ,也无法获得完整的基团贡献统计数据。尽管如此 ,定性判断化学物质在环境中的持久性也是非常重要的 ,这是因为生物降解是化学物质在环境中最为重要的降解途径之一。

Boethling 等(1994)提出了计算化合物在大气环境下曝气的生物降解速率指数的方法 ,对化学物质生物降解速率的相对大小进行排序 ,它不能看成生物降解速率的精确定量值。曝气生物降解指数 I 等于 5 时 ,化学物质可能在数小时内被降解 ;当 I 等于 4 时 ,化学物质可能在数天内被降解 ;当 I 等于 3、2 和 1 时 ,化学物质可能在几周、几个月或更长时间内被降解。曝气生物降解指数 I 的计算式如下 :

$$I = 3.199 + a_1f_1 + a_2f_2 + \dots + a_nf_n + a_mMW$$

(6-12)

式中 : f_n ——分子中基团类型为 n 的基团个数 ;

a_n —— n 类型基团对于降解速率的基团贡献,它们的数值在表 6.15 中列出;

a_m ——摩尔质量的贡献,其值为 -0.00221 。

表 6.15 基团对最终曝气生物降解指数的贡献

结 构 基 团	基团贡献 a_n
无取代基的 1- 2-以及 3-芳香环	- 0.586
无取代基的苯基	0.022
芳香酸($-\text{COOH}$)	0.088
4 个碳的末端直链 ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$)	0.298
脂肪酸 ($-\text{COOH}$)	0.365
环上的烷烃取代基	- 0.075
芳香环上的 F	- 0.407
芳香环上的 I	- 0.045
4-芳香烃或更大的环	- 0.799
芳香胺	- 0.135
脂肪族胺	0.024
脂肪族上的 Cl	- 0.173
芳香环上的 Cl	- 0.207
芳香环上的 $-\text{OH}$	0.056
脂肪族上的 $-\text{OH}$	0.160
脂肪族上的醚基	- 0.0087
芳香环上的醚基	- 0.058

例 6.8 估计 1-丙醇和二苯醚的生物降解指数。

解 1-丙醇的相对分子质量是 60,包含一个脂肪族 $-\text{OH}$ 基,它的生物降解指数为

$$I = 3.199 + 0.160 - 0.00221 \times 60 = 3.22$$

因此,它在环境中的寿命是几周。

二苯醚的相对分子质量是 170,包含一个芳香醚基和两个芳香单环。它的生物降解指数为

$$I = 3.199 + 2 \times 0.022 - 0.058 - 0.00221 \times 170 = 2.81$$

因此,它在环境中的寿命是几周。

但是,文献报道二苯醚在环境中的寿命是几个月,显然,该方法的偏差较大,只宜在没有实验数据时使用。

6.2.4 化学物质在环境中的归属

前面已经介绍了估计化学物质性质和持久性的方法,下面将通过一些简单的例子,说明如何通过这些性质估计化学物质在环境中的分配比例和最终状况。了解了化学物质在环境中的最终归宿,就容易知道它们在环境中的浓度,也就可以评估它们对生态环境和人体健康的影响了。

例 6.9 某工厂每年向一个体积为 10^4 km^3 的空间累计排放 10t 丙烯。假设丙烯气体在该地区的停留时间为一天,并可以均匀混合,请估算在稳定状态下丙烯的浓度。假设成年人的呼吸速率为 20 L/min ,计算生活在该区域的成人年吸入丙烯的量。

解 稳态下丙烯的浓度可通过下面的物料衡算计算。

进入 - 排出 - 反应消耗 = 0

丙烯的相对分子质量为 42,进入的丙烯量为 10^4 kg/a ,即 $7.5 \times 10^{-3} \text{ mol/s}$ 。

排放出去的丙烯的量 = 流动速率 $\times$ 丙烯稳态浓度

$$= 10^4 \text{ km}^3/\text{d} \times c_{\text{丙烯}}$$

$$= 1.16 \times 10^{14} \text{ cm}^3/\text{s} \times c_{\text{丙烯}}$$

由例 6.5 可知,丙烯在大气中反应消耗掉的速率为羟基的浓度、速率常数 K 和丙烯浓度的乘积。因此,

反应掉的丙烯量 = 体积 $\times$ 反应速率

$$= 10^4 \text{ km}^3 \times 1.5 \times 10^6 \text{ 分子/cm}^3 \times 26 \times 10^{-12} \text{ cm}^3/(\text{分子} \cdot \text{s}) \times c_{\text{丙烯}}$$

$$= 3.9 \times 10^{14} \text{ cm}^3/\text{s} \times c_{\text{丙烯}}$$

将进入、排出和反应掉的丙烯代入物料衡算式,并假设空气的摩尔体积为 $22400 \text{ cm}^3/\text{mol}$,就可以得到丙烯的浓度为

$$c_{\text{丙烯}} = 1.5 \times 10^{-17} \text{ mol/cm}^3$$

当人体呼吸速率为 20 L/min 时,每人年吸入丙烯的量为

$$20000 \text{ cm}^3/\text{min} \times 1.5 \times 10^{-17} \text{ mol/cm}^3 = 6.6 \times 10^{-6} \text{ g/a}$$

与估算大气中化学物质的量相比,估计它们在其他环境中的量就复杂多了。以一个相对简单的化学物质污染河流(饮用水源)为例,估计污染物在饮用水中的浓度涉及的内容就很多,至少包括下述问题:

- 被河流沉积物吸附的化学物质占多少比例?
- 挥发到空气中的化学物质占多少比例?
- 被生物机体吸收的化学物质占多少比例?
- 生物降解或其他反应损失的化学物质占多少比例?
- 被公共饮用水处理厂处理掉的化学物质占多少比例?

因此,上述评估需要知道土壤吸附系数、蒸气压、水溶性、生物富集系数、生物降解性、河水流速、水域大小、沉积物浓度和其他参数。下面通过例 6.10 ~ 例 6.12 来介绍评估水污染的简单方法。

例 6.10 假设一种相对分子质量为 150 的化学物质,每天排放 300kg 到河流中,排放点位于水处理厂上游 100km 处。已知数据如下:

水溶性: 1.00×10^{-4}

土壤吸附系数: 10 000

悬浮固体中的有机固体含量: 1.5×10^{-5}

河水流量: $500 \times 10^6 \text{ L/d}$

生物富集系数: 100 000

生物群体的质量浓度: 0.1 g/m^3

请估计化学物质在水、沉积物以及生物群体中的初始分配比例。

解 根据土壤吸附系数和生物富集系数的定义,可得到化学物质在水、沉积物和生物体中浓度的比近似为 1: 10 000: 100 000。

由河水流速、水中有机固体含量和生物群体的含量等数据,可计算水、沉积物以及生物体的总流量为:

水: $(500 \times 10^6 \text{ L/d} \times 1 \text{ kg/L}) = 500 \times 10^6 \text{ kg/d}$

沉积物: $500 \times 10^6 \text{ kg/d} \times 1.5 \times 10^{-5} = 7500 \text{ kg/d}$

生物体: $500 \times 10^6 \text{ kg/d} \times 0.1 \text{ kg}/10^6 \text{ kg} = 50 \text{ kg/d}$

假设化学物质在水中的质量分数为 $w_{\text{水}}$,可得到如下的物料衡算式:

$$300 \text{ kg/d} = 500 \times 10^6 w_{\text{水}} + 7500 \text{ kg} \times 10\,000 w_{\text{水}} + 50 \text{ kg} \times 100\,000 w_{\text{水}}$$

解上式可得 $w_{\text{水}}$ 为 5.0×10^{-7} 。由于水溶性为 1.00×10^{-4} ,显然水中化学物质远远没有达到饱和。

化学物质在水体、沉积物和生物体中的百分比分别为 86.2%、12.9% 和 0.9%。因此,尽管化学物质在生物体和沉积物中的浓度要远高于其在水中的浓度,但是绝大多数化学物质还是在水相中。

例 6.11 计算例 6.10 中的化学物质在排放处河水表面的平衡蒸气压,评估化学物质的挥发作用是否显著。已知数据如下:

蒸气压: 10^{-1} mmHg ($1 \text{ mmHg} = 133.322 \text{ Pa}$)

水流速度: 0.5 m/s

河床宽度: 30 m

解 化学物质和水的摩尔质量分别为 150 g/mol 和 18 g/mol 。将例 6.10 中得到的化学物质在河水中的浓度换算成物质的量浓度,按理想溶液计算得到的平衡蒸气压为

$$0.5 \times 10^{-6} \div 150 \times 18 \times 10^{-1} \text{mmHg} = 0.6 \times 10^{-9} \text{mmHg} \approx 8.0 \times 10^{-12} \text{atm}$$

为了确定化学物质的挥发作用是否显著 ,假设自排放点到水处理厂取水处河流上方 10m 空间内(总体积为 $100\,000 \times 10 \times 30\text{m}^3$)达到气液平衡 ,标准状态下 1mol 空气体积为 22.4L ,这样 ,化学物质的挥发量可计算如下 :

$$(30 \times 10^6 \text{m}^3 \div 0.0224 \text{m}^3/\text{mol}) \times 8.0 \times 10^{-12} \times 150 \text{g/mol} = 1.6 \text{g}$$

显然 ,即使化学物质在 100km 河流上方 10m 的区域达到饱和 ,但相对于每天 300kg 的总排放速率 ,其挥发量可以忽略不计。

例 6.12 假定例 6.10 和例 6.11 中化学物质的生物降解半衰期为 300h ,估算水处理厂取水处化学物质的浓度是多少 ? 如果水处理厂能除去该化学物质的 95% ,饮用水中化学物质的浓度是多少呢 ?

解 根据河水流速(0.5m/s)和流经的距离(100km) ,化学物质从排放点到达取水处的时间是 55.6h。由于半衰期是 300h ,即(参照例 6.5)

$$t_{1/2} = 300\text{h} = \ln 2 / K$$
$$K = \ln 2 / 300\text{h}^{-1}$$

这样 ,就可以计算取水处与排放点的浓度之比。

$$\ln(c/c_0) = - Kt = - (\ln 2 / 300) \times 55.6$$
$$c/c_0 = 0.88$$

进入水处理工厂的该化学物质的质量分数是 $0.88 \times 0.5\text{ppm} = 4.4 \times 10^{-7}$ 。
饮用水中化学物质的质量分数为 $0.05 \times 4.4 \times 10^{-7} = 2.2 \times 10^{-8}$ 。

6.3 化学物质对环境影响的评估

化学物质对生态环境和人体健康的影响可以用许多指数来表示 ,表 6.16 列出了具有代表性的 9 个指标。其中 ,全球变暖、平流层臭氧损耗、酸雨和烟雾的形成等属非生物指标 ,其他指标则与生命有直接的关联 ,涉及人类、植物、动物和其他有机体的健康。

表 6.16 环境指标分类

非生物指标	人体健康相关指标	生态毒性指标
全球变暖	吸入毒性	鱼类水生物毒性
平流层臭氧损耗	摄取毒性	
酸雨	吸入致癌性	
烟雾	摄取致癌性	

化学物质对环境的影响既可能造成局部的危害 ,也可能导致区域和全球性问题。全球变暖和平流层臭氧损耗是全球性问题 ,烟雾形成和酸雨沉降是区域

性的问题,它们能影响一个大城市或更大的区域,毒性和致癌性等问题通常与排放点邻近的地区密切相关。

化学物质*i*对环境可能产生的影响,可以采用一个无因次的风险指数表示,其通用形式为

$$(\text{风险指数})_i = \frac{[(EP)(IIP)]_i}{[(EP)(IIP)]_B} \quad (6-13)$$

式中:B——基准参照物质;

EP——暴露潜能;

IIP——固有影响潜能。

对于一个由多个化学物质组成的过程,风险指数*I*可由每个化学物质的风险指数与它们排放速率之积的和表示,即

$$I = \sum_i (\text{风险指数})_i \times m_i \quad (6-14)$$

式中: m_i ——化学物质*i*的排放速率 kg/h。

下面对化学物质的不同环境风险指数进行简单介绍。

6.3.1 全球变暖

许多化学物质都具有温室效应作用,描述它们对温室效应作用的大小,可采用全球增温潜能(GWP)来表示,通常以二氧化碳作为基准参照物质。GWP的定义为气体化学物质*i*吸收的红外线能量与相同质量二氧化碳吸收红外线能量的比值,其表达式如下:

$$GWP_i = \frac{\int_0^n a_i \varphi_i dt}{\int_0^n a_{CO_2} \varphi_{CO_2} dt} \quad (6-15)$$

式中: a_i ——*i*对红外辐射的吸收能力(W/m^2),它是化学物质红外线吸收性质和 φ_i 的函数;

φ_i ——*i*在大气中的体积分数;

n ——*i*在大气中的存留时间 a_0 。

浓度 w_i 是时间*t*的函数,主要取决于*i*在大气对流层中与羟基发生化学反应产生的损耗。对于二氧化碳 $n = 120a$ 。

第3章表3.2中列出了一些重要的温室效应气体在大气中的寿命和全球增温潜能。每个化学物质的全球增温潜能主要受化学物质在对流层中停留时间和它对红外辐射吸收能力的影响。温室效应气体的挥发性都非常强,不溶于水,且不被土壤和沉积物所吸附。所以,它们能一直在大气中长期存留。将排放过程

各温室效应气体的 GWP 和其排放速率的乘积进行加和,就得到整个排放过程的全球增温指数。

$$I_{\text{GW}} = \sum_i (\text{GWP}_i \times m_i) \quad (6-16)$$

值得注意的是,虽然大部分化学物质在大气中的存活时间很短,在产生温室效应之前就消失很久了(活性羟基作用使它们转化为 CO_2),但是,源于化石燃料的有机化学物质经氧化变成 CO_2 后,同样对全球变暖产生影响。为了计算在大气中停留时间少于 0.5a 的有机物质对全球变暖产生的影响,Shonnard 和 Hiew(2000)给出了 GWP 计算方法。

$$\text{GWP}_i = N_c \frac{\text{MW}_{\text{CO}_2}}{\text{MW}_i} \quad (6-17)$$

式中: N_c ——化学物质 i 中包含的碳原子数;

MW——摩尔质量。

需要明确的是,源于可再生生物质(植物)的有机化学物质不会产生任何全球变暖的影响。虽然生物质通过环境氧化释放 CO_2 ,但经光合作用植物又吸收 CO_2 ,实现了自然的碳循环,总 CO_2 排放为零。

例 6.13 1,1,1-三氯乙烷(TCA)是可以作为金属清洗剂和其他重要用途的化学物质。某一 1,1,1-三氯乙烷生产能力为 15 500kg/h 的装置,冷凝器出口排放、储运排放、不确定排放和二次排放等产生的温室气体如下:

化学物质	$m_i / (\text{kg/h})$	GWP_i
TCA	10	100
CO_2	7760	1
N_2O	0.14	310

试计算上述过程的全球增温指数和每个化学物质所占的百分数。

解 使用式(6-16),上述过程全球增温指数为

$$\begin{aligned} I_{\text{GW}} &= 10\text{kg/h} \times 100 + 7760\text{kg/h} \times 1 + 0.14\text{kg/h} \times 310 \\ &= 8803.4\text{kg/h} \end{aligned}$$

每个化学物质的 I_{GW} 的百分数为

$$\begin{aligned} \text{TCA:} & \quad (1000 \div 8803.4) \times 100 = 11.4\% \\ \text{CO}_2: & \quad (7760 \div 8803.4) \times 100 = 88.1\% \\ \text{N}_2\text{O:} & \quad (0.14 \div 8803.4) \times 100 = 0.0016\% \end{aligned}$$

上述计算结果表明,生产 1,1,1-三氯乙烷带来的全球变暖影响主要是生产过程消耗能源产生的。如果使用可再生的资源(生物质燃料), CO_2 的总排放量

将会显著减少,整个过程对全球变暖的影响将会大大降低。

6.3.2 臭氧损耗

化学物质 i 的臭氧损耗潜能(ODP)是在一定的时间和高度内,由于该化学物质的排放引起的平流层臭氧的变化 $\delta[\text{O}_3]$ 与相同量的基准化学物质引起的 $\delta[\text{O}_3]$ 之比。基准物质通常是三氯氟代甲烷 CCl_3F (CFCs-11) (Fisher, et al., 1990):

$$\text{ODP}_i = \frac{\delta[\text{O}_3]_i}{\delta[\text{O}_3]_{\text{CFCs-11}}} \quad (6-18)$$

第3章表3.5中列出了重要化学物质的ODP值,还包含它们在对流层的寿命(τ)、与原子氧反应速率常数(K),以及每个分子中氯的数目(n)等数据。工业过程气体排放的臭氧损耗指数,是排放的各个化学物质的ODP与它们的排放速率乘积之和,即

$$I_{\text{OD}} = \sum_i (\text{ODP}_i \times m_i) \quad (6-19)$$

6.3.3 酸雨

排放到大气中的化学物质的酸化潜能与它们能产生 H^+ 的摩尔数有关,可用下面的化学方程式表示:



式中: X ——排放到大气中导致酸化的化学物质;

$\alpha(\text{mol}(\text{H}^+)/\text{mol}(\text{X}))$ ——化学计量系数。

因此,酸化作用可用单位质量的排放物 i 产生的 H^+ 来表示:

$$\eta_i = \frac{\alpha_i}{\text{MW}_i} \quad (6-21)$$

式中: MW_i ——排放物的摩尔质量。

和前面一样,我们可以引入一个基准化学物质(SO_2),将任一化学物质 i 的酸雨潜能(ARP_i)表示为

$$\text{ARP}_i = \frac{\eta_i}{\eta_{\text{SO}_2}} \quad (6-22)$$

工业排放导致酸雨的化学物质数目并不多,表6.17中列出了一些常见的工业污染物的ARP值。

表 6.17 一些常见的工业污染物的酸雨潜能

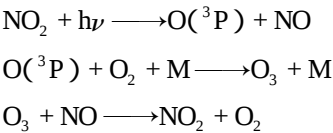
化合物	化 学 反 应	α	MW_i /(kg/mol)	$\eta_i / (\text{mol}(\text{H}^+)$ /kg(i))	ARP_i
SO ₂	$\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_3 \longrightarrow 2\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-} + \text{O}_2$	2	0.064	31.25	1.00
NO	$\text{NO} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O} + \text{O}_3 \longrightarrow \text{H}^+ + \text{NO}_3^- + \frac{3}{4}\text{O}_2$	1	0.030	33.33	1.07
NO ₂	$\text{NO}_2 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O} + \frac{1}{4}\text{O}_2 \longrightarrow \text{H}^+ + \text{NO}_3^-$	1	0.046	21.74	0.70
NH ₃	$\text{NH}_3 + 2\text{O}_2 \longrightarrow \text{H}^+ + \text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$	1	0.017	58.82	1.88
HCl	$\text{HCl} \longrightarrow \text{H}^+ + \text{Cl}^-$	1	0.0365	27.40	0.88
HF	$\text{HF} \longrightarrow \text{H}^+ + \text{F}^-$	1	0.020	50.00	1.60

对于涉及多个化学物质的工业过程 ,总酸雨潜能与 I_{GW} 和 I_{OD} 定义类似 ,可用下式表示 :

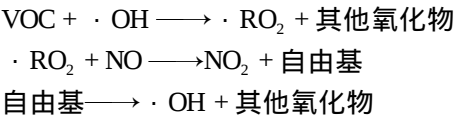
$$I_{\text{AR}} = \sum_i (ARP_i \times m_i) \tag{6-23}$$

6.3.4 烟雾形成

光化学烟雾是由氮氧化物和碳化氢经太阳光紫外线照射后 ,生成的一种含臭氧的有害气体混合物。在靠近地球的大气层 ,臭氧形成的最重要的过程是 NO₂ 的光分解 ,化学反应式如下 :



上述过程得到的 O₃ 浓度由 NO₂ 光分解速率和 [NO₂]/[NO]来确定。增加了 [NO₂]/[NO]的比例 ,即增加了 O₃。在烟雾形成过程中 ,挥发性有机物 (VOC)的角色是形成能够将 NO 转化为 NO₂ 且不会导致 O₃ 破坏的自由基。



式中 R 代表有机物。

显然 ,挥发性有机物对 O₃ 含量的影响取决于它们与羟基 (· OH) 反应的速率常数和反应机理 (自由基的产生、自由基的终止和 NO 去除等)。在预测化学物质的光化学烟雾形成潜能时 ,仅考虑 VOC 与羟基的反应速率是不准确的 ,应该基于 VOC 导致 O₃ 生成量增加来考虑。因此 ,VOC 增加反应活性 (IR) 可作为

指标来体现其烟雾形成潜能,其定义为每摩尔(基于一个碳原子)VOC 导致的臭氧摩尔数的变化量。通常,VOC 增加反应活性的作用与 NO_x 的含量有关,当 NO_x 浓度比活性有机气体(ROG)高时,VOC 增加反应活性的作用可达到最大,反之可能最小。评估挥发性有机物的烟雾形成潜能(SFP),采用的方法是比较它们最大增加反应活性(MIR)的能力。因此,烟雾形成潜能可采用下式进行评估。

$$\text{SFP}_i = \frac{\text{MIR}_i}{\text{MIR}_{\text{ROG}}} \quad (6-24)$$

式中, MIR_{ROG} 是基准化合物的最大增加反应活性能力,可以采用活性有机气体 MIR 的平均值,该值等于 3.1。有时候,乙烯也常作为基准化合物。VOC 的 MIR 值可通过模型计算,表 6.18 列出了常见挥发性有机物 MIR 的计算值。

表 6.18 常见挥发性有机物的 MIR 计算值

常见挥发性有机物	MIR	常见挥发性有机物	MIR
正构烷烃		1,3-二甲基环己烷	2.50
甲烷	0.015	甲基环己烷	1.80
乙烷	0.25	乙基环戊烷	2.30
丙烷	0.48	乙基环己烷	1.90
正丁烷	1.02	1-乙基-4-甲基环己烷	2.30
正戊烷	1.04	1,3-二乙基环己烷	1.80
正己烷	0.98	1,3-二乙基-5-甲基环己烷	1.90
正庚烷	0.81	1,3,5-三乙基环己烷	1.70
正辛烷	0.60	平均	2.06
正壬烷	0.54	支链烷烃	
正癸烷	0.46	异丁烷	1.21
正十一烷	0.42	新戊烷	0.37
正十二烷	0.38	异戊烷	1.38
正十三烷	0.35	2,2-二甲基丁烷	0.82
正十四烷	0.32	2,3-二甲基丁烷	1.07
平均	0.55	2-甲基戊烷	1.50
环烷烃		3-甲基戊烷	1.50
环戊烷	2.4	2,2,3-三甲基丁烷	1.32
甲基环戊烷	2.8	2,3-二甲基戊烷	1.31
环己烷	1.28	2,4-二甲基戊烷	1.50

续表			
常见挥发性有机物	MIR	常见挥发性有机物	MIR
3 β-二甲基戊烷	0.71	2-甲基-1-丁烯	4.90
2-甲基己烷	1.08	反式-2-丁烯	10.00
3-甲基己烷	1.40	顺式-2-丁烯	10.00
2 2 4-三甲基戊烷	0.93	2-戊烯	8.80
2 3 4-三甲基戊烷	1.60	2-甲基-2-丁烯	6.40
2 3-二甲基己烷	1.31	2-己烯	6.70
2 4-二甲基己烷	1.50	2-庚烯	5.50
2 5-二甲基己烷	1.66	3-辛烯	5.30
2-甲基庚烷	0.96	3-壬烯	4.60
3-甲基庚烷	0.99	平均	6.75
4-甲基庚烷	1.20	其他烯烃	
2 4-二甲基庚烷	1.33	1 3-丁二烯	10.90
2 2 5-三甲基己烷	0.97	异戊二烯	9.10
4-乙基庚烷	1.13	环戊烯	7.70
3 4-丙基庚烷	1.01	环己烯	5.70
3 5-二乙基庚烷	1.33	α-蒎烯	3.30
2 6-二乙基辛烷	1.23	β-蒎烯	4.40
平均	1.20	平均	6.85
烯烃(Ⅰ)		炔烃	
乙烯	7.40	乙炔	0.50
丙烯	9.40	丙炔	4.10
1-丁烯	8.90	平均	2.30
1-戊烯	6.20	芳烃	
3-甲基-1-丁烯	6.20	苯	0.42
1-己烯	4.40	甲苯	2.70
1-庚烯	3.50	乙苯	2.70
1-辛烯	2.70	正丙苯	2.10
1-壬烯	2.20	异丙苯	2.20
平均	5.66	s-丁苯	1.90
烯烃(Ⅱ)		邻二甲苯	6.50
异丁烯	5.30	对二甲苯	6.60

续表

常见挥发性有机物	MIR	常见挥发性有机物	MIR
间二甲苯	8.20	正丁醇	2.70
1 3 5-三甲苯	10.10	异丁醇	1.90
1 2 3-三甲苯	8.90	叔丁醇	0.42
1 2 4-三甲苯	8.80	二甲醚	0.77
四氢化萘	0.94	甲基叔丁基醚	0.62
萘	1.17	乙基叔丁基醚	2.00
甲基萘	3.30	平均	1.32
2 3-二甲基萘	5.10	醛	
苯乙烯	2.20		
平均	4.34		
含氧芳烃			
苯甲醛	- 0.57	甲醛	7.20
苯酚	1.12	乙醛	5.50
烷基酚	2.30	C ₃ 醛	6.50
平均	0.95	乙二醛	2.20
醇和醚		甲基乙二醛	14.80
		平均	7.24
		酮	
甲醇	0.56	丙酮	0.56
乙醇	1.34	C ₄ 酮	1.18
正丙醇	2.30	平均	0.87
异丙醇	0.54	亚硝酸甲酯	9.50

注：活性有机气体 MIR 的平均值为 3.1。

除了分子量较高的有机物外，挥发性的化学物质排放到空气中后，将会在大气层保持一段时间。总的烟雾形成潜能是过程中每个化学物质的 SFP 与排放速率乘积之和，可用下式计算：

$$I_{SF} = \sum_i (SFP_i \times m_i)$$
 (6-25)

例 6.14 在某一工厂塑料膜加工干燥过程中，产生了含挥发性有机物的气体，其组成为质量分数相同的甲苯和乙酸乙酯。为了减少大气污染，工厂将这些气体送入一吸收装置，用正十四烷（吸收油）吸收甲苯和乙酸乙酯，然后经过精馏装置将它们与吸收油分离。分离得到的吸收油返回到吸收装置循环使用，回收得到的甲苯和乙酸乙酯供塑料膜加工过程再利用。在上述回收过程中，甲苯

和乙酸乙酯的回收效果、吸收油的消耗和能耗等均与吸收油的流量有关。不同吸收油流量下回收过程产生的化学物质排放如表 6.19 所示。

表 6.19 不同吸收油流量下回收过程产生的化学物质排放

吸收油流量 /(kmol / h)	排放速率/(kg/h)						
	甲苯	乙酸乙酯	CO ₂	CO	NO _x	SO _x	n-C ₁₄
0	193.55	193.55	0	0.0	0.0	0.0	0.0
10	119.87	185.87	37	0.013	0.05	0.41	4.28
20	53.11	178.37	74	0.027	0.11	0.81	4.83
50	0.97	160.4	183	0.066	0.26	1.99	4.67
100	0.02	128.07	360	0.129	0.52	3.39	4.23
200	0.02	59.95	714	0.257	1.03	7.82	4.13
300	0.02	12.87	1067	0.385	1.54	11.9	4.06
400	0.03	1.70	1420	0.512	2.05	15.56	4.05
500	0.03	0.27	1773	0.639	2.56	19.42	4.04

试分析上述回收过程产生的排放对全球增温、烟雾形成和酸雨的影响。

解 根据表 6.19 中的数据 ,可得到不同吸收油流量下甲苯和乙酸乙酯的回收百分数 ,如图 6.2 所示。

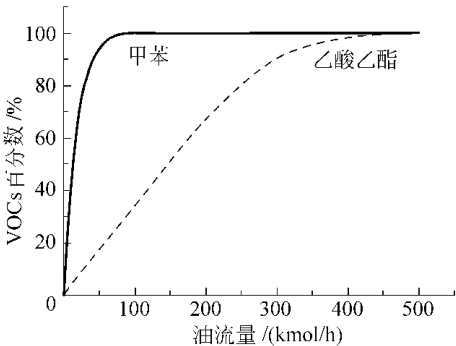


图 6.2 不同吸收油流量下甲苯和乙酸乙酯的回收百分数

当吸收器油流量增加时 ,甲苯和乙酸乙酯的回收率增加 ,它们的排放量降低。在流量为 50kmol/h 时 ,大部分甲苯(99.5%)被回收。但是 ,乙酸乙酯的回收难度较大 ,需要相当大的油流量。显然 ,吸收油对甲苯的吸收选择性高。另外 ,吸收油流量的增加 ,公用工程能耗增加 ,产生的污染物(CO₂ , CO , NO_x 和 SO_x)的排放量也相应增加。

从表 3.2、表 6.17 和表 6.18 我们可以查到上述过程排放的有关化学物质的全球增温潜能、酸雨潜能和烟雾形成潜能,如表 6.20 所示。

表 6.20 有关化学物质的全球增温潜能、烟雾形成潜能和酸雨潜能

	甲苯	乙酸乙酯	CO ₂	CO	NO _x	SO _x	n-C ₁₄
GWP	3.35 *	2.0 *	1	1	40		3.1
MIR	2.70	1.10 **					0.32
ARP					0.7	1.0	

* 由式(6-17)计算得到;

** 由醚(1.32)和酮(0.87)的平均值代替。

将表 6.19 和表 6.20 中的有关数据代入式(6-16)、式(6-23)和式(6-25),可以计算得到不同吸收油流量下全球增温指数 GW、烟雾形成指数 SF 和酸雨指数 AR 的变化,结果如图 6.3 所示。

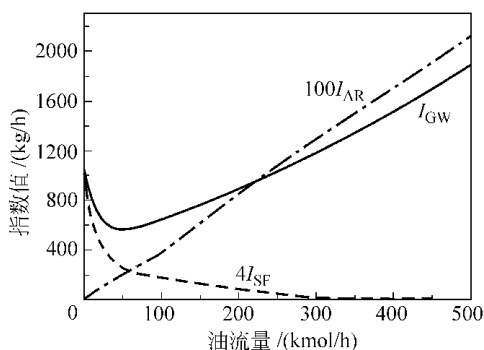


图 6.3 不同吸收油流量下全球增温指数 GW、烟雾形成指数 SF 和酸雨指数 AR 的变化

由图 6.3 可以看出,当吸收油流量为 0 时,所有的挥发性有机物直接排放到空气中,这些有机物氧化成 CO₂后将对全球变暖影响较大。当吸收油流量约为 50kmol/h 时,全球增温指数最小,大约降低了 40%。但是,吸收油流量超过 50kmol/h 后,公用工程排放对全球变暖影响凸现出来,使全球增温指数增加。

在吸收油流量上升到 50kmol/h 之前,烟雾形成指数显著降低,此时甲苯被迅速地吸收;当吸收油流量超过 50kmol/h 后,大部分甲苯已经被吸收,而乙酸乙酯被吸收的速率较缓慢,因此,此时烟雾形成指数随油流量的增加缓慢降低。酸雨指数增加基本上与吸收油流量增加成正比,这是因为酸化物质的排放来源于公共工程(SO_x和 NO_x),而过程公共工程的需求与吸收油流量成比例增长。

上述研究表明,采用多个环境指数评价一个工业过程具有一定的复杂性,不

能给定某一吸收油流量同时使 3 个环境指数最小。对于上述过程,在油流量为 50kmol/h 时,全球增温指数降低 42%,烟雾形成指数降低 82%,而酸雨指数有一定的增长。因此,将吸收油流量定为 50kmol/h 是一个较好的折中选择。当然,最终的决策还要考虑经济和安全的因素。

6.4 化学物质对人类健康和生态的影响

6.3 节介绍了涉及地区和全球性的环境问题,本节介绍的内容与有害化学物质排放点邻近地区的人群密切相关。

由于毒物学的复杂性,因此化学物质排放对人类和生态系统健康带来的不利影响是难以精确确定的。但从工业过程环境评估的角度来看,精确的毒性评价也不必要。为此,本节将介绍可用于工业过程设计和改造的环境评估方法,包括化学物质毒性、致癌性和进入人体的途径以及它们对人体和生态环境的影响。

6.4.1 化学物质的毒性

由于化学物质的毒性涉及的因素很多,前面介绍的基团贡献法难以适用于不同人体健康的评估,目前还没有一种既简单又适用于不同人体的毒性评估参数。现有表示化学物质毒性的参数较多,包括针对工作环境的阈限值(TLV)、容许暴露值(PEL)和推荐暴露容许值(REL)等参数。此外,由于环境中的化学物质主要是通过呼吸和饮食两种方式进入人体,因此,也可分别采用口服毒性潜能和吸入毒性潜能来评估化学物质对人体健康可能产生的非致癌和致癌影响。下面将分别对上述参数进行介绍。

1) 非致癌毒性

化学物质对人体的非致癌毒性可采用参考剂量(RfD, $\mu\text{g}/\text{kg}/\text{d}$)或者参考浓度(RfC, $\mu\text{g}/\text{m}^3$)来表示。当水和空气中化学物质的剂量或浓度高于参考值时,与它们接触将会产生不利的影响。而在参考值以下的剂量或浓度,则不会出现毒性反应。

化学物质的 RfD 和 RfC 是通过哺乳动物(老鼠和豚鼠等)实验获得的。哺乳动物口服或吸入一定剂量的化学物质,会产生相应的不良反应。图 6.4 是常见的由动物实验得到的剂量-反应曲线。由于化学物质对人体和哺乳动物的影响存在差异,因此, RfD 数值是在动物实验观察到的不良影响剂量(NOAE)除以一个安全系数得到(<http://www.epa.gov/IRIS/rfd.html>)。通常, RfD 比 NOAE 小许多([http://www.epa.gov/IRIS/RFD_FINAL\[1\].pdf](http://www.epa.gov/IRIS/RFD_FINAL[1].pdf))。RfC 也是通

过类似的方法得到的。

RfD 和 RfC 可以从有关手册或美国环保署网站 (<http://www.epa.gov/iris/subst/index.html>) 上获得。因为不是所有化学物质都有 RfD 和 RfC 数据, 所以我们也使用致死剂量 (LD_{50}) 和致死浓度 (LC_{50}) 等毒理学参数来进行毒性评价。部分化合物的 LD_{50} 和 LC_{50} 数据可以从一些手册中获得, 也可以从美国国立职业安全与健康研究所 (NIOSH) 网址 (<http://www.cdc.gov/niosh/npg/npg.html>) 中查找。此外, 下一小节将介绍的 TLV, PEL 和 REL 等参数也可表示毒性属性, 与 RfD 和 RfC 一样, 是基于低剂量的值。

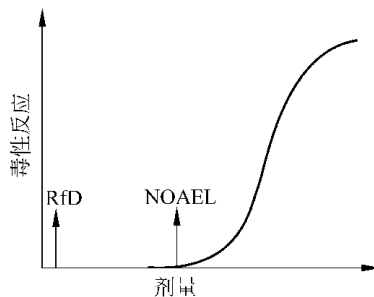


图 6.4 动物暴露在含某一非致癌化学物质环境中的剂量-反应曲线

经口服进入人体的毒性潜能定义为

$$\text{口服毒性潜能} = \text{剂量} / \text{RfD} = [(\rho_{i,w})(2\text{L}/\text{d})/70\text{kg}]/(\text{RfD}_i) \quad (6-26)$$

式中： $\rho_{i,w}$ ——化学物质在水中的质量浓度。

人体平均每天的饮水量为 2L, 平均体重为 70kg (Pratt, et al., 1993)。当口服毒性潜能大于 1 时, 人体就有受化学物质毒害的危险。

同样, 经呼吸进入人体的毒性潜能可以定义为

$$\text{吸入毒性潜能} = \text{剂量} / \text{RfC} = [(\rho_{i,a})(20\text{m}^3/\text{d})/70\text{kg}]/(\text{RfC}_i) \quad (6-27)$$

式中： $\rho_{i,a}$ ——化学物质在空气中的质量浓度。

人体平均呼吸速率为 $20\text{m}^3/\text{d}$, 平均体重为 70kg。当吸入毒性潜能大于 1 时, 人体就有受化学物质毒害的危险。

如果口服或吸入的有害物质包含多个化学物质, 可以将每个化学物质的毒性潜能与其排放速率的乘积进行加和, 以表示它们的非致癌毒性。

2) 致癌毒性

化学物质的致癌潜能, 通常也是通过哺乳动物实验获得。例如, 通过实验可以得到老鼠口服不同计量化学物质 (氯仿) 后产生的致癌可能性, 如图 6.5 所示。将有关实验数据用于人体, 同样也需要朝低剂量外推。剂量-反应曲线的斜率称为致癌潜能斜率因子 (SF), 斜率通常取其上限, 以增加保险系数。

对于口服摄入化学物质, 致癌潜能可表示为

$$\text{口服潜能} = \text{剂量} \times \text{SF}_i = (\rho_{i,w})(2\text{L}/\text{d})/70\text{kg} \times \text{SF}_i/70\text{a} \quad (6-28)$$

对于经呼吸进入人体的化学物质, 致癌潜能是

$$\text{吸入潜能} = \text{剂量} \times \text{SF}_i = (\rho_{i,a})(20\text{m}^3/\text{d})/70\text{kg} \times \text{SF}_i/70\text{a} \quad (6-29)$$

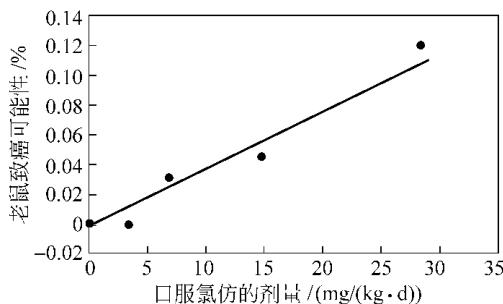


图 6.5 老鼠口服化学物质(氯仿)的剂量和致癌可能性

式中:SF——致癌潜能斜率因子, $(\text{mg}/(\text{kg} \cdot \text{d}))^{-1}$,并假定人的寿命是70a。SF值越高,化学物质的致癌潜能就越高。在一些文献资料(<http://www.epa.gov/iris/subst/index.html>)中可以找到许多化学物质的SF值,但不是所有化学物质的SF值都能得到。

同样,如果口服或吸入的有害物质包含多个化学物质,可以将每个化学物质的致癌潜能与其排放速率的乘积进行加和,以表示它们的致癌毒性。

6.4.2 工作环境化学物质浓度限制标准

在含有毒有害化学物质的环境中工作,是最容易受到化学物质毒害的。为此,一些政府机构和非官方组织提出了多种工作环境化学物质浓度限制标准,例如,阈值(TLV)、容许暴露值(PEL)和推荐暴露容许值(REL),它们均是指工作环境中能保证人体安全的化学物质浓度,定义如下:

- TLV 是人体所在工作环境的空气中化学物质的浓度限制。在这个浓度下长期工作,该化学物质对人体健康不会有不利的影响。对于某一化学物质来说,其TLV的大小与人体暴露在含该化学物质环境中的时间相关。通常,TLV值对应的暴露时间为每天8h,一周为24h。TLV是由一个非官方组织美国政府工业卫生学者协会(ACGIH, <http://www.acgih.org>)制定的。
- PEL 与 ACGIH 制定的 TLV 相似,但基于美国职业安全与健康法(OSHA),具有法律效应。
- REL 是由美国国立职业安全与健康研究所(NIOSH)的疾病控制与防治中心制定的,是基于毒性实验研究获得的数据。

表 6.21 给出了部分化学物质的 TLV, PEL 和 REL 数值,它们大多十分接近,但也有一些差别很大。TLV 数据代表了科学的、专业的危险评估,而 PEL 意味着对工作环境的法律规定。因为 PEL 带有法律效用,因此它直接受到政治、

经济和可行性等方面的影响。而 NIOSH 作为 OSHA 在研究方面的补充,不会受这些外部因素的影响,所以制定的限制标准完全是基于实验结果。在颁布 PEL 数据前,通常已经有 TLV 或 REL 的数据。目前在绿色工程方案的设计、筛选和评估时更多地是采用 TLV 或者 REL,而不是 PEL。

表 6.21 部分化学物质的 TLV、PEL 和 REL 值*

化合物	TLV/ 10^{-6}	PEL/ 10^{-6}	REL/ 10^{-6}
乙醛	25	200	具有致癌的可能性 尽量减少接触
醋酸	10	10	10
丙酮	500	1000	250
丙烯醛	0.1	0.1	0.1
氨	25	50	25
砷化三氢	0.05	0.05	0.0002
苯	0.5	1	0.1
联苯	0.2	0.2	0.2
溴	0.1	0.1	0.1
丁烷	800		800
一氧化碳	25	50	35
氯	0.5	1	0.5
氯仿	10	50	2
环己烷	300	300	300
环己烯	300	300	300
环戊烷	600		600
1,1-二氯乙烷	100	100	100
1,2-二氯乙烯	200	200	200
二乙基甲酮	200		200
二甲胺	5	10	10
乙苯	100	100	100
氯乙烷	500	1000	具有致癌的可能性 尽量减少接触
1,2-二氯乙烷	10	50	1
环氧乙烷	1	1	0.1
甲醛	0.3	0.75	0.016
汽油	300		具有致癌的可能性 尽量减少接触
庚烷	400	500	85

续表

化合物	TLV/ 10^{-6}	PEL/ 10^{-6}	REL/ 10^{-6}
六氯乙烷	1	1	1
异丁醇	50	100	50
异丙醇	400	400	400
顺丁烯二酸酐	0.1	0.25	0.25
丁酮	200	200	200
萘	10	10	10
硝酸	2	2	2
一氧化氮	25	25	25
二氧化氮	3	5	1
光气	0.1	0.1	0.1
二氧化硫	2	5	2
三氯乙烯	50	100	具有致癌的可能性 尽量减少接触
氯乙烯	1	1	具有致癌的可能性 尽量减少接触

* 更多化学物质的有关数据可以在网址 <http://www.cdc.gov/niosh/npg/npgdname.html> 中查找。

一种使用 TLV 或 PEL 数据来表示毒性指数的方法是它们的倒数：

环境指数 = $1 / (\text{TLV})$ (6-30)

这种表示方法简单明了, TLV 越高意味着人体对该化学物质的承受能力越强, 该化学物质对人体健康损害越低。

使用 TLV(或 PEL, REL)来表示毒性是粗略的方法, 它们只考虑通过吸入的方式对人类健康产生直接影响。即使用它们来评估吸入的方式对人类健康的影响也存在不准确的可能性。图 6.6 就能说明 TLV 作为影响健康的环境指标存

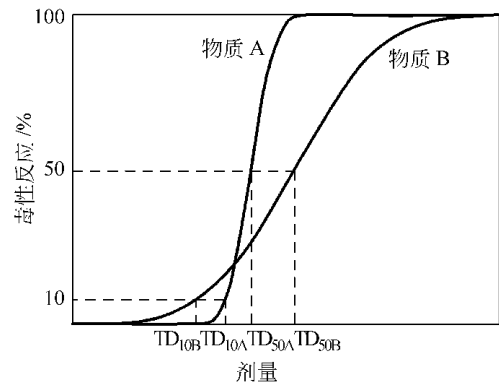


图 6.6 两个化学物质的剂量-毒性反应曲线

在的缺陷。

图 6.6 是 A 和 B 两种化学物质的剂量-毒性反应的关系曲线。这两种物质的阈限值(TLV)不同, A 的 TLV 比 B 高, 但一旦超过 TLV, A 会比 B 产生更大的毒性反应。如果 TLV 是基于对 10% 的人产生影响的剂量, B 的 TLV 就要低于 A, 如果 TLV 是基于对 50% 的人产生影响的剂量, A 的 TLV 就低于 B。那么, 到底哪个化学物质的毒性更大呢? 结论应当是建立在毒性精确的定义和剂量-响应关系的详细分析的基础之上。

这个例子说明了使用一些简单的指标来精确定量地描述物质对环境的影响是不可靠的。当然, 使用这些数据进行粗略的定性分析还是可行的。

6.4.3 化学物质进入人体的途径

在有害化学物质存在的环境中, 它们对人体的危害不仅与其毒性有关, 还与进入人体的途径有直接的关系。人们暴露在含有化学物质的环境中, 这些化学物质通常通过 3 种途径进入人体: 呼吸、饮水和皮肤直接接触。

1) 呼吸

通过呼吸进入人体的化学物质量, 可以由下式计算:

$$\text{每天通过呼吸进入人体量} = \rho_g Q_g t \quad (6-31)$$

式中: ρ_g ——空气中化学物质的质量浓度, mg/m^3 ;

Q_g ——呼吸速率, m^3/h ;

t ——暴露时间, h 。

不同年龄、性别和体重的人平均每天呼吸的空气体积见表 6.22。

表 6.22 不同人平均呼吸速率

年 龄	呼吸速率/($\text{m}^3/(\text{kg} \cdot \text{d})$)	
	男性	女性
0 ~ 9	0.341	0.31
10 ~ 17	0.341	0.31
18 ~ 44	0.209	0.186
45 ~ 64	0.194	0.165
65 ~	0.174	0.153

资料来源: http://www.epa.gov/oppt/rsei/docs/users_manual.pdf

2) 饮水

通过饮水进入人体的化学物质量, 可以由下式计算:

$$\text{每天通过饮水进入人体量} = \rho_L Q_L t \quad (6-32)$$

式中： ρ_L ——水中化学物质的质量浓度 $\mu\text{g/L}$ ；

Q_L ——饮水速率 m^3/h ；

t ——时间 h 。

不同年龄、性别和体重的人平均每天的饮水速率见表 6. 23。

表 6. 23 不同人平均饮水速率

年龄	饮水速率/(L/(kg·d))	
	男性	女性
0~9	0.0298	0.0298
10~17	0.0298	0.0298
18~44	0.0184	0.0184
45~64	0.0220	0.0220
65~	0.0219	0.0219

资料来源：http://www.epa.gov/oppt/rsei/docs/users_manual.pdf

3) 皮肤

通过皮肤接触进入人体的化学物质量,可以由下式计算

每天通过皮肤进入人体量 = $SQ_s w (ABS)N$ (6-33)

式中： S ——接触化学物质的皮肤表面积 m^2 ；

Q_s ——沉积在皮肤表面物质的量 mg/m^2 ；

w ——沉积物中化学物质的质量分数；

ABS ——吸收率；

N ——每天接触化学物质的次数。

在实际工作过程中,皮肤与化学物质的接触即与人体各个部位的表面积(表 6. 24)有关,也与具体操作内容有联系。

表 6. 24 成人皮肤的平均表面积

身体的部位	平均表面积/ m^2	
	男性	女性
头	0.13	0.111
躯体	0.739	0.579
臂	0.291	0.23
手	0.099	0.0817
腿	0.64	0.546
脚	0.131	0.114

总计	1.94	1.69
----	------	------

在缺乏实际数据时,皮肤接触液体的量可以由表 6.25 给出的数据进行估算。

表 6.25 不同操作过程化学物质涂到皮肤上的量

活 动	每次活动化学物质涂到皮肤上的量/(mg/cm ²)
触摸湿表面	6.0~10.3
喷漆	6.0~10.3
手工清洗设备	0.7~2.1
液体装桶	0.5~1.8
连接输送管	0.7~2.1
取样	0.7~2.1
舀液体	0.5~1.8

有关皮肤接触化学物质的详细内容可以参见网址 <http://www.epa.gov/nceawww1/pdfs/derexp.pdf>。

例 6.15 某一男性工人在生产环氧树脂黏合剂时向反应器中添加甲苯溶剂。操作过程要取样分析两次,反应结束后需要将产品装入桶中,还要清洗反应器。假定黏合剂中含 20% 的甲苯,皮肤上的甲苯全部被人体吸收,请估算通过皮肤接触进入这位工人体内的甲苯量。

解 假定取样时只有一只手接触样品,其他操作两只手均接触样品。由式(6-33)和表 6.24、表 6.25 中的数据可估算通过皮肤接触进入人体的甲苯如下:

连接甲苯进料管线: $990\text{cm}^2 \times 2.1\text{mg}/\text{cm}^2/\text{次} \times 1.0 \times 1.0 \times 1 \text{次} = 2079\text{mg}$

取样分析: $495\text{cm}^2 \times 2.1\text{mg}/\text{cm}^2/\text{次} \times 0.2 \times 1.0 \times 2 \text{次} = 416\text{mg}$

产品装桶: $990\text{cm}^2 \times 1.8\text{mg}/\text{cm}^2/\text{次} \times 0.2 \times 1.0 \times 1 \text{次} = 356\text{mg}$

清洗反应器: $990\text{cm}^2 \times 2.1\text{mg}/\text{cm}^2/\text{次} \times 0.2 \times 1.0 \times 1 \text{次} = 416\text{mg}$

因此,通过皮肤接触进入这位工人体内的甲苯总量为 3267mg。

6.4.4 化学物质对人体影响的风险评估

化学物质对人体影响的风险评估存在的不确定因素很多,其准确性依赖于是否能准确计算环境中有害物质的浓度,以及动物毒性数据用于人体的可靠性。

通常,对于非致癌性化学物质,当毒性潜能 ≥ 1 时,在该环境下工作就存在一定的风险;对于致癌化学物质,当毒性潜能为 10^{-6} 时,就可能有致癌的风险,但在 $10^{-6} \sim 10^{-4}$ 范围,致癌风险几率还是非常小的。由于进入人体的途径(口

服和吸入)不同,同一化学物质可能有两种毒性数据,此时,可采用毒性大的致癌和非致癌毒性数据表示其毒性。如果只有一种毒性数据,在评估化学物质通过另一种途径进入人体的风险时,可采用该已知数据。对于不可能存在的途径,则毒性就为0。

例 6.16 某一工作人员在空气中含有 3 种化学物质的环境下工作,每天工作 6h,共计工作 240d。这些化学物质的有关数据如表 6.26 所示。若该工作人员的体重为 70kg,呼吸速率为 0.83m³/h,请计算他在工作环境的致癌和非致癌风险。

表 6.26 3 种化学物质的浓度和毒性参数

化学物质	空气的质量浓度	口服 RfD	吸入 RfC	口服 SF	吸入 SF
	/(mg/m ³)	/(mg/(kg·d))	/(mg/(kg·d))	/(kg·d/mg)	/(kg·d/mg)
1,1,2-三氯乙烷	0.5	0.004		0.057	
溴二氯甲烷	0.25	0.02		0.062	
氯仿	1	0.02	不确定	0.0061	0.0081

解 首先计算工作人员每天吸入的化学物质剂量。

1,1,2-三氯乙烷：

$$0.83\text{m}^3/\text{h} \times 6\text{h}/\text{d} \times 0.5(\text{mg}/\text{m}^3)/70\text{kg} = 0.003\,557\text{mg}/(\text{kg} \cdot \text{d})$$

溴二氯甲烷：

$$0.83\text{m}^3/\text{h} \times 6\text{h}/\text{d} \times 0.25(\text{mg}/\text{m}^3)/70\text{kg} = 0.001\,779\text{mg}/(\text{kg} \cdot \text{d})$$

氯仿：

$$0.83\text{m}^3/\text{h} \times 6\text{h}/\text{d} \times 1(\text{mg}/\text{m}^3)/70\text{kg} = 0.007\,114\text{mg}/(\text{kg} \cdot \text{d})$$

(1) 致癌影响

$$\begin{aligned} \text{毒性影响} &= \sum (\text{剂量} \cdot \text{SF}) \\ &= (0.003\,557 \times 0.057 + 0.001\,779 \times 0.062 + 0.007\,114 \times 0.0061) \\ &\quad \times \frac{240\text{d}}{70 \times 365\text{d}} \\ &= 3.35 \times 10^{-6} < 10^{-4} \end{aligned}$$

上述致癌毒性数据显示 在该环境下长期工作的致癌风险很小。

(2) 非致癌影响

由于没有吸入 RfC 数据,我们可采用 RfD 代替。

$$\text{毒性影响} = \sum (\text{剂量}/\text{RfD}) = \frac{0.003\,557}{0.004} + \frac{0.001\,779}{0.02} + \frac{0.007\,114}{0.02} = 1.334 > 1$$

上述非致癌毒性数据显示,在该环境下工作对工人的健康有非致癌性的影响。

对于化学物质的毒性评定,美国环保署建立的风险信息综合系统数据库(IRIS)汇集了大量化合物的毒性参数数据,并对这些参数进行了无因次量化,以便比较化学物质的毒性。表 6.27 和表 6.28 分别给出了与非致癌毒性和致癌毒性所对应的无因次毒性量。详细内容和毒性量的数据可以在美国环保署的网址 <http://www.epa.gov/oppt/rsei/docs/toxwght97.pdf> 中查找。

表 6.27 化学物质的非致癌毒性参数的量化

RfD/(mg/(kg·d))	RfC/(mg/m ³)	毒性
RfD < 0.5	RfC < 1.8	1
0.05 < RfD < 0.5	0.18 < RfC < 1.8	10
0.005 < RfD < 0.05	0.018 < RfC < 0.18	100
0.0005 < RfD < 0.005	0.0018 < RfC < 0.018	1000
0.00005 < RfD < 0.0005	0.00018 < RfC < 0.0018	10 000
RfD < 0.00005	RfC < 0.00018	100 000

表 6.28 化学物质的致癌毒性参数的量化

口服斜率因子 SF /(kg·d/mg)	毒 性	
	SF 至少是基于大量的动物实验	SF 仅基于有限的动物实验
SF < 0.005	10	1
0.005 < SF < 0.05	100	10
0.05 < SF < 0.5	1000	100
0.5 < SF < 5	10 000	1000
5 < SF < 50	100 000	10 000
50 > SF	1 000 000	100 000

6.4.5 化学物质对生态的影响

基团贡献法可以用来评估化学物质对生态系统的影响。由于化学物质对生态系统的影响需要关联的范围和涉及面非常大,因此,本节仅介绍一种评估化学物质对生态系统产生危害的简单方法。有兴趣深入了解该方面内容的读者可以参考有关文献(Hansch, et al., 1995a, 1995b)和实验数据(<http://www.cdc.gov/niosh/npg/npg.html>)。

通常,水蚤、鱼和虹鳟的死亡率被用来评估化学物质对于生态系统的危害。虹鳟的死亡率可以按式(6-34)与辛醇-水分配系数相关联:

$$\lg(1/LC_{50}) = 0.871 \lg K_{ow} - 4.87 \quad (6-34)$$

式中： LC_{50} ——在所处的环境中 14d 导致 50% 某物种死亡的化学物质浓度， $\mu\text{mol/L}$ 。

式(6-34)是综合了不同化学物质的数据得到的，这些化学物质包括氯苯、氯代烷烃、二乙基醚和丙酮等。

此外，还有一些适用于特定类别化学物质的关联式。例如，丙烯酸盐的毒性，可分别由水蚤 48h 后的死亡率或鱼 96h 后的死亡率表示：

$$\lg LC_{50} = 0.00886 - 0.51136 \lg K_{ow} \quad (6-35)$$

$$\lg LC_{50} = -1.46 - 0.18 \lg K_{ow} \quad (6-36)$$

式中， LC_{50} 的单位为 mmol/L 。

例 6.17 甲基丙烯酸甲酯的 $\lg K_{ow} = 1.28$ ，比较它对鱼、虹鳉和水蚤的致死性。

解 对于上述物种，产生 50% 死亡率甲基丙烯酸甲酯的浓度 LC_{50} 为：

虹鳉 (14d)：5690 $\mu\text{mol/L}$

水蚤 (48h)：0.226 $\text{mmol/L} = 226 \mu\text{mol/L}$

鱼 (96h)：0.020 $\text{mmol/L} = 20 \mu\text{mol/L}$

虽然上述计算得到的鱼、虹鳉和水蚤的致死浓度并不相同，但由于采用了不同的计算式，物种在有甲基丙烯酸甲酯的环境中生存的时间不同，因此，通过不同计算式得到的结果无法进行致死性比较。

6.5 小结

本章简要介绍了化学物质对生态环境和人体健康影响的评价方法，包括与环境相关的化学物质基本性质、化学物质在环境中的持久性和归宿，以及化学物质对人体和生态的毒性。该方法具有普适性，适用于水、土壤和空气等多个环境媒介。当然，环境风险评价存在许多不确定的因素，特别是排放量的估算和化学物质在环境中的最终状况，因此，评估的误差有时可能很大，有待逐步完善。

参考文献

- 夏文汇. 为发展 21 世纪的生态工业必须大力实施清洁生产工艺战略. 四川环境化工, 1996, 15(15) 33~36
- Allen D T, Bakshani N, Rosselot K S. 1992. Pollution Prevention: Homework & Design Problems for Engineering Curricula. New York: American Institute of Chemical Engineers
- Allen D T, Rosselot K S. 1997. Pollution Prevention for Chemical Processes. New York: John

Wiley and Sons

- Allen D T , Shonnard D T. 2002. Green Engineering : Environmentally Conscious Design of Chemical Processes. New Jersey : Prentice-Hall Inc. , Upper Saddle River
- Boethling R S , Howard P H , Meylan W , et al. Group-Contribution. Method for Predicting Probability and Rate of Aerobic Biodegradation. Environmental Science & Technology , 1994 , 28 (3) : 459 ~ 465
- Carter W P , Atkinson R. 1989. A Computer Modeling Study of Incremental Hydrocarbon Reactivity. Environmental Science and Technology 23 : 864 ~ 880
- Carter W P. 1994. Development of Ozone Reactivity Scales for Volatile Organic Compounds. Air & Waste , 44 : 881 ~ 899
- Fisher D A , Hales C H , Filkin D L , et al. 1990. Model Calculations of the Relative Effects of CFCs and Their Replacements on Stratospheric Ozone. Nature , 344 : 508 ~ 512
- Hansch C , Leo A , Hoekman , eds. 1995a. Exploring QSAR : Volume 1 , Fundamentals and Applications in Chemistry and Biology. Washington , DC : American Chemical Society
- Hansch C , Leo A , Hoekman , eds. 1995b. Exploring QSAR : Volume 2 , Hydrophobic , Electronic and Steric Constants. Washington , D. C. : American Chemical Society
- Heijungs R , Guinée J B , Huppes G , et al. 1992. Environmental Life Cycle Assessment of Products. Guide and Backgrounds. NOH Report Numbers 9266 and 9267 , Netherlands Agency for Energy and the Environment
- Hiew D S. 1998. Development of the Environmental Fate and Risk Assessment Tool (EFRAT) and Application to Solvent Recovery from a Gaseous Waste Stream. Masters Thesis , Department of Chemical Engineering , Michigan Technological University
- Hoang K T. 1992. Dermal Exposure Assessment : Principles and Applications. United States Environmental Protection Agency , Office of Health and Environmental Assessment , Washington , DC , EPA/600/8 - 91/011B
- [http ://cfpub. epa. gov/ncea/cfm/recordisplay. cfm ? PrintVersion = True&deid = 12188](http://cfpub.epa.gov/ncea/cfm/recordisplay.cfm?PrintVersion=True&deid=12188)
- Intergovernmental Panel on Climate Change. 1991. Radiative Forcing of Climate , Climate Change - The IPCC Scientific Assessment : 1990 (WMO). Cambridge University Press
- Intergovernmental Panel on Climate Change. 1996. Climate Change 1995 - The Science of Climate Change. Houghton J T , et al. , ed. Cambridge University Press
- United States Environmental Protection Agency. 1997. Integrated Risk Information System (IRIS). [http ://www. epa. gov/ngispgm3/iris/Substance_List. html](http://www.epa.gov/ngispgm3/iris/Substance_List.html)
- Japar S M , Wallington T J , Rudy S J , et al. 1991. Ozone-forming Potential of A Series of Oxygenated Organic Compounds. Environmental Science and Technology , 25 : 415 ~ 420
- Konemann H. 1981. Fish Toxicity Tests with Mixtures of More Than Two Chemicals : A Proposal for A Quantitative Approach and Experimental Results. Toxicology , 19 : 229 ~ 238
- Kwok E S C , Atkinson R. 1995. Estimation of Hydroxyl Radical Reaction Rate Constants for Gas -

- Phase Organic Compounds Using a Structure - Reactivity Relationship : An Update. *Atmospheric Environment* , 29 : 1685 ~ 1695
- Lyman W J , Reehl W F , Rosenblatt D H , ed. 1990. *Handbook of Chemical and Physical Property Estimation Methods : Environmental Behavior of Organic Compounds* , Washington , D. C. : American Chemical Society
- Meylan W M , Howard P H , Boethling R S. 1992. Molecular Topology/Fragment Contribution Method for Predicting Soil Sorption Coefficients. *Environ. Sci. Technol* , 26 : 1560 ~ 1567
- Meylan W M , Howard P H. 1995. Atom/Fragment Contribution Method for Estimating Octanol/Water Partition Coefficients. *Journal of Pharmaceutical Sciences* , 84 : 83 ~ 92
- Meylan W M , Howard P H , Boethling R S. 1996. Improved Method for Estimating Water Solubility from Octanol/Water Partition Coefficient. *Environmental Toxicology and Chemistry* , 15 : 100 ~ 106
- Meylan W M , Howard P H , Boethling R S , et al. 1999. Improved Method for Estimating Bioconcentration/Bioaccumulation Factor From Octanol/Water Partition Coefficient. *Environmental Toxicology and Chemistry* . 18 (4) : 664 ~ 672
- Mill T , Haag W , Penwell P , et al. 1987. *Environmental Fate and Exposure Studies Development of a PC-SAR for Hydrolysis : Esters , Alkyl Halides and Epoxides*. EPA Contract 68-02-4254. Menlo Park , Ca. : SRI International
- Pratt G C , Gerbec P R , Livingston S K , et al. 1993. An Indexing System for Comparing Toxic Air Pollutants Based upon Their Potential Environmental Impacts. *Chemosphere* , 27(8) : 1359 ~ 1379
- Sangwichien C. 1998. *Modeling and Evaluating Solvent Recovery Technologies Applied to Industrial Pollution Prevention*. Masters Thesis , Department of Chemical Engineering , Michigan Technological University
- Seinfeld J H , Pandis S N. 1998. *Atmospheric Chemistry and Physics*. New York : Wiley Interscience
- Shonnard D R , Hiew D S. 2000. Comparative Environmental Assessments of VOC Recovery and Recycle Design Alternatives for a Gaseous Waste Stream. *Environmental Science and Technology* , 34(24) : 5222 ~ 5228
- Veith G D , Kosian P. 1983. Estimating Bioconcentration Potential from Octanol/Water Partition Coefficients. In : Mackay D , Paterson S , Eisenreich S J , et al. ed. *Physical Behavior of PCBs in the Great Lakes*. Ann Arbor : Ann Arbor Sciences Publishers , 269 ~ 282

众所周知,化学为人类进步做出了卓越的贡献,它能从天然资源中制取大量的化肥、农药、钢铁、塑料、化纤、橡胶等,在人们的交通、通信、服装、住房等物质生活方面都扮演着极其重要的作用。同时,化学也为材料科学、医药科学和生命科学等多个学科的发展奠定了基础。化学引领了医药的革命,促进了粮食产量的成倍增长,这些因素直接导致人口的平均寿命迅速增长。我国人口的平均寿命由 1900 年的 33 岁左右提高到现在的 72 岁左右,化学起到了不可替代的作用,人类社会已经离不开化学品了。

然而,化学品的生产消耗了大量的不可再生资源,有毒有害化学物质的排放造成了环境污染和生态的破坏。显然,化学既对人类做出了极其重要的贡献,也给人类带来了资源短缺和环境污染的严重后果。导致环境污染和生态破坏的因素很多,其中一个重要的原因是由于目前绝大多数的化工技术都是 20 多年前开发的,而当时的生产费用主要包括原材料、能耗和劳动力的费用,人们追求的是经济效益,对原料是否有毒、是否易得等考虑得较少,因此,许多化工工艺使用或产生了有毒有害的物质。

近年来,有毒有害化学物质的排放受到了社会的广泛关注,与有毒有害化学物质有关的法律和规章陆续建立,化学品的生产成本增加了废物控制、废物处理和埋放、有毒有害化学物质管理、环保监测和事故责任赔偿等费用,使许多企业不堪重负。所以,从环保、经济和社会的要求来看,化学工业不宜再使用和产生有毒有害的化学物质,需要大力研究与开发从源头上减少或消除污染的绿色化工技术,绿色化学也就是在这样的背景下产生的。

7.1 绿色化学的定义

绿色化学是在化学品的设计、制造和应用时,利用一系列原则减少或消除危险物的使用和产生。Anastas 等在他们所著的 *Green Chemistry: Theory and*

Practice 中提出了绿色化学的 12 原则：

- (1) 防止污染优于污染形成后处理；
- (2) 最大限度地利用资源,尽可能将所有原料转化成产品；
- (3) 尽可能只使用和生产对人体健康和环境无毒或低毒的物质；
- (4) 设计化学品时,应在保持其功效的同时,尽量降低其毒性；
- (5) 尽可能不使用助剂(溶剂、萃取剂、表面活性剂等),必需时只使用无毒物质；
- (6) 考虑能耗对环境及经济的影响,尽量减少能量使用；
- (7) 在技术和经济可行的条件下,最大限度使用可再生原料；
- (8) 尽量避免不必要的衍生步骤；
- (9) 催化剂优于化学计量物质；
- (10) 化学品应该设计成废弃后易降解为无害物质；
- (11) 分析方法应能实时在线监测,在有害物质形成前予以控制；
- (12) 选择化学事故(泄漏、爆炸、火灾)隐患最小的物质。

显然,绿色化学是通过减少或消除可能出现危害因素的方法,实现减少或消除化学活动可能带来的对人体健康和生态环境的不利风险。与传统的污染末端治理方法不同,它是基于化学原理,通过改变化学品或化学反应过程的内在本质,从源头上减少或消除有害物质的使用或产生,最大限度地保护资源、环境和人类健康。

7.2 绿色化学的方法

对于从事化学活动的科技人员,化学品的合成可以采用不同的工艺路线,需要对原料、试剂、溶剂、化学反应路径和反应条件做出选择,不同的选择得到的工艺路线对环境的影响可能有显著的差别。理想的化学反应的特点是简单、安全、高收率、高选择性、高能效,并且使用的是可再生或循环利用的试剂和原材料。

通常,化学反应难以达到上述理想的要求,从事化学反应研究的人员的任务就是优化化学反应过程,使其尽可能接近上述理想的特点。

随着人们对环境问题的日益重视,目前已经积累了大量的与绿色化学有关的知识,一些定性和定量的绿色化学原理和方法开始出现。

绿色化学的原理和方法主要涉及的内容,包括原料、催化剂、溶剂、化学反应和产品等方面。如图 7.1 所示,采用无毒无害的原料、溶剂、助剂,使用可再生资源为原料,以“原子经济性”为基本原则,提高化学反应的选择性和转化率,降低能耗,在获取新物质的化学反应中充分利用参与反应的每个原料原子,实现

“零”排放,不产生污染,生产有利于环境保护、社会安全、人类健康和环境友好的化学品。

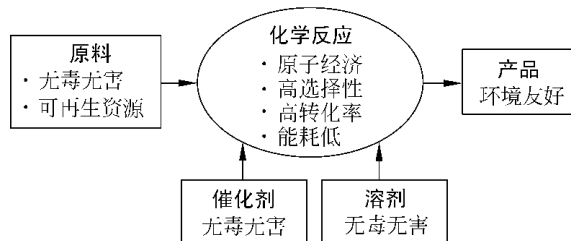


图 7.1 绿色化学过程示意图

有关绿色化学定性的原理和方法,将在本节后续部分介绍。下一节,将介绍如何通过定量优化方法来确定有利于环境的反应路径。

有关绿色化学的文献和书籍很多,有兴趣的读者可以查找有关资料或美国环保署的绿色化学专家系统(GCES, <http://www.epa.gov/greenchemistry/tools.html>)。

7.2.1 原料

任何一种化学物质的合成和制造,首先是选择原料,然后得到最终的产品。许多情况下,原料的选择是决定化工生产过程对环境影响的最重要因素。

在生产同一化学物质时选择不同的原料,就可能对生态环境、人类健康、目的产物的选择性、收率和副产物等产生不同的影响。从生态环境和人类健康的角度考虑,选择原料有一系列的标准,需要考虑的问题主要包括:

(1) 原料在环境、毒性和安全等方面的特性。例如持久性、生物积累、生态毒性和人体毒性等,应该尽量避免使用难降解、具有生物积累性或有毒的物质。

(2) 替代原料有何优劣。

(3) 所选用的原料对废物的产生和排放有多大程度的影响。

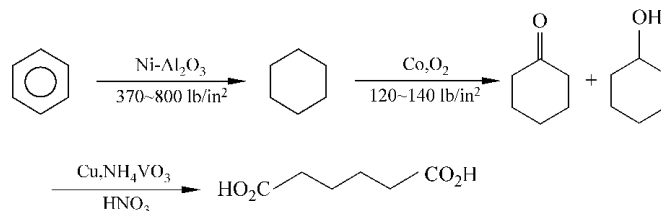
(4) 在保持或提高原有产物收率的前提下,选择可以减少废物的产生或排放的替代物。

另外,原料是否来源充足,是否可再生。同时也应该考虑,原料的获取过程是否对环境有不良影响。即使原料对人体健康和环境不会造成任何危害,但在它们的分离和再利用的过程中是否可能产生环境问题,这也是选择原料时需要考虑的因素。

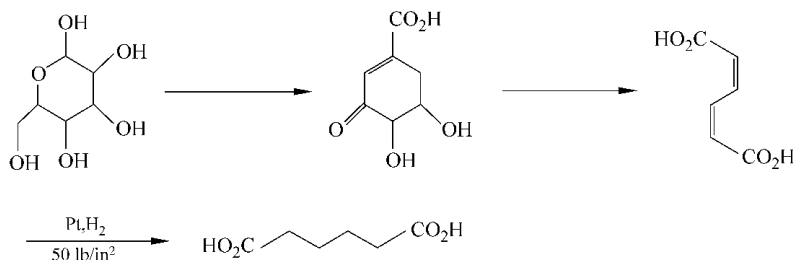
目前,大多数化学品的合成所采用的原料,都是来源于以石油为主的不可再

生初始原料。这些初始原料的转化过程(如石油炼制)常常需要消耗大量的能源,同时产生大量的污染排放。寻找替代的环境无害的原料是绿色化学的首要任务之一。生物质(biomass)包括农作物、植物及其他任何通过光合作用生成的物质,是理想的石油替代品,它们对人类健康和环境的影响比石油原料要小得多,下面我们以脂肪酸的合成过程为例予以说明。

传统方法合成脂肪酸所使用的原料和路线如下($1\text{lb}/\text{in}^2 = 6.89476 \times 10^3\text{Pa}$):



传统方法采用苯为原料,而苯来源于化石燃料,具有致癌性。因此,改进方法宜采用可再生或无毒的原料。葡萄糖是可行的替代原料,它无毒并且可再生。使用葡萄糖原料生产脂肪酸的工艺路线(Draths and Frost, 1998)如下:



显然,仅从两种工艺采用的原料进行比较,采用葡萄糖原料的工艺对环境有利。但是,从更大范围内考虑环境问题,我们还需要分析葡萄糖和苯生产、提纯等过程对环境的影响,有关内容将在本书的后续部分介绍。

目前,采用绿色替代原料成功的范例许多,例如,Texas A&M 大学将废弃生物质转化为动物饲料、工业化学品及燃料的技术;Komiya 研究开发了在固态熔融的状态下采用双酚 A 和碳酸二甲酯聚合生产聚碳酸酯的新技术,取代了常规的光气合成路线;Monsanto 公司从无毒无害的二乙醇胺原料出发,经过催化脱氢,开发了安全生产氨基二乙酸钠的工艺,改变了过去以氨、甲醛和氢氰酸(剧毒)为原料的两步合成路线。更多的实例可参见美国总统绿色化学挑战奖(<http://www.epa.gov/greenchemistry/presgcc.html>)和有关文献。

为了实现环境友好,我们可以归纳出绿色化学原料选择的下述指导原则:

(1) 无毒无害

根据第6章介绍的方法对不同工艺路线的原料进行评估,确定它们对生态环境和人类健康的影响程度,最后选择无毒无害或毒害较低原料的工艺路线。

(2) 产生的废物量少

废物产生的多少也是选择原料所需要考虑的重要因素。一般来说,希望产生的废物越少越好,但也要考虑废物种类的因素。由于不同废物的毒性和危害可能是不一样的,因此,不能仅仅根据产生废物量的多少来选择原料。

(3) 选择性好

采用一种原料或工艺路线能获得较高的选择性,就意味着有较多的原料转化成所需要的产品。当然,只有在转化率和选择性均较高时,才能获得高的收率和少的废物。在转化率较低时,即使选择性很高,产物的收率也不会很高,产生废物的量也不会很低。当化学反应的收率高时,产品的分离和提纯就相对容易,这也会减少分离和提纯过程对环境产生的影响。

(4) 效率高

反应效率与选择性和收率有相似的地方,也有不同之处。当一个反应过程的某一产物的选择性是100%时,仍然可能有废物产生。反应效率是从原子经济性来考虑,是原料分子与产物分子的质量之比。

7.2.2 催化剂

催化剂是在化学反应过程中加入的物质,它通常起加速反应过程的作用。目前,大约90%的化工过程使用了催化剂,它是许多化学反应实现工业应用的关键,现代化学工业中最重要的成就几乎都与催化剂的应用密切相关。催化剂分为均相催化剂和非均相催化剂,均相催化剂溶解在反应物中,而典型的非均相催化剂是以固态形式存在的催化剂。

催化剂不仅对化学反应的效率至关重要,而且可能是整个化工过程对环境影响的决定因素。改进和选择新的优良催化剂,在实现化工过程绿色化方面的作用如下:

(1) 提高化学反应的转化率和选择性,提高产品质量,降低成本,减少或消除副产物的产生,减少污染。

(2) 从根本上改变原料路线,避免有毒有害原料、催化剂或溶剂的使用,缩短工艺流程,使合成过程在环境友好的条件下进行。

(3) 使废弃的化学品转变为有用的原料,最大限度地利用各种资源。

有关改进或选择新催化剂 ,实现化工过程绿色化的应用实例很多 ,研究领域也很广。以石油炼制工业为例 ,近年来面临着下面的新问题 :

- (1) 石油资源的逐渐减少 ,低品质原油 (高含硫量、高含氮量、高含金属量、高碳残余量)所占的比例不断增加 ;
- (2) 市场对轻质燃料需求增加 ,对重质燃料需求减少 ;
- (3) 环境法规对交通运输所用燃料中的硫、重金属、芳烃以及挥发性有机化合物的含量作了更严格的限制。

要解决上述问题 ,炼油厂必须对炼油过程进行改进。表 7.1 汇集了汽油和柴油生产过程中传统和改进后的催化剂 ,以及催化剂改进对工艺过程的作用。

表 7.1 汽油和柴油生产过程催化剂改进前后比较

过 程		目 的	传统催化剂	改进催化剂	工艺改进
汽 油	FCC	将重油转化为汽油	沸石 ReY 沸石	USY 沸石 USY + ZSM-5 USY/ GSR	增加汽油收率 减少结焦 增加轻质烯烃的选择性 减少汽油硫含量
	重整	增加汽油辛烷值	Pt/Al ₂ O ₃	Pt-Ir/Al ₂ O ₃ Pt-Re/Al ₂ O ₃ Pt-Re/Al ₂ O ₃ + 沸石 Pt-Sn/Al ₂ O ₃	低压操作 减少结焦 增加辛烷值 提高催化剂稳定性
	烷基化	生产可以提高汽油辛烷值的支链烷烃	H ₂ SO ₄ HF	负载 BF ₃ 改良 SbF ₃ 负载型液体酸催化剂	低腐蚀性 操作安全 较少的环境问题
	异构化	将 C5/C6 烷烃转化为高辛烷值的支链烷烃	Pt/Al ₂ O ₃ Pt/SiO ₂ -Al ₂ O ₃ FCC (沸石)	固体超强酸催化剂 (如磺酸处理的氧化锆)	降低温度 增加转化率 减少裂解
柴 油	中间馏分加氢处理	柴油脱硫	Co-Mo/Al ₂ O ₃	富金属 Co-Mo/Al ₂ O ₃ (改进载体孔结构)	硫含量 <500 ppm
	中间馏分芳烃加氢处理	生产低芳烃柴油	Ni-Mo/Al ₂ O ₃	Ni-Mo/Al ₂ O ₃ 贵金属-沸石 两段法工艺	柴油中芳烃含量满足要求

续表

过 程		目 的	传统催化剂	改进催化剂	工艺改进
柴 油	VGO 加氢处理	FCC 进料预处理,减少硫和氮含量	Co-Mo/Al ₂ O ₃	改进配方和孔结构的 Co-Mo/Al ₂ O ₃	增加去除氮和硫的活性 延长催化剂寿命 增加产量 中度氢化裂解 增加中间馏分的选择性
	粗柴油氢化裂解	将重质柴油转化为轻质产物(汽油和柴油)	Ni-Mo/Al ₂ O ₃ Ni-W/Al ₂ O ₃	Ni-W/改性的 Al ₂ O ₃ Ni-W/SiO ₂ -Al ₂ O ₃ Ni-W/沸石 + 无定形 SiO ₂ + Al ₂ O ₃	增加中间馏分的选择性 提高中间馏分的品质 延长催化剂寿命

注：FCC 流化催化裂化装置，GSR 汽油硫还原，Re 稀土，US 超稳定，VGO 减压粗柴油，Y 和 ZSM-5：不同晶形沸石催化剂。

从表中可以看到，通过改变催化剂，可除去较重原油组分中的硫和氮组分，减少芳烃含量，增加支链 C5 ~ C7 烷烃含量，既提高了产品的性能(辛烷值)又满足了环保的要求。

7.2.3 溶剂

工业上使用溶剂是非常普遍的，它们在化学品生产过程中可用做反应和分离的介质，也可做清洗剂。

在许多化学反应中，溶剂具有重要的作用，尤其是在溶液或乳液聚合反应中。在一些聚合反应中，溶剂有助于反应生成的聚合体以固态形式沉淀下来，也可以促进单体和聚合引发剂的共溶，有时还可以起到稀释剂的作用，调节反应速度和移热速度。以常见的聚合物低密度聚乙烯(LDPE)、高密度聚乙烯(HDPE)、聚氯乙烯(PVC)、聚丙烯和聚苯乙烯为例，生产中所用的溶剂主要有二甲苯、甲醇、润滑油、己烷、庚烷和水等。

排放到环境或需处理的化学物质中，溶剂所占比重很大，必须受到重视。这主要是由于大部分溶剂是挥发性有机化合物(VOC)，在使用过程中容易对人体健康和环境产生直接的影响。这些有害溶剂主要是甲醇、甲苯、二甲苯、丁酮和二氯甲烷，它们占整个有害物质排放和处理量的 27% 左右。显然，溶剂造成的环境问题不容忽视，减少溶剂的使用，改进传统的溶剂，采用对环境无害的替代溶剂，以及开发无溶剂反应是绿色化学的重要任务。

目前,世界各国都有学者致力于绿色溶剂的研究工作,取得了许多重要成果。一些具有相似溶解性能的替代溶剂,已经可以从有关参考书和手册中获得。对于有毒有害溶剂的替代品选择,总的指导原则如下:

(1) 低危险

由于溶剂的用量很大,因此溶剂的安全性非常重要。选择溶剂,首先要考虑的因素是它的易燃和易爆性。

(2) 对人体健康无害

通常,溶剂的蒸气压高,容易挥发,很容易通过呼吸进入人体。一些溶剂(如含卤素的四氯化碳、全氯乙烯和氯仿等)可能有致癌的作用,而另一些溶剂则有神经毒性作用。

(3) 环境友好

溶剂的使用已经产生了许多区域性和全球性的环境问题。从全球来看,氟氯烃(CFCs)导致了平流层臭氧的损耗,现在已经逐渐被淘汰。但是,还有一些溶剂具有温室效应作用,其排放量依然很大。从局部来看,可作为溶剂的挥发性有机化合物(VOCs)对当地的空气污染也是不容忽视的。

7.2.4 合成路线

确定对环境有利的合成路线是很复杂的,涉及到许多的有机合成化学知识,本书仅介绍如何根据原子经济的原则,区分哪些类型的反应对环境有利。“原子经济”(atom economy)是基于原料分子中的原子转化成产物的百分率来考虑的,“原子经济”反应是原料分子中的原子百分之百地转变成产物的反应,它不产生副产物或废物,实现废物的“零排放”(zero emission)。对于大宗的基本有机原料,往往年产量达百万吨以上,选择原子经济反应十分重要。例如,加成反应($A + B \longrightarrow AB$)、取代反应($AB + C \longrightarrow AC + B$)和消去反应($AB \longrightarrow A + B$)原子利用率不同,它们对环境的影响程度也就产生了差别。加成反应是将反应原料转化成产品,没有产生废弃物;取代反应,会产生化学计量的副产物,从而导致废弃物产生;消去反应不需要添加原料,但也会产生化学计量的不希望得到的产品。评估合成路线的重要原则是原子利用效率,即反应原料转化成目的产物的比例。

许多重要的部分氧化反应过程涉及到原子利用效率问题,它们的反应式如图 7.2 所示。

部分氧化是重要的化工过程,它们的原子利用率与氧化剂有很大的关系。如果采用氧气作为氧化剂,并且反应的选择性较高,那么,原子利用率也会较高;如果在反应选择性相同的情况下采用重铬酸盐或高锰酸盐等氧化剂,原子效率

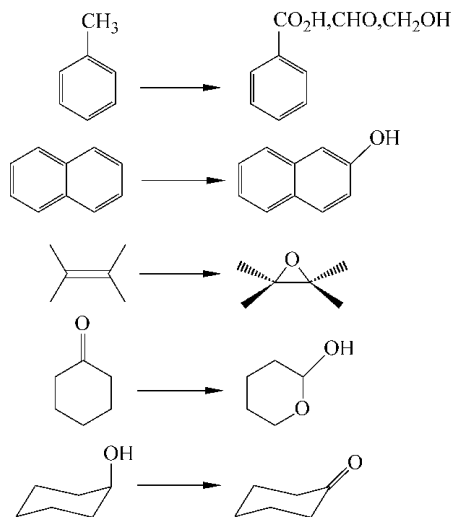


图 7.2 工业上重要的部分氧化反应(Clark, 1999)

就会较低,这是因为这些氧化剂中活性氧原子所占的比例不高(表 7.2),除活性氧以外的其他原子都会转化成副产物。因此,选择合适的氧化剂对改善原子效率、减少废物是很重要的。

表 7.2 一些氧化剂中活性氧原子的质量百分比

氧化剂	氧化剂中活性氧原子的质量百分比/%	副产物
MnO ₂	18.4	MnO
PhIO	7.30	PhI
H ₂ O ₂	47.0	H ₂ O
t-BuOOH	17.8	BuOH
NaOCl	21.6	NaCl
K ₂ Cr ₂ O ₇	21.8	Cr ₂ O ₃
KMnO ₄	20.2	MnO ₂

上面介绍的内容仅仅是改进化学品合成中已做研究工作的很小的一部分,有兴趣的读者可以查阅有关书籍和文献。

7.2.5 绿色化学品的的设计

设计使用功能基本相同,对生态环境和人类健康更安全的绿色化学品,是整个化学领域的重要研究方向。有许多措施可以用于设计环境友好化学品,包括

基团替代、避免有毒官能团、减少生物利用率、最终无害产品设计等,下面进行定性的介绍。

(1) 基团替代

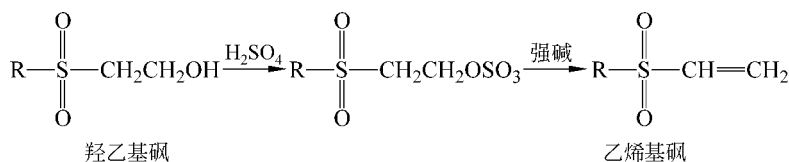
尽管基团结构与毒性的关系还未被清楚地认识,但是,很多时候可以通过改变基团的方法增加化学物质的安全性。例如,甲基的毒性很高,将它们换成乙基和丙基,毒性就依次降低。因此,在设计安全的化合物时,我们就可以选择长链的烷基。

(2) 避免毒性官能团

化合物的类型通常根据它们的官能团进行分类,例如醛、酮、腈或异氰等。对于官能团相同的化合物,如果不知道它们的毒性数据或产生毒性的机理,可以假定同类官能团毒性相似。如果仅知道某一化合物有毒,而不知其他同类化合物是否有毒性,此时应该尽量避免使用这类化合物。

当不得不使用有毒官能团的化合物时,可以采用将该官能团隐藏的办法,使其变成无毒的衍生物,在需要时才显露出它实际的功能。

例如,乙烯基砒是染料的一种有效成分,具有很高的亲电性,容易与纤维素纤维进行反应,有一系列的毒性作用,其合成过程的化学反应如下:



如果我们仅以无毒的羟乙基砒的形式储运,在需要使用时再将其转化成乙烯基砒,这样就会大大减少乙烯基砒的危害。

(3) 减少生物利用率

如果无法通过改变分子结构来减少化学品的危害,还可以尝试降低其生物利用率的办法,使它难以被生物吸收,从而降低毒性作用。该方法是调节化学物质的水溶性/亲油性,阻止它们通过生物膜(如皮肤、肺和胃肠道)。

同样,类似的方法也可应用于环境安全的化学物质设计。例如,导致臭氧损耗的化学物质,必须能达到平流层高度,并且具有足够长的寿命。现在已经设计出了许多与损耗臭氧物质相近性质的化合物,但是它们寿命短,对臭氧层产生的损耗大大降低。

(4) 最终无害产品设计

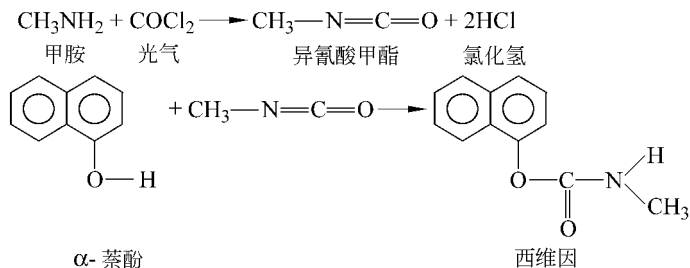
过去人们希望产品经久耐用,导致了有毒化学物质在自然界和生物体内累积增加。现在人们的观点发生改变,希望使用完后的物质能快速降解。因

7.3 绿色化学合成路线的设计

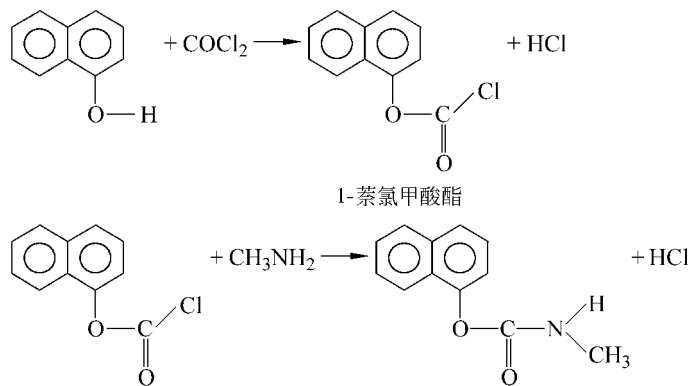
在选择化学合成过程可能涉及的官能团时,应该尽可能全面。当然,选择官能团时不能搞扩大化,将毫无关系的官能团列入考察的范围,同时也不能违背基本的化学原理。基于选定的官能团,Buxton 等(1997)提出了选择初始原料分子应该遵循的规则,即原料分子中必须包括的基团为:

- 产品中的基团；
- 副产物中的基团；
- 体现产品功能和特性的基团；
- 与化学反应路径(如环化、芳构化)有关的基团。

1984 年,美国联合碳化物公司在印度中部城市帕博尔的西维因合成厂发生了灾难性的异氰酸甲酯泄漏事件,导致数千人死亡。当时的西维因合成采用的原料是 α -萘酚和异氰酸甲酯,合成路线的反应式如下:

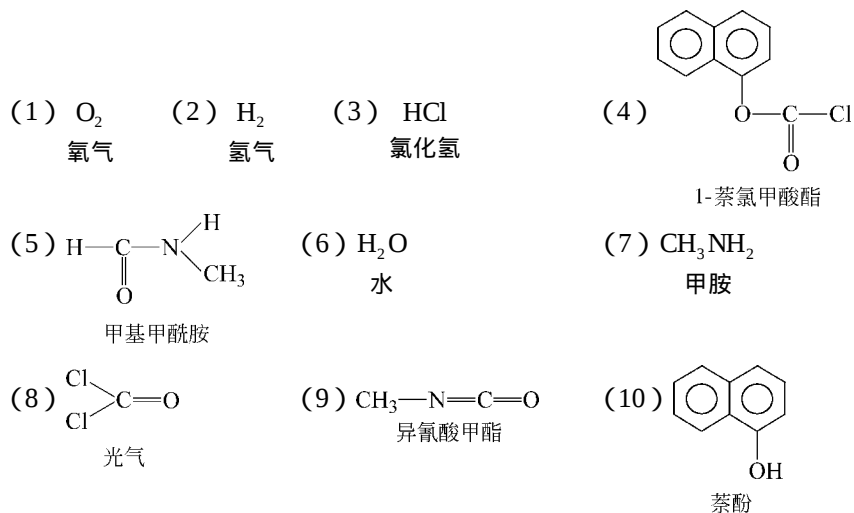


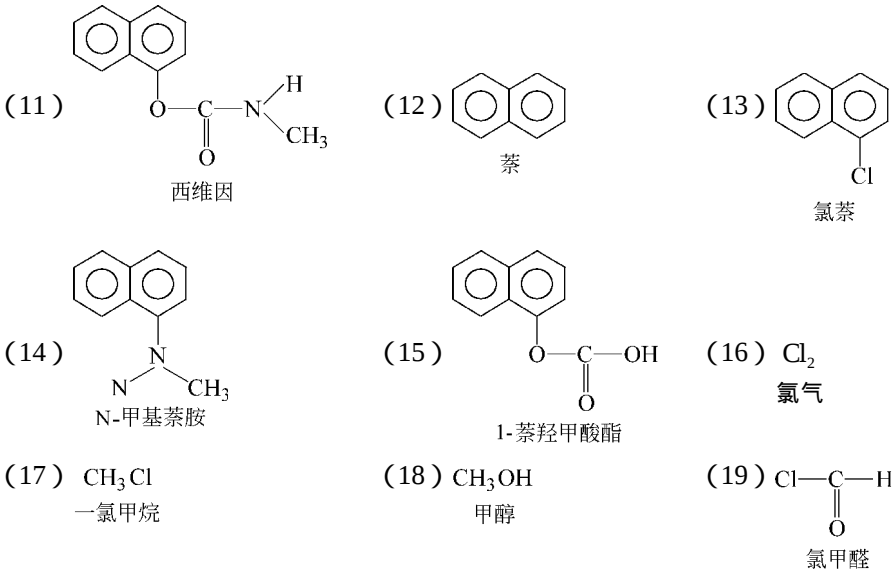
将上述路线进行改进,就避免了异氰酸甲酯的产生。改进的合成路线反应式如下:



除了上述改进方案外,我们还可能从选择一组官能团出发,寻找其他合成西维因的路线。

因为产品分子中包含芳环,所以官能团需要包括芳烃,这个芳烃可能与 H, Cl 或者 OH 连接。其他官能团是 $-\text{CH}_3$, $\text{CH}_3\text{NH}-$, $-\text{COO}-$, $-\text{CHO}$, $-\text{CO}_2\text{H}$, $-\text{OH}$ 和 $-\text{Cl}$ 等。这些官能团能组合成非常多的反应物,必须根据限定条件剔除其中的大部分。为此, Buxton 等(1997)假定只有单取代的芳烃分子可以作为反应物,另外,反应物的碳骨架不发生变化,即反应物不包括苯,否则需要进行环化反应。基于这些假设, Buxton 等给出了合成西维因涉及的化合物如下:





在选定了上述化合物后 需要根据有关反应的规则和限制确定可能的路线。首先 ,反应必须符合化学计量原则。根据一定的规则和简化 ,Buxton 等得到了合成西维因的 13 条工艺路线 ,并基于经济效益和对环境的影响进行了粗略的排序 结果如表 7.3 所示。经济效益排序是基于产品和原料的差价 ,环境排序是假定每个工艺路线都有相同比例的反应物和产物排放到环境中。

表 7.3 不同合成西维因工艺路线的评估

工艺	化 合 物																			经济	环境
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19		
1	- 1								- 1	1	1	- 2								1.45	9
2		1	1		- 1	- 1					1		- 1							1.03	7
3			2		- 1	- 1					1	- 1								1.00	2
4		1			- 1						1		- 1				1	- 1		1.00	12
5	- 1				- 1	1					1	- 1								1.00	1
6			1			- 1			- 1		1		- 1							0.976	13
7					- 1						1	- 1					1		- 1	0.967	4
8		1				- 1			- 1		1	- 1								0.952	8
9									- 1		1		- 1				1	- 1		0.952	11
10			2				- 1	- 1		- 1	1									0.604	5
11		1	1				- 1			- 1	1							- 1		0.543	6
12		1			- 1					- 1	1									0.503	3
13									- 1	- 1	1									0.451	10

注 : 表中的数字代表反应物和产物的化学计量系数 ,其中正号代表产物 ,负号代表反应物 ,空格代表没有该化合物或反应物与产物相抵。

从表 7.3 中的结果可以看出,在所有方案中,美国联合碳化物公司在帕博尔工艺路线(13)在经济上是最差的,同时,对环境的危害风险也比大多数方案高。改进的工艺路线(10)在环境风险和经济效益方面均优于帕博尔工艺路线(13)。虽然从经济角度考虑工艺路线 1、4 和 6 比较理想,但是,从环境角度考虑它们是不适宜的路线。工艺路线 3、5 和 7 是最佳的折中方案。

虽然上述方法还不完善,有时可能难以给出最佳反应路线方案,但是上述分析方法给出了系统地寻找合成路线的方法要点,即首先基于化学计量原则和直觉选择原料,然后基于热力学进一步筛选,最后根据经济和环境因素确定选择方案。通过这样系统的分析,即使得不到令人满意的合成路线,至少也能明确合成路线必须满足的条件。

7.4 绿色化学新技术

目前,绿色化学取得长足进步,出现了许多前景良好的绿色化学新技术,其中一些已经实现了工业化。下面我们介绍一些有代表性的环境友好催化剂、绿色溶剂、绿色试剂和生化技术。

7.4.1 环境友好催化剂

目前,环境友好催化剂的研究非常活跃,涉及的领域也非常广泛,下面仅简要介绍其中的几种。

1) 固体酸催化剂

在以石油为原料的化工过程中,有许多使用氢氟酸、硫酸或三氯化铝等液体酸催化剂,例如乙烯、丙烯、长链烯烃与苯反应生产乙苯、异丙苯、直链烷基苯等基本有机原料,异丁烷与丁烯烷基化生产高辛烷值汽油。由于采用了液体酸催化剂,因此,上述工艺过程存在设备腐蚀,产物与催化剂的分离困难,以及废液、废渣污染等严重等问题。

多年来国内外均致力于开发了无毒、无腐蚀、容易分离的固体酸催化剂代替上述液体酸催化剂,这些固体酸催化剂主要包括各种天然和人工合成的沸石催化剂、层状黏土、复合氧化物超强酸、酸性树脂、杂多酸,以及将强液体酸固载在有机或无机载体上得到的催化剂等。

目前,工业上的乙苯和异丙苯的生产过程,基本上都采用固体酸催化剂代替了原用的固体磷酸或三氯化铝催化剂,这些催化剂包括 ZSM-5、USY、大孔硅铝磷酸盐沸石、MCM-22、MCM-56、高度脱铝的丝光沸石或 β 沸石催化剂等。我国也已成功地开发了采用 β 沸石催化剂的乙苯和异丙苯生产工艺。

沸石分子筛催化剂具有确定的孔道体系和晶体结构,其催化作用不仅表现在具有很强的酸性,而且还有很强的筛分分子的择形作用。不同种类沸石孔道直径大多为 0.3~0.9nm,反应物分子通过孔道进入催化剂的晶体内部,反应产物也通过这些孔道从晶体内部扩散出来。因此,只有那些小于一定临界体积的分子才能进入或离开催化剂,这使沸石催化剂对许多反应表现出相当的择形催化作用。表 7.4 是采用不同沸石分子筛催化剂苯与十二烯烷基化反应得到的烷基苯(LAB)异构体分布。

表 7.4 采用不同沸石分子筛催化剂得到的烷基苯异构体分布

催 化 剂	烷基苯异构体分布 /%				
	2-LAB	3- LAB	4- LAB	5- LAB	6- LAB
HZSM-12	92	8			
Moderite	85	15			
Offretite	79	14	5	1	1
HZSM-4	57	25	8	5	5
β	57	18	10	7	8
HZSM-20	51	21	11	9	8
Linde L	40	18	16	15	11
HZSM-38	37	19	13	14	16
Y	25	20	18	19	18
HF	20	17	16	23	24

LAB 经磺化得到烷基苯磺酸钠(LAS),它是目前广泛使用的洗涤剂的主要原料。苯环在烷基碳链上的位置不同,LAS 的性能亦不相同。洗涤剂中 2-LAS 含量越高,溶解性和可生物降解性越好,高含量的 3-LAS 有利于提高洗涤剂的去污能力。

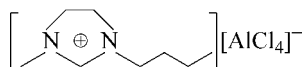
基于上述分析,如果烷基苯生产过程采用沸石催化剂代替传统 HF 催化剂,不但可以消除 HF 催化剂带来的环境污染和设备腐蚀等一系列问题,而且还能获得更有利于环境和使用性能更好的最终产品。因此,无论是从环境还是洗涤剂的使用性能来考虑,采用沸石催化剂优于氢氟酸。

当然,沸石催化剂的择形作用也有负面的效果。因为孔道狭小,在孔道内生产的大分子可能会沉积在催化剂活性中心表面,或者堵塞孔道,这些都会使催化剂活性下降或失活。不过失活催化剂可以通过烧炭或洗涤的办法再生,也可以通过对催化剂改性,提高催化剂的寿命。

2) 离子液体

离子液体(ionic liquid)是指完全由离子构成,在室温或近于室温下是液态的盐类物质,又称为室温离子液体、室温熔融盐等。早在1914年,Walden采用乙胺与浓硝酸混合得到了硝基乙胺(熔点12℃),此后发展较为缓慢。直到1992年,Wikes等合成了低熔点、抗水解、热稳定性强的1-乙基-3-甲基-咪唑四氟硼酸盐离子液体后,离子液体的研究和应用才得到迅速发展。

典型的离子液体为含氮、硫、磷的有机阳离子和无机或有机阴离子构成,例如二烷基咪唑氯铝酸盐:



目前研究最多的有机阳离子是烷基铵类、烷基咪唑类和烷基吡啶类。阳离子对离子液体的性能具有较大影响,可以选择不同的含氮杂环化合物作为母体,进行组合和调变,以及设计不同的侧链,得到新型的有机阳离子,从而达到所需的性能要求。除上面已经介绍的咪唑类外,其他重要的有机阳离子如图7.3所示。

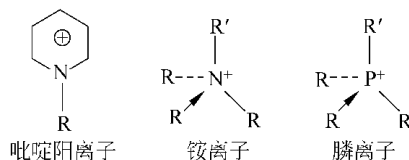


图 7.3 重要的有机阳离子

组成离子液体的阴离子主要有两类:

(1) 多核阴离子,如 Al_2Cl_7^- , $\text{Al}_3\text{Cl}_{10}^-$, Ga_2Cl_7^- , Fe_2Cl_7^- , $\text{Sb}_2\text{F}_{11}^-$ 等;

(2) 单核阴离子,如 BF_4^- , PF_6^- , SbF_6^- , InCl_3^- , CuCl_2^- , SnCl_3^- , AlCl_4^- , $\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2^-$, $\text{N}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2^-$, $\text{N}(\text{FSO}_2)_2^-$, $\text{C}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3^-$, CF_3CO_2^- , CF_3SO_3^- , CH_3SO_3^- 等。

有机阳离子和无机阴离子以不同的配比结合,可以得到性能各异的离子液体达上千种,而传统的分子溶剂只有约600种。作为最常用的极性溶剂水,其处于液态时的温区范围仅100℃(0~100℃),液氨只有40℃,而离子液体的液态温区达300℃。如此宽的液态范围对于化学和化工过程有重要意义。

离子液体的物化特性,如熔点、黏度、密度、亲水性、热稳定性、碱性、酸性等,可以通过选择合适的阳离子和阴离子调配,在很宽的范围内加以调变。离子液体的物化性质的特点如下:

(1) 熔点低,常温(或<100℃)下为液体。

(2) 黏度高,比一般有机溶剂的黏度高1~2个数量级。

(3) 具有非挥发特性,几乎没有蒸气压。因此,它们可用在高真空体系中,同时可减少因挥发而产生的环境污染问题。

(4) 具有较宽的稳定温度范围。通常在 300 范围内为液体,在高于 200 时仍具有良好的热稳定性和化学稳定性。

(5) 具有良好的溶解性能。通过对阴离子、阳离子的合理设计,可调节其对无机物、水、有机物及聚合物的溶解性。

(6) 通过对阴离子、阳离子的合理设计,可调节其酸碱性。

(7) 易于与其他物质分离,可以循环利用。

(8) 稳定、不易燃、可传热、可流动。

(9) 制备简单。

近年来,以环境友好型离子液体作为绿色溶剂和催化剂在世界各国受到了广泛关注。目前,离子液体催化剂在丁烯二聚工艺上已经得到大规模工业应用,在环境友好烷基化、酰化、加氢还原反应、选择性氧化、Heck 反应、异构化、氢醛化、Diels-Alder 反应、羰基化和酯化等方面的研究报道也非常多。对离子液体的合成与应用研究,现在主要集中在如何提高离子液体的稳定性,降低离子液体的生产成本,解决离子液体中高沸点有机物的分离,以及开发既能用作催化反应溶剂,又能用作催化剂的离子液体新体系等。只要上述问题能够得到较好的解决,离子液体作为环境友好的催化剂和溶剂就会具有广阔的工业应用前景。

3) 钛硅分子筛

近年来一种新型分子筛材料——钛硅(TS)分子筛的发明使过去在低温、常压或低压下不可能发生的烃类或酮类的直接环氧化、羟基化、酮化、酯化、磺化和氧化等反应成为可能,有些反应已成功实现了工业化。由于所用氧化剂均为 H_2O_2 ,因此此类反应均属于环境友好反应。由 TS 分子筛催化的反应与传统工艺相比,不仅流程短,而且基本无三废问题,在替代原有工艺上表现出越来越大的优越性。

采用钛硅分子筛催化剂,可用过氧化氢氧化苯酚直接合成对苯二酚,将过氧化氢氨氧化环己酮直接合成环己酮肟,从而取代由氨氧化制硝酸,硝酸离子在铂、钨贵金属催化剂上用氢还原制羟胺,羟胺再与环己酮反应合成环己酮肟的复杂技术路线,也可将丙烯、过氧化氢一步直接合成环氧丙烷等。与传统工艺相比,这些采用钛硅分子筛催化剂的工艺大大减少了副产品和废物,成为新一代的绿色化学工艺。

4) 水溶性均相络合催化

水溶性均相络合催化剂在水中具有很高的溶解度,它和有机反应物组成的两相催化体系具有均相络合催化反应条件缓和、活性高、选择性好等优点,反应后催化剂容易与产物分离,克服了过去油溶性均相络合催化中产物与催化剂分离比较困难的问题,同时用水作溶剂,可避免有机溶剂挥发对环境的污染。水溶

性均相络合催化已成为近年开发绿色化学工艺的重要方向,可用于氢甲酰化、加氢、C-C 偶联、聚合、氧化和羰化等各种催化反应。

5) 晶格氧催化氧化烃类

烃类选择性氧化在石油化工中占有极其重要的地位。据统计,在催化过程生产的各类有机化学品中,选择氧化约占 25%。烃类选择性氧化为强放热反应,目的产物大多是热力学上不稳定的中间化合物,在反应条件下很容易被进一步深度氧化为二氧化碳和水,其选择性在各类催化反应中是最低的。这不仅造成资源浪费和环境污染,而且给产品的分离和纯化带来了很大的困难,使投资和生产成本大幅度上升。所以,控制氧化反应深度、提高目的产物的选择性始终是烃类选择氧化研究中最具挑战性的难题。

早在 20 世纪 40 年代, Lewis 等就提出烃类晶格氧选择氧化的概念,即用可还原的金属氧化物的晶格氧作为烃类氧化的氧化剂。该类反应按氧化还原模式进行,首先催化剂的晶格氧与烃分子发生反应生成烃类氧化产物,然后将失去晶格氧的催化剂输送到再生器中用空气氧化,重新获得晶格氧的催化剂再返回到反应器中继续进行烃类氧化反应。这样,反应是在没有气相氧分子的条件下进行的,可避免气相氧与烃类的直接接触,这既可减少深度氧化反应,提高反应的选择性,又不受爆炸极限的限制,可提高原料浓度,使反应产物容易分离回收。因此,晶格氧选择氧化烃类过程是控制氧化深度、节约资源和保护环境的绿色化工技术。

根据上述原理, Dupont-Monsanto 公司已联合开发成功丁烷晶格氧氧化制顺酐的工艺,氧化反应的选择性大幅度提高,顺酐收率由原有工艺的 50% 提高到 72%,未反应的丁烷可循环利用。

由于晶格氧化具有上述优点,近年来已成为选择氧化研究中的前沿。例如,在 Mn、Cd、Ti、Pd 等变价金属氧化物上甲烷氧化偶联制乙烯,邻二甲苯氧化制苯酐,丙烯和丙烷氧化制丙烯腈等均是值得深入研究的重要过程。

6) 其他

除了前面介绍的绿色催化技术外,比较热门的研究方向还包括:

(1) 在精细化工生产中,采用不对称催化合成技术,即利用手性催化剂(过渡金属配合物)作为模板控制反应物的对映面,实现产物大量快速地手性增殖得到光学纯手性产品,减少有害原料和有毒副产物。

(2) 采用茂金属催化剂合成具有不同物理特性的高分子烯烃聚合物。

(3) 药物合成中采用超分子催化剂,并进行分子记忆和模式识别。

(4) 用生物催化法除去石油馏分中的硫、氮和金属盐类。

(5) 在合成化学中,更多采用环境相容性的电催化过程。

(6) 在固定和移动能源中采用催化燃烧,作为无污染动力。

(7) 光催化水分解制氢。

催化科学是一门综合性学科,与其他技术相结合就能不断创新。催化与电场结合产生了电催化,催化与光结合产生了光催化,催化与微波结合产生了微波催化,催化与膜技术结合产生了膜催化,催化与磁场结合产生了磁催化,催化与纳米构料结合产生了纳米催化。大量现代化技术运用于催化研究使催化剂设计理论愈加成熟,同时,催化科学的发展也极大地促进了相关学科尤其是化学工程和材料科学的发展。

人类的生存需要资源与环境的可持续发展,催化科学在资源优化配置、能源高效利用、环境保护等方面具有十分重要的作用。从长远看,人类面临着化石能源的枯竭问题,解决能源的根本出路在于自然能源和日光、风能、潮汐能源的利用。若能实现利用太阳能光催化将水分解为 H_2 和 O_2 ,将使人类获得取之不尽的清洁能源,如果生物固氮技术获得成功,农业用肥问题可告别传统工艺,而其资源是取之不尽的空气,如果利用光催化模拟光合作用取得成功,就可实现利用 CO_2 和 H_2O 合成淀粉的梦想,人类的吃饭问题将永远解决。所有这些都将有待于催化科学的大发展。

7.4.2 绿色试剂和溶剂

1) 碳酸二甲酯

碳酸二甲酯(dimethyl carbonate, DMC)分子中包含甲氧基、羰基和羰甲基,具有良好的反应活性,同时它毒性很低、无腐蚀性,因此是一种用途广泛的绿色化工原料。近年来,随着碳酸二甲酯合成的绿色工艺的大规模推广和下游产品的不断开发成功,使得其在绿色化工中占有越来越重要的地位,被誉为有机合成的“新基块”,成为绿色化学的新基石。

DMC 的生产工艺最早是在 20 世纪早期提出来的,该方法是由氯甲酸甲酯与甲醇共沸制取 DMC,而氯甲酸甲酯由光气和甲醇反应制得。由于光气剧毒,还会带来设备腐蚀和三废等一系列问题,该方法生产 DMC 受到了环保法规的限制,不宜大规模推广。1979 年,Romano 等人成功研究出以一氧化碳、氧气、甲醇为原料的液相低压羰基化合成 DMC 的技术,并由意大利 Enichem Synthetic 公司于 20 世纪 80 年代初实现了工业化。20 世纪 90 年代以来,随着 DMC 下游产品的不断开发成功,DMC 生产技术的开发进入快速发展阶段。美、日、德、英等国家纷纷提出各自的 DMC 制备技术,有代表性的是日本宇部兴产公司的气相甲醇羰基化合成技术,以及美国 Texaco 公司开发的联产乙二醇的酯交换技术。近年来,研究者相继提出 CO_2 和甲醇直接合成法、甲醇和尿素反应合成法、二甲醚

氧化羰基化法和碳酸盐的烷基化法等方法,并取得了一定的研究进展。

碳酸二甲酯具有独特的分子结构($\text{CH}_3\text{O}-\text{CO}-\text{OCH}_3$),主要用作羰基化、甲氧基化和甲基化试剂,合成聚碳酸酯和异氰酸酯,以及汽油的添加剂。它可以取代传统工艺中剧毒的光气和硫酸二甲酯,也可以用于制造新的化学品,在涂料、医药和电子等行业也可以被广泛应用。由碳酸二甲酯出发合成的一些下游产品如图 7.4 所示,可见,碳酸二甲酯的应用前景十分广阔。

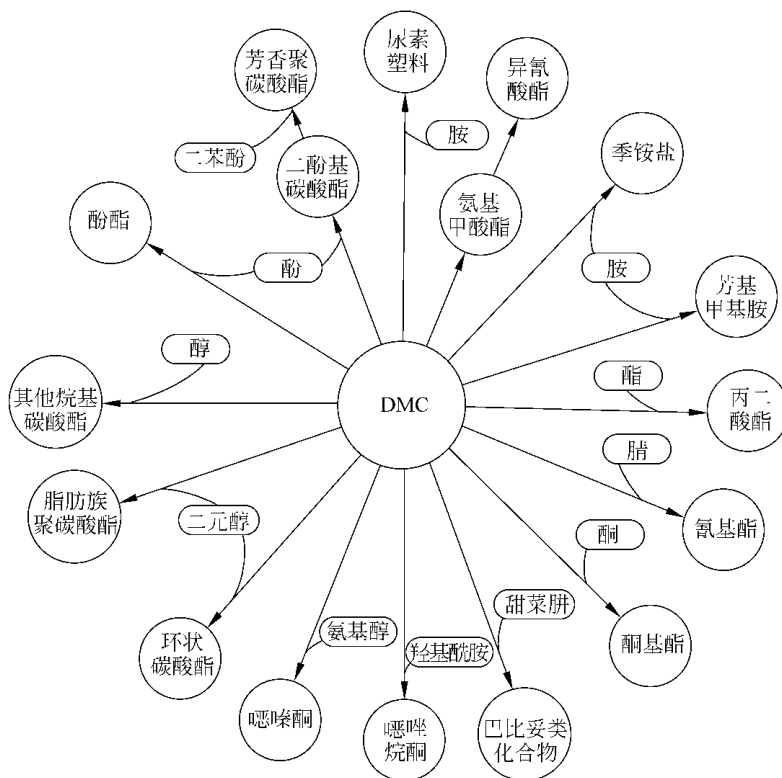


图 7.4 碳酸二甲酯的衍生物

2) 超临界二氧化碳、水

超临界二氧化碳是指温度和压力均在其临界点($311\text{ } 7.48 \times 10^3 \text{ kPa}$)以上的二氧化碳流体。它通常具有液体的密度,因而有常规液态溶剂的溶解度,在相同条件下,它又具有气体的黏度,因而又具有很高的传质速度。另外,由于它具有很大的可压缩性,流体的密度、溶剂溶解度和黏度等性能均可由压力和温度的变化来调节。在临界点附件,大多数物质在超临界流体中的溶解性会显著地变化。超临界二氧化碳的最大优点是无毒、不可燃、价廉等,二氧化碳的回收只需

要减压就可以实现。

采用超临界二氧化碳代替有机溶剂作为油漆和涂料的喷雾剂、泡沫塑料的发泡剂已在工业上得到了应用。与原有喷涂工艺相比,采用超临界二氧化碳,有机溶剂用量减少 $2/3 \sim 4/5$,大大减少了挥发性有机溶剂的排放量。用二氧化碳代替氟氯烃作苯乙烯泡沫塑料发泡剂,已获 1996 年美国总统绿色化学挑战奖的“改变溶剂/反应条件奖”。美国 Las Alamos 国家实验室开发了超临界二氧化碳作为溶剂的方法,在咖啡因除去、蛇麻子萃取、精油制造、废物萃取及加氢反应等方面得到了应用,是超临界二氧化碳作为环境友好溶剂的范例。

与超临界二氧化碳相似,水具有无毒、不可燃、可再生、便宜的特点。虽然碳氢化合物在水中的溶解性差,限制了水的应用,但是,现在许多采用有机溶剂的有机化学反应已经改用水作溶剂。例如,Barbier-Grignard 反应、周环反应、过渡金属催化反应。

除采用超临界溶剂外,采用无溶剂的固相反应也是避免使用挥发性溶剂的一种方法,如用微波来促进固-固相有机反应。另外,将溶剂固载在载体上,少使用溶剂和减少有害有机溶剂也是可以选择的方法。有关替代溶剂更多的方法可参见有关书籍和文献资料,如 Anastas and Williamson(1998)和美国环保署的绿色化学专家系统。

7.4.3 生物技术

生物技术在医药、食品、能源、冶金、化工和精细化学品的制造等方面具有广泛的应用,对发展绿色技术和利用资源方面有十分重要的作用。它的最大特点在于能充分利用生物质资源,节约能源,易于实现清洁生产,而且可以实现一般化工技术难以实现的化工过程。在合成具有光学活性的不对称化合物方面,如人工胰岛素、多肽化合物、抗菌素、干扰素、甾体激素类等药物的制备,生物技术具有显著的优势。

生物技术主要包括基因工程、细胞工程、酶工程和微生物工程。它们彼此渗透、相互交融。基因工程是生物技术的主导技术;细胞工程是生物技术的基础;酶工程是生物技术的条件;微生物细胞工程和生物化学工程是生物技术实现工业化,获得最终产品的关键。

生物技术中的化学反应,大都以自然界中的酶或者通过 DNA 重组及基因工程等生物技术在微生物上产生的工业酶为催化剂。在应用上既可使用酶也可使用产酶的微生物作为催化剂。酶反应大多条件温和,设备简单,选择性好,副反应少,产品性质优良,不产生新的污染。因此,酶将取代许多现在使用的化学催化剂。

生物技术在化学工业上应用很广。例如,英国 ICI 公司以甲醇为原料,采用经过基因工程改造的嗜甲醇菌生产单细胞蛋白,每年干菌体产量可达 5000 ~ 6000t,产品中含粗蛋白达 72%,核酸为 14% ~ 17%。Monsanto 公司科研人员利用经过基因改造的细菌吸收玉米糖分,然后分泌出制造聚酯纤维所需的原料,由此生产的聚酯纤维质量比传统方法高,污染少,生产成本低。以葡萄糖为主要原料,通过 DNA 重组改进的生物催化反应可合成所需要的化学品,如维生素 C、己二酸、邻苯二酚等。Texas A&M 大学化工系的 Mark T. Holtzaple 教授利用微生物将废生物质转化为动物饲料和化学品,该项成果获得 1996 年美国绿色化学奖。我国在生物酶催化方面的突出成就是发现了一种含有能使丙烯腈转化为丙烯酰胺的水合酶的微生物,解决了产业化的一系列问题,并已建成几套工业生产装置。目前,生物催化技术还处在早期阶段,从长远看,它将可能重组化学工业。

生物化工被认为是 21 世纪最具有发展潜力的产业之一。在有机化合物原料的来源上,采用生物质代替当前广泛使用的石油,是一个长远的发展方向。在 150 多年前,人类使用的有机化合物大多来源于植物及动物,随后来源于煤炭,到二次世界大战后,有机化合物原料基本上来自石油。石油及石油化学工业制造了多种多样的化学品,在为人类带来了丰富的物质生活用品的同时,也带来了不少环境问题。另外,石油是不可再生的资源,在数十年后就会枯竭。同样,煤炭也有逐渐枯竭的问题,其使用造成的污染比石油更严重。因此,许多人认为人类将返回到以酶为催化剂,以生物质为原料生产有机化合物的时代。

7.5 小结

化学工业能否洁净地生产化学品,其实质就是要利用化学原理从源头上消除污染。

绿色化学是以“原子经济性”为基本原则,即在获取新物质的化学反应中充分利用参与反应的每个原料原子,寻找在各个环节都洁净和无污染的反应途径和工艺,实现“零”排放,不产生污染;采用无毒无害的溶剂、助剂和催化剂生产有利于生态环境和人类健康的环境友好化学品。对生产过程来说,绿色化学包括节约原材料和能源,淘汰有毒原料,减降生产过程废物的数量和毒性;对产品来说,绿色化学旨在减少从原料的加工到产品的最终处置的全生命周期的不利影响。绿色化学是通过改变化学品或生产过程的内在本质来减少或消除有害物质的使用或产生,是化学工业可持续发展的基础。

参考文献

- 潘鹤林,田恒水,宋新杰. 1999. 碳酸二甲酯在有机合成中的应用. 合成化学 7(2) :138 ~ 144
- 王延吉,赵新强编著. 2002. 绿色催化过程与工艺. 北京:化学工业出版社
- Absi-Halabi W, Stanislaus A, Qabazard H. 1997. Trends in Catalysis Research to Meet Future Refining Needs. Hydrocarbon Processing
- Allen D T, Shonnard D T. 2002. Green Engineering: Environmentally Conscious Design of Chemical Processes. New Jersey: Prentice-Hall Inc., Upper Saddle River
- Anastas P T, Williamson T C. 1998. Green Chemistry: Frontiers in Benign Chemical Syntheses and Processes. New York: Oxford University Press
- Anastas P T, Warner J C. 1998. Green Chemistry: Theory and Practice. New York: Oxford University Press
- Buxton A, Livingston A G, Pistikopoulos E N. 1997. Reaction Path Synthesis for Environmental Impact Minimization. Computers in Chemical Engineering, 21: 959 ~ 964
- Clark J H. 1999. Green Chemistry: Challenges and Opportunities. Green Chemistry, 1(1): 1 ~ 11
- Crabtree E W, El-Halwagi M M. Synthesis of Environmentally Acceptable Reactions. In: El-Halwagi M M, Petrides D P, ed. 1995. Pollution Prevention via Process and Product Modifications. AIChE Symposium Series, 90(303): 117 ~ 127
- Dartt C B, Davis M E. 1994. Catalysis for Environmentally Benign Processing. Industrial and Engineering Chemistry Research, 33: 2887 ~ 2899
- DeVito S C. General Principles for the Design of Safer Chemicals: Toxicological Considerations for Chemists. In: DeVito S C, Garrett R L, ed. 1996. Designing Safer Chemicals. ACS Symposium Series 640, American Chemical Society, Washington, D. C.
- Draths K M, Frost J W. Improving the Environment Through Process Changes and Product Substitutions. In: Anastas P T, Williamson T C, ed. 1998. Green Chemistry: Frontiers in Benign Chemical Syntheses and Processes. New York: Oxford University Press
- Han M, Cui Z, Xu C, et al. 2003. Synthesis of Linear Alkylbenzene Catalyzed by H β Zeolite. Applied Catalysis A: General, 238(1): 99 ~ 107
- Li C J. 1998. Water as a Benign Solvent for Chemical Synthesis. In: Anastas P T, Williamson T C, ed. Green Chemistry: Frontiers in Benign Chemical Syntheses and Processes. New York: Oxford University Press
- Li C J, Chan T H. 1998. Organic Reactions in Aqueous Media. New York: Wiley
- United States Environmental Protection Agency. The Presidential Green Chemistry Challenge Awards.
<http://www.epa.gov/greenchemistry/presgcc.html>
- Wilkes J S, Zaworotko W J. 1992. Air and Water Stable 1-Ethyl-3-methylimidazolium Based Ionic Liquids. J. Chem. Soc., Chem. Commun

通过前面章节介绍的办法,可以知道如何评价各种废弃物和排放对环境对人体健康的影响,以及如何通过绿色化学的方法合成对环境影响较小的替代物质,减少或消除有害化学物质的产生和使用。在此基础上,就可以通过绿色工程的方法设计绿色的工业过程或对现有的工业过程进行绿色化改造。

绿色工程的方法是在工业过程的每个环节均考虑如何消除和防止污染产生,这有别于在整个流程设计结束后再考虑废弃物和排放对环境的影响以及处置措施。采用这种提前预防的方法不仅可以减少工业过程对环境可能造成的损害,而且在经济上往往也更为合理,因为该方法可以将更大比例的原材料转化为高价值的产物,同时还会减少后续废物的处理量。

以化工过程为例,开展绿色工程设计和改造,需要考虑从原料到产品的各个环节,包括的内容可由图 8.1 表示。

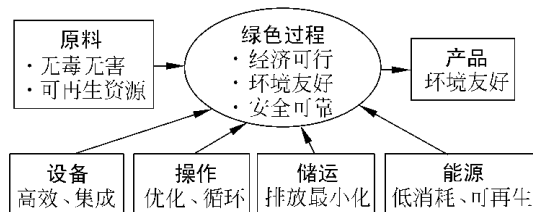


图 8.1 绿色化工过程示意图

由于工业过程通常是由若干个单元操作组合而成,因此,绿色过程既要考虑每个单元操作的污染预防,也需要从整体上对各个单元进行合理的组合,使全过程经济和环境综合效益最优。为此,本章将介绍一些重要的单元操作所涉及的绿色工程技术,下一章将介绍如何从全流程的角度优化组合各个单元操作,使过程同时有利于经济和环境。

8.1 原料选择

与微观的绿色化学相比,绿色过程进行原料选择时,需要考虑的内容更广,不仅包括化学反应过程,还包括分离、储运和热交换等物理操作过程。这些过程所涉及的原料包括进料、溶剂、反应物、分离剂、稀释剂和燃料等。例如,工业锅炉选用不同的燃料,就直接影响其排放对空气污染的程度。因此,在选择燃料时需要对多种因素全盘考虑。这些因素主要包括:①燃料中有害物质(硫、氮、铅、汞等)的含量;②燃料本身的毒性;③燃料在储存和输送过程中向空气的排放量;④燃料的价格。

一些本身没有毒性的物质,有时与环境问题也息息相关,因为在它们在使用过程中会产生废物排放。例如,空气在化学反应过程中常用作稀释剂或氧气来源,在高温下氮分子可与氧分子发生反应,形成氮氧化物。氮氧化物排放到空气中,会在地球表面的大气层中参与光化烟雾的反应。在这种情况下,有必要考虑采用空气的替代物,如采用富氧空气或纯氧来提供氧源,采用二氧化碳或其他不发生反应的惰性气体来作稀释剂。

由于工业过程中不同的单元操作都有各自的特点,因此,在进行绿色工程设计和改造时,需要根据各个单元操作的特点实施污染预防措施。表 8.1 列出了一些重要化工单元操作涉及的原料和物料以及需要考虑的因素,下面将对其中部分单元操作的污染预防进行介绍。

表 8.1 化工单元操作涉及的原料和物料以及需要考虑的主要因素

单元操作	原料和物料	需要考虑的主要因素
锅炉	燃料	有害组分含量 污染物排放达标 高效低排放锅炉
反应器	反应物、产物、副产物、稀释剂、氧化剂、溶剂、催化剂	环境特性与毒性 反应收率、转化率、选择性 能耗 废物产生与排放机理 废物的回收利用和处置
分离器	分离剂、萃取剂、固体吸附剂	环境特性与毒性 过程特性 能耗 溶剂的回收 固体吸附剂的再生

续表

单元操作	原料和物料	需要考虑的主要因素
储罐	原料、产物、溶剂	环境特性与毒性 大气排放 液体蒸气压
短时排放源	原料、产物、溶剂	环境特性与毒性 大气排放 液体蒸气压
冷却塔	物料、水、生物杀灭剂	环境特性与毒性 清除污垢产生的排放
换热器	热交换流体	环境特性与毒性

8.2 化学反应装置的污染预防

许多工业单元操作涉及有毒有害化学品,对环境造成不良影响。从污染预防的角度来看,化学反应装置(反应器、锅炉、发动机等)是重要的核心,它对进料的转化率和目的产物的选择性有直接的影响,因而决定了后续的分离过程、回收装置、污染处理方法、能耗以及最终排放到环境中的污染物总量。虽然从绿色化学的角度来看,一旦选择了某一化学反应路线,产物和副产物(废物)就基本确定下来。然而,对于工业规模的装置,还必须综合考虑反应装置的结构类型、操作条件(温度、压力、溶剂)和反应组分的混合程度等化学反应工程方面的因素,它们对反应的转化率、选择性、能耗、副产物的构成以及污染物的形成有非常重要的影响。

8.2.1 反应类型

与绿色化学一样,绿色化学反应工程的目标是目的产物的收率和选择性尽可能高、副产物(废物)的选择性尽可能低。因此,绿色化学反应工程方案的选择,可以根据收率和选择性这两个指标来确定。收率可以用反应器出口产物浓度与进口反应物浓度的比值 $[P]/[R]_0$ 来表示,选择性可以用反应器出口的产物浓度与产物和副产物(废物)的浓度和的比值 $[P]/([P]+[W])$ 来表示。显然,收率和选择性的范围都是 $0 \sim 1$,收率和选择性越高,则副产物(废物)越少。需要说明的是,上述收率和选择性的定义仅适合反应物和产物的总摩尔数在反应过程中不发生变化,如果总摩尔数发生了变化,它们的定义需要根据化学计量数进行调整。

设计绿色化学反应工程方案,需要了解化学反应的机理。简单地说,反应机理主要包括反应的级数,反应是连续反应还是平行反应,反应过程是否可逆等。对于更复杂的反应机理,可参阅有关书籍。

平行反应是一种很常见的复杂化学反应。下面以不可逆一级平行反应(8-1)和(8-2)为例,来讨论化学反应的类型和特点与污染物产生的关系。



式中:R——反应物;

P——产物;

W——无用的副产物(废物);

k_p 和 k_w ——分别是主反应和副反应的反应速率常数,时间 $^{-1}$ 。

图8.2是在不同的反应速率常数比(k_p/k_w)时,反应器中各组分浓度随 $(k_p + k_w)$ 与 t 乘积的变化,其中 t 是反应物在反应器中的停留时间。显然,废物产生的多少与主、副反应的速率常数的相对大小有关, k_p/k_w 越大,收率越高,副产物(废物)越少。另外,为了达到最大的反应收率,停留时间 t 应该是 $(k_p + k_w)^{-1}$ 的5倍左右。

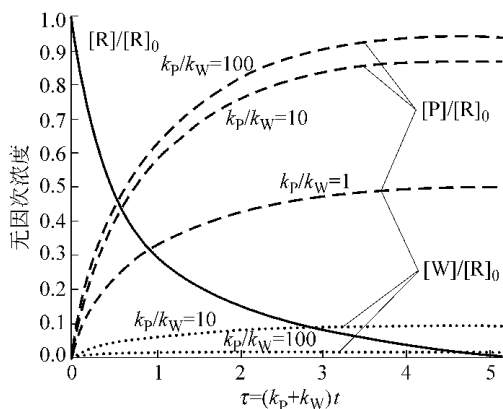


图8.2 不可逆一级平行反应停留时间对反应物、产物和副产物的浓度影响

从化学反应工程的知识可知,对于不可逆一级平行反应,如果反应在恒温条件下进行,产物的选择性与停留时间无关,保持恒定。然而,对于另一类常见的连续化学反应,选择性则随停留时间的不同而发生变化。因此,对于连续化学反应,在进行污染预防时需要考虑选择性。下面是一个不可逆一级连续反应。



随着停留时间的增加,生成的产物增加,但同时也会生成更多的副产物。对于不可逆一级连续反应,副产物的生成量既取决于产物的生成速率常数 k_p 与副产物的生成速率常数 k_w 之比,同时也与反应的停留时间有关。图 8.3 是不同速率常数比 k_p/k_w 的情况下,停留时间对反应物、产物和副产物的浓度影响。对于每一个速率常数比值 k_p/k_w ,有一个最佳的停留时间和最大的产物浓度与之对应。

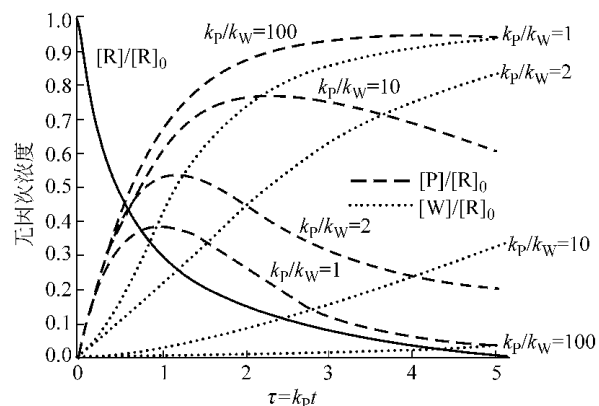


图 8.3 不可逆一级连续反应停留时间对反应物、产物和副产物的浓度影响

图 8.4 是不同的反应速率常数比 k_p/k_w 的情况下,产物收率 $[P]/[R]_0$ 和选择性 $[P]/([P]+[W])$ 与反应停留时间的关系。对于不可逆一级连续反应,选

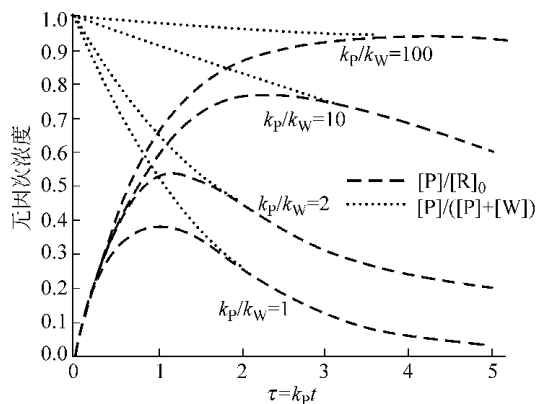


图 8.4 不可逆一级连续反应停留时间对产物收率和选择性影响

择性随停留时间的增加而降低。在反应的后期,副产物的生成速率大于产物的生成速率。为了减少废物的生成,增加反应的速率常数比 k_p/k_w 和控制适宜的反应停留时间是非常重要的。

除了不可逆化学反应外,还有许多的可逆反应。图 8.5 汇集了不同类型化学反应中的反应物、产物以及副产物的浓度随时间的变化规律。很明显,在可逆反应中,反应物不可能完全转化为产物。反应停留时间是可逆反应的一个最重要的操作参数。

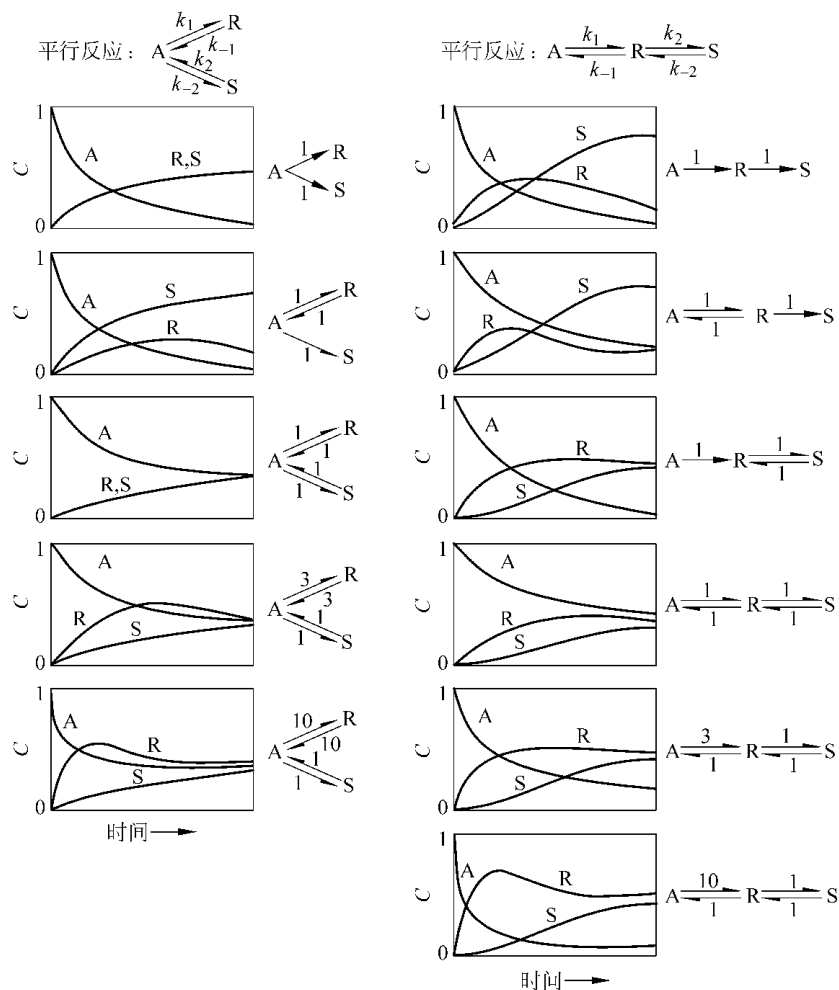
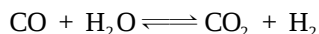
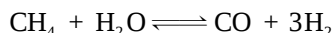


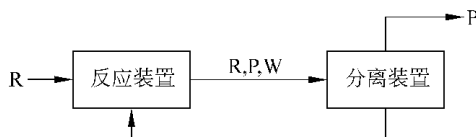
图 8.5 不同类型化学反应中各组分浓度随时间的变化

对于可逆反应,可采用产物循环的方法提高选择性。下面以甲醇合成过程甲烷水蒸气重整制合成气($\text{CO} + \text{H}_2$)为例,对产物循环方法进行介绍。甲烷水蒸气重整制合成气过程的化学反应方程式如下:



上面的两个反应都是可逆的。在该反应过程中,若将副产物 CO_2 回收后重新加入到反应器中,它便会与 H_2 反应生成 CO ,从而抑止了甲烷转化成 CO_2 。虽然这种方法增加了额外的分离操作费用,但是可以提高选择性,减少 CO_2 排放,并且可以通过工艺条件的优化使过程的总费用降低。

图 8.6 是反应器与分离装置组合的工艺流程示意图。在这个流程中,未反应的反应物和生成的副产物可以循环返回到反应器中。采用这种工艺流程,当副反应是可逆反应时,进入反应器的反应物有可能全部转化为产物,没有净废物的生成。



8.6 反应器与分离装置组合的工艺流程(R 是反应物, P 是产物, W 是废物)

对于可逆反应,还可以采用反应和分离耦合的反应装置来提高目的产物的选择性。有关反应和分离耦合技术将在 8.5 节中较详细地讨论。

与上面所提到的一些最简单的一级反应相比,更为复杂的反应过程在化学工业是很普遍的。但是,减少副反应、预防废物产生的原理和方法是相似的。

8.2.2 反应器选择

了解了反应类型和机理之后,就可以选择和设计适宜的反应器,以减少和防止污染,提高经济效益。反应器类型较多,几种常见的简单反应器如下:

- (1) 间歇式反应器;
- (2) 半间歇式反应器;
- (3) 平推流反应器;
- (4) 连续搅拌釜式反应器。

通常,小规模的生产过程,可采用间歇操作,大规模的工业生产过程,宜采用连续操作。上述反应器本身并不存在优劣之分,只是不同的反应器适合不同的反应类型。例如, DuPont 公司利用平推流管式反应器的特点,开发出了一种采

用管式反应器生产甲基异氰酸酯(MIC)的新工艺。这种新工艺确保在任何时候反应器中只含少量的 MIC,从而减少了 MIC 泄漏造成灾难性后果的可能性。

对于存在固体颗粒(催化剂)的反应过程,根据固体颗粒在反应器中是否运动可将反应器分为固定床、移动床和流化床等,这些反应器同样并不存在优劣之分,不同的反应器适合不同的反应过程。例如,对于强放热催化反应,采用固定床反应器就存在床层局部过热的现象,而如果采用流化床反应器就可能避免这种问题。同样,对于高度热敏的反应,良好的温度控制对于减少副产物有着非常重要的意义,也可以采用流化床反应器。例如,对于二氯乙烷的生产过程(二氯乙烷是生产聚氯乙烯的中间体),采用固定床反应器,反应器中的温度变化范围是 230 ~ 300 ,采用流化床反应器,反应器中的温度变化范围是 220 ~ 235 。由于流化床中温度波动小,避免了高温的出现,因此无用的副产物大大减少。

8.2.3 反应器操作

1) 反应温度

反应温度可以影响反应物的转化率、产物的收率和选择性。以上述不可逆一级平行反应(8-1)和(8-2)为例,分析温度对反应选择性的影响。

根据反应动力学,目的产物的选择性可用这两个反应速度的比值来衡量,即

$$\frac{k_p[R]}{k_w[R]} = \frac{k_p}{k_w} = \frac{A_p e^{-\frac{E_p}{RT}}}{A_w e^{-\frac{E_w}{RT}}} \quad (8-4)$$

式中: A_p 、 A_w ——分别是主、副反应速率常数的频率因子, 时间^{-1} ;

E_p 、 E_w ——分别是主、副反应的活化能, J/mol ;

$[R]$ ——反应物的浓度;

R ——气体常数, $R = 8.3144 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$;

T ——热力学温度, K 。

由于反应速率常数 k_p 和 k_w 是温度的函数,所以它们的比值也是温度的函数。为了清楚地说明这一点,我们假定反应的初始温度 T_0 在反应一段时间后变为 T_1 ,那么,选择性的改变 $\Delta(k_p/k_w)$ 可表示为

$$\Delta \frac{k_p}{k_w} = \frac{\frac{e^{-\frac{E_p}{RT_1}}}{e^{-\frac{E_w}{RT_1}}}}{\frac{e^{-\frac{E_p}{RT_0}}}{e^{-\frac{E_w}{RT_0}}}} = \frac{e^{-\frac{E_p - E_w}{RT_1}}}{e^{-\frac{E_p - E_w}{RT_0}}} \quad (8-5)$$

由式(8-5)作图,可得到 $\Delta(k_p/k_w)$ 随温度的变化图(图 8.7)。显然,当 $E_p > E_w$ 时,速率常数的比值与温度改变的方向相一致,所以增加反应温度可以防止该平行反应中废物的产生。当 $E_p < E_w$ 时,其结果与 $E_p > E_w$ 时相反。 E_p 和 E_w 相差

越大,温度对选择性的影响也就越明显。

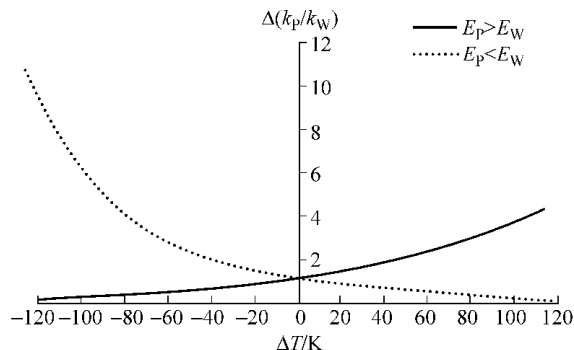


图 8.7 不可逆一级平行反应中反应温度对反应速率常数比值的影响

2) 反应物浓度的影响

当主、副反应的速度与反应物的浓度相关时,产物的选择性就可能受反应物浓度的影响。以不可逆的平行反应为例,主、副反应的速度可以分别用下面两个式子来表示:

$$\text{生成产物速度} = k_p [R]^{n_p} \quad (8-6)$$

$$\text{生成废物速度} = k_w [R]^{n_w} \quad (8-7)$$

式中: $[R]$ ——反应物的浓度;

n_p, n_w ——分别是主、副反应级数。

目的产物的选择性可用这两个反应速度的比值来衡量,即

$$\frac{k_p [R]^{n_p}}{k_w [R]^{n_w}} = \frac{k_p}{k_w} [R]^{(n_p - n_w)} \quad (8-8)$$

如果 $n_p > n_w$, 增加反应物的浓度有利于提高目的产物的选择性, 减小废物的产生; 如果 $n_p = n_w$, 增加反应物的浓度对目的产物的选择性没有影响; 如果 $n_p < n_w$, 增加反应物浓度将减小目的产物的选择性, 增加废物的产生。

3) 混合

在向反应器中加入反应物时,各个组分不可能在瞬间达到分子水平的混合。由于混合效果直接影响反应器中各组分的浓度分布和温度分布,因此,混合效果将会对收率和选择性产生影响。此外,反应物之间的扩散速率也影响它们在反应器中的浓度分布,这也可能对反应产生影响。特别是快速反应体系,大部分反应物在混合完成前就转化成了产物和副产物,混合不均匀可能产生更严重的影响。

混合效果与反应器的结构和类型有关,也可以通过多种手段强化混合效果,有关内容将在本章 8.5.1 节作进一步的介绍。

从本节介绍的内容可以看出,只要同时兼顾经济和环境利益,化学反应工程就可以成为绿色工程的重要组成部分。有关化学反应工程的知识,本书只简单地介绍了一小部分,详细内容可参见化学反应工程教材和有关书籍。

8.3 分离设备的污染预防

分离操作是工业过程中最为常见的单元操作之一。以化工过程为例,典型的简单工艺流程如图 8.8 所示。在这个过程中,反应器将进料转化为产物和副产物,产物和副产物再经分离装置分离。由于分离过程的效率不可能达到 100%,而且还需要外加能量,因此,分离单元操作也会产生废物排放。

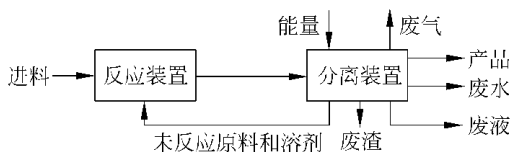


图 8.8 典型的化工过程

虽然完全消除分离过程的废物排放很困难,甚至是不可能,但我们可以通过正确地设计和选用分离技术以及精确地控制操作条件,使分离单元产生的废物最少。

下面首先讨论在分离过程中分离剂的选用问题,然后介绍工业过程中常用的分离技术和方法,最后通过一些实例介绍分离技术在预防污染方面的应用。

8.3.1 分离剂的选择

在分离技术中选择合适的分离剂对污染预防有着重要的意义。如果分离剂选用不当,不仅会使现场的操作人员受到毒害,而且还可能危害产品的消费者。尤其是在食品加工行业,任何残留的有害物质都有可能随食品进入人体。例如,以前咖啡豆和速溶咖啡常用含氯溶剂来萃取去除咖啡因,这种溶剂的萃取分离效果很好,但在产物中有微量的残留,会给消费者带来很大的健康损害。现在,咖啡因的提取一般采用超临界二氧化碳,它在产物中少量残留不会对人体健康带来任何影响。

除了毒性方面的考虑外,如果分离剂选用不当,就会造成能耗的增加以及与能耗相关的污染物排放(CO , CO_2 , NO_x , SO_x 等)。例如,从水溶液中分离回收有毒的金属离子,通常是采用颗粒状的活性炭进行吸附。但是在回收 Cu^{2+} 时,阳离子交换树脂的吸附能力比活性炭强 20 多倍。此时,如果使用活性炭就比使

用阳离子交换树脂消耗更多的能量,而且吸附剂的再生还会产生更多的废酸。

8.3.2 分离技术

为了使分离单元产生的废物最少,选择合适的分离手段也是十分必要的。通常,分离技术的选择是基于被分离物质的物理和化学特性的差别,表 8.2 列出了根据组分物性的差别所采用的分离方式。

表 8.2 组分物性的差别和对应的分离技术

分 离 技 术	物 性 差 别
吸附	吸附能力
色谱法	固定相对组分吸附能力
结晶	熔点或溶解度
透析	扩散
蒸馏	蒸气压
电渗	电荷数和离子迁移
电泳	电荷数和离子迁移
胶滤	分子尺寸和形状
离子交换	化学反应平衡
液-液萃取	不互溶液相间的分配
液体膜	扩散系数和反应平衡
膜气体分离	扩散系数和溶解度
反渗透	分子尺寸
微滤和超滤	分子尺寸

在选定合适的分离技术后,可采用下述污染预防的原则指导分离单元的设计和操作:

- (1) 合并近似物流,以减少单元操作数量以及与之相关的费用和废物排放。
- (2) 提前去除腐蚀性物质和不稳定物质。提前去除腐蚀性物质可以减少后续工序的设备投资和分离过程中痕量金属的产生;不稳定物质宜在低温下分离,以减少额外废物(如焦油)的产生。
- (3) 先分离含量大的组分。这样可以减少下游设备投资、能耗和分离剂的添加。
- (4) 再分离难以分离的组分。
- (5) 后回收纯度要求高的成分。
- (6) 采取产物种类最少的分离顺序。
- (7) 避免在分离过程中加入新的组分。分离剂的加入会使设备投资、操作

费用和废物负荷增加,若无必要应避免使用。如果加入了分离剂,最好在后续的操作中进行回收。

(8) 避免在远离常温、常压的极端条件下操作。通常在高温和高压下操作比在低于常温和常压下操作更为经济。

由于蒸馏分离占整个化工分离任务的 90% 以上,在分离过程中占有绝对的主导地位,因此,我们下面介绍一些与蒸馏操作有关的防污技术。

工业蒸馏装置一般是精馏塔,由塔体、塔釜再沸器和塔顶冷凝器等部分组成。它主要在如下 4 个方面产生污染:

- (1) 产物中有杂质残留;
- (2) 精馏塔本身产生废物;
- (3) 塔顶产物冷凝不充分;
- (4) 能量消耗。

在精馏塔的再沸器中,如果温度太高,不稳定的物质就会在换热器表面形成大分子量的焦油或聚合物。由于塔顶冷凝器的阀门必须与外界环境相通,释放来自塔内的不可冷凝气体,如果冷凝器的能力不足,部分未冷凝的组分将以废气形式排入大气中。因为能量(电、热、机械能等)与一些有害气体(CO , NO_x , SO_x 和易挥发有机气体)和温室效应气体(主要是 CO_2)直接关联,因此,能量消耗的过程也可以认为是污染的排放过程。

在蒸馏过程中,对于热稳定的物质,增加回流比是增进分离效果、提高产物纯度、减少废物排放的最简单方法。然而,增加回流比会导致全塔压降增加、再沸器的温度升高,这样会加大再沸器的负荷。此外,如果塔内操作接近液泛,也不宜增大回流比。最好的办法是在精馏塔内采用高效的填料来代替普通的塔板或填料,这既可使全塔压降下降,也可降低再沸器温度。

减少精馏塔再沸器内焦油产生的方法之一就是减压精馏。当精馏塔内的压降较低时,可以在再沸器温度较低的情况下维持精馏塔正常运行。当然,这种方法会影响塔顶冷凝器的操作温度和效率。如果塔顶冷凝器的冷凝能力不足,可以对它的换热管进行改进或者采用能力更强的冷凝器替代它,这样就可以减小蒸气从冷凝器放空口的排放。

在不改变其他操作条件的情况下,对精馏塔进料口位置进行优化,也有利于提高产物的纯度。此外,提高精馏塔分离和热效率的途径,还包括改善塔内的液体分布、侧线采出、塔体保温、出料通过热交换预热进料以及改进控制技术等,详细内容可参考有关书籍和手册。

8.3.3 分离技术在污染预防方面的应用

通过有选择性地回收利用废物流中有价值的组分,不仅可以增加经济效益,

而且可以减少废物排放对环境造成污染。因此,充分了解分离技术和废物中各组分的市场价值是很有必要的。表 8.3 归纳了一些分离技术在预防污染方面成功应用的例子。

表 8.3 分离技术在预防污染方面的应用

分离技术	流体类型	应 用 例 子
蒸馏	液体	多组分化合物的分离、污水中回收溶剂、印刷厂油墨与溶剂回收、电镀工业废酸液中回收酸、汽车喷漆操作中溶剂的回收与再利用等。
萃取	液体、浆液	对于使用蒸馏有一定的难度的分离过程,通常采用萃取的办法分离。该过程的关键是找到有效的萃取剂,例如,从残渣中萃取回收有用的组分,从废水和浆液中回收烃类有机物
反渗透	液体	电镀过程中浓缩含金属的液体,然后返回到电镀室,回收均相金属催化剂
超滤	液体	采用只能通过小分子的半渗透性材料对胶质进行分离,例如,树脂回收
吸附	气体	采用分子筛吸附脱水
	液体	通过分子筛吸附共沸物(如乙醇/水、异丙醇/水)中水,代替恒沸精馏,可以避免共沸剂(如苯和环己胺)的使用
膜	气体	回收和循环利用高价值的挥发性有机化合物。例如,烯烃聚合过程回收烯烃单体,从储罐中回收汽油蒸气,由 PVC 反应器排空口回收氯乙烯,由排气口回收氟氯烃
	液体	从污水中回收金属离子,从废水中回收有机化合物

8.4 储罐和短时排放的污染预防

8.4.1 储罐污染预防

在采油、炼油、石化、化工、储存和输送等许多行业,储罐的使用是很常见的。储罐有很多用途,包括储存燃料、充当进料罐以及作最终产物缓冲罐。储罐对环境的影响主要是由于储罐顶部排空口不断地向空气中排放易挥发的有机化合物,以及储罐底部的固体沉积物或油性污泥的清理造成的。

储罐底部的固体沉积物或泥污,主要是铁锈、污物和其他在储存过程中沉积出来的重物质。去除储罐底部泥污的方法有许多,这些方法各有优缺点,需要根据泥污的特点适当地选择。当罐底重组分符合下游工艺的要求时,可以通过一些混合手段防止底部产生沉积物质,将储罐中的所有原料用于下游工序。当沉积物必须去除时,可以采用加入乳化剂的办法使水和固体物质混合,这样就容易

从罐底排出沉积物。不过,乳化剂可能对下游的工序产生不良影响。有些沉积物可以混入土壤,对土壤起到改良作用,而另一些有害的沉积物必须进行处理。

在石油和化工装置中,储料罐中易挥发有机化合物向大气的排放是空气污染的主要来源。这类排放是由储罐中液位、温度和压力的变化引起的。液位的变化是进出料操作引起的,由此产生的排放属于操作损耗;储罐周围的环境温度和压力的变化影响储罐中液体的蒸发,由此产生的排放属于蒸发损耗。排放量主要取决于罐内液体的蒸气压和罐体特征(如储罐类型、罐体漆颜色、罐体状态),同时也与储罐所处的位置有关。表 8.4 列出了 6 种主要类型储罐的特征、产生排放的原因和预防措施。

表 8.4 常见储罐的特征、产生排放的原因和预防措施

储 罐 类 型	特 征 描 述	产生排放的原因	预 防 措 施
顶盖固定	顶盖(平板型、锥形或半球顶型)固定的圆柱壳体,有气体放空口	操作损耗:当向罐体中加料时,液体上方的挥发性有机化合物排出;蒸发损耗:周围环境温度、压力改变时,顶部空间的气体膨胀或收缩	采用压力(真空)排气口,可以减少蒸发消耗;在排出口加污染控制装置(吸收、冷却)可以减少 90%~98% 的排放;蒸气平衡方法(见 5.2.5 节)
顶盖外部浮动	无固定顶盖的圆柱壳体。在液体表面上有一浮板,它可随液位上下移动。浮板与壳体内壁之间有活动密封,可以将部分内壁上的液体刮落	操作损耗:浮板下移时壳体内壁上未被刮干净的液体蒸发;蒸发损耗:浮板与壳壁间的狭小环形空间内的液体蒸发	采用减少空气流通的办法来减少壳体内壁上液体的蒸发,但效果不明显
顶盖内部浮动	顶盖固定,但在储罐内液体上方有与外部浮顶相似的浮板,浮板可以由壳体支撑,也可以是自支撑	与外部浮动顶盖相类似,但固定顶盖可以防止风吹,减少操作损耗	与顶盖固定的储罐相比,可以减少 60%~99% 的排放量
半球形外部浮顶	与顶盖内部浮动储罐相似,但有一个自支撑的半球形罐顶	与外部浮动顶盖相类似,但固定顶盖可以防止风吹,减少操作损耗	与顶盖固定的储罐相比,可以减少 60%~99% 的排放量

可变蒸气空间	罐顶可折叠伸缩,用来接收排放的蒸气	当液位上升时,会有工作损耗; 无蒸发损耗
--------	-------------------	-------------------------

续表

储罐类型	特征描述	产生排放的原因	预防措施
压力储罐	低压($0.14 \sim 1\text{kg}/\text{cm}^2$ *) 和高压($> 1\text{kg}/\text{cm}^2$)	高压罐中没有损失。低压罐在加料操作时有操作损耗； 无蒸发损耗	

* $1\text{kg}/\text{cm}^2 = 9.80665 \times 10^4 \text{Pa}$

由表 8.4 可以看到,采用顶盖内部浮动储罐代替顶盖固定储罐,可显著减少挥发性气体的排放量。然而,顶盖浮动储罐的价格比顶盖固定储罐的价格高很多,这就限制了顶盖浮动储罐的应用。在固定顶盖的储罐放空口安装污染控制装置,同样可以使排放量大大减少,但这种方法会使操作费用上升。

8.4.2 短时排放的预防

在工业装置中,短时排放主要源于阀门、泵、管路接头、减压阀、取样口和压缩机密封等部件的泄漏。在一个常见的有机化合物合成的装置中,可能有数以千计的这种部件。而在一个大型的炼油厂中,这些部件则可达数万到数十万个。它们产生的短时排放是造成空气污染的主要来源,约占这类工厂废气总排放量的三分之一。

虽然短时排放发生的准确时间、地点和速度很难预知,但是它们是可以防止的。对于不允许有任何泄漏的场合,还可以采用无泄漏技术。下面我们首先对容易产生短时排放的设备和部件进行分析,然后介绍减少或防止短时排放的方法。

1) 短时排放分析

易挥发有机化合物在装置中产生短时排放的速度,取决于有关部件的类型。为了说明这一点,我们来分别考查炼油厂裂解和加氢装置中所有产生短时排放部件的排放速率。根据第 5 章表 5.3 给出的不同部件的平均排放系数,可以采用下式计算每个部件的排放速率。

$$E = w_{\text{voc}} f_{\text{av}} \quad (8-9)$$

式中: E ——排放速率 kg/h ;

w_{voc} ——VOC 在物料中的质量分数;

f_{av} ——平均排放因子。

表 8.5 给出了炼油厂两套不同装置中可能产生短时排放的部件和平均排放

速率估算结果。在所有的部件中,尽管阀门数量在裂解和加氢装置中分别只占到了 22.5% 和 22.8% ,但它们是最大的排放源,其排放量在整个裂解装置和加氢装置中分别占了 55.3% 和 63.4%。接头是所有部件中数量最多的,在裂解和加氢装置中分别占到 74.4% 和 75.1%。另外,减压阀、泵和压缩机上的密封件也是重要的排放源。

表 8.5 某一炼油厂裂解和加氢装置中能产生短时排放的部件和排放速率估算结果

部 件	物料*	裂 解 装 置				脱 氢 装 置**		
		设备数量	w_{voc}	排放速率 /(kg/h)	百分率 /%	设备数量	排放速率 /(kg/h)	百分率 /%
泵密封	LL	6	0.75	0.51	4.0	2	0.22	1.9
	HL	9	0.55	0.1	0.81	2	0.042	0.36
压缩机密封	HC 气	4	1.0	2.60	20	0	0	0
	H ₂ 气	0		0	0	6	0.30	2.6
阀门	HC 气	200	1.0	5.3	42	70	1.9	1.6
	H ₂ 气	0		0	0	80	0.66	5.7
	LL	196	0.75	1.6	13	427	4.7	41
	HL	294	0.55	0.037	0.29	427	0.85	0.73
接头	所有类型	2277	0.75	0.42	3.3	3313	0.83	7.2
减压阀	气体	11	1.0	1.8	1.4	15	2.4	21
	液体	15	0.63	0.066	0.52	2	0.014	0.12
开口管线	所有类型	32	0.75	0.054	0.43	42	0.084	0.72
取样阀	所有类型	17	0.75	0.19	1.5	24	0.36	3.1
总计				13	100		12	100

* HL:重质液体;LL:轻质液体;HC:烃类化合物。

** 对于脱氢装置,所有物料的 w_{voc} 为 1.0。

2) 减少短时排放的方法

减少或防止短时排放主要有两种方法:

- (1) 对泄漏设备进行检测与维修;
- (2) 用绝漏技术对现有设备进行改造和替换。

在对泄漏设备进行检测与维修时,可采用有机蒸气检测仪对易泄漏设备(如泵和阀等)进行定期的检测。有机蒸气检测仪的检测结果可以直接显示设备的泄漏部位,如阀门的压盖螺母、泵的轴密封、法兰的垫片或接头的焊缝。如果有有机蒸气检测仪检测得到的结果超过了极限值($> 10\ 000\text{ppm}$),说明设备有泄漏发生,需要进行维修。短时排放是否超标,也可通过表 8.6 中给出的设备短

时排放的计算式和排放速率阈值进行评估。将有机蒸气检测仪的检测值代入表中短时排放计算式,就可估算实际的短时排放速率。当它小于表中对应的排放阈值时,说明短时排放允许的范围。

对设备进行维修的方法取决于泄漏部件的特点,有时会简单到仅需将阀门上的螺母拧紧,而有时则要求更换泵的密封或接头的密封垫。维修过程可能需要停车,这时也可能产生排放。为了使维修对装置运行影响最小,减少与维修有关的排放,可以选择在预定的停车时间内进行维修。

表 8.6 设备短时排放的计算式和排放速率阈值

设 备	流体状态	实际排放速度/(kg/h) ^a		排放速率阈值 ^b /(kg/(h·设备))
		有机合成厂	炼油厂	
阀门	气体	$1.87 \times 10^{-6} w^{0.873}$	$2.18 \times 10^{-7} w^{1.23}$	6.56×10^{-7}
	轻质液体	$6.41 \times 10^{-6} w^{0.797}$	$1.44 \times 10^{-5} w^{0.80}$	4.85×10^{-7}
泵密封	轻质液体	$1.9 \times 10^{-5} w^{0.824}$	$8.27 \times 10^{-5} w^{0.83 c}$	$7.49 \times 10^{-6 d}$
	重质液体		$8.79 \times 10^{-6} w^{1.04}$	
压缩机密封	气体		$8.27 \times 10^{-5} w^{0.83}$	
减压阀	气体		$8.27 \times 10^{-5} w^{0.83}$	
法兰/其他接头	所有流体	$3.05 \times 10^{-6} w^{0.885}$	$5.78 \times 10^{-6} w^{0.88}$	6.12×10^{-7}

a w是测定的质量分数($\times 10^{-6}$)。

b 适用于所有类型的排放。

c 适用于搅拌密封。

d 适用于压缩机密封、减压阀、搅拌密封和重质液体泵等。

工业上对泄漏设备进行检测与维修在频率和效果方面相差很大。如果污染物在很低的浓度时就能容易地被检测出来,可在该地区安装监测器进行连续监测。若连续监测技术不可行或太昂贵,可以采用有机蒸气检测仪按一个月、一季度或一年的频率定期进行检测。检测频率越高,费用也越高,但减排效果会更好。例如,对液体流量较小的阀每个月检测维护一次,要比每季度检测维护一次的效果高约三分之一,比每6个月检测维护一次的效果高3倍左右。

为了减少短时排放,可对设备进行改造,主要方法有重新设计流程,减少流程中的设备和部件;用新设备或新的减排技术和密封手段对泄漏设备进行替换。下面讨论通过什么办法可以减少或消除容易发生泄漏的部件和设备(阀门、接头、法兰、压缩机、泵)的排放。要更全面地了解这方面的知识,读者可以参考其他书籍。

接头是装置中数量最多的部件,它们主要用来将管线与其他管线、设备或容器相连。对于直径较小的管线(直径 $<2\text{in}$, $1\text{in}=2.54\text{cm}$),可以采用螺纹管接头或者螺母-金属箍接头。法兰与易变形的密封垫配合,常用作直径大于 2in 的管

件连接。此外,焊接也是一种常见的连接方式。泄漏会发生在热变形的接头处,也可能发生在螺纹错位处以及装配不当的螺母-金属箍处,因此,这些地方的监测和维修需要特别的重视。

对于阀门、泵和压缩机等泄漏点,运动部件附近的密封是最容易发生泄漏的地方。对于阀门,运动部件是连接阀内外部分的阀杆。阀内填料容易老化,阀杆可能生锈,这些都会引起泄漏。目前,与阀门填料密封有关的一些新技术已经开发出来,如加入圆环避免填料被挤出,加入弹簧使填料保持在恒压下与阀杆接触。采用这些技术可以减少泄漏速度,同时将维护要求降低至 $\frac{1}{50} \sim \frac{1}{10}$ 。“无泄漏”阀门主要有波纹管阀和隔膜阀两种类型,它们可以保证在阀杆处没有泄漏。波纹管阀价格昂贵,常用在核动力工业中,隔膜阀是在流体与阀杆间设置挡板(隔膜)来实现无泄漏的。

泵的密封通常位于旋转轴和静止的壳体之间。泵的密封形式主要有两种:填料密封和机械密封。机械密封在状态良好时,密封性能优于填料密封,但是机械密封价格较高,而且维修时间较长。无泄漏泵主要有密封发动机泵、隔膜泵和磁力泵。密封发动机泵的轴承在液体中,隔膜泵则采用隔膜运动来输送流体,磁力泵则是通过电磁体带动叶片。在过去的10~20年间,机械密封取得了长足的进展,在许多场合中,都可以用它们来代替“绝漏”泵。

压缩机与泵类似,它们都用来输送流体,但压缩机的工作流体是气体。在压缩机中,填料密封和机械密封都有应用,但填料密封仅用于往复式设备。压缩机中的机械密封不必像泵中所需要的接触式设计,但它要用到石墨环、迷宫式密封和油膜密封。

采用不同措施减少短时排放的效果如表8.7所示。对于一个中等规模的炼油厂,采用表8.7所示的最有效的减排技术,可以使短时排放量减少约70%;对于有机合成厂,短时排放量可减少60%~70%。然而,在工业上选择减排技术时,并不是总选择最有效的方法。这是因为虽然采用“绝漏”技术在正常运行时的效率是100%,但该技术一次性投资和维修费用很高。例如,在泵中采用双机械密封,其费用约是按月或季度对设备进行泄漏检测与维修的10倍。因此,减排技术的选择通常是基于环境和经济因素的折中。

表 8.7 各种减少短时排放措施的效能

设 备	控 制 技 术	控制效能/%	
		有机合成厂	炼油厂
泵(用于轻质液体)	双机械密封	100	100
	按月进行泄漏检测维护	60	80
	按季进行泄漏检测维护	30	70

续表

设 备	控 制 技 术	控制效能/%	
		有机合成厂	炼油厂
阀门(用于气体或轻质液体)	按月进行泄漏检测维护	60	70
	按季进行泄漏检测维护	50	60
减压设备	安全膜、爆破膜	100	100
	按月进行泄漏检测维护	50	50
	按季进行泄漏检测维护	40	40
开口管线	封盖、塞子、盲板	100	100
压缩机	机械密封 排气到储气柜	100	100
取样口	封闭式取样系统	100	100

8.5 绿色工程技术

目前,有关绿色工程技术的研究和应用领域很广,包括设备和过程的强化、耦合和集成以及其他方面的内容,其目的是使设备和过程更加高效节能、安全清洁,符合可持续发展战略。

8.5.1 强化

设备强化包括反应器及非反应操作设备强化,如纺织盘式反应器、静态混合反应器、微反应器、旋转填充床分离器、离心吸收器、紧凑换热器等。虽然它们的手段、方法各异,但目的都围绕混合、反应、分离及传递的理想化而设计的。设备强化的影响因素较多,例如,反应器中搅拌桨的形状、数量、大小、叶片材质和角度、离底高度以及转速等对混合都有较大的影响。塔设备中内构件或填料类型、形状、大小、空隙率以及填充高度等也与流场分布及多相传质有较大的关系。

另外,通过力、光、热、电、磁等常用的物理手段,如超声波、微波、电磁波、等离子体、微/超重力、激光、(同步)辐射、压力场以及极端物理条件等,也常常可对设备和过程的强化有较大的影响。例如,超重力旋转填充床中产生的强大离心力(可高达重力的1000倍以上),使装置内的混合传质得到极大的强化。

随着测量技术的进步和计算流体力学(CFD)的发展,激光多普勒测速仪(LDV)、超声多普勒测速仪(UDV)、粒子成像速度仪(PIV)等在线测速和成像手段以及CFD软件的应用日益广泛,使设备和过程强化的研究从宏观平均向微观、局部和瞬时发展,局部瞬时传递(热量、质量、动量)及界面瞬时动态变化开始逐渐被人们所认识,为设备和过程的强化与放大提供了重要信息。当然,大型工业体系和设备内部多相传递现象极为复杂,在很多情况下,理论计算仍有一定

局限性。因此,实验研究和计算机模拟相结合仍是工程放大的主要途径。

8.5.2 耦合、集成

将不同的技术进行耦合,是改进资源利用流程长、效率低和减少废物产生的有效方法。它是将不同的技术进行集成优化,如将反应与分离、反应与反应、分离与分离、反应与再生或者吸热与放热等过程进行耦合,形成经济和环境上更有利的新技术。将不同的技术结合,既可以使用不同设备,也可以将它们耦合在一个设备中。

以反应和分离耦合反应器为例,它是一种新型的反应器形式,实现了在单个操作单元中进行化学反应和产物分离的耦合。与传统反应器相比,它可以更精确地控制加入的反应物和移走生成的产物,所以它既可以防止废物产生并使产物收率最大,又能使化学平衡向最大转化率和最高收率方向移动。对于连续反应,产物在副反应发生前就从反应区移走,能使副产物的生成量最小化。因此,该类型的反应器在减少废物产生方面具有很大的潜力。另外,该反应器中同时实现化学反应与分离过程,可减少下游单元操作的数量,从而减少资金投入和能量消耗。

与反应相结合的分离单元主要有蒸馏、膜分离、结晶、吸收和吸附等,可构成催化精馏、反应吸收、反应吸附、反应结晶、膜反应器、超临界反应分离等耦合新技术。同样,将不同的分离技术进行耦合,也可得到新的高效分离技术。例如,采用精馏-结晶耦合方法分离二氯苯异构体,与精馏法相比可节省投资 50%,减少塔顶冷却负荷和塔底能耗各约 57%。

下面通过一些实例,对反应-分离、反应-反应和反应-再生等耦合过程进行进一步的介绍。

1) 催化精馏

催化精馏技术基于精馏原理,但与普通精馏又有显著区别。普通精馏是气液两相传质过程,传质推动力是气液两相间组分的浓度差。而催化精馏过程是气液两相传质和催化反应的复合过程,传质推动力是气液两相间组分的浓度差和反应效应。在催化精馏塔内所发生的是反应产物的不断生成及不断富集的过程,产物若为轻组分则从塔顶采出,产物若为重组分则从塔釜采出。反应物的进料位置取决于反应物中各组分的沸点和反应情况。

通常,催化精馏装置可分为 3 段:①催化精馏段,处于塔的中间部分,同时发生反应及精馏分离;②提馏段,处于塔的下部,将物系中的重组分提纯;③精馏段,处于塔的上部,将物系中的轻组分提纯。对于不同的反应体系,催化精馏段可为一个也可为多个,而精馏段和气提段则可根据实际体系选用。例如,苯与

丙烯烷基化反应过程,催化精馏装置可不包括精馏段,如图 8.9 所示。

催化精馏的特点是将催化剂颗粒引入精馏塔,催化剂颗粒既有加速组分间化学反应的作用,又兼有填料的作用。由于催化反应和精馏过程并存且互相交织,互相影响,从而给化学反应提供了极好的反应环境,表现出如下优越性:

- (1) 反应温度易于控制;
- (2) 高选择性及高收率;
- (3) 反应物的转化率高;
- (4) 反应热利用充分;
- (5) 生产系统简化且易于操作;
- (6) 催化剂的稳定性好,寿命长。

此外,在催化精馏塔内,各组分的浓度分布主要由相对挥发度决定,与进料组成关系不大,因而可以采用低纯度的原料作为进料。这一特点可使某些组分不经分离提纯直接得到利用。另外,化学反应有时会改变系统各组分的相对挥发度,或绕过共沸组成,实现沸点相近或具有恒沸组成的混合物之间的完全分离。

近些年来,随着催化精馏技术不断的深入研究,其应用范围越来越广,可以应用的主要领域如表 8.8 所示。

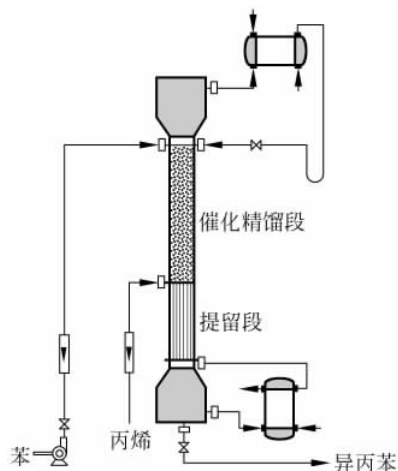


图 8.9 催化精馏合成异丙苯装置流程示意图

表 8.8 催化精馏技术的主要应用领域

编号	反应类型	反 应 组 分	产 物	催 化 剂
1	醚化	甲醇(乙醇) 异丁烯	MTBE (ETBE)	酸性阳离子交换树脂
2	脱水醚化	环戊醇	二环戊基醚	ZSM-5、HY、H β 沸石
3	醚交换	MTBE/异戊烯	TAME	酸性阳离子交换树脂
4	醚解	MTBE	异丁烯	酸性阳离子交换树脂
5	二聚	异丁烯	异丁烯二聚体	酸性阳离子交换树脂
6	异构化	含丁烯-2 的 C ₄ 烯	丁烯-1	氧化铝负载的氧化钨
7	酯化	乙酸/甲醇	乙酸甲酯	酸性阳离子交换树脂
8	酯水解	乙酸甲酯/水	乙酸	酸性阳离子交换树脂
9	烷基化	苯、乙烯/丙烯等	烷基苯 (乙苯/异丙苯等)	酸性沸石 酸性阳离子交换树脂

续表

编号	反应类型	反应组分	产物	催化剂
10	水和	水/叔烯	叔醇	离子交换树脂
11	脱水	叔醇	叔烯	酸性阳离子交换树脂
12	氧化	对二甲苯/空气	对甲基苯甲酸	Co(BO ₂)OH

注：MIBE：甲基叔丁基醚；
ETBE：乙基叔丁基醚；
TAME：甲基叔戊基醚。

2) 膜反应器

反应与膜分离耦合过程也是一种用来提高化学反应效率的模式。将膜材料与反应器组合形成膜反应器，用于液体、气体的分离，从而实现反应分离一体化。

膜反应器的两种操作模式如图 8.10 所示，一种是从反应区移走产物或副产物，另一种是使反应物有选择地进入反应区。

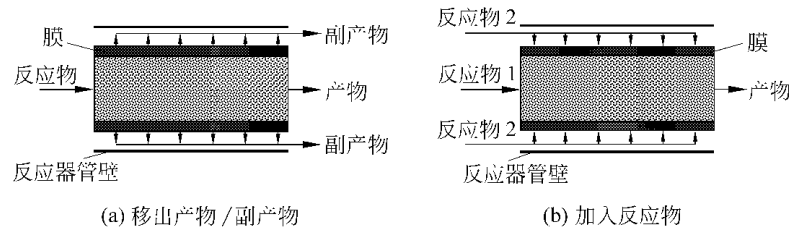


图 8.10 膜反应器的主要操作模式

膜反应器最早用于同位素的分离、富集，后来逐步应用到多种气体、液体的分离及一些复杂的化工过程。将膜反应器应用到化工反应中，与普通反应器相比，具有如下优点：

(1) 反应转化率高。可逆反应的转化率受化学平衡的限制，而在膜反应器中，由于反应产物被不断地分离出去，使平衡右移，反应转化率几乎不受热力学平衡的限制，可获得很高的转化率。

(2) 选择性好。在连串反应中，当中间产物为目的产品时，由于中间产物可通过膜分离出去，从而避免进一步发生连串反应，使反应选择性得到大幅度提高。

(3) 反应速度快。在反应过程中，由于对反应不利的组分被连续分离除去，使反应速度提高。

(4) 可根据反应的需求来控制原料的进料量。例如，乙烷临氧脱氢制乙烯，如果氧气过多，则易使乙烷完全氧化为 CO₂，所以需要控制氧气的进料量。膜反

反应器可使氧气慢速渗透通过膜,达到控制氧气进料量的目的。

(5) 可将催化剂负载到膜上,或膜自身是催化剂,这样可实现催化分离一体化。

(6) 节能、节资。由于减少了额外的分离设备,产物及时被带走,不需分馏、萃取等过程,使整个体系得到很大程度的优化。

膜材料按材质,可分为金属膜、有机高分子膜、无机氧化物膜和分子筛膜等;按孔径分,又可分为多孔膜和致密膜。它既可以采用惰性材料(不参与反应),也可以采用包含催化剂的材料。

膜的孔径一般较小,并且具有独特的孔道。一般无机氧化物膜的孔径为:大孔 $d > 50\text{nm}$;中孔 $2\text{nm} < d < 50\text{nm}$;小孔 $d < 2\text{nm}$ 。分子筛膜的孔径一般在 1.3nm 以下。在膜的孔道中可装入简单甚至复杂的分子,利用膜孔道的微环境,可实现择形吸附、分子组装、主-客体合成、定向合成、仿生合成等难度较高的复杂化学过程。膜反应器在加氢、脱氧、氧化反应中有巨大的应用前景。

目前膜反应器除高分子膜部分实现工业化外,大多还仅限于实验室规模。如果能在大面积膜上进行化学反应,将可获得可观的收益。因此,膜反应器是当今化学、化工和材料科学中的热门课题,也是未来最有希望获得突破性进展的高新技术之一。

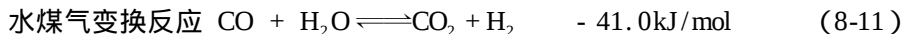
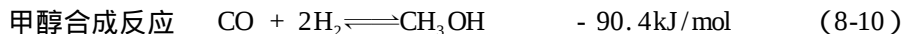
3) 反应-反应耦合

许多化学反应受化学平衡和热量利用问题的限制,存在转化率低、能耗高等缺点,对经济和环境均不利。如果能将不同的反应进行耦合,就可能克服上述不利因素。下面以合成气制二甲醚为例,说明反应-反应耦合的作用。

随着国民经济的发展、石油资源的日趋枯竭和环境污染的日益严重,促使人们开展对新型清洁能源的研究和开发,以有效地解决未来的能源、化工原料、化学品以及环境等方面的问题。我国有着丰富的煤炭资源,由煤炭和天然气出发生产石化产品,对能源的优化利用和实现我国的可持续发展战略,均具有极其重要的意义。以煤炭和天然气为原料经合成气制二甲醚,即是人们正热切关注的一种非石油资源路线。

二甲醚具有良好的理化性质,在化工和医药行业中一直被广泛用作甲基化剂、气雾剂、致冷剂和各种有机合成原料。另外,由于二甲醚具有高于普通柴油的十六烷值(约为 55),可直接压燃,并且燃烧过程可实现低 NO_x 、无硫和无烟排放,是一种可替代柴油的理想清洁能源,可直接用作发动机燃料和民用燃料。

由合成气制二甲醚包括如下的化学反应:





如果合成气制二甲醚分两步进行,先合成甲醇,然后再由甲醇脱水制二甲醚,就存在化学平衡的限制。如图 8.11 所示,实际反应过程甲醇合成的转化率低于平衡转化率,通常低于 50%。如果在反应器中同时进行甲醇合成反应(8-10)和脱水反应(8-12),即通过一步法合成二甲醚,CO 转化率大大提高,可达 85% 左右。

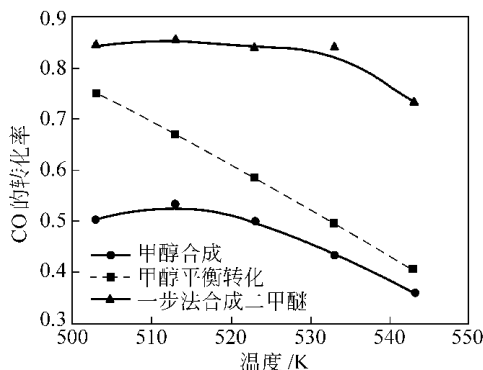


图 8.11 反应耦合效应对 CO 转化率的影响

显然,甲醇合成反应与脱水反应耦合作用明显,使 CO 转化率不仅远远高于相同条件下甲醇合成过程 CO 的转化率,而且远远高于相应条件下甲醇合成的平衡转化率。CO 转化率的提高由两方面的原因造成:一是甲醇脱水反应使甲醇在体系中不断减少,从而打破了甲醇合成的热力学平衡限制,使得甲醇合成反应进行得更更为彻底;二是在甲醇脱水反应中生成的水通过水煤气变换消耗 CO,生成 CO_2 和补充反应过程中所需的氢气。

4) 反应-再生耦合

工业上存在许多需要对催化剂进行不断再生的过程,必须通过适当的反应-再生耦合装置来实现。下面以炼油行业的催化裂化过程为例来说明反应-再生耦合作用。

众所周知,汽油来源于石油,需求量巨大。在石油炼制过程,为了获得收率高、质量好的汽油,需要采用催化裂化的方法。

然而,催化裂化过程使用的沸石催化剂表面容易生成焦炭,覆盖在催化剂表面,使催化剂活性迅速下降,需要不断再生。显然,采用固定床反应器难以实现连续大规模生产,需要能将反应和再生耦合的多功能反应器。图 8.12 为一种用于催化裂化过程的反应装置,它主要包括提升管、再生器和旋风分离器。

如图 8.12 所示,经再生器再生后的催化剂和原料油从提升管底部进入,在提升管中并流上行的同时发生催化裂化反应。从提升管上端出来的产物气体与失活催化剂颗粒经旋风分离器分离,产物气体去分离系统后可得到汽油等不同的产品,失活催化剂颗粒经连接管进入再生器。失活催化剂在再生器中通过空气燃烧的办法将其表面的结焦烧掉。再生后的催化剂颗粒经另一连接管再返回提升管的下部。这样,就实现了催化裂化反应和催化剂再生的耦合连续运行。

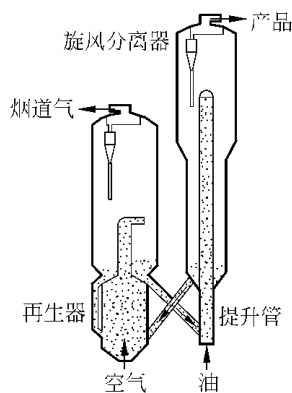


图 8.12 催化裂化装置示意图

8.6 小结

本章介绍了一些重要的单元操作所涉及的绿色工程技术,为读者从事绿色工程活动提供了一些基本的原理和方法。由于工业过程通常是由若干个单元操作组合而成,因此,绿色过程既要考虑每个单元操作的污染预防,也需要从整体上对各个单元进行合理的组合,使全过程经济和环境综合效益最优。为此,本书的第 9 章将介绍如何从全流程的角度优化组合各个单元操作。

参考文献

- 王静康,陈建新. 2003. 生态工业园区构建的分析和集成. 见:金涌,李有润,冯久田主编. 生态工业:原理与应用. 北京:清华大学出版社,165~177
- 王志良,王金福,任飞等. 2004. Thermodynamics of the Single-Step Synthesis of Dimethyl Ether from Syngas. *Tsinghua Science and Technology* 9(2):169~176
- Adams W V. 1991. Control Fugitive Emissions from Mechanical Seals. *Chemical Engineering Progress* 87(8):36~41
- Allen D T. 1992. The Role of Catalysis in Industrial Waste Reduction. In: Sawyer D T, Martell A E, ed. *Industrial Environmental Chemistry*, ed. New York: Plenum Press
- Allen D T, Rosselot K S. 1997. *Pollution Prevention for Chemical Processes*. New York: John Wiley and Sons
- Allen D T, Shonnard D T. 2002. *Green Engineering: Environmentally Conscious Design of Chemical Processes*. New Jersey: Prentice-Hall Inc., Upper Saddle River
- Andrzej S. 2001. Process Intensification in In-line Monolithic Reactor. *Chem Eng Sci*,

56 : 359 ~ 364

- Brestel R. 1991. Minimize Fugitive Emissions with a New Approach to Valve Packing. *Chemical Engineering Progress* , 87(8) : 42 ~ 47
- Dimmick W F , Hustveldt K C. 1984. Equipment Leaks of VOC : Emissions and Their Control. The 77 " Annual Meeting of the Air Pollution Control Association , San Francisco 24 ~ 29
- Humphrey J L. 1995. Separation Processes : Playing a Critical Role. *Chemical Engineering Progress* , 91(10) : 31 ~ 41
- Lin H , Han M , Wang J , et al. 2002. Study on a Catalytic Distillation Column with a Novel Internal. *Chemical Engineering Communications* , 189(11) : 1498 ~ 1516
- Mulholland K L , Dyer J A. 1999. *Pollution Prevention : Methodology , Technologies and Practices*. New York : AIChE
- Nelson K E. 1992. Practical Techniques for Reducing Waste. In : Sawyer D T , Martell A E , ed. *Industrial Environmental Chemistry*. New York : Plenum Press
- Null H R. 1987. Selection of a Separation Process. In : Rousseau R W , ed. *Handbook of Separation Process Technology*. New York : Wiley and Sons , 982 ~ 995
- Randall P M. 1994. Pollution Prevention Strategies for the Minimizing of Industrial Wastes in the VCM-PVC Industry. *Environmental Progress* , 13(4) : 268 ~ 277
- United States Environmental Protection Agency. 1982. Fugitive Emission Sources of Organic Compounds-Additional Information on Emissions , Emission Reductions , and Costs , Publication EPA-450/3-82-010. North Carolina : Research Triangle Park
- United States Environmental Protection Agency. 1993. DuPont Chambers Works Waste Minimization Project , EPA/600/R-93/203
- United States Environmental Protection Agency. 1993. Protocols for Equipment Leak Emission Estimates. National Technical Information Service (NTIS) , PB93-229219
- United States Environmental Protection Agency. 1998. Compilation of Air Pollutant Emission Factors , Volume 1 , Fifth Edition. AP-42.
[http ://www.epa.gov/ttn/chief/ap42/index.html](http://www.epa.gov/ttn/chief/ap42/index.html)
- United States Environmental Protection Agency. 1999. Office of Air Quality Planning and Standards , Technology Transfer Network website , TANKS storage tank emission estimation program.
[http ://www.epa.gov/ttn/chief/tanks.html](http://www.epa.gov/ttn/chief/tanks.html)

工业过程的污染预防不仅取决于每个单元操作,而且与这些单元操作之间的组合有密切的关系。第8章介绍了绿色单元操作的有关内容,本章将介绍如何优化组合各个单元操作,使过程更有利于经济和环境。

在制定工业过程的绿色工程方案之前,首先必须有一个统一的标准来评判方案的优劣。在此基础上,我们可以根据工艺流程,分析各单元操作对环境产生的影响,提出相应的污染预防措施,然后考虑各单元操作之间的热量和物料的综合利用,以提高能量和物质利用效率,最后给出过程的绿色工程方案。下面对这些内容分别进行介绍。

9.1 废物处理的不同层次

工业过程排放的废物往往会对环境和人体健康产生不良的影响,因此,必须采用有效的措施来减少和消除废物的产生。显然,最好的办法是在源头上防止和减少废物的产生。当废物的产生是不可避免时,应该以对环境安全的方式将它们循环利用;当废物的产生不能避免并且也不能循环利用时,应该以环境安全的方式对废物进行处理,将废物处置或排放到环境是最后的选择,但也必须考虑安全因素。

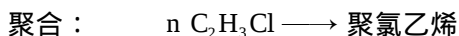
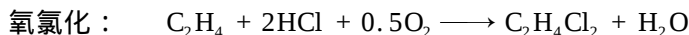
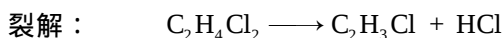
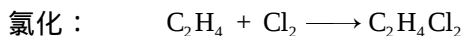
基于上述原则,我们可以按优劣顺序将废物处理方式分为如下层次:

- (1) 源头减少(source reduction);
- (2) 过程内循环(in-process recycle);
- (3) 现场内循环(on-site recycle);
- (4) 现场外循环(off-site recycle);
- (5) 废物处理(waste treatment);
- (6) 安全处置(secure disposal);

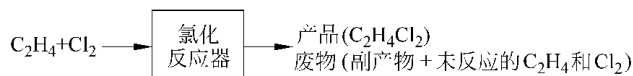
(7) 直接排放到环境(Direct release to the environment)。

为了进一步说明不同层次废物处理方式之间的差别,下面来分析一个具体的工业过程——聚氯乙烯(PVC)生产过程。

目前,世界上聚氯乙烯生产的主流工艺为氯化/氧氯化平衡工艺,包括下述工序:



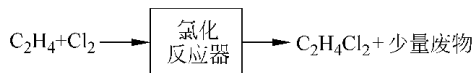
以氯化过程为例,离开反应器的组分包括产品、副产物或杂质,以及未反应完的原料。



如果未反应完的原料不回收利用,就成了废物。但是通过一定的改进措施,就能减少和防止废物的产生。下面分别对7种不同层次的废物处理方式进行讨论。

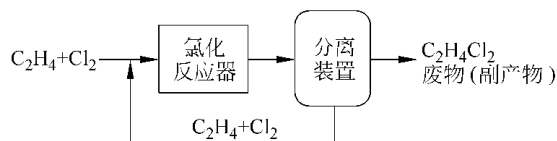
(1) 源头减少

源头减少是指采用改进的工艺或新工艺路线,以减少废物的产生或减少废物的危险性。对于上述氯化反应过程,可以通过提高反应的转化率和产物的选择性来实现废物源头减少(有关内容参见第7章)。提高转化率,就减少了未反应的原料;提高选择性,就减少了副产物的产生。



(2) 过程内循环

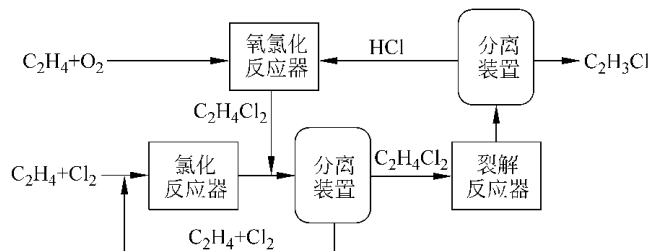
废物的减少也可以通过工艺过程内部的循环来实现。例如,采用分离装置将未反应的原料和产物分离,经分离后未反应的原料返回到反应器中。



(3) 现场内循环

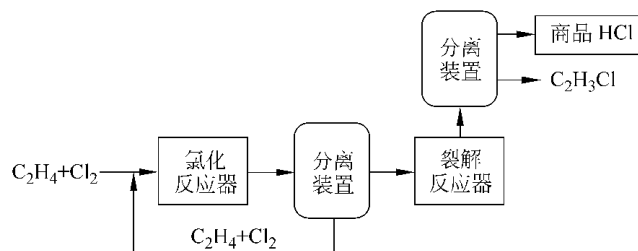
二氯乙烷($\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$)裂解过程生成的 $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$ 和 HCl 经分离后 $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$ 去聚

合工序,而 HCl 可以在厂区内通过另一过程(氧氯化)转化成二氯乙烷,使 HCl 得到循环利用。



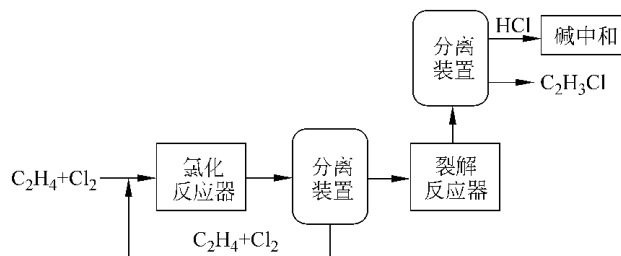
(4) 现场外循环 $C_2H_4Cl_2$

二氯乙烷裂解过程产生的氯化氢,也可经分离装置与氯乙烯分离,作为商品出售给其他用户使用。



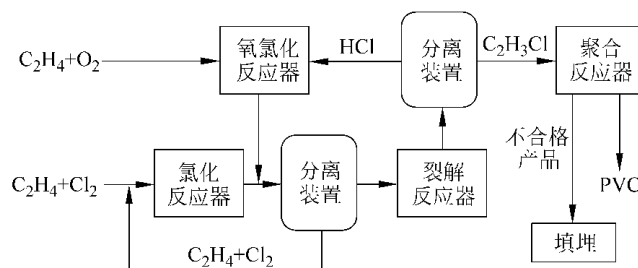
(5) 废物处理

二氯乙烷裂解过程产生的氯化氢,经分离得到氯乙烯和氯化氢。当氯化氢销路不畅时,可以采用碱中和处理后排放,降低其直接排放的危害性。这种对已经产生的废物进行处理,属末端治理方式。



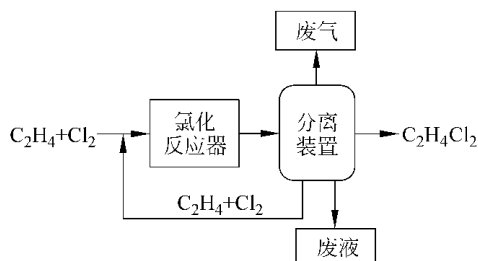
(6) 安全处置

聚氯乙烯生产过程产生的一些副产物(废物),如开停车阶段产生的一些不合格产品,可以采用填埋的方法进行安全处置,以免对人体和环境产生不良影响。



(7) 直接排放到环境

聚氯乙烯生产过程的一些分离装置,会产生不凝气体和废液,如果不经处理就将它们直接排放到环境中,就会对人体和环境产生不良影响。



显然,在上述7种不同层次的废物处理方法中,源头较少是从根本上减少或消除废物的最好办法。废物在过程内循环、现场内循环或现场外循环可以减少或消除排放到环境中废物的总量,但循环过程的各个环节都可能增加废物产生和排放的可能性,因此,它们不是最好的办法。对废物进行处理或安全处置属于末端治理,应该在前面几种方法都不可行时才采用,而将废物直接排放应该尽可能避免。

将废物处理方法分为上述不同层次,使我们在选择和改进工艺以及制定有关污染防治的法律、规章和奖惩办法时有了明确的依据。然而,正确理解和区分上述废物处理方法有时也比较困难。为此,下面进一步讨论它们之间的差别。

“源头减少”是指在循环、处理和处置之前,减少危险物质或污染物向环境的排放,降低它们对人类健康和环境的危害性。“源头减少”可采用技术和管理两个方面的措施来实现:在技术上,可改进设备、工艺和操作程序,进行产品的革新和重新设计,以及采用替代材料等;在管理方面,可对保管、维护、培训和库存控制等方面进行改进。例如,通过减少库存的办法,减少过期的或质量不合格的原材料或产品的库存量,从而减少废物的产生。行之有效的办法包括定购的原材料满足生产需求即可,库存量不宜过大;检查采购环节,尽量减少危险化学

品的采购量,使用环境友好的原料替代有危险的原料。

“源头减少”不包括通过增加一个新的过程来改变危险品或污染物的物理、化学和生物特性以及减少排放量。通过一个新过程来防止污染属于现场内循环和现场外循环。

对于过程内循环和现场内循环的划分,容易产生争议。以PVC生产过程为例,如果认为氯化化和氧氯化两个反应属于一个工艺过程,氯化氢的利用就是过程内循环;如果这两个反应被认为属于两个不同的工艺过程,则氯化氢的利用就属于现场内循环。同样,对于现场内循环和现场外循环的差别,有时也难以区分,这取决于我们对现场范围的定界。

尽管上述废物处理层次在划分上还存在一定的模糊性,但足以作为绿色工程方案选择的重要依据。从更宽的角度来看,绿色工程的设计和进步可包括废物处理层次的前4个部分:源头减少、过程内循环、现场内循环和现场外循环,因为多数情况下的循环利用是为了污染预防,即提高原材料、水和其他资源的利用效率。这有利于能源和资源的保护,减少末端治理和废物处置的负担。

9.2 工艺流程分析

由于工业企业通常包含许多的工艺过程,每个工艺过程还包括多种单元操作,这些过程和单元操作之间也可能相互联系,因此,在从污染预防的角度分析某一工艺流程时,首先需要确定该工艺流程涉及的边界范围。

在选定的工艺流程范围内,原料、产品、废物和能量等基本信息可通过物料和能量衡算得到。其中废物的量、组成和产生的根源可以采用商业软件(如ASPEN—PLUS)和排放系数(短时排放和二次排放)计算获得。在此基础上,根据流程中每个废物产生的原因和单元操作的特点,就可以选择采用相应的措施,对废物流或各个单元操作实施系统的污染预防。

例9.1 图9.1是一个有机盐生产的工艺流程图,是一个典型的化工过程,其边界范围从酸化反应器开始(反应器进料为过量的甲醇和其他反应物),从甲醇精馏塔结束。每产生1kg的有机盐产生0.14kg(不包括水)的废物,废物的来源和组成如表9.1所示。请根据有机盐生产工艺流程,给出减少废物产生的措施。

解 首先分析有机盐生产工艺流程中废物的来源和产生的原因,然后就可以根据各个单元操作的特点提出减少废物产生的措施。

表 9.1 有机盐生产的工艺废物的来源和组成

组 分	含量/%	来 源
水	88	
副产物	8.3	粗酸反应器和中和器中的副反应
有机盐	2.2	结晶器和过滤器中未收集部分
碱	1.0	中和器和过滤器中过量的碱
甲醇	0.5	甲醇精馏塔未回收的甲醇
短时排放		所有泄漏点

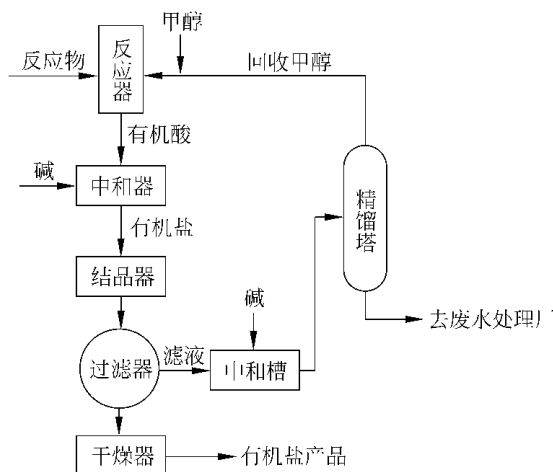


图 9.1 有机盐生产工艺流程

(1) 副产物(来源:反应器、中和器)

对于来源于酸化反应器的副产物,可采用替代原料、新型反应器(增加选择性)和优化反应条件(甲醇与反应物的进料比、反应时间)等方法减少副产物的生成;对于来源于中和器的副产物,可采用更精密的 pH 计(减少碱的过量),改善碱与有机酸的混合和优化反应条件(温度、压力)等方法减少副产物的生成。

(2) 有机盐(来源:结晶器、过滤器)

对于来源于结晶器的有机盐,可采用添加助剂、降低温度(如安装冷却器,加大冷却管,采用冷却新技术和新冷却剂)和安装自动温度控制器等方法增加结晶,以利于有机盐回收;对于来源于旋转真空过滤器的有机盐,可改进过滤布收集更细的晶粒,也可将过滤洗涤液返回到中和器循环使用。

(3) 碱(来源:中和器、中和槽)

对于来源于中和器的碱,可采用更精密的 pH 计,改善碱与有机酸的混合和

优化反应条件等方法减少碱的过量,对于来源于过滤中和槽的碱,也可通过优化碱的添加量,改善碱与有机酸的混合,减少碱的添加量。

(4) 甲醇(来源:精馏塔)

对于来源于精馏塔的甲醇,可采用改善分离效率(例如增加回流比),优化控制点,优化精馏塔的设计,改善再沸器设计(防止结垢)和开停车时保持精馏塔底部的物料循环等方法使甲醇的回收率最大。

(5) 短时排放(来源:泄漏设备)

短时排放可通过定期检查设备泄漏的方法减少排放量。

9.3 绿色过程的建立

设计一个绿色过程,需要在多方面进行抉择。对于化工过程,选择不同的原材料、催化剂、反应器、分离装置和能量综合利用方案,就能组成许多种工艺流程。对每个工艺流程都进行废物产生和其他方面的评估是不可能的,这样工作量太大。为此,可采用分阶段确定过程方案的方法系统地进行绿色方案的选择,以减少方案选择的工作量。

图 9.2 是常见的化工过程的基本流程,它的设计和改进方案可以通过不同阶段来完成,每个阶段的工作内容如表 9.2 所示。如果我们能在每个阶段都能确保不产生对环境有害的排放,就能实现减少废物排放的目标。下面分别对各阶段的工作内容进行介绍。

表 9.2 建立绿色过程的不同阶段

阶 段	工 作 内 容
1	目标和收集信息
2	确定流程的输入和输出结构
3	设计循环结构
4	确定分离系统
	(1) 相分离总体结构
	(2) 蒸气回收系统
	(3) 液体回收系统
	(4) 固体回收系统
5	过程集成
	(1) 将过程中的加热和冷却进行集成
	(2) 废物和水的循环利用

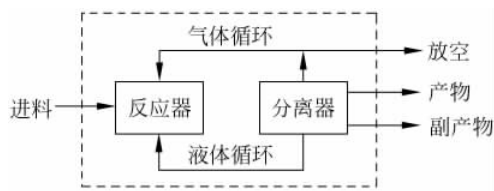


图 9.2 化工过程流程的基本结构

第一阶段——目标和收集信息

明确了工作目标后,对于过程设计,初期阶段所需的信息如下:

- (1) 目的产品、产量、产品价值和产品质量;
- (2) 生产路线、工艺条件、原子经济性和废物处理的方法;
- (3) 原料来源、特性和成本;
- (4) 各种产品的分布;
- (5) 反应速率和催化剂的失活;
- (6) 技术制约因素;
- (7) 厂区和地理位置的资料和特性;
- (8) 过程所涉及的所有化学物质的安全性、毒性和它们对环境的影响;
- (9) 与副产品有关的数据。

如果上述数据信息难以收集齐全,可借鉴其他类似工艺过程的数据。

设计一个绿色过程,考察所涉及化学物质的安全性、毒性和它们对环境的影响尤其重要,因此,采用何种原材料的生产路线、工艺条件和技术,应该从经济效益和减少废物排放两方面折衷考虑。

在化工过程中,生产成本与有毒物质使用量的对应关系通常可用图 9.3 表示。图中的 A 点表示仅考虑物质毒性时化学品的生产成本, C 点是不考虑物质毒性时的最低成本。A 点与 C 点之间的曲线是同时考虑毒性和生产成本的技术方案。理想的技术是 B 点,此时成本和毒性均最低,但现有的技术是不可能实现的。D 点是比较好的折衷方案,同时兼顾了成本和毒性,既能使成本较低,也能使生产过程涉及到的化学物质的总毒性较低。

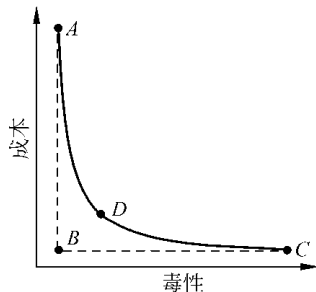
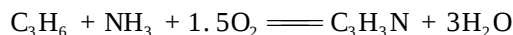


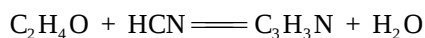
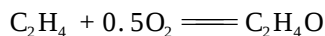
图 9.3 生产成本与有毒物质使用量的对应关系

例 9.2 丙烯腈可以通过丙烯氨氧化或环氧乙烷氰化两种合成路线得到，它们的化学反应方程式如下：

丙烯氨氧化



环氧乙烷氰化



对于上述两个工艺路线，按化学计量式计算可得到各化学物质的成本和工作环境的阈值(TLV)的数据，如表 9.3 所示。

表 9.3 不同工艺路线成本和毒性比较

化合物	所需原料或生产的产品* /(kg/kg(丙烯腈))	成本/(元/kg)	TLV/ 10^{-6}
氨氧化			
丙烯	- 1.1	2.4	>10 000
氨	- 0.4	1.3	25
丙烯腈	+1	9.7	2
氢氰酸	+0.1	12.4	10
乙腈	+0.03	11.9	40
氰化			
乙烯	- 0.84	4.2	>10 000
氢氰酸	- 0.6	12.4	10
丙烯腈	+1	9.7	2
二氧化碳	+0.3	0	5000

* 负号表示原料，正号表示产品。

- (1) 估计这两种工艺路线的毒性；
- (2) 哪种工艺路线在环境 and 经济方面更优？

解

(1) 生产 1kg 丙烯腈的原料成本

氨氧化：

$$1.1 \times 2.4 + 0.4 \times 1.3 = 3.16 \text{ 元/kg}$$

氰化：

$$0.84 \times 4.2 + 0.6 \times 12.4 = 10.97 \text{ 元/kg}$$

(2) 毒性指数

氨氧化：

$$\text{TLV 指数} = 1.1/10\ 000 + 0.4/25 + 1/2 + 0.1/10 + 0.03/40 = 0.53$$

氰化：

$$\text{TLV 指数} = 0.84/10\ 000 + 0.6/10 + 1/2 + 0.3/5000 = 0.56$$

基于上述的评估方法,两个路线的毒性大小主要取决于丙烯腈。因此这两种路线的毒性等级非常相似。

因为两种路线对环境的影响基本相同,而丙烯氨氧化较环氧乙烷氰化在经济上更有优势,所以可初步认为丙烯氨氧化是适宜的工艺路线。

第二阶段——流程的输入和输出

第二阶段过程设计和改进考虑的是所有物流,包括反应和分离过程的进出物料。具体内容如下：

- (1) 进料是否提纯；
- (2) 原料是否循环使用和回收；
- (3) 是否放空；
- (4) 是否通过其他反应来利用副产物。

显然,原料的循环和副产物的利用会影响过程的出料,从而影响到废物处理过程。当某一工艺过程产生的化学物质难以安全处理时,就不能采用该工艺,应该选择其他的工艺方法。

第三阶段——循环结构

当我们进行过程设计和改进时,考虑循环结构需要涉及的内容如下：

- (1) 反应器进料中是否有过量的反应物；
- (2) 反应器是绝热的、等温的或有热载体；
- (3) 是否需要改变化学平衡,采用何种措施；
- (4) 是否采用改变浓度的办法来改善产品的分布；
- (5) 是否需要溶剂；
- (6) 是否通过提高转化率来减少后续的分离负担；
- (7) 是否将反应和分离耦合(反应精馏、膜反应器等)。

为了改变平衡转化率、产物分布或作为热载体,有时会选择在体系中引入一个新组分,这将增加循环回收或废物处理的负担,应该慎重考虑。

第四阶段——分离

当我们知道反应器的出料和最终产物时,我们就可以设计分离系统。首先应该考虑是否可以通过相分离的方法对产物进行分离。如果相分离的方法难以满足工艺要求,才考虑添加新组分进行液-液萃取分离或改善结晶的方法。同样,在系统中添加新组分后,就必须考虑新添加组分是否需要循环、回收或进行防污处理。

分离单元包括气体、液体和固体的回收和分离。气体回收系统既可防止有

价值的组分排放流失,也可防止气体排放对环境造成不良影响,它包括冷凝、吸收、吸附、反应吸收和膜分离等方法。液体回收系统是分离混合物中的组分,包括汽提、蒸馏、共沸精馏、萃取精馏和反应精馏、萃取、结晶、吸收、膜分离等方法。固体回收包括过滤、离心和沉降等分离过程,滤饼中的杂质通常是用水冲洗掉的,洗涤液通常经处理后排放或循环使用。

第五阶段——过程集成

工业过程存在热量的综合利用问题,有些物流需要加热,如通过蒸馏的方法分离物质、塑料制品的加工和矿物的冶炼等,而另一些物流则需要冷却。因此,全面系统地分析哪些物流需要冷却,哪些物流需要加热,就可以建立物流之间的热交换网络,实现热能的综合利用。

与热量综合利用相似,某一工艺过程的副产物(废物),有可能作为另一工艺过程的原料。因此,在系统地分析所有物流的基础上,我们也可能建立质量交换网络,使物质得以充分地利用。

以废液(水)处理为例,如果对含污量严重的水进行初步的处理,虽然水中仍然有一些污染物,但通常可以在其他工艺过程中作为溶剂、冲洗液或其他用途。这样,我们就可以节省大量的新鲜水,减少废水的总排放量。

有关绿色过程的建立(设计和改进)前4个阶段所涉及的基本方法,本书第二部分的前面几章已经进行了比较详细的介绍,而有关绿色过程建立的第五阶段——过程集成,即能量和物质的综合利用,将在本章的9.4节与9.5节进行介绍。

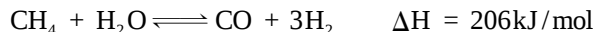
例9.3 根据下面的信息,设计一个对环境的不良影响最小的制氢工艺过程。

传统上,氢主要用于氨和甲醇的合成(占51%)和炼油行业的加氢(占44%),5%氢用于实验室、分析和其他方面。近年来,氢在燃料电池、电站和发动机方面的应用大大增加。氢是燃料电池的燃料来源,它的效率可高达80%,远远高于普通的内燃机(约20%),具有能效高、无废气排放的优点。城市交通工具采用燃料电池驱动,将极大地改善城市的空气质量。

氢可以采用不同的原料和工艺路线生产

(1) 水蒸气重整

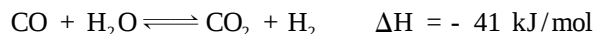
目前,大多数氢主要是由轻烃蒸气重整得到。在蒸气重整过程中,轻烃与水蒸气反应生成一氧化碳和氢气,化学反应方程式如下:



(2) 水煤气变换

一氧化碳与水蒸气进行水煤气变换反应,生产二氧化碳和氢气,化学反应方

程式如下：



(3) 部分氧化

在烃类资源丰富的地方,可以采用烃类部分氧化的方法制氢气,反应式如下：

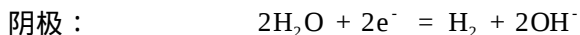


当然,烃类可能完全氧化成 CO_2 和 H_2O ,即



(4) 电解

通过电解水的方法,可将水分解成氢气和氧气,电解反应如下：



另外,生物质的气化也能制氢气。该过程与烃类的部分氧化类似,是在氧含量少于化学计量数的情况下生物质被氧化成 CO 和 H_2 , CO 经水煤气变换转化成 CO_2 和 H_2 。利用煤和渣油为原料的制氢方法也类似。

解 根据分阶段考察的办法对不同制氢工艺进行比较,可得到最有利于环境的方案。

(1) 原料的选择

因为有不同的原料可以用于制氢,所以我们需要根据它们的成本和对环境的影响来决定选择其中的哪一种。表 9.4 给出了采用不同原料制氢的成本、排放量和可行性比较。

表 9.4 采用不同原料制氢的成本、排放量和可行性比较

原料	成本	排放	能源	技术可行性
煤/渣油	低	高	不可再生	成熟
天然气	中	中	不可再生	成熟
电	高	低~高	可再生/不可再生	成熟
生物质	低	中~高	可再生	处在发展阶段

虽然采用煤或渣油为原料制氢成本最低,但是产生的温室气体、颗粒物和 SO_x 最多。采用水电解的方法成本高,产生的排放量取决于电的来源(水力发电或化石燃料发电)。采用生物质的原料成本很低,产生的排放量与生物质种类有关。虽然生物质属于可再生能源,但目前的技术还处于发展阶段,近期还难以得到应用。采用天然气的成本和排放量均中等,制氢技术也成熟可靠,是适宜的

制氢原料。当然,原料的最终选择,还与当地资源状况等其他因素有关。

(2) 进料和出料的确定

当确定了天然气为原料的水蒸气重整和水煤气变换作为制氢的工艺路线后,我们就可以考虑过程的进料和出料方案。该阶段需要决定的内容包括原料的提纯、反应物和副产物的回收和循环利用等问题。

天然气和水是重整反应的原料。天然气通常含有 95% 的甲烷和少量的 C_2 和 C_3 烃类。因为水蒸气重整可以转化所有的烃类物质,原料中的 C_2 和 C_3 无需去除。然而,管道输送的天然气中含有一定量的含硫化合物,在进行水蒸气重整之前必须去除,否则会导致催化剂的失活。水蒸气重整所用的水同样也需要进行处理,因为水中的杂质会产生水垢,使蒸气锅炉的效率降低。

由于水蒸气重整和水煤气变换均是可逆反应,甲烷和 CO 的转化率不可能 100%,因此,需要考虑甲烷和 CO 的分离和循环利用问题。如果将甲烷和 CO 循环利用,需要决定是将它们返回反应器还是进入焚烧炉。水蒸气重整的副产物是 CO_2 ,需要考虑是否对 CO_2 进行回收,以防止温室气体的产生。另外,是否需要利用废热和如何利用废热也是必须考虑的重要问题。表 9.5 给出了一组进料和出料方案的选择。

表 9.5 进料和出料方案的选择

进料和出料	方 案	选 择
原料提纯	(1) 去除非甲烷烃类组分	否
	(2) 脱硫	是
	(3) 去除水中的离子	是
反应物 CH_4 和 CO	回收和循环	否
副产物的回收和循环	(1) 回收 CO_2	是
	(2) 利用烟道气的热能	是

(3) 循环方案

对于水蒸气重整过程,如果不对反应物进行循环利用,需要考虑的是如何增加反应的转化率。可选择方案如表 9.6 所示。

表 9.6 提高转化率的方案选择

方 案	选 择
(1) 采用过量水蒸气,增加甲烷转化率	是
(2) 通过下述办法,使化学平衡向有利于产物转化	是
提高反应温度	
从反应器中及时移出 H_2	
从反应器中及时移出 CO_2	

续表

方 案	选 择
(3) 反应和分离耦合 采用膜反应器 随时移出生产的 H_2 加注石灰吸收 CO_2	是

(4) 分离方案

对于水蒸气重整过程 ,需要分离的是产物中的 H_2 和 CO_2 。分离 H_2 有两种方案可以选择 ,一种是变压吸附 ,另一种是膜分离。收集 CO_2 可以采用石灰水吸收 ,也可以采用深冷分离。

(5) 能量的综合利用

重整反应是吸热反应 ,重整所需的水蒸气是由水气化得到的 ,也需要热量。因此 ,水蒸气重整是能耗很大的过程 ,能量的综合利用对于制氢过程非常重要。

锅炉的烟道气可以给反应器供热 将未反应的 CO 和 CH_4 输入焚烧炉 ,也可以给反应过程提供热量。为了提高能量利用效率 ,工艺流程中可采用多个换热器 如图 9.4 所示。

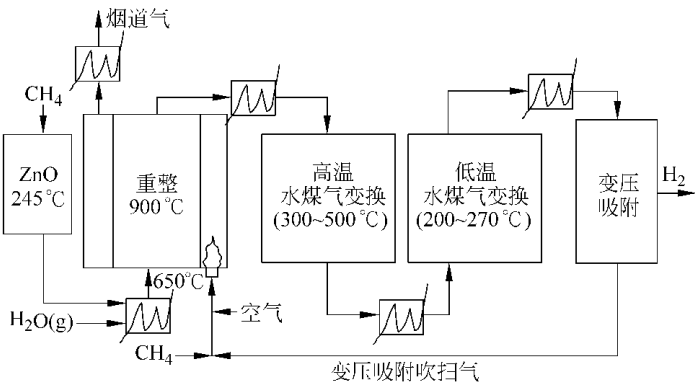


图 9.4 天然气水蒸气重整制氢能量利用方案

除了上述能量利用方案外 ,还可以采用自热重整的方法。该方法是将甲烷蒸气重整和燃烧过程耦合在一个反应器中 ,因此不需要另外供热了。自热方法既可以将甲烷燃烧与重整耦合 ,也可以将甲烷部分氧化与重整耦合 ,如图 9.5(a)和(b)所示。理论上 ,通过自热的方式 1.2mol 的甲烷可以生产 4mol 的氢气。

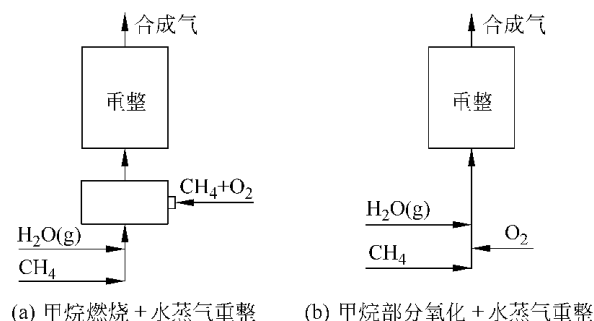


图 9.5 自热式重整反应器结构

9.4 能量综合利用

在工业过程中,一些物料需要加热,另一些物料需要冷却。加热过程一般采用电、蒸气或其他载热介质等方法,它们的能量主要来源于燃料的燃烧。这既增加生产成本,燃烧排放还会对环境造成不良影响。冷却过程一般采用水循环来实现。通常,冷却水与物料进行热交换后,物料温度得以降低,而冷却水的温度则会有相应的提高。经热交换后的冷却水通过冷却塔降低温度,然后循环使用。在冷却塔的操作过程中,既需要消耗能量,也有水蒸发导致水消耗。因此,冷却过程同样会增加整个工业过程的成本,并对环境造成不良影响。

基于成本和环境的考虑,人们自然会联想到将过程的能量综合利用,即将需要冷却的物料与需要加热的物料进行热量交换。通过不同物料之间的热交换,就可以减少燃料的消耗和能量的需求,从而减少环境污染和生产成本。

过程热量综合利用通常可采用构建热交换网络的方法来实现。在构建热交换网络的过程中,必须对所有加热和冷却的需求进行系统分析,以便确定哪些需要加热的物料适合与需要冷却的物料进行热交换。热能综合利用的方法在许多书籍和手册上有详细的介绍,下面举一个例子。

图 9.6 表示的是某一过程分别需要加热和冷却的两股物料。假设两股物料的比热容都为 $1\text{kJ}/(\text{kg} \cdot ^\circ\text{C})$,流量为 1kg/s 热物料从 200°C 冷却到 30°C 所需要的热量为 170kJ/s ,流量为 2kg/s 冷物料从 50°C 加热到 200°C 所需要的热量为 300kJ/s 。加热和冷却可以如图 9.6 所示分开进行,也可以将两股物料进行热交换,减少热量和冷量的需求。

热交换过程在热力学上必须满足两点:一是冷流体吸收的热量等于热流体给出的热量;二是热量必须是从高温流体转移到低温流体。

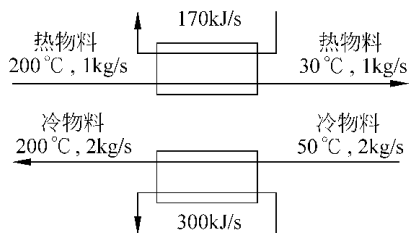


图 9.6 需要加热和冷却的二股物料

作图法是简单直观的分析方法,可以用来表示需要加热和冷却的物料,分析哪些物料之间适合进行热交换以及热交换可能进行的程度。图 9.7 表示的是图 9.6 中的两股物料,纵坐标是冷、热物料之间的热交换量,横坐标是物料的温度。代表热物料的直线斜率较小,方向向左;代表冷物料的直线斜率较大,方向向右。

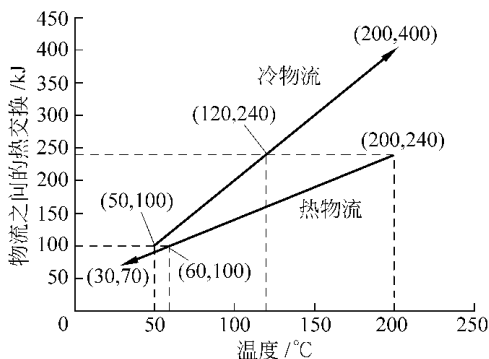


图 9.7 用于构建热交换网络的冷、热物料

从图 9.7 可以看出,冷物料的初始温度是 50,最终温度为 200,热焓增加了 300 kJ,热物料的初始温度是 200,最终温度为 30,热焓减少了 170 kJ。图中的热焓是相对值,因此,冷、热物料可以同时图中垂直方向上下移动。由于热力学限制,只有当热物料在冷物料的右边时,才能进行热交换。对于上述两股物料,两条水平虚线之间是可以进行热交换的范围。当下方的虚线处在两股物料的交汇点时,在交汇点处两股物料的温度相同,无法进行热交换;将下方水平虚线从交汇点往上平移,两股物料的温差就逐渐增大,热物料就位于冷物料的右边,可以进行热交换,但能进行热交换的范围变窄,热交换量变小。此时,为了满足两股物料升温 and 降温的要求,需要额外输入的热量和冷量就会同时增加。不过,较大的温差也有有利的一面,可以增加传热速率,减少换热器的面积。显

然,冷、热物料之间进行热交换存在一个最佳的温度差,使操作成本、公用工程消耗和换热器设备投资等总费用最低。

如果上述两股物料的最佳温度差是 10°C ,则热交换量就为

$$240\text{kJ} - 100\text{kJ} = 140\text{kJ}$$

在该条件下,热交换使冷物料从 50°C 被加热到 120°C ,热物料从 200°C 被冷却到 60°C 。这样,我们就可以得到如图 9.8 所示的热交换网络。比较图 9.8 和图 9.6 可以看出,热能的综合利用使公用工程的消耗显著降低。

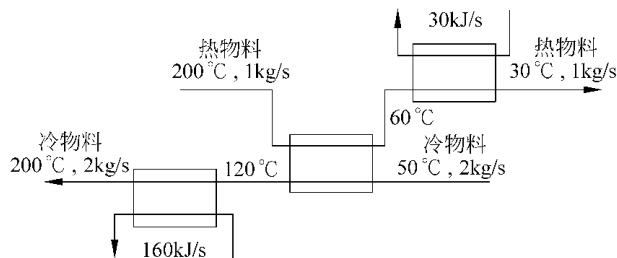


图 9.8 冷、热两股物料的热交换综合利用网络

上述热能综合的简单例子仅仅是为了说明冷、热物料之间热交换在节能方面的作用,更复杂热交换网络的构建方法可以在有关过程设计书籍中查阅。

9.5 物质综合利用

与热量综合利用相似,工业过程中许多物质若不加以利用将成为废物。本节将介绍一些物质综合利用的分析方法。

9.5.1 作图法

作图法也可以用于物质综合利用的分析,通过它能简单直观地识别物料能否综合利用,确定某一过程的废物料能否作为另一过程的原料。

作图法的第一步是确定哪些物质需要综合利用。例如,当水需要进行综合利用时,就必须确定废水的来源和需要使用水的过程。随后,必须知道相关物料的流速。另外,还必须清楚废水中污染物对需要使用水的过程产生的影响,这种影响是否在可以接受的范围。有些过程需要很纯的原料,不能采用含污染物的废料。而许多过程可以使用不纯的原料,对原料的要求相当低。最后,需要知道原料中污染物的浓度,污染物浓度过高的原料就可能不能使用了。

获得了上述参数后,就可以用作图法表示各种物料。如果只考虑一种污染

物,可绘制二维图,纵坐标是物料的流速,横坐标是污染物浓度。这样,废物输出在图中可以用点来表示,而废物利用则以一个含上下限的浓度和速率的范围来表示。下面通过一个简单的例子进行说明。

假设有 5 股物料,其中 3 股是含污染物 X 的废水,另外 2 股需要使用水,它们的数据如表 9.7 所示。

表 9.7 物料的有关数据

废 水			需用水的物料				
编号	流速/(kg/s)	X 的质量 分数/ppm	编号	流速/(kg/s)		X 的质量分数/ppm	
				最大	最小	最大	最小
A	3.0	7	1	4.8	4.0	5	0
B	5.0	15	2	2.5	2.1	1	0
C	1.0	4					

根据表 9.7 中的数据,可绘制图 9.9。A、B、C 3 点分别表示 3 股废水,而需用水物料 1 和 2 则是由两个含质量分数和速率上下限的灰色方块表示。

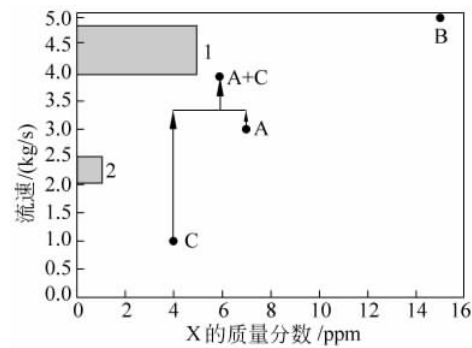


图 9.9 与表 9.7 对应的物料图

从图 9.9 可以看出,由于只有废水 C 中的污染物浓度处在 1 能接受的范围,所以仅 C 可以满足 1 的需求。另外,废水 A 离 1 相差也不太远,是否可以将 A 和 C 混合来达到 1 的要求呢?

将 A 和 C 两股废水合并,计算可得 A 与 C 的流速之和为 4kg/s,质量分数为 6.25×10^{-6} 。

显然 A 与 C 的流速之和符合 1 的要求,但 X 的质量分数超出了 1 所接受的范围。因此 A 与 C 的简单混合不能作为 1 的原料。

经计算,将部分 A(2.8kg/s)、1.0kg/s 的清洁水与 C 混合,可以满足物料 1 的进料要求,结果见图 9.10。

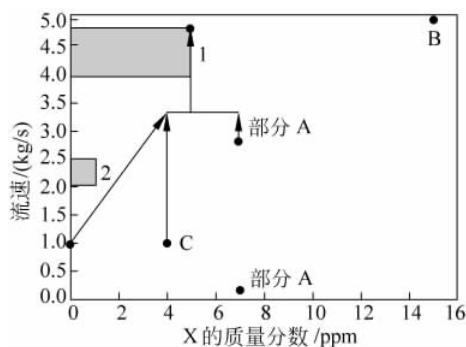
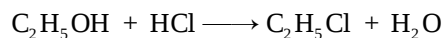


图 9.10 物质综合利用示意图

9.5.2 优化法

前面介绍的例子很简单,废物排放和利用废物的物料数量少。对于复杂的过程,涉及大量的物料,作图法难以进行,就需要借助数学方法来优化废物利用方案。下面以氯乙烷的生产为例进行具体介绍。

图 9.11 是氯乙烷生产工艺流程示意图。乙醇和氯化氢在催化剂存在下进行反应生产氯乙烷,化学反应方程式如下:



此外,该反应过程还生成副产物氯乙醇。

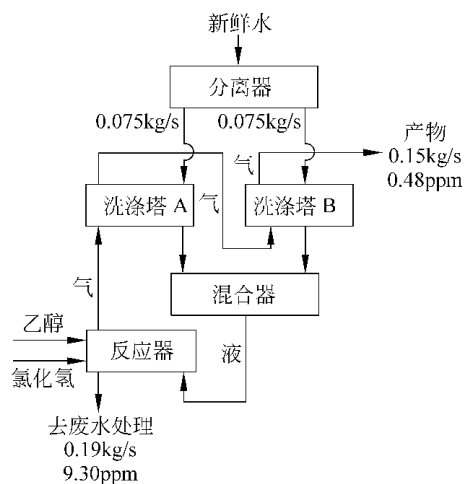


图 9.11 氯乙烷生产工艺流程图

进入反应器的反应物经催化反应后分别以气体和液体的形式离开反应器。含副产物氯乙醇 9.30ppm ($1\text{ppm} = 1 \times 10^{-6}$ (此处是质量比)) 的液体以 0.19kg/s 速度进入废水处理系统; 气体中包含未反应完的乙醇和氯化氢、产品氯乙烷和副产物氯乙醇, 需要先后经过两个洗涤塔洗去杂质, 然后得到含氯乙醇 0.48ppm 的产品。两个洗涤塔使用过的水先混合, 然后进入反应器。进入反应器的水包含氯乙醇, 它可在反应器中由还原反应转化成产品氯乙烷, 且水中的氯乙醇浓度越高, 还原反应进行得就越快。显然, 氯乙醇转化成氯乙烷的反应是减少最终氯乙醇副产物的关键步骤。如果通过对工艺流程进行重新改造, 使进入反应器的水溶液中氯乙醇浓度提高, 将会减少副产物氯乙醇的生成, 降低污染物的产生。

工艺流程中的物料总是经历分流、合并和循环等过程, 对图 9.11 所示的工艺流程进行改造, 就是通过优化分流、合并和循环方案, 使生成的氯乙醇尽可能少。为了便于直观分析, 可将流程图 9.11 表示为如图 9.12 所示的通用形式, 它包括了氯乙烷工艺流程所有可能的分流、合并和循环方案。图 9.12 对每个装置都进行了编号, 反应装置编号为 1, 洗涤塔 A 编号为 2, 洗涤塔 B 编号为 3, 废水处理装置编号为 4, 新鲜水编号为 5。水溶液中氯乙醇的质量分数和流速分别用 x 和 L 表示, 单位分别为 ppm 和 kg/s 。气相中氯乙醇的质量分数和流速分别用 y 和 G 表示, 单位分别为 ppm 和 kg/s 。单数字下标表示物料进入或离开下标对应的装置, 例如 L_1^{out} 和 x_1^{out} 分别表示液体离开反应器的流速和浓度。对于离开 4

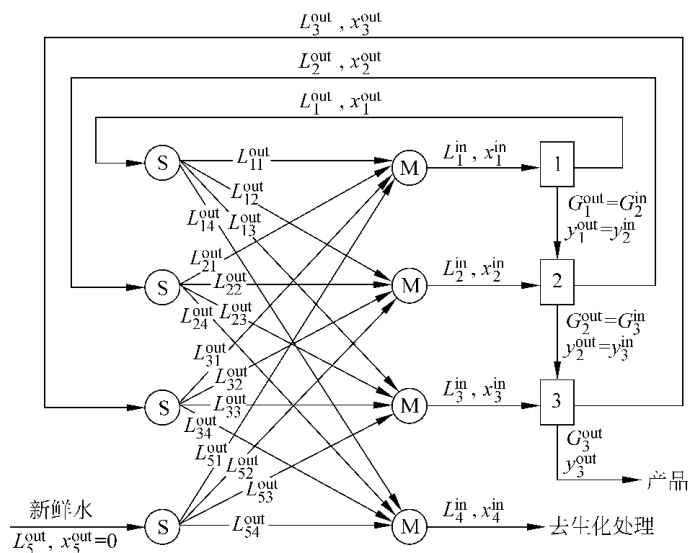


图 9.12 氯乙烷工艺所有可能方案的网络图

续表

变 量	变 量 值	变 量	变 量 值
L_{33}^{out}	0kg/s	L_4^{in}	0.19kg/s
L_{34}^{out}	0kg/s	x_1^{out}	9.3ppm
L_3^{out}	? kg/s	x_2^{out}	? ppm
G_1^{out}, G_2^{in}	? kg/s	x_3^{out}	? ppm
G_2^{out}, G_3^{in}	? kg/s	x_5^{out}	0ppm
G_3^{out}	0.15kg/s	x_1^{in}	? ppm
L_{51}^{out}	0kg/s	x_2^{in}	0ppm
L_{52}^{out}	0.075kg/s	x_3^{in}	0ppm
L_{53}^{out}	0.075kg/s	x_4^{in}	9.3ppm
L_{54}^{out}	0kg/s	y_1^{out}, y_2^{in}	? ppm
L_5^{out}	0.15kg/s	y_2^{out}, y_3^{in}	? ppm
$L_1^{in}, L_2^{in}, L_3^{in}$	? kg/s	y_3^{out}	0.48ppm

以减少氯乙醇的产生为目标,最佳的工艺方案可由线性规划方法获得,结果见图 9.14 和表 9.9。

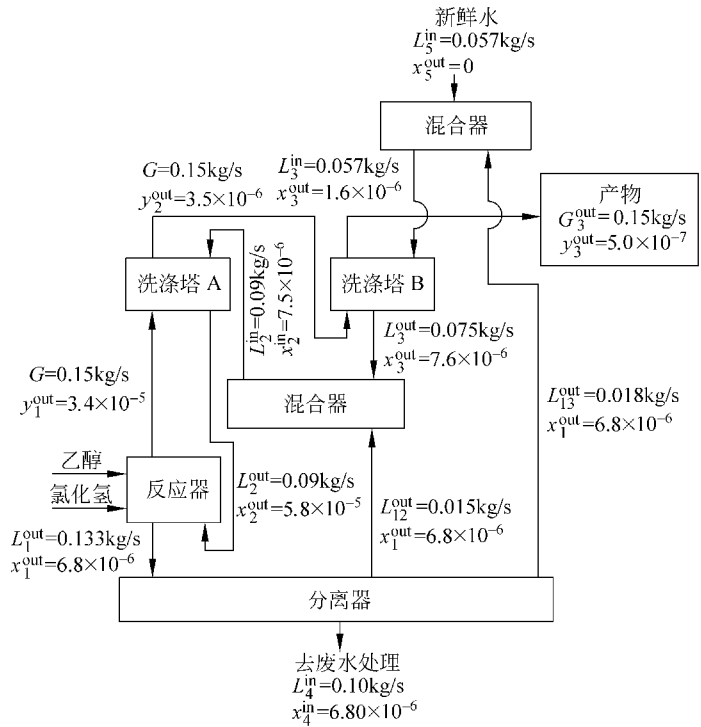


图 9.14 以减少氯乙醇的产生为目标的最佳的工艺流程

表 9.9 优化前后氯乙烷工艺的比较

参 数	优 化 前	优 化 后
废水流量/(kg/s)	0.19	0.10
废水中氯乙醇的质量分数/ 10^{-6}	9.3	6.8
去废水处理的氯乙醇流量/(mg/s)	1.8	0.68
反应器中氯乙醇净生成量/(mg/s)	1.9	0.76
新鲜水流量/(kg/s)	0.15	0.057

从表 9.9 中优化前后氯乙烷工艺的比较可以看出,优化工艺新鲜水的使用量只是原工艺的 38% 左右,需要处理的废水减少近一半,且水中的氯乙醇总量减少了一大半,这是因为反应产生的氯乙醇减少了一大半的缘故。

9.6 小结

废物处理可分为 7 个不同层次,它们分别是源头减少、过程内循环、现场内循环、现场外循环、废物处理、安全处置和直接排放到环境,其中前 4 个层次是广义的绿色工程方法。它们均是为了提高原材料、水和其他资源的利用效率,有利于能源和资源保护,减少末端治理和废物处置的负担。基于废物处理方法的不同层次,我们在选择和改进工艺以及制定有关污染防治的法律、规章和奖惩办法时有了明确的依据。

工业过程通常是由多个工艺单元组成,每个单元都有其废物产生的特点。通过对流程中各个单元进行分析,就可以对各单元的废物、排放和它们对环境的影响进行评估。这样,对已有的工业装置,就可以提出污染预防措施。对于新工艺的设计,可以分阶段考虑污染预防的问题。首先是选择工艺路线,然后是输入和输出结构、反应器、分离和回收系统设计,最后是物料、能量和水系统的综合优化利用。通过对工艺流程各个单元和整体进行污染预防,使物料和能量得到充分的利用,就可以获得绿色工程方案。

参考文献

- Allen D T, Rosselot K S. 1997. Pollution Prevention for Chemical Processes. New York: John Wiley and Sons
- Allen D T, Shonnard D T. 2002. Green Engineering: Environmentally Conscious Design of Chemical Processes. New Jersey: Prentice-Hall Inc., Upper Saddle River
- American Petroleum Institute (API). 1993. Environmental Design Considerations for Petroleum

- Refining Crude Processing Units , Publication 311. Washington , DC
- Crowl D A , Louvar J F. 1990. Chemical Process Safety : Fundamentals with Applications. New Jersey : Prentice -Hall , Englewood Cliffs
- Douglas J M. 1985. A Hierarchical Decision Procedure for Process Synthesis. AIChE J ,31 : 353 ~ 362
- Douglas J M. 1988. Conceptual Design of Chemical Processes. New York : McGraw-Hill
- Douglas J M. 1992. Process Synthesis for Waste Minimization. Industrial and Engineering Chemistry Research 31 : 238 ~ 243
- El-Halwagi M and Manousiouthakis V. 1989. Synthesis of Mass Exchange Networks. AIChE J ,35 : 1233 ~ 1244
- El-Halwagi M. 1997. Pollution Prevention Through Process Integration : Systematic Design Tools. California : Academic Press
- Fathi-Afshar S , Yang J C. 1985. Minimum Cost and Least Gross Toxicity of Chemical Production. Chem. Eng. Sci. ,40 : 781 ~ 797
- Rossiter A P , Klee H. 1995. Hierarchical Process Review for Waste Minimization. In : Rossiter A P , ed. Waste Minimization Through Process Design. New York : McGraw-Hill

根据前面各章介绍的内容和其他相关知识,我们可以提出多种污染预防方案。本章将介绍如何系统地对这些方案进行评估,以便筛选出最佳的绿色工程方案。

10.1 绿色工程方案的评估内容

污染预防方案的优劣,一般可从环境和人类健康、技术可行性以及经济成本等3个方面进行比较。其中,每个方面包含多种影响因素,如表10.1所示。

表 10.1 污染预防方案评价包括的主要内容

环境和人类健康影响	技术可行性	经济成本
环境	可能性	投资
(1) 全球变暖(kg(CO ₂ 当量))	实际性能	运行成本
(2) 臭氧损耗(kg(CFC-11 当量))	实施难易程度	环境成本
(3) 酸雨形成(kg(SO ₂ 当量))	资源的利用	总成本
(4) 光化学烟雾(kg(C ₂ H ₄ 当量))	时间性	
(5) 富营养化(kg(PO ₂ 当量))	可转让性	
(6) 生态毒性(kg(DDT 当量))		
健康		
(1) 非致癌风险(毒性指数、TLV、PEL、RfD)		
(2) 致癌风险(SF)		
资源消耗		
(1) 能量消耗		
(2) 废弃物产生		
(3) 水消耗		

根据第5章至第9章介绍的内容和其他相关知识,我们可以对工业过程进行比较全面的环境和技术方面的评价。但是,如何将环境、技术和经济3个方面的评价进行综合,以获得最佳的绿色工程方案,特别是如何估算环境成本,还存在较大的难度。为此,我们下面首先讨论有关环境成本的计算问题。

10.2 环境成本

传统的工业过程方案的选择大多是基于单个变量,如成本最小或收益最大。近年来,用于消除污染的费用逐渐增加,已经达到产品销售额的2%左右。在炼油和化工行业,污染控制在基本建设费中甚至可高达25%和14%。因此,预防废物的产生对降低成本具有重要的战略意义。但是,加入了环境指标后,工业过程方案的选择就变成了多目标的优选,这是因为环境影响是不容易与成本关联的。因此,同时考虑环境影响和传统的经济因素比单纯考虑经济因素要困难得多。

传统上,工业工程项目的经济评价包括设备、安装、原材料、能耗、运行、维护和环保(例如,废物的处理、污染控制等)等方面的成本,而一些环境成本问题则被忽略,例如,事故责任成本、废物产生和排放导致的原料和能量的浪费,以及环境的破坏损害公司的形象和公司与公众的关系等。这些与环境污染有关的成本与经济和社会利益紧密相联,是必须予以认真考虑的。

传统的经济评价方法,在许多书籍和手册中均有详细的介绍。下面介绍有关环境成本的评价,包括各种类型成本的定义和估算方法等内容。

10.2.1 定义

目前,开展环境核算方面的工作还处于初期阶段,一些术语仍在不断演变,对一些术语给予精确的定义也不容易。

内部成本:也叫企业成本,指的是企业所负担的成本,例如原料和劳动力费用就是内部成本。

外部成本:也叫社会成本,是社会为企业行为所付出的成本。例如,工厂将污染物排泄到河中,导致适合鱼类生存的水域消失,这就是一种外部成本。本章涉及的内容主要是内部成本。

大多数企业采用两种成本核算方式,即管理核算和经济核算。

管理核算:是为了给公司内部决策提供信息。这种信息通常是不对外公布的,并且每个公司有自己特有的风格和核算要求。绿色核算(有利于环境和健

康的核算)涉及管理核算。

经济核算:是给股东、证券交易委员会(监视公司交易和投资行为的机构)和银行提供的报告。经济核算必须符合公认的核算原则,各公司之间的标准公平统一。

通常,生产厂家的管理核算包括原料和劳动力成本,以及生产管理、销售、行政管理和研发费用等。环保费用可以隐藏在以上任何一项费用中,但通常被归为管理费用。与原料和劳动力费用相对,管理费用通常被称为间接费用,通常由全厂负担。管理费用一般包括间接的原料和劳动力费用,以及资产折旧、租金、财产税、公用工程、补给、维修和维持费用,还可以包括监督管理人员和勤杂服务人员的薪水。与环境有关的直接费用经常被当作一种特殊的过程或行为,例如全厂和多个厂家集中进行废物处理。由于环保成本通常是不分配到具体产生废物的部门,因此,绿色工程方案的优越性往往未能真实地反映出来。

全成本核算:被认为是“绿色”管理核算。在全成本核算中,成本尽可能地由具体的产品、生产线、工艺过程、服务和活动来承担。从严格意义来说,全成本核算不是为了环境的行为,而是为了确定过程和产品的收益,以便制定产品价格。但是,全成本核算使每个过程或者产品生产废物的成本显示出来了,给管理层提供了包括废物产生和排放的真实成本,从而使他们有兴趣开展减少废物产生和排放的工作。

资本:是企业为了生产产品或者带来收入的必要资金。资本预算有时也叫投资分析或者财务评价,由成本核算数据支撑。每个公司都有各自的资本预算过程用来决定怎样进行资本开支,按自己的评价方法(例如回报率、回报期或者净现值)来分析和选定项目方案。

总成本估计:是资本预算过程,需要全面分析现有的资金和成本。它包括环境方面的资金和费用,超出了传统资本预算考虑的内容。生命周期成本核算是另一种资本预算,它对一个项目的成本估计是从初期的概念(如研究、开发阶段)开始,一直考虑到项目终结后的残余价值。生命周期成本核算只包括内部成本,与第11章将要介绍的生命周期评价是不同的。生命周期评价是从原料获取到最终处理,对一个产品、过程或者行为进行环境影响评价。生命周期成本核算影响资本支出的决定,一些通常被隐含的费用(例如研究和开发费)包含在生命周期成本核算中。

到目前为止,上述有关术语的定义还不统一。本章主要是讨论环境核算问题,所涉及的“全”核算、“总”成本估计和生命周期成本核算等均与传统的核算是不同的。

绿色核算和质量管理：绿色核算和资本预算的目标是一致的，都是为了提高企业管理水平。以前公司只注重劳动力和资本的产出率，现在也意识到针对能源和资源的改进工作也是有利可图的。在质量管理方面，许多公司寻找外界，（如 ISO 国际标准化组织）对它们管理系统的认可。ISO 是一个由所有工业化国家的代表组成的独立的标准制定团体，最初宗旨是为了提高国际交易商品的质量和一致性而制定的标准。ISO 9000 是一个用于质量系统的商业管理标准，采用此标准对企业管理水平进行认证已经非常普遍了。ISO 最近也制定了 ISO 14000 环境管理标准，与 ISO 9000 的差别是 ISO 14000 的总成本核算包含了环境管理，而 ISO 9000 没有包括环境管理部分。ISO 14000 认证是基于公司是否拥有合适的环境管理制度，而不是与环境有关的活动，它的一些标准仍在发展和完善之中。

10.2.2 环境成本的数量级

虽然传统的核算和资本预算中并未考虑所有的环境成本，但是我们还是可以从中获得一些有关环境的数据，对被忽略的环境成本的数量级进行估算。

最早考虑环境成本是将它与排放和废物处理相联系。美国统计局一直在跟踪污染治理的直接成本，资料显示 1972 年的污染治理费是 520 亿美元（换算成 1990 年的美元），而到 2000 年，该费用增长到 1400 亿美元（换算成 1990 年的美元）相当于国民生产总值（GNP）的 2.0% ~ 2.2%。

在不同的工业部门，污染治理的费用是不相同的。如表 10.2 所示，在石油炼制和化学品制造等行业，污染治理方面的费用比例比其他工业部门高。因此，这些工业部门更应该采取预防废物产生和排放的策略。

表 10.2 制造业污染治理费用

工业部门	污 染 控 制 费 用		
	占销售额比例 / %	占增值的比例 / %	占总投资的比例 / %
石油	2.25	15.42	25.7
化学品制造	1.88	3.54	13.4
粗金属	1.68	4.79	11.6
纸	1.87	4.13	13.8
（纸浆厂）	5.70	12.39	17.2
石材料	0.93	1.77	7.2
木材	0.63	1.67	11.1

续表

工业部门	污 染 控 制 费 用		
	占销售额比例 / %	占增值的比例 / %	占总投资的比例 / %
皮革制品	0.65	1.37	16.2
半成品	0.65	1.34	4.6
食品	0.42	1.11	5.3
橡胶	0.49	0.98	2.0
纺织	0.38	0.93	3.3
电器产品	0.49	0.91	2.9
运输	0.33	0.80	3.0
家具	0.38	0.73	3.4
机械	0.25	0.57	1.9

通常 ,公司污染治理成本报告具有普遍性 ,能提供有关环境治理费用更详细的数据。表 10.3 和表 10.4 分别是 Amoco 公司 Yorktown 炼油厂和杜邦公司 LaPorte 化工厂的环境成本明细表。表 10.3 中的数据表明 ,Yorktown 炼油厂用于废物处理和处置的费用只占整个环境成本的四分之一左右 ,而其他部分的费用更高。

表 10.3 美国 Amoco 公司 Yorktown 炼油厂环境成本一览表

成本类别	占总成本的百分比 / %
废物处理	4.9
废物处置	0.7
硫回收	1.1
产品需求	2.7
设备维护	3.3
设备折旧	2.5
管理	2.4
税、罚金等	0.2
总成本	17.8

表 10.4 美国杜邦公司 LaPorte 化工厂环境成本一览表

成本类别	占制造成本的百分比 / %
税、培训、法律等	4.0
设备折旧	3.2

续表

成本类别	占制造成本的百分比/%
运行	2.6
废物处置	2.4
公用工程	2.3
工资	1.8
设备维护	1.6
工程服务	1.1
总成本	19.0

表10.3和表10.4显示,杜邦 LaPorte 化工厂的环境成本与 Amoco Yorktown 炼油厂环境成本相似,在总成本中所占的比重是很大的。下面将介绍环境成本的估算方法。

10.2.3 环境成本评估方法分类

工程项目只有在经济上有利可图的情况下才会施行,因此,在制定绿色工程方案时,必须同时兼顾环境 and 经济利益。通常,有利于环境的措施在经济上也是有利的,但是,由于大家普遍缺乏环境成本评估的意识和知识,容易忽略最佳的环境友好方案,因此,掌握环境成本和收益的计算方法既有利于经济,对环境的改善也是必不可少的。

根据涉及环境的内容的不同,成本评估方法可分为5种类型(层次),它们分别是:

- (1) 工程经济评价;
- (2) 考虑环境成本,但未将环境成本归属到单个具体的项目;
- (3) 责任成本;
- (4) 内部无形成本;
- (5) 外部无形成本。

第一层次是传统的经济成本分析,其内容包括固定设备、原材料、人力费用、公用工程、土建和残余价值等。该层次的核算系统没有考虑环境成本,被忽略的环境成本包括下面几个方面:

- (1) 现场以外的废物管理费用。
- (2) 废物处理设备。
- (3) 废物处理运行费用。
- (4) 取样、分析。

(5) 其他有关环境的管理费用

- 办理环境许可证；
- 建立废物和排放详细目录；
- 填写危险废弃物清单,危险废弃物贮藏地的检查和记录；
- 制定、更新突发事件的处理办法和污染预防计划,开展与环境有关的活动和报告。

传统上,上述环境成本通常笼统地归于管理费用,或当作第二层次的成本。

第三层次的成本是很难估算的责任成本,它考虑的是将来可能出现的经济损失,包括下述几个方面：

- (1) 遵守义务；
- (2) 实施补救措施；
- (3) 人体伤害、财产破坏和经济损失的补偿；
- (4) 违反环境法规和破坏自然资源等行为的惩罚。

第四层和第五层的成本是形象或者关系成本,它们反映公司与顾客、投资者、保险公司、供应商、贷方、雇员和公众的关系,是很难量化的成本。

进行与环境有关的成本和收益评估,首先应该从容易量化的第一层次开始,最后进行难以量化的估算。第一层次成本计算在许多有关工程经济的书籍中有详细的介绍,下面将分别介绍第二、三、四和五层次的成本评估方法。

10.2.4 隐性环境成本

虽然废物处理成本是很容易估算的,但是企业通常对废气和废水进行集中处理,所以它们一般只进行总废物处理成本的核算,而未仔细计算具体排污过程的废物处理成本。这样,各个工艺过程的环境成本(如废物处理费,税务费和其他管理费)的差别未被体现出来,成为隐性环境成本。

虽然废物的处理成本由排污类型和废物处理厂的技术水平来决定,但在设计新工艺过程时往往缺乏数据,此时可使用表 10.5 中的数据计算废物处理成本的数量级。由表 10.5 可以看出,在各种废物处理过程中,焚烧费用最高。

表 10.5 废物处理成本数量级

处理方式	操作费用/(元/kg)	投资/(元/kg)
气体的处理	2.7×10^{-3}	1.8×10^{-2}
液体的处理		
水	1.4×10^{-3}	1.4×10^{-2}
有机物	4.6	13.5

续表

处理方式	操作费用/(元/kg)	投资/(元/kg)
焚烧		
有机物/水	5.9	
有机固体	14.6	
填埋	2.2	
深井	5.5	

例 10.1 采用氧气、氨、二甲苯和乙二醇为原料生产对苯二甲酸二乙酯 (BHET)过程的初步设计,需要的原料量和产生的废物如下:

(1) 生产 1mol BHET(相对分子质量 = 254)所需要的原料:

1mol 对二甲苯(相对分子质量 = 106,成本 = 7.3 元/kg)

2mol 氨(相对分子质量 = 17,成本 = 1.2 元/kg)

2mol 乙二醇(相对分子质量 = 62,成本 = 3.2 元/kg)

3mol 氧气(来源于空气,忽略成本)

(2) 生产 1kg 产品产生的废物:

3.17kg 需要处理的废气

0.39kg 需要处理的废水

0.01kg 需要焚烧的有机固体废物

请初步估计废物处理成本,并计算废物处理成本占原料成本的比例。

解 生产 1kmol BHET 所需要的原料成本为

$$106 \times 7.3 + 2 \times 17 \times 1.2 + 2 \times 62 \times 3.2 = 1211.4 \text{ 元/kmol(产品)}$$

$$= 4.77 \text{ 元/kg(产品)}$$

采用表 10.5 中的数据,废物处理成本为

$$3.17 \times 2.7 \times 10^{-3} + 0.39 \times 1.4 \times 10^{-3} + 0.01 \times 14.6 = 0.155 \text{ 元/kg(废物)}$$

废物处理的花费是原料成本的 3.2% 左右。

与废物产生有关的两个主要成本是原料的浪费和因此导致的产量降低。例如,将原料 A 转化为产品 P 和废物 W,如果该过程的收率从 90% 提高到 95%,那么,产生的废物将减少一半,同时产品的产量增加,产品和废物分离负荷降低,这样,废物处置成本将减半,产品销售收入增加,分离过程的费用也显著地降低。

例 10.2 某化工厂年产 9 万 t 某一化学品。产品售价为 7.5 元/kg,原料成本 5.0 元/kg。传统工艺产物的选择性为 90%,没有转化成产品的原料需要进行处理,费用为 8.0 元/kg。通过技术改进,产物的选择性提高到 95%,每年产品产量提高到 9.5 万 t。计算改进前后工厂的净收入(产品销售额 - 原料成本 - 废物处理成本)是多少?并给出增加产量和降低废物处理成本带来的净收入是多少?

解 工艺改进前的年净收入为

$$9 \times 10^7 \times 7.5 - 10 \times 10^7 \times 5.0 - 1 \times 10^7 \times 8.0 = 9.5 \times 10^7 \text{ 元}$$

工艺改进后的净收入为

$$9.5 \times 10^7 \times 7.5 - 10 \times 10^7 \times 5.0 - 0.5 \times 10^7 \times 8.0 = 17.25 \times 10^7 \text{ 元}$$

改进前后净收入相差 7.75×10^7 元,其中近一半(3.75×10^7 元)是因为产品产量的增加,其余是因为废物处理费用的降低。

显然,技术改进是减少废物产生和提高经济效益的最根本的途径。但值得注意的是,与研究和开发绿色工程技术有关的费用,也应该统计到环境成本中。

环境成本还包括与环境有关的监测、报告和办理许可证等方面的费用。向政府有关部门提供有关环境方面的报告取决于企业产生废物排放量的大小,是否转移废物、是否处理、储存和处置了废物。与报告相关的成本包括通告、报告、记录、货物清单和标签、监测和测试、计划、培训、检查、防护设备、保险和税等方面的费用。当然,这些成本取决于报告的频率、废物的数量以及政府环保机构对报告的要求。

与从事环境管理相关人员的费用是难准确计算的,因为通常一个人需要做与环境相关的许多事情,因此,只能根据工作时间的长短进行粗略的估计。例如,可通过对会议通知、报告、声明和其他环境管理工作需要的时间进行估算。

例 10.3 国外一个小公司使用有害的溶剂 A 作为清洗剂。公司必须将使用后的清洗剂运送到一个处理厂进行处理。与该项工作有关的工作内容、频率、人工费用、非人工费用、工作时间如表 10.6 所示。

表 10.6 与清洗剂有关的工作内容、时间和费用

工作内容	频率/(次/年)	人工费用/(美元/h)	非人工费用/美元	工作时间/(h/次)
写报告	0.5	100	5	8
操作记录	6	100	1	0.25
列清单	26	100	0.5	0.25
制作标签	26	30	20	0.75

现有拟采用无害的清洗剂 B 代替 A,B 清洗剂的成本每年比 A 多 1000 美元。比较采用这两种清洗剂在经济上哪个更好。

解 因为清洗剂 A 是有害物质,适当的报告和处理费用是必需的,有关隐性成本如下:

写报告:

$0.5 \times (5 + 8 \times 100) = 400 \text{ 美元}$

操作记录:

$6 \times (1 + 0.25 \times 100) = 200 \text{ 美元}$

列清单:

$26 \times (0.5 + 0.25 \times 100) = 700 \text{ 美元}$

制作标签： $26 \times (20 + 0.75 \times 30) = 1000$ 美元
采用溶剂 A 的总隐性成本： $400 + 200 + 700 + 1000 = 2300$ 美元
采用清洗剂 B 比 A 节省成本： $2300 - 1000 = 1300$ 美元

10.2.5 责任成本

责任成本包括将来的义务费用、潜在的民法和犯罪罚款、污染物治理的潜在成本和潜在的自然资源破坏的赔偿等。当然,责任成本与各国的环境法规有关。

每一类环境责任成本的估算过程是类似的,对于每一个可能的案例,责任成本的估算需要从以下 3 个方面考虑:

- (1) 事件出现的可能性;
- (2) 与事件关联的费用;
- (3) 事件什么时候发生。

以民法和犯罪罚款为例,即使运行最好的生产厂也会偶然违反环境法令,有的可能是报告或通报做得不好,也有的是过程控制不当造成的。大多数公司都有这些不当行为的记录,它们可以用来估算将来被罚款的可能性和罚金金额。在估计罚金金额或者罚款的可能性时,必须注意的是并非所有的过程单元被罚款的金额和可行性是均等的,影响罚金金额或者罚款的可能性的因数包括:

- (1) 泄漏控制措施的合理性;
- (2) 工厂或公司的历史和声誉;
- (3) 当地的文化和非政府组织的作用;
- (4) 监测、记录和存档等管理工作是否完好;
- (5) 潜在污染物的毒性;
- (6) 大规模泄漏排放的可能性。

在责任事故未发生之前准确预测将来出现的事故是不可能的,只能基于以前的经验进行粗略的估计。由于责任成本有可能是很巨大的,因此,一些大公司每年预留数百万美元作为将来的责任成本。

例 10.4 1979 年至 1980 年期间,某一国外公司将 104 桶有害废物依法填埋。填埋后,于 1990 年 10 月发生了泄漏,填埋厂经营者现在已经破产。公司依照有关的法律支付了 10 万美元对泄漏的污染物进行清理。在 1979 年至 1980 年期间,废物产生的速度为每周 1 桶,处理费用为每桶 10 美元。在 1978 年,公司曾经计划对工艺进行改进,以消除废物的产生。工艺改进所需的投资费用为 2000 美元,消除废物增加成本为每桶 5 美元。如果该计划从 1978 年 10 月开始,10 月 1 日购买设备,1979 年 1 月 1 日装置开始运行,该计划的效益有多大?

假定以周复利计算的年利息为 10%。运行成本的现值由下式计算:

$$PV = \frac{OC[(1 + i/p)^n - 1]}{(i/p)(1 + i/p)^n}$$

式中: PV——现值;

i——实际年利息;

p——每年的周数;

n——周数;

OC——每周的运行成本。

未来价值 FV 可由下式转为现值:

$$PV = \frac{FV}{(1 + i/p)^n}$$

解

(1) 废弃物填埋 1978 年 10 月的现值

① 1978 年至 1990 年的责任成本

1978 年 10 月至 1990 年 10 月的周数:

$$12 \text{ 年} \times 52 \text{ 周/年} = 624 \text{ 周}$$

$$PV \left(1 + \frac{i}{p}\right)^{624} = 100\,000 \text{ 美元}$$

$$PV = \frac{100\,000}{\left(1 + \frac{0.1}{52}\right)^{624}} = 30\,154 \text{ 美元}$$

② 处理费用

公司共将 104 桶有害废弃物填埋,每桶费用 10 美元,1980 年底的 FV 和 1978 年 10 月的 PV 分别为

$$FV = OC \frac{(1 + i/p)^n - 1}{(i/p)} = 10 \frac{\left(1 + \frac{0.1}{52}\right)^{52 \times 2} - 1}{(0.1/52)} = 1150 \text{ 美元}$$

$$PV = \frac{1150}{\left(1 + \frac{0.1}{52}\right)^{52 \times 2 + 13}} = 918 \text{ 美元}$$

$$1978 \text{ 年 } 10 \text{ 月的总现值} = 30\,154 + 918 = 31\,072 \text{ 美元}$$

(2) 防止污染方案 1978 年 10 月的现值

$$\text{投资} + \text{操作费用} = 2000 + 918/2 = 2456 \text{ 美元}$$

显然,采用改进的工艺,可以节省较多的费用。

10.2.6 内部无形成本

与责任成本相比,一些无形的环境成本和收益更难定量计算。下面简要地介绍与内部无形成本有关的一些因素。

- 全体员工：员工的生产力和士气、人员更替以及工会与企业的关系等均与环境有关，恶劣的工作环境可能导致疾病的增加，生产力低下，更多的员工离职。
- 市场份额：环境事故会减少相关产品的市场份额，而通过绿色和环境等级宣传也可以增加产品市场份额。
- 运行许可：与等待运行许可有关的成本。
- 投资者：与投资者的关系至少部分地反映在股票的价格上。
- 贷方：与贷方的关系至少部分地反映在债券评级上。
- 公众和管理者：与公众和管理者关系与运行的许可有关。

上述因素与成本直接关联是很困难的，不确切因素太多。以环境声誉对股票价格影响为例，通过对排放、毒性等各种数据进行分析，很难将股票价格与环境指标进行关联。尽管如此，内部无形成本确实存在，评估方法有待发展。

10.2.7 外部无形成本

外部无形成本是因为废物排放、资源消耗和生态环境的破坏给社会带来的成本负担。下面以空气污染物排放为例来说明外部无形成本的估算方法。

最近有一些学者将空气污染物（特别是臭氧和颗粒物）与人体健康进行关联，量化空气污染产生的发病率与医疗费用、丧失工作时间、丧失工作能力和其他因素的关系。研究表明，在一些大城市（例如洛杉矶、休斯敦），由于臭氧和颗粒物超过（美国）全国环境空气质量标准，导致每年付出了数十亿美元的代价。

若将这些外部无形成本归因于具体的排放来源，将可得到相应工艺过程的外部无形成本，但是，目前该方法还无法实施，需要相应的立法和评估方法的完善。现在大多数外部成本估计依赖于调查，但是调查结果差别很大。

10.3 绿色工程方案的评估方法

10.3.1 评估标准

对工业过程进行全面的环境、技术和经济评价，需要包括许多内容（表 10.1），这些内容可以采用一些量化的评价指标来表示。例如，表 10.7 中给出的一些环境和经济评价量化指标。

此外，还有其他一些可以用于工业（化工）过程污染预防方案评价的指标，例如 Curzons 等（2001）提出的绿色度量指标，如表 10.8 所示。

表 10.7 环境和经济评价指标

种 类	指 数
物质	$MI = \frac{\text{购入的原料质量} - \text{产品质量}}{\text{收益} - \text{原料成本}}$
水消耗	$WCI = \frac{\text{新鲜水体积}}{\text{收益} - \text{原料成本}}$
能量	$EI = \frac{\text{净输入能量}}{\text{收益} - \text{原料成本}}$
毒性传播	$TDI = \frac{\text{有毒物质的排放量}}{\text{收益} - \text{原料成本}}$
污染物传播*	$PDI = \frac{\text{污染物排放量}}{\text{收益} - \text{原料成本}}$

* 污染物是指温室气体、酸雨气体、臭氧损耗化学物质和富营养物质等。

表 10.8 绿色度量指标

分 类	度 量 指 标
质量强度	$MI = \frac{\text{总质量}}{\text{产品质量}}$
原子经济性	$AE = \frac{\text{产物的质量} \times 100}{\text{反应物总质量}}\%$
碳效率	$CE = \frac{\text{产物中碳的质量} \times 100}{\text{主要反应物中碳的总质量}}\%$
能量效率	$EE = \frac{\text{总能耗(MJ)}}{\text{产品质量(kg)}}$
持久性和生物积累	$P\&B = \frac{(\text{物质存留} + \text{积累})(\text{kg})}{\text{产品质量(kg)}}$
生态毒性	$ET = \frac{(\text{物质存留} + \text{积累})(\text{kg})}{EC_{50} \text{ 物质} / EC_{50} \text{ DDT}}$
人类健康	$HH = \sum \frac{\text{物质质量(kg)}}{PEL(\text{ppm})}$
全球变暖	$GW = \sum \frac{\text{物质 CO}_2 \text{ 当量}}{\text{产品质量}}$

由于绿色工程方案评价涉及的量化指标很多 ,很难有一个方案的所有指标均优于其他方案 ,通常的情况是一个方案可能改善某一环境方面的问题 ,但也可能恶化另一方面的环境问题或者导致成本过高。第 6 章例 6.14 就能很好地说明采用多个环境指数评价一个工业过程的复杂性 ,在该例中很难获得同时使全球增温、烟雾形成和酸雨等 3 个环境指标均最优的方案 ,如果再加上化学物质的

毒性、技术和经济等指标 ,问题就更复杂。

另外 ,由于各个量化指标是针对不同的问题 ,它们的可比性差 ,不能进行简单的相加 ,因此 ,对于涉及多个指标的污染预防方案 ,首先需要根据各个指标的重要性对它们进行标准化转化 ,然后才能将转化后的各个指标相加 ,最后根据加和的总值对各个污染预防方案的优劣评估排序。

10.3.2 标准化方法

目前 ,对各个指标进行转化的主要方法是对不同的环境指标进行加权或标准化。当然 ,这些方法还不成熟 ,对如何进行加权和标准化存在争议。

加权因子是基于各个环境指标的重要性给出的 ,它们的大小与重要性相对应。Betterman 等(2001)在研究汽车对环境不良的影响后 ,提出了各环境指标的加权因子 ,如表 10.9 所示。

表 10.9 评估汽车排放对环境影响的各个环境指标的加权因子

指 标	加权因子 / %
烟雾形成	25
全球变暖	40
毒性(CO + 颗粒物)	25
固体废物	10
总 计	100

类似的方法可以用于对整个工艺过程的环境、健康、技术和经济指标进行加权 ,这样就可以得出各个方案的总分 ,以便于比较它们的优劣。例如 ,在比较牛奶和果汁包装材料的污染预防方案时 ,可基于各个方面的加权因子计算得出各个方案的总分 ,如表 10.10 所示。

表 10.10 基于加权因子的不同包装方式评价

包装容器	加 权 因 子				总分*
	能耗 (16.7%)	固体废物 (16.7%)	成本 (33.3%)	使用性能 (33.3%)	
软包装袋	2.1	0.14	1.1	6.2	2.8
山形盖纸盒	10.0	1.1	1.8	5.0	4.1
玻璃瓶					
(重复使用)	4.9	1.1	1.2	10.0	4.7
(一次性)	8.8	10.0	10.0	7.5	9.0

续表

包装容器	加 权 因 子				总分*
	能耗 (16.7%)	固体废物 (16.7%)	成本 (33.3%)	使用性能 (33.3%)	
高密度聚乙烯瓶					
（重复使用）	2.9	0.05	0.7	3.8	2.0
（一次性）	9.7	0.55	3.4	1.2	3.2
聚碳酸酯瓶	3.3	0.04	1.0	5.0	2.6

* 总分 = $\frac{1}{3} \times \left(\frac{1}{2} \times \text{能耗} + \frac{1}{2} \times \text{固体废物} \right) + \frac{1}{3} \times \text{成本} + \frac{1}{3} \times \text{使用性能}$

由表 10.10 所示的结果可以看出,重复使用的高密度聚乙烯瓶在能源、废物和成本方面的优点突出,是最佳选择。显然,该方法的准确性和可靠性与每个指标的加权因子大小有很大的关系。

为了提高该方法的稳定性,美国 Amoco 公司提出了一种分级加权因子评估系统,用于评估和比较针对炼油厂的各种污染预防方案。如图 10.1 所示,该系统的每一级包括多种不同的指标,每个指标在下一级又可以分成若干指标。每一级不仅受上一级影响,同时还影响下一级。为了量化各级不同指标的重要性,每个指标均给出了加权因子。

依据分级结构对一个工艺过程给予总体的评价,需要从最低级开始。下面我们以成本为例予以说明。

成本的下一级可分为责任成本、运行和维护成本以及资本成本。运行和维护成本、资本成本没有进一步细分,而责任成本下分为补救、灾难和产品 3 个方面,它们的加权因子取值相同并且相互关联。例如,如果补救措施的责任成本减少,加权因子为 0.571,那么,与之相对应的灾难和产品责任成本就会增加,加权因子均为 0.143。这样,这 3 个方面的评价得分为

$$0.333 \times 0.571 + 0.333 \times 0.143 + 0.333 \times 0.143 = 0.29$$

Amoco 公司的研究小组通过横向比较,给出了责任成本、运行和维护成本、资本成本的加权因子,它们分别是 0.261、0.420 和 0.319。如果运行和维护成本较低而资本成本较高,则它们的加权因子分别为 0.3 和 0.143。因此,总的成本评价得分为

$$0.420 \times 0.30 + 0.319 \times 0.143 + 0.261 \times 0.29 = 0.25$$

对整个污染预防方案进行评估,Amoco 公司的 Yorktown 项目工作小组给出了风险减少、技术特点和成本 3 个指标的加权因子,它们分别是 0.476、0.286 和 0.238。如果风险减少可能性高,并且技术特点的评价得分为 0.25,那么该方案的总评价得分为

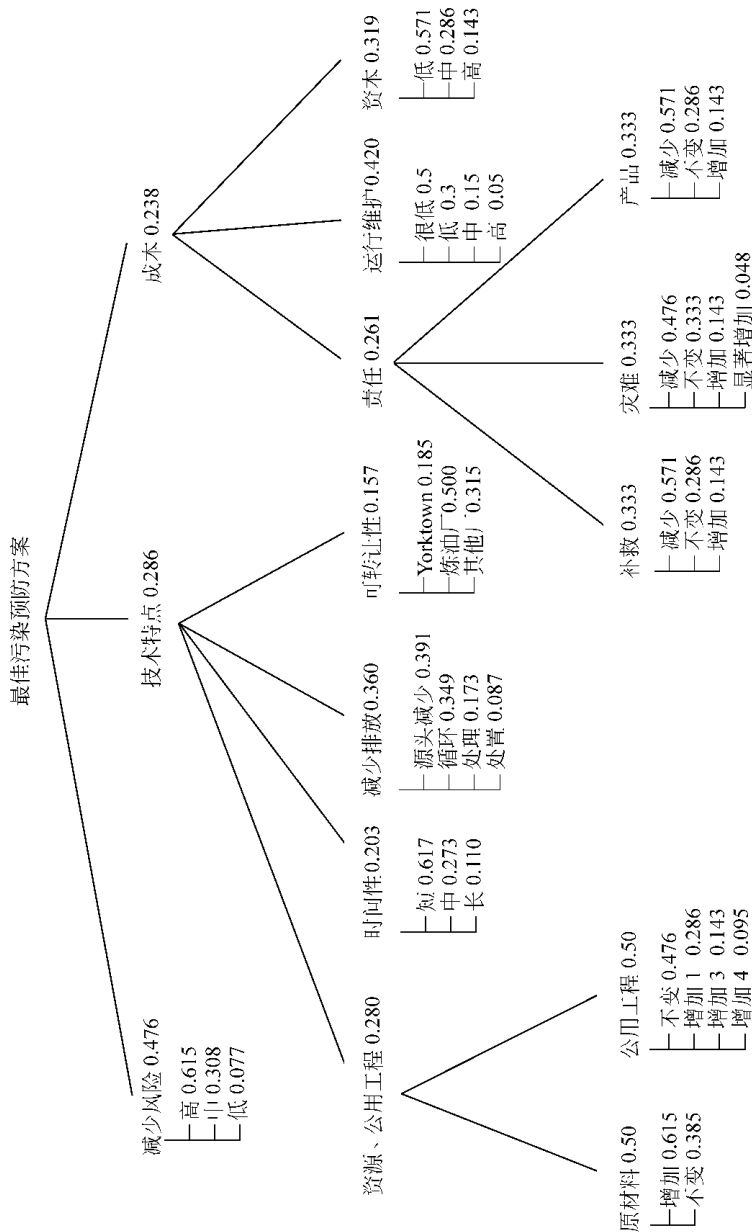


图 10.1 分级加权因子评估系统

$0.476 \times 0.615 + 0.286 \times 0.25 + 0.238 \times 0.25 = 0.45$

由于各个指标的加权因子受主观因素的影响较大,因此该方法只适合数量级的评估。在对不同方案的优劣进行排名时,该方法的可靠性可以通过敏感性分析来确定。如果改变一些不确定指标的权重对排名影响不大,说明排名评价结果可靠。

例 10.5 Amoco 公司炼油厂污染预防方案的评估和排名。

解

(1) 工艺流程分析

炼油厂催化裂化过程工艺流程如图 10.2 所示,原油通过催化裂化装置转化成轻油,经精馏塔分离成柴油、汽油和干气,干气进一步转化成其他气相产品,主要产品在表 10.11 中列出。在裂化装置中,催化剂在提升管快速结焦失活,必须在再生器中由空气烧掉焦炭,使催化剂再生。再生器出口的烟气中包含二氧化硫、二氧化氮和被气体夹带的催化剂细颗粒。整个工艺过程的废水包括冷凝蒸汽和洗涤废水,固体废物包括废催化剂、分离和废水处理装置产生的污泥。

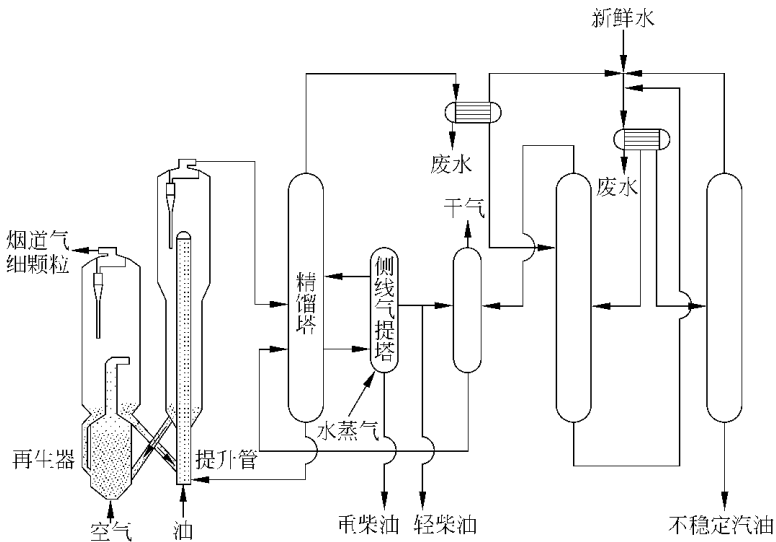


图 10.2 催化裂化过程工艺流程图

表 10.11 主要石油炼制产品

液体燃料	化工原料	其他产品
车用汽油	乙烯	石脑油
航空汽油	丙烯	润滑油

续表

液体燃料	化工原料	其他产品
航空燃气涡轮燃料	丁二烯	沥青
照明煤油	苯	液化石油气
高速柴油	甲苯	焦炭
蒸馏加热油	二甲苯	硫磺
中速柴油		白油
渣油		

(2) 污染预防方案

基于流程分析 ,Amoco 公司和美国环保局 20 世纪 90 年代初联合开展了 Amoco 公司 Yorktown 炼油厂污染预防计划 ,提出了 14 种污染预防方案 ,如表 10.12 所示。

表 10.12 Amoco 公司 Yorktown 炼油厂减少废物方案

编号	方 案	目 的
1	改变脱盐水路径	增加一条管线 ,将脱盐热水不经过下水道直接输送至废水处理系统 ,减少挥发产生的二次排放
2	更换旋风分离器	提高催化裂化装置的催化剂颗粒的收集效果
3	安装静电除尘器	由静电除尘器替代旋风分离器
4	去掉焦化设备的排污池	消除排污池的二次排放
5	给储罐安装双密封	给顶盖外部浮动的储罐安装双密封 ,在顶盖固定的储罐内添加浮板 ,减少短时排放
6	避免土壤进入排水沟	及时清扫地面 ,并建一些土壤收集池 ,减少土壤流入下水道。土壤进入下水道系统 ,不仅增加了污泥中的固体物质 ,而且吸附在土壤中的有机物更难处理
7	放空系统升级	更换直接向大气排放的火炬烟囱 ,减少烃类的排放
8	排水系统升级	安装不同的下水道 ,将雨水和工业废水隔离 ,减少二次排放
9	处理厂升级	部分废水处理系统是敞开式的 ,改用带盖的重力沉降分离器和空气浮选系统 ,可减少二次排放 ,收集烃类
10	改进取样系统	改进现有的末端开口取样管线 ,减少取样过程产生的排放
11	减少船舶装载过程的排放	安装蒸气损失控制系统 ,减少油品装载过程的短时排放
12	酸水系统的改进	炼油厂典型的废酸水含 H ₂ S ,通常在气提塔中脱除。气提技术的改进将减少 H ₂ S 排放
13 ,14	按季度或年对泄漏设备进行检测与维修	减少短时排放

(3) 污染预防改进方案的评估

通过估算 ,可得到上述污染方案可减少的排放量、成本和可实施时间 ,如表 10.13 所示。

表 10.13 不同污染方案可减少的排放量、成本和可实施时间一览表

编号	方 案	排放减少 /(t/a)	投资 /10 ³ 美元	运行和维护费 /10 ³ 美元	可实施 时间/a
1	改变脱盐水路径	52.4	1000	163	<3
2	更换旋风分离器	245	8300	4743	4~7
3	安装静电除尘器	442	9100	4774	4~7
4	去掉焦化设备的排污池	130	2000	175	<3
5	给储罐安装双密封	592.2	1682	105	>7
6	避免土壤进入排水沟	530	213	275	4~7
7	放空系统升级	5096	4521	912	4~7
8	排水系统升级	112.5	188 000	3146	<3
9	处理厂升级	58	22 500	5184	<3
10	改进取样系统	63	87	45	4~7
11	减少船舶装载过程的排放	768	4700	338	<3
12	酸水系统的改进	18	605	142	<3
13	按年对泄漏设备进行检测与维修	319.5	5	11	<3
14	按季度对泄漏设备进行检测与维修	510.5	5	31	<3

由于排放减少、投资、运行和维护费以及可实施时间是不能简单加和的指标 ,为了对上述 14 种污染预防方案进行评估和排序 ,只能将这些指标分别进行无因次排序 ,根据优劣给出 5~0 分。表 10.14 给出了上述过程污染预防方案各个指标的无因次排序评分标准。

表 10.14 污染预防方案各个指标的无因次评分标准

评分	排放减少/(t/a)	投资/10 ³ 美元	运行和维护费/10 ³ 美元	可实施时间/a
0	<500	>100 000	>5000	>6
1	501~750	20 001~100 000	2501~5000	
2	751~1000	10 001~20 000	1501~2500	4~6
3	1001~2500	5001~10 000	1001~1500	
4	2501~5000	2001~5000	201~1000	
5	>5000	<2000	<200	<3

采用与表 10.14 相同的方法 ,也可以给出资源和公用工程减少、转让可能性和责任成本等指标的评分标准 ,这样 ,就可以得到 14 种方案的各项指标得分 ,如表 10.15 所示。

表 10.15 不同污染预防方案各项指标的评分

方案编号	得 分							
	风险减少	技 术 特 点				成 本		
		资源和公用工程	时机	排放	转让可能性	操作维护	资本	责任
1	0	5	5	0	5	5	5	3
2	0	4	2	0	5	1	3	0
3	0	4	2	0	5	1	3	2
4	0	0	5	0	2	5	5	3
5	1	4	0	1	0	5	5	5
6	0	4	2	1	5	5	5	5
7	1	2	2	5	0	4	4	2
8	1	2	5	0	0	1	0	3
9	1	2	5	0	0	0	1	1
10	0	5	2	0	0	5	5	5
11	5	1	5	2	5	4	4	2
12	0	4	5	0	5	5	5	3
13 ,14	1	5	5	1	0	5	5	4

根据表 10.15 中的数据 ,采用简单加和、加权和分级加权的方法 ,可以得到 14 种方案的评估总分 ,如表 10.16 所示。第一列数据是不同方案各个指标的简单加和总值 ,第二列与第一列的差别是对风险减少进行了加权(加权因子为 2) ,最后一列是根据图 10.1 给出的分级加权因子评估系统计算得到。显然 ,采用分级加权的办法得到的方案优劣的总分排序与简单加和的方法有较大差别。

表 10.16 不同污染预防方案的总评估得分

编号	方 案	加权因子相同	风险减少加权因子为 2	分级加权
1	改变脱盐水路径	28(1)	28	1.98(5)
2	更换旋风分离器	15	15 ⁽²⁾	0.99
3	安装静电除尘器	17	17	1.11
4	去掉焦化设备的排污池	20	20	1.45
5	给储罐安装双密封	21	22 ²⁷	2.09(4)
6	避免土壤进入排水沟	27(3)	27	1.96
7	放空系统升级	20	21 ⁽³⁾	2.10(3)

续表

编号	方 案	加权因子相同	风险减少加权因子为 2	分级加权
8	排水系统升级	12	13	1. 21
9	处理厂升级	10	11	1. 06
10	改进取样系统	22	22 33	1. 71
11	减少船舶装载过程的排放	28(1)	27 33(1)	4. 01(1)
12	酸水系统的改进	27(3)	27 33	1. 90
13	按季度或年对泄漏设备	26(5)	26 33	2. 40(2)
14	进行检测与维修	26(5)	26 (3)	2. 40(2)

采用类似的分级加权因子方法 ,Amoco 公司和美国环保局也得到了上述 14 中污染预防方案的排序 ,结果如表 10. 17 所示。表 10. 17 中的结果表明 3 个不同评价小组得到的评价结果相近 ,均认为第 11 号方案(减少船舶装载过程的排放)在污染预防方面的效果最大。显然 ,采用分级加权排序方案的准确性和可靠性比较高。

表 10. 17 不同分级加权因子方法得到的污染预防方案排序

方案编号	分级加权	Amoco 公司	美国环保局	排名
11	4. 01	100	100	1
14	2. 40	91	67	2
13	2. 40	91	67	3
7	2. 10	68	66	4
5	2. 09	93	87	5
1	1. 98	76	60	6
6	1. 96	69	59	7
12	1. 90	68	51	8
10	1. 71	81	59	9
4	1. 45	49	49	10
8	1. 21	49	39	11
3	1. 11	42	39	12
9	1. 06	40	34	13
2	0. 99	45	42	14

10. 4 小结

绝大多数工业项目的实施 ,必须要有一定的经济利益 ,经济评价必不可少。在进行环境成本评估时 ,由于企业通常对废气和废水进行集中处理 ,所以它们一

般只进行总废物处理成本的核算,而未仔细计算具体排污过程的废物处理成本。这样,各个工艺过程的环境成本的差别未被体现出来。另外,传统上工业工程项目的经济评价还会忽略一些环境成本问题,例如,事故责任成本、废物产生和排放导致的原料和能量的浪费以及环境的破坏损害公司的形象和公司与公众的关系等。这些与环境污染有关的成本与经济和社会利益紧密相联,也是必须予以认真考虑的。

全成本核算是一种“绿色”管理核算,在全成本核算中,成本尽可能地由具体的产品、生产线、工艺过程、服务和活动来承担。全成本核算使每个过程或者产品生产废物的成本显示出来,给管理层提供了包括废物生产和排放的真实成本,从而使他们有兴趣开展减少废物生产和排放的绿色工程活动。

绿色工程方案的选择,需要考虑环境影响和健康风险、技术可行性和总经济成本等指标,而这些指标又可以继续分成若干个指标,如总成本可分为资本、运行费用和环境成本等。由于各个量化指标是针对不同的问题,它们的可比性差,不能进行简单的相加,因此,对于涉及多个指标的污染预防方案,首先需要根据各个指标的重要性对它们进行标准化转化,然后才能将转化后的各个指标相加,最后根据加和的总值对各个污染预防方案的优劣进行评估排序。

在不同的公司或同一公司内部,可能采用不同的指标对污染预防方案的优劣进行排序,没有所谓惟一正确的用于污染预防评估的标准和加权因子。因此,为了确保评估排序的可靠性,进行敏感性分析是必要的。

参考文献

- Allen D T, Rosselot K S. 1997. Pollution Prevention for Chemical Processes. New York :John Wiley and Sons
- Allen D T, Shonnard D T. 2002. Green Engineering : Environmentally Conscious Design of Chemical Processes. New Jersey : Prentice-Hall Inc. , Upper Saddle River
- American Institute of Chemical Engineers Center for Waste Reduction Technologies (AIChE CWRT). 2000. Total Cost Assessment Methodology. New York : AIChE
- Betterman S A , Mattick W O , Ranka L I. 2001. Evaluating the Environmental Performance of Passenger Vehicles. J. of LCA , 6(4) : 251 ~ 253
- Curzons A D , Constable D J C , Mortimer D N , et al. 2001. So You Think Your Process Is Green , How Do You Know ? -Using Principles of Sustainability to Determine What Is Green - A Corporate Perspective. Green Chemistry , 3 : 1 ~ 6
- Heller M , Shields P D , Beloff , B. 1995. Environmental Accounting Case Study : Amoco Yorktown Refinery. In : Ditz D , Ranganathan J , Banks D , ed. Green Ledgers : Case Studies in Corporate

- Environmental Accounting. World Resources Institute (ISBN 1-56973-032-6), Washington , D. C.
- Schultz M A. 1998. A Hierarchical Decision Procedure for the Conceptual Design of Pollution Prevention Alternatives for Chemical Processes. Ph. D. Thesis , University of Massachusetts
- Shields P , Heller M , Kite D , et al. Environmental Accounting Case Study : DuPont. In : Ditz D , Ranganathan J , Banks D , ed. 1995. Green Ledgers : Case Studies in Corporate Environmental Accounting. World Resources Institute (ISBN 1-56973-032-6), Washington , D. C.
- Spitzley D V , Keoleian G A , McDaniel J S. 1997. Project summary : life cycle design of milk and juice packaging. US EPA/600/SR-97/082



第三部分

宏观尺度的绿色工程

- 11 工业过程生命周期评价
- 12 生态工业的理论及实践

11.1 引言

本书的第二部分介绍了减轻工业产生的化学物质对环境影响的绿色工程原理和方法,但该部分考虑问题的范围是以工艺流程为边界。然而,绿色工程方案的优劣,与其所涉及范围的大小有关。对某一工艺过程进行改进,可以减少该过程废物的产生,同时有可能减少或增加其他有关过程的废物产生,使得在全厂或更广范围内废物有一定的减少或增加。因此,仅仅考虑产品生产过程的物耗、能耗和污染防治成本是不够的,会导致一些重要的环境影响因素被忽略,真正解决环境问题需要从更大的时空范围考虑。

为此,人们越来越希望通过一种方法,彻底、全面、综合地分析各种人类活动对资源消耗和环境的影响,找出相应的对策减轻其对环境和生态的影响。

目前,生命周期评价(LCA)是国际上普遍认同可以达到上述目的的一种方法。它系统地评价产品、过程或服务对环境的影响,涵盖从原材料的获取到产品的最终处置(从摇篮到坟墓)的全生命周期过程,可以获得资源消耗、能耗、废物、排放和产品成本等信息。

产品、过程或服务都有生命周期,如图 11.1 所示,水平方向是产品的生命周期进程,垂直方向是过程的生命周期进程。

对于产品,生命周期开始于原料获取,通过一系列的生产步骤后得到产品,然后分配给消费者使用,最后被废弃处置或循环利用。对于过程,生命周期的前期包括战略规划、研究和开发等,经设计、制造和一段时间的运行后,过程将会退役或者淘汰。如果过程对生态环境产生不良影响,还需要采取补救措施,使生态环境得以恢复。在产品和过程生命周期中,原料和能量用于生命周期的每个阶

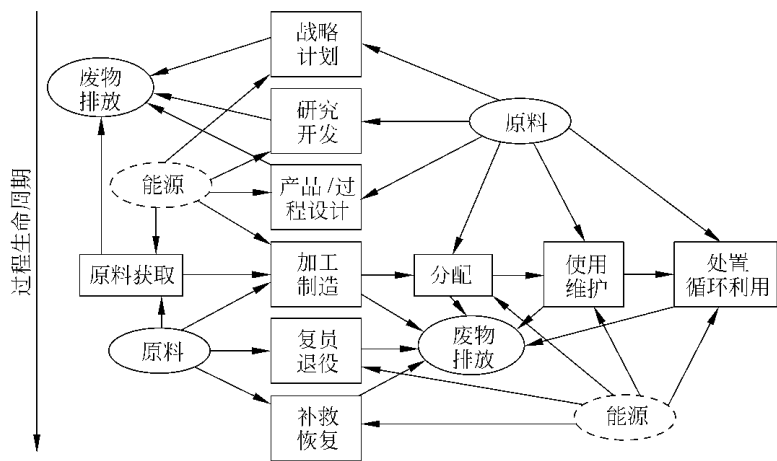


图 11.1 产品生命周期(水平方向)和过程生命周期(垂直方向)

段,并且产生废物、光和热。

开展绿色工程活动,需要多种方法和手段。生命周期评价主要是从更广的时间尺度对全生命周期的环境影响进行详细定量的评估,是绿色工程的重要手段之一(图 11.2),有关内容将在本章介绍。

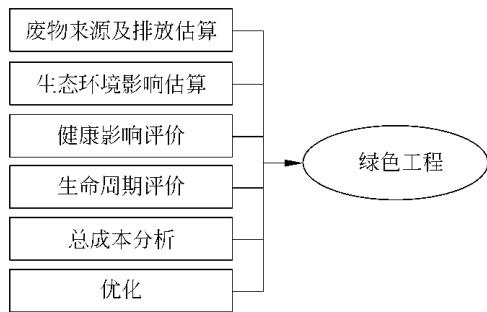


图 11.2 绿色工程的主要工具

另外,从实现整个工业系统的绿色化的角度来看,设计和改造工业过程必须重视该过程和其他工业过程以及其他工业部门之间的联系,从更广的空间尺度建立它们之间的物质和能量流的相互交换网络。通过模仿生态系统中的共生关系,实现工业的生态化,该方面的内容,将在下一章介绍。

11.2 生命周期评价简介

11.2.1 生命周期评价的发展历程和定义

生命周期评价(LCA),有时也称为生命周期分析、生命周期方法、生态衡算等,它起源于20世纪60年代的后期。1969年,美国可口可乐公司对不同饮料容器的资源消耗和环境排放作了比较全面的分析,研究表明采用一次性塑料瓶比可回收玻璃瓶更有利于环境。最初LCA主要集中在能源和资源的消耗方面,这是由于20世纪60年代末和70年代初爆发的全球石油危机引起人们对能源和资源短缺的恐慌。后来,LCA逐渐考虑大气、水和固体废物排放。

20世纪80年代中期和90年代初,是LCA研究的快速增长时期。这一时期,发达国家推行环境报告制度,要求对产品形成统一的环境影响评价方法和数据。一些环境影响评价技术,例如对温室效应和资源消耗等的环境影响定量评价方法,也不断发展。这些为LCA方法的发展和应用领域的拓展奠定了基础。1990年,首届环境毒理学和化学学会(SETAC)会议在美国的佛蒙特州召开,与会者就LCA的概念和理论框架取得了广泛的一致,并最终确定使用生命周期评价(life cycle assessment, LCA)这个术语,从而统一了国际上的LCA研究。

1993年6月,国际标准化组织(ISO)成立了“环境管理”技术委员会,正式开展环境管理方面的国际标准化工作。ISO已经制定了《环境管理系列国际标准》,即ISO 14000系列标准。1997年,国际标准化组织制定和发布了关于LCA的ISO 14040系列标准,促进了LCA方法的统一和实施,推动了LCA的进一步发展。由于ISO的国际影响以及LCA方法在ISO 14000系列标准中所占的重要地位,经过标准化的LCA方法已经成为最重要的评价产品环境性能的方法。

ISO 14040标准给出了LCA和一些相关概念的定义。LCA是对产品系统在整个生命周期中的(能量和物质的)输入输出和潜在的环境影响的汇编和评价。这里的产品系统是指具有特定功能的,与物质和能量相关的操作过程单元的集合,在LCA标准中,“产品”既可以指(一般制造业的)产品系统,也可以指(服务业提供的)服务系统;生命周期是指产品系统中连续的和相互联系的阶段,它从原材料的获得或者自然资源的产生一直到最终产品的废弃为止。

目前,LCA方法在全球范围内得到较大规模的研究、推广和应用,各种具有用户友好界面的LCA软件和数据库纷纷推出。生命周期评价(LCA)作为一种产品环境特征分析和决策支持工具在技术上已经日趋成熟,在清洁生产审计、产品生态设计、废物管理、生态工业等方面发挥越来越重要的作用。

11.2.2 评价对象和特点

ISO 明确定义了 LCA 的评价对象是产品系统或服务系统造成的环境影响 (其实服务也是一种抽象的产品), 而不是评估空间意义上的环境的质量, 这与环境科学中的环境质量评估有着根本区别。另外, LCA 方法着眼于产品生产过程中的环境影响, 这与产品质量管理和控制等方法也是完全不同的。

其次, LCA 的评估范围要求覆盖产品的整个寿命周期, 而不只是产品寿命周期中的某个或某些阶段。寿命周期的概念是 LCA 方法最基本的特性之一, 是全面和深入地认识产品环境影响的基础, 是得出正确结论和做出正确决策的前提。从评估对象的角度来说, LCA 是一种评价产品在整个寿命周期中造成的环境影响的方法。

与其他的行政和法律管理手段不同, LCA 方法作为一种环境管理工具有着自身的特点。首先, LCA 方法不是要求企业被动地接受检查和监督, 而是鼓励企业发挥主动性, 将环境因素结合到企业的决策过程中。从这个意义上讲, LCA 方法并不具有行政和法律管理手段的强制性。尽管这样, LCA 的研究和应用仍然大行其道, 这一方面是由于 LCA 在产品环境影响评价中的重要作用; 另一方面, LCA 可以系统地、充分地阐述与产品系统相关的环境影响, 进而可能寻找和辨别环境改善的时机和途径, 使环境保护手段由简单粗放向复杂精细发展。

以产品和过程的设计为例, 传统上, 产品和过程设计者主要关注的是从原料获取到产品制造, 这只是产品生命周期的一部分。现在, 产品设计者必须考虑消费者怎么使用产品, 怎么循环利用, 以及避免产品产生污染。简而言之, 产品的设计者必须对产品和过程的全生命周期负责, 在产品的设计、制造、营销、分配、使用、循环和后处理的各个环节均考虑人类健康、安全和环保问题。

显然, 减少产品的全生命周期过程对健康和环境的危害, 仅仅依靠产品的设计者是不够的, 需要所有与产品相关的人员共同努力, 开展下述方面的工作:

- (1) 在设计规划产品和过程时, 健康、安全和环境问题优先考虑。
- (2) 发展能安全地生产、运输、使用和处置的产品。
- (3) 大力支持有关产品、过程和废物对健康、安全、环境影响的研究, 了解更多相关知识。
- (4) 向消费者介绍如何安全使用、运输和处置有毒有害产品, 增进大众的健康和环境知识。
- (5) 及时向政府官员、职员、消费者和公众通报有关产品对健康和环境危害的信息, 以及相应的保护措施。
- (6) 有关的人员之间分享经验, 相互帮助, 共同提高。

11.2.3 生命周期评价的方法和步骤

LCA 评价产品环境影响的方法是通过收集与产品相关的环境数据,应用一些计算方法,从资源消耗、人类健康和生态环境影响等方面对产品的环境影响做出定性和定量的评估,并进一步分析和寻找改善产品环境性能的时机与途径。

ISO 14040 标准将 LCA 的实施步骤分为 4 个步骤,即

- (1) 目标和范围界定;
- (2) 清单分析;
- (3) 影响评价;
- (4) 结果解释。

它们的关系如图 11.3 所示。

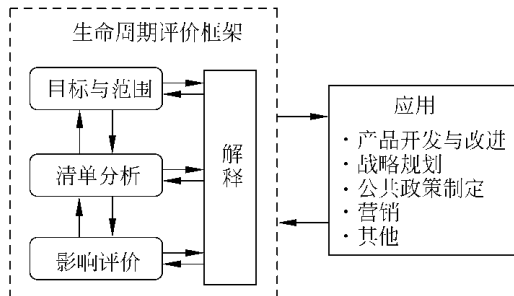


图 11.3 生命周期评价的 4 个步骤及它们之间的关系

(1) 目标和范围的界定

生命周期评价的第一步是明确 LCA 的目的、研究的对象(产品、过程或服务)、产品的功能单元和系统的时空边界,保证研究的广度、深度与要求的目标一致。有关生命周期评价的目的和研究对象两个概念是容易理解,而功能单元和系统边界需要进一步解释。下面我们首先来介绍什么是系统边界。

简单地说,系统边界是 LCA 数据收集范围的时空界限,其重要性通过一个简单的例子就能体现出来。20 世纪 90 年代,美国环保署开始绿色照明计划,为了节约能源,拟采用荧光灯代替白炽灯。然而,荧光灯中含有汞,不是环境友好的产品。当荧光灯的寿命终结后,玻璃管中的汞就释放到环境中。而白炽灯不含汞,不存在汞污染环境的问题。如果我们改变 LCA 的系统边界,不仅考虑白炽灯和荧光灯的后处理,还考虑它们使用的能源,结论就可能发生了变化。因为白炽灯和荧光灯都使用电能,发电所用的煤燃料含有微量的汞,煤燃烧是目前汞排放到空气的最主要来源。由于白炽灯需要更多的能量,并且煤燃烧比荧光灯

报废后排放的汞多,因此,使用白炽灯将比荧光灯导致更多的汞排放。显然,这两种照明灯汞排放量的生命周期评价结果取决于系统边界的选择。

在 LCA 数据收集范围过于狭小时,就可能忽略掉系统的关键特征,导致错误的结论。但是,实际的 LCA 过程中,我们也不可能考虑所有的因素,收集所有的数据。例如,在比较白炽灯和荧光灯时,我们没有必要考虑灯泡玻璃的影响,因为它们对环境的影响可以忽略。系统边界考虑的范围一般根据具体的问题来判断,有时我们可以采用“5% 规则”。如果原材料或者零部件的质量低于产品总质量的 5%,那么 LCA 就可以忽略这种原材料或者零部件。这项规则有一条补充,不能忽略任何可能产生严重环境影响的原材料和零部件。例如,汽车铅酸电池的质量不到汽车总质量的 5%,但是,铅酸电池中的毒性决定了它是不可忽略的。总体说来,在评估过程中,范围的界定是一个反复的过程,必要时可以进行修改。

界定生命周期评价范围的另一个重要部分是确定功能单元,这对产品的比较尤其重要。例如,若塑料袋装的食品比纸袋少一半,将一个装食品的纸袋和一个装食品的塑料袋进行比较就会有不妥之处,它们之间的比较应基于它们所容纳食品的体积。因此,在生命周期评价时,应该将两个塑料食品袋与一个纸袋进行比较。另外,在进行产品生命周期评价时,必须考虑产品的寿命的差别。例如,一个布袋和塑料袋能装同样多的食品,但布袋有更长的使用寿命,在生命周期评价时应该将一个布袋与多个塑料袋进行比较。

(2) 清单分析

生命周期评价的第二步是对产品生命周期中涉及的输入(原料、能量)和输出(产品、副产品、废物和排放)数据按种类和大小进行登记列表,建立详细的数据清单,其结果可以清楚地确定系统内外的输入和输出关系。这是生命周期评价中最耗时、数据最集中的部分,有关内容将在 11.3 节中介绍。

(3) 影响评价

环境影响评价是将清单数据进一步与环境影响联系起来,让非专业的环境管理决策者更容易理解。它首先是把清单分析的结果归到不同的环境影响类型,然后根据不同环境影响类型的特征进行量化,最后进行分析和判断。影响评价是 LCA 中难度最大、争议最多的部分,相关国际标准尚处于制定阶段,详细内容将在 11.4 节中详细讨论。

(4) 结果解释

生命周期评价的第四步是综合考虑清单分析和影响评价的研究结果,得出结论并提出减少环境不良影响的改进措施。对于产品之间比较,则是推荐最有利于环境的产品。

11.3 清单分析

生命周期的输入和输出数据清单,有些可以通过能量和质量衡算得到,而另一些是基于人为的选择和假设。在详细地描述与生命周期相关的数据之前,我们先回顾一下产品生命周期所包括的不同阶段。如图 11.1 所示的水平方向,这些阶段包括:

(1) 原材料获取,如伐木、采油和开采铁矿等。

(2) 原材料加工,即将原材料加工成产品制造所需的基本原料。例如,将树木加工成木材和纸,将原油加工成燃料、溶剂和塑料等。

(3) 原料经过制造过程转化为最终产品,例如,将纸和塑料变为杯子,钢铁变为轿车车身,溶剂和颜料变为油漆。

(4) 产品的使用。有些产品在使用过程不仅会消耗资源和能量,而且还会产生废物和排放,如汽车使用过程,而另外一些产品在使用过程却几乎不消耗物料和能量,如食品袋。

(5) 废物的处置和循环回收。循环回收有许多方式,以产品循环回收为例,它既可以重新使用,如玻璃杯清洗后再使,也可以重新循环到最基本的原料,如将塑料制品解聚,将汽车拆卸分成不同的部件和钢铁。

进行全生命周期分析,需要跟踪各个阶段的物料流向。即使是只需要通过一两个生产步骤将单一原料转化成简单产品的过程,数据收集也是非常重要的。下面我们对乙烯进行生命周期分析,表 11.1 列出了生产 1kg 乙烯所涉及的输入和输出详细数据。

表 11.1 中的第一组数据是能量需求,它们是原料获取和乙烯生产过程所需的燃料和电能。第二组数据是乙烯生产的主要原料。由于乙烯生产的主要原料也可以作为燃料(油和气),所以将它们归到能量需求一类。

另外一类原料是非燃料原料,包括铁矿、石灰石、水、矾土、氯化钠、黏土和铁锰合金。表 11.1 中各种非燃料原料的数据分别是它们在乙烯生命周期用量的总和。例如,表中的水既包括采油过程所用水,也包括乙烯裂解装置所用的水蒸气。显然,乙烯生命周期涉及的原料很多,这表明了产品生命周期的复杂特性。

表 11.1 中还包括废物和排放的数据。该部分的数据受一些人为因素的影响,例如,有的生命周期评价不考虑二氧化碳的排放,认为它并不重要。相对来说,更难以确定的是什么是废物。例如,在木材造纸厂,一部分木材化为纸浆,而另一部分可能成为废料,也可以通过燃烧给造纸过程提供热量。显然,将未转化成纸浆的木材看作废物与将它看作燃料的差别是很大的。

与表 11.1 列举的简单物质乙烯的生命周期数据相比 ,复杂产品涉及的数据就复杂得多。以计算机为例 ,它由许多不同的部件组成 ,如半导体、机箱外壳、显示器等 ,这些部件由多种多样的原料组成 ,有些还需要经过非常复杂的过程制备。

表 11.1 生产 1kg 乙烯包含的生命周期数据

分 类	输入或输出	平均值
能耗 /MJ	煤	0.94
	石油	1.8
	天然气	6.1
	水电	0.12
	核能	0.32
	其他	<0.01
	总计	9.2
碳氢化合物原料 /MJ *	煤	<0.01
	石油	31
	天然气	29
	总计	60
能耗 + 原料		69
原材料 /mg	铁矿	200
	石灰石	100
	水	1 900 000
	矾土	300
	氯化钠	5400
	黏土	20
	铁锰合金	<1
	尘埃	1000
	一氧化碳	600
	二氧化碳	530 000
大气排放 /mg	氧化硫	4000
	氧化氮	6000
	硫化氢	10
	氯化氢	20
	烃类	7000
	其他有机物	1
	金属	1

续表

分 类	输入或输出	平均值
水体排放 /mg	化学需氧量	200
	生物需氧量	40
	酸(H^+)	60
	金属	300
	氯离子	50
	溶解的有机物	20
	悬浮的固体物	200
	油	200
	苯酚	1
	溶解的固体物	500
	含氮化合物	10
固体废物 /mg	工业废物	1400
	矿废物	8000
	炉渣和灰	3000
	无毒化学物质	400
	有毒化学物质	1

* 为了方便比较,将原料消耗换算成了能耗。

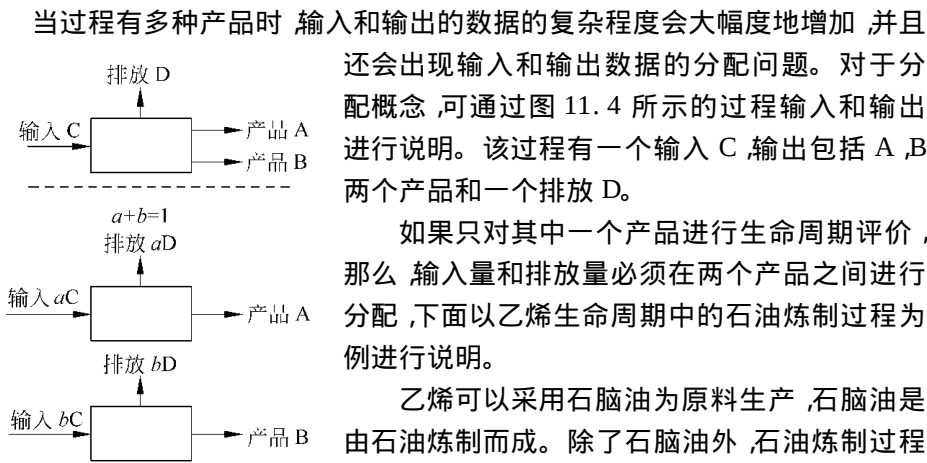


图 11.4 过程的输入和输出以及产品的分配

排放的份额,是乙烯生命周期评价需要考虑的。

在大多数生命周期评价过程中,原材料和能源的消耗以及产生的排放是基

于各个产品的质量分数进行分配的。对于图 11.4 所示的过程,产品 A 的质量分数是 a ,产品 B 的质量分数是 b ,它们对应的输入和排放分配如图 11.4 所示。采用该分配方法,石油炼制过程石脑油消耗原料(原油)的份额可由下式计算:

石脑油生产所用原油 = 炼制过程原油消耗量 $\times$ (石脑油产品质量/炼制所得产品总质量)

当产品的价值差别较大时,按产品的质量分数进行分配就不太合理,此时应该基于它们的价值进行分配。例如,饲养牛产生牛肉和粪肥。显然,牛肉和粪肥的价值差别很大。如果牧场的输入和排放是基于两种产品(牛肉和粪肥)的质量分数进行分配,那么输入和排放中的大部分将分配给粪肥。显然,在这种情况下,基于质量分数进行分配是极不合理的,而应该基于产品价值进行分配。采用该分配方法,石油炼制过程石脑油消耗原料(原油)的份额可由下式计算:

石脑油生产所用原油 = 炼制过程原油消耗量 $\times$ (石脑油产品价值/炼制所得产品总价值)

对于上述单一的输入过程,分配问题就比较复杂了。当输入数目增多时,情况就会变得更加复杂。图 11.5 表示的是多个输入、多种产品和多个排放的过程。

在建立生命周期输入和输出数据清单时,如果涉及产品的循环利用,也需要考虑输入和输出的分配问题。例如,涤纶布所用的聚酯(PET)原料可以由回收的聚酯瓶制得。由于 PET 的循环利用,生产聚酯瓶和涤纶布料需要的原料总量减少,因此,在对聚酯瓶或涤纶布料进行生命周期评价时,需要考虑输入的分配问题。这些问题没有标准答案,不同的分配方案将会对生命周期的评价产生重要的影响,选择合理的分配方案需要对过程有深入的了解。

在进行生命周期评价时,需要适当的输入和输出数据获取方法。当没有具体过程的数据时,往往会采用行业的平均值,这样也会带来评价结果的偏差,有时甚至会决定最终的评价结果。例如,对于上述荧光灯代替白炽灯的生命周期评价,如果某个地区的电力是采用含微量汞的煤发电,采用荧光灯代替白炽灯是可行的方案;而对于采用其他方式发电的地区,发电并不产生汞排放,因此,采用荧光灯代替白炽灯就不一定有利于环境。

综上所述,在建立生命周期输入和输出数据详细清单时,需要考虑的基本要

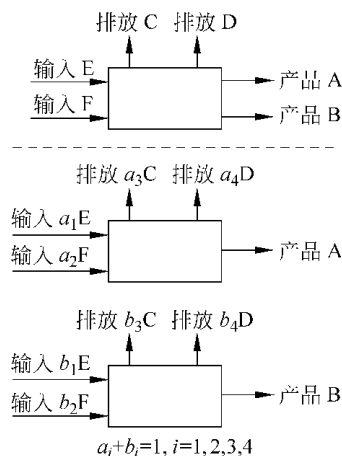


图 11.5 过程的输入和输出以及产品的分配

素包括系统边界、功能单元、数据的分配、数据的获取方法等内容。对于一些缺乏的数据,可以采用合理的假设,其合理性可以通过敏感性分析来确定。特别是那些受人为因素影响较大的数据,需要对过程有深入的了解,否则将会导致评价结果的误差和错误。

11.4 环境影响评价

建立生命周期输入和输出数据的详细清单后,并不能直接体现产品、过程或服务对环境的影响。例如,1kg 铅排放到空气中和 1kg 铁置入到水面对环境的影响是不同的。因此,生命周期评价需要把资源消耗、能耗、废物、排放和产品等有关数据与环境相关联,将这些数据转换成环境影响数据。通常,数据的转换过程可分下述 3 个主要步骤:

(1) 分类。按不同环境影响类别对输入和输出数据进行分类。例如,甲烷、二氧化碳和 CFC 等可被归到温室气体类别。

(2) 定量描述。按类别对输入和输出数据的环境影响潜能进行定量描述。例如,定量描述甲烷、二氧化碳和 CFC 等对温室效应的影响。

(3) 评价。不同类别环境影响的定量描述值是不能简单进行加和的,需要对它们的相对重要性进行评定,这样才可以用单一指标进行生命周期评价。

在上述 3 个主要步骤中,分类和定量描述一般是基于科学的数据或模型。尽管数据可能不完整或不够准确,但分类和定量描述步骤一般是客观的。相反,评价步骤本质上是主观的,并且依赖于人们对各种环境指标重要性的看法。下面对这 3 个步骤进行详细的讨论。

11.4.1 分类

环境影响大致可分为下面几个种类:

- (1) 全球变暖;
- (2) 平流层臭氧损耗;
- (3) 光化学烟雾形成;
- (4) 大气酸化;
- (5) 人类致癌性;
- (6) 水生生物毒性;
- (7) 陆地生物毒性;
- (8) 栖息地破坏;
- (9) 不可再生资源损耗;
- (10) 富营养化。

在上述环境影响中,一部分属于局部类型的环境影响(如水生生物毒性可能只在某些特定的生态系统内存在),另一部分则属于全球性的影响(如平流层臭氧损耗和全球变暖)。下面以生产聚乙烯过程产生的排放为例,进一步说明环境影响的分类。

表 11.2 中列出了生产 1kg 聚乙烯产生的气体排放的部分数据。氧化氮气体排放对环境的影响包括光化学烟雾形成、全球变暖、酸雨和酸沉降等方面;氧化硫气体排放对环境的影响包括酸雨和酸沉降等方面;CO 排放对环境的影响主要是全球变暖。

表 11.2 生产 1kg 聚乙烯产生的气体排放的部分数据

气 体	排放/(kg/kg(聚乙烯))
氧化氮	0.0012
氧化硫	0.009
一氧化碳	0.0009

11.4.2 定量描述

生命周期评价的定量描述,是采用相应的潜能因子对所有输入和输出对环境影响分别进行量化。例如,对于全球变暖,可由全球增温潜能来表示排放对全球变暖的影响;对于其他环境类别的问题,同样可采用烟雾形成潜能、大气酸化(酸雨)潜能和其他潜能因子定量计算。将这些潜能因子与输入和输出数据结合,就可以分别得到各种环境影响因素的总值。有关内容大多数与第 6 章介绍的相似,不再重复。

然而,在进行生命周期评价时,对各类环境问题的量化与第 6 章介绍的内容也存在一定的差别。第 6 章考虑的范围是一个过程,排放地点和时间很容易确定。而在进行生命周期评价时,排放的空间和时间分布往往难以确定。以汽车生命周期评价为例,它们的生命周期长达 10 年以上,并且汽车零部件的生产及汽车的使用者遍及全球,因此排放、能量使用、原料使用也是遍及全世界。一般来说,生命周期影响评定不关心排放、能量使用和原料使用在时间和空间的分布问题,只考虑它们在整个生命周期的总量。对于全球性的环境问题,需要对整个生命周期的排放进行加和,例如导致全球变暖的二氧化碳温室气体的排放;对于局部的环境问题,生命周期评价就受局部条件的影响,例如,产生酸雨的化合物对土壤呈碱性地区的影响比酸性地区的影响小很多,碱性土壤起到了中和的作用。

表 11.3 给出了各种环境问题的时间和空间尺度。目前,生命周期评价还难以

考虑时间和空间的因素 大多数只考虑整个生命周期的输入和输出数据的总和。

表 11.3 不同环境问题的时间和空间尺度

类 别	空 间 尺 度	时 间 尺 度
全球变暖	全球	数十年/几个世纪
平流层臭氧损耗	全球	数十年
光化学烟雾形成	区域/局部	数小时/数天
人类致癌性	局部	数小时(急性)/数十年(慢性)
大气酸化	大陆/区域	数年
水生生物毒性	局部	数年
陆地生物毒性	局部	数小时(急性)/数十年(慢性)
栖息地破坏	区域/局部	数年/数十年
不可再生资源损耗	全球	数十年/几个世纪
富营养化	区域/局部	数年

例 11.1 生产 1kg 的聚乙烯 ,二氧化碳、一氧化碳、氧化氮和氧化硫的排放分别为 1.3kg 0.0009kg 0.012kg 和 0.009kg。如果假定仅二氧化碳产生全球变暖作用 ,其潜能因子为 1 ,其他气体为有毒物质 ,它们的毒性潜能因子分别为 0.012 0.78 1.2。分别计算这些气体物质对不同环境问题的影响值。

解 将排放量乘以潜能因子 ,就得到气体排放对不同类别的环境影响值。
二氧化碳产生的全球变暖：

$$1.3 \times 1 = 1.3$$

一氧化碳毒性：

$$0.0009 \times 0.012 = 0.000\ 011$$

氧化氮毒性：

$$0.012 \times 0.78 = 0.0094$$

氧化硫毒性：

$$0.009 \times 1.2 = 0.011$$

毒性影响总值：

$$0.000\ 011 + 0.0094 + 0.011 = 0.020$$

11.4.3 评价

在获得生命周期各种环境影响的数据后 ,就可以对不同类别环境影响进行评价了 ,以确定何种类别的环境影响必须特别重视 ,何种类别可以忽略。但是 ,目前还没有一种让人们广泛接受的方法来评价不同类别的环境影响。

现在国际上采用的评价方法基本上分为两大类 ,一类是基于法律对各种排

放的限制标准的临界值 ,与临界值之差就可用来表示某种环境影响的严重性 ;另一类是基于环境影响因子和影响机理 ,对各类环境影响数据进行加权转换 ,得到标准化环境影响数据 ,这样就能方便地对对比分析不同的产品、过程或者服务。此外 ,还有一些方法是基于影响的范围、严重程度和是否可以恢复 ,将不同种类的环境影响划分为高、中、低等不同等级 ,例如 ,臭氧层损耗就属于必须重视的高等级 ,水的消耗则为低等级(水资源是可再生资源)。

对于加权因子的确定 ,考虑的因素涉及环境对排放的吸收能力、资源储量、生物多样性、人类健康、生态健康和美学等方面 ,以及环境影响的范围、分布、频率、强度、持久性、重要性和可补救性等指标。

例 11.2 生产 1g 乙烯产生的大气排放分别为 0.53kg 二氧化碳、0.006kg 氧化氮、0.0006kg 一氧化碳和 0.004kg 氧化硫。根据表 11.4 给出的各种物质的环境影响加权因子 ,计算排放对环境的影响值。

表 11.4 不同物质的环境影响加权因子

原 料		大气排放		水体排放	
钴	76	一氧化碳	0.27	氮	0.1
铁	0.09	二氧化碳	0.09	磷	0.3
铈	1 800 000	氧化氮	0.22		
		氧化硫	0.10		

解 每种物质排放量与其对应的加权因子的乘积 ,就得到它们对环境影响的值 ,将这些数值进行加和 ,就得到生命周期评价中排放对环境影响的总值。

$$0.53 \times 0.09 + 0.006 \times 0.22 + 0.0006 \times 0.27 + 0.004 \times 0.10 = 0.05$$

除了气体排放之外 ,在实际生命周期评价过程中还需要考虑其他输入和输出数据 ,将气体排放、钴、铁、铈、氮、磷和其他所有对环境影响的数据进行加和。

11.5 生命周期评价方法的简化

生命周期评价 LCA 按照其技术复杂程度可分为 3 类 :

(1) 概念型 LCA(或称“ 生命周期思想 ”) :根据有限的、定性的清单分析评估环境影响。因此 ,它不宜作为市场促销或公众传播的依据 ,但可帮助决策人员识别哪些产品在环境影响方面具有竞争优势。

(2) 简化型或速成型 LCA :它涉及全部生命周期 ,但仅限于进行简化的评价 ,例如使用通用数据(定性或定量) ,使用标准的运输或能源生产模式 ,着重最主要的环境因素、潜在环境影响、生命周期阶段或 LCA 步骤 ,同时给出评价结果

的可靠性分析。其研究结果多数用于内部评估和不要求提供正式报告的场合。

(3) 详细型 LCA 包括 ISO 14040 所要求的目的和范围界定、清单分析、影响评价和结果解释全部 4 个步骤。常用于产品开发、环境声明(环境标志)、组织的营销和包装系统的选择等。

进行详型 LCA 评估的系统边界较概念型和简化型 LCA 更深更广,需要庞大的数据支持,而事实上评估实施者很难获得全面的、最新的、精确的和不同来源的数据,原因如下:

- (1) 数据包括全球、地域、地区、企业内部、不同行业的统计数据;
- (2) 很多数据没有公开性、透明性和准确性;
- (3) 不同国家和地域的环境标准差异,数据没有通用性。

这些因素成为推行 LCA 的瓶颈,所以很多国家、研究单位和商业性咨询公司致力于建立通用的或专业的数据库和计算机软件,使 LCA 具有可操作性和简化。目前,西方发达国家建立了许多环境数据库,开发了 LCA 商业软件。例如, Boustead 数据库、Weston Model 数据库、SimaPro 软件、Gabi 软件和 Ecopro 软件等。

当缺乏部分数据,同时又受人力、物力和经费的限制时,在进行生命周期评价的过程中可采用下面介绍的方法作适当的简化。

11.5.1 数据的简化

将生命周期评价进行简化的方法很多,通常是忽略对环境影响不显著的数据和类别,不考虑那些对环境影响不大的产品和原料。值得注意的是,可以忽略的组分并不能完全取决于其在总组成中的比例,即使其含量少于 5%,也可能对环境造成显著影响。例如,半导体材料在计算机中所占的质量比例很低,但是,它却对环境的影响很大。有时候,可以根据组分的价值来决定其是否可以被忽略,因为物质的价值通常与资源是否缺乏和制造的难易程度相关,这些因素与环境是有一定联系的。另外,能耗和毒性也是需要考虑的因素。

例 11.3 目前,计算机已经成为大众消费品,普及广、更新快,大量淘汰的计算机成为废品,环境问题日益显现。因此,对计算机进行生命周期分析对解决废旧计算机产生的环境问题非常重要。由于计算机包含许多材料和部件,对其进行全生命周期评价非常困难,必须进行合理的简化。国外一研究小组将计算机分为阴极射线管(显示器)、塑料壳、半导体和印刷电路板等部分来进行生命周期评价,以确定哪个部分最值得关注。

解 计算机生命周期评价结果如图 11.6 所示。计算机报废处理过程最棘手的问题是显示器的处理,因为显示器中含有害物质量最大。有害废物的产生

主要在印刷电路板的制造和计算机总装,能源消耗主要是计算机的使用过程,半导体制造消耗最多的原材料。

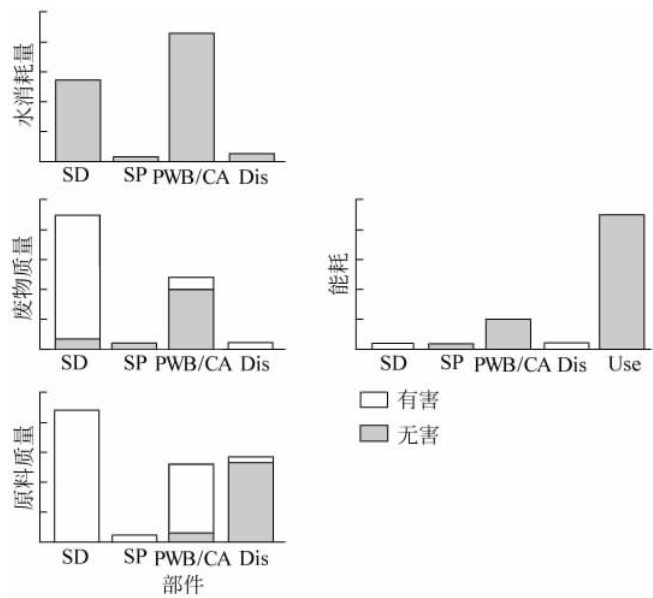


图 11.6 计算机生命周期的原材料、能源和水的消耗以及废物产生量

SD 为半导体器件,SP 为半导体包装,PWB/CA 为印刷电路板和计算机总装,Dis 为显示器

生命周期评价的另一种简化方法是忽略生命周期的部分阶段。对于寿命短的产品,如一次性包装,它对环境的影响主要是原材料获取、制造和废弃后的处理 3 个阶段。对于寿命长的产品,其使用过程消耗资源,是需要重点考虑的。

11.5.2 定性分析

生命周期评价可以通过定性的方法进行简化。例如,对于能量的需求可以以高、中和低来表示,不必给出具体的数值。在不需要详细数据时,定性估计可节省大量的时间和精力,下面给出一些例子。

例 11.4 采用简化的办法,通过生命周期评价对计算机液晶显示器和阴极射线管显示器的环保性能进行比较。

解 经过生命周期的定性分析,可得到这两种显示器对大气、水质、自然资源消耗、人类健康和生态等方面的影响的相对大小,如表 11.5 所示。

表 11.5 不同显示器对生态环境、资源和人类健康的影响

影响类别	范 围	相 对 大 小	
		阴极射线管显示器	液晶显示器
大气质量	当地的	高	低
	区域性	高	低
	全球性	高	低
水质	地表水	高	低
	地下水	高	低
自然资源消耗	能耗	高	低
	材料和资源的使用	高	低
	垃圾填埋占用的土地	高	低
人类健康	职业性的	高	低
	公众的	高	低
	审美、气味	高	低
生态	水生生物毒性	低	高
	陆地生物毒性	高	低

由上表所列的生命周期评价数据可以看出,除了水生生物毒性影响外,阴极射线管显示器对环境各方面的影响都比液晶显示器大。

通过生命周期的研究,可以找到许多可以改进液晶显示器和阴极射线管显示器的方案,减少环境污染和能源消耗。例如,减少或消除汞在液晶显示器中的使用,减少或消除铅在阴极射线管显示器中的使用,采用其他材料替代六氟化硫(具有温室效应)在液晶显示器中的使用。

值得注意的是,采用生命周期评价的方法分析产品对环境的影响时,不能仅仅看它们在某一个阶段对环境影响的绝对值,要从整个生命周期来看问题。例如,在比较汽车制造和其他产品制造的能耗时,我们通常会认为制造汽车的能耗高。但是,在汽车的整个生命周期中,使用过程的能量消耗远远超过其制造过程。因此,在对汽车的生命周期进行评价时,将制造过程的能耗定性为高是不合适的。从环境角度考虑,降低汽车的油耗比降低其制造过程的能耗更为重要。

贝尔实验室/朗讯科技提出了一种评价产品对环境影响的方法。该方法将由专家评估、调查和其他途径得到的数据分为0~4等级,4分意味最有利于环境。生命周期评价共分为5个阶段和5种影响环境的类别,每个产品总计有25个评估,如表11.6所示。通过对各项得分进行加和,就可得到各产品的生命周期评价的总分,最优产品的总分为 4×25 或100。

表 11.6 生命周期评价表

影响类别	产品生命周期阶段				
	制造前	制造	交货	使用	循环、回收、处置
原料选择					
能源消耗					
固体废物					
废液					
废气					

在进行生命周期评价过程中,人们可以根据所评价对象的特点,自行设计出类似于表 11.6 所示的生命周期评价方法。一个较好的生命周期评价简化方法,应该与全生命周期评价一样,包括目标、详细输入和输出数据清单、环境影响评价和改进方案的分析。如果某一阶段或某一类输入/输出数据被忽略,必须有合理的依据。

虽然在定性简化的生命周期评价中,功能单元和分配方法没有被明确地反映出来。但是,这些因素是可以包含在评价结果中的。例如,在原料的使用方面,采用原始原材料的方案得分较低,而采用循环和再生的原材料得分较高。当然,不同研究者给出的评价结果会有一定的差别。

简化的生命周期评价在绿色工程中扮演特别重要的角色,甚至比全生命周期评价更重要。这是由产品或过程设计阶段的特性决定的。通常,80%的环境影响是在产品的设计阶段就决定,后期的改进措施作用相对较小。因此,在生命周期研究的设计阶段减少产品对环境的影响是最有效的。然而,设计阶段,原料还没有确定,设备和装置没有建立,包装没有选定,这时无法进行全面定量的生命周期评价。取而代之,采用简化的生命周期评价方法可以更有效地确定原料和工艺路线。

11.6 生命周期评价的用途

生命周期评价主要是为了找出最适宜的污染预防技术,尽可能减少环境污染,其次是节约不可再生资源 and 能源,保护生态系统、最大限度地进行原料和废物的循环回收利用。下面对生命周期评价的应用领域进行归纳总结。

11.6.1 产品比较

生命周期评价可以用于功能相似的产品比较。如比较布与一次性尿布、塑

料杯与纸杯、装三明治的聚苯乙烯盒与纸包装、木/竹筷子与塑料勺等。

例 11.5 通过考察桥梁整个生命周期的资本成本和操作成本 ,对镀锌碳钢和不锈钢公路桥梁的生命周期成本进行比较。

解 基于下面的假设 ,可以得到镀锌碳钢和不锈钢公路桥的生命周期成本如表 11.7 所示。

- (1) 资金成本 = 9.0% 通货膨胀率 = 3.5% 实质利率 = 5.3%
- (2) 预期使用寿命 = 80 年
- (3) 维修停工损失 = 5000 美元/天

表 11.7 镀锌碳钢和不锈钢公路桥生命周期成本汇总

成 本	不锈钢/美元	碳钢/美元
材料	88 646	31 420
安装	15 611 354	15 611 354
初期成本	15 700 000	15 642 774
部件更换	0	76 872
维修停工损失	0	2 218 524
运行总成本	0	2 295 396
生命周期成本	15 700 000	17 938 170

表 11.7 表明 ,碳钢桥梁的初期成本比不锈钢桥低 ,但从整个生命周期考虑则相反。

在采用生命周期评价的方法比较两个产品时 ,若其中一个产品的各种环境影响评价均优于另一种产品 ,这时很容易得出结论。然而 ,多数情况下一种产品的各种环境影响评价不可能全部优于另一种产品 ,这时生命周期评价就会存在不客观的人为因素 ,不同的评价者可能会得出不同的结论。特别是产品比较的 LCA 研究通常由一些既得利益者的资助 ,评价所采用的假定、数据和评价结果常常受到人为因素干扰 ,使人们怀疑生命周期研究的价值。

显然 ,生命周期评价从原理上看很简单 ,但是实际上它受许多实际困难的困扰。尽管如此 ,生命周期评价还是有重要的价值 ,特别是争议很少的领域(如 ,产品改进的 LCA 研究) ,可为决策和产品管理提供不可或缺的信息。

11.6.2 战略规划

对于制造商 ,生命周期评价最重要的用途之一是提供关于产品设计和原料走势的战略规划导向。从生命周期评价的特点来看 ,它所涉及的评价范围既包括对外在的环境影响(如栖息地破坏) ,也包含对内部的环境影响(如废物产生)。评估外部环境影晌是环境战略规划的关键 ,生命周期评价是使外部成本

内在化。

11.6.3 公共政策

生命周期评价有助于政府部门制定有关产品和废物管理的长期政策,包括原材料使用、资源保护和环境影响等多个方面。管理部门也可以采用生命周期评价的方法评估产品的生产过程,给公众提供产品所包含的资源 and 环境信息。此外,生命周期评价还可以用于政府部门的采购决策。

最为人们所熟悉的生命周期评价在公共政策方面的应用是环境或生态标志。图 11.7 给出了一些国家和地区的环境或生态标志。



图 11.7 各国的环境标志

环境标志是一种产品的证明性商标,它表明该产品不仅质量合格,而且在生产、使用和处理处置过程中符合环境保护要求,与同类产品相比,具有低毒少害、节约资源等环境优势。通过消费者的选择和市场竞争,引导企业自觉调整产业结构,采用清洁工艺,生产对环境有益的产品,形成改善环境质量的规模效应,最终达到环境保护与经济协调发展的目的。

环境标志国外有的称为生态标签、蓝色天使、环境选择等,国际标准化组织将其称为环境标志。它起源于 20 世纪 70 年代末的欧洲。1978 年,德国首先实施了环境标志,至今已对 100 多类 4000 多种产品颁发了环境标志。目前国际上已有欧洲、美国、加拿大、日本以及我国的台湾省等 30 多个国家和地区实施了环境标志,环境标志在全球范围内已成为防止贸易壁垒、推动公众参与的有力工具。1994 年 5 月 17 日,中国环境标志产品认证委员会成立。

在保护臭氧层方面,我国现已经有约 30 家企业生产的家用制冷器具通过了认证,它们率先向公众展示了环境标志。在河流和湖泊污染治理方面,已有 20

余家洗衣粉企业生产的无磷洗衣粉获得环境标志。在治理塑料等一次性用品造成的白色污染方面,吸纳了植物纤维制品、纸制品、可降解材料制品等多类型产品认证环境标志。为减轻装饰装修材料对居室环境的污染,中国环境标志先后制定和修改了水性涂料、建筑陶瓷、家具等 11 项环境标志产品要求,对推动行业产品的绿色进程起到积极作用。中国环境标志还推出生态纺织品、计算机等认证产品技术要求,采用国际最为权威和最为严格的标准,为环境标志的国际互认打下基础。

虽然我国在环境标志方面取得了很大的成绩,但是与西方发达国家的差距还很大,需要在下述方面加大工作力度:

(1) 采用更严格的认证标准、完善的保障体系和严谨的认证检验程序,确保环境标志认证的权威性和公正性;

(2) 宣传扩大中国环境标志影响,引导更多的企业参与环境标志,更多的消费者选择环境标志;

(3) 要大力开拓保障人体健康、促进对外贸易、保护环境质量的新产品认证种类;

(4) 以国际环境标志标准规范和提高中国环境标志,加快国际环境标志认证机构互认工作,打破绿色贸易壁垒,促进我国产品的外贸出口。

11.6.4 产品设计和改进

通常,生命周期评价用于产品的比较容易受到公众的关注,但对于制造商来说,生命周期评价最重要的用途包括两个方面,一是找出工艺过程、组分和系统中对环境影响最大的部分;二是比较不同的设计或改造方案,以获得减少环境影响的方案。

(1) 选择供应商

在产品生命周期的各个阶段中,制造商对环境影响的作用最大。他们在选择供给和服务时,可以将环境影响作为重要的指标,从而对供应商施加影响;另外,影响环境的大部分废物都是在制造过程产生的,产品的使用和废弃后的处理过程对环境的影响在某种程度上也取决于制造商。

例如,Scott 造纸公司采用生命周期评价的方法研究环境影响时发现,在纸的整个生命周期过程中,Scott 造纸公司所属工厂的范围产生的环境影响并不是最主要的。于是,Scott 公司首先要求欧洲的纸浆供应商提供排放物、能耗、制造过程和林业的详细资料。经过环境影响评估,Scott 公司发现不同的纸浆生产厂对环境的影响有相当大的差异,许多厂家有改进的潜力。于是,Scott 公司决定如果供应商不进行有利于环境的改进,他们就会选择其他供应商。最后,Scott

更换了 10% 的纸浆供应商。当然 ,Scott 公司对他们所做的上述工作进行了宣传 ,使消费者和环境保护组织相信他们的产品更环保 ,从而提升了公司的形象。

(2) 改进现有的产品

通过生命周期评价的方法改进现有产品的应用也很广 ,下面我们举例说明。

例 11.6 表 11.8 列出了产生 1kg 聚乙烯在各个方面的平均能量消耗。因为生产聚乙烯的原料是碳氢化合物 ,为了便于比较 ,也将原料消耗换算成了能耗。由于原料消耗换算成的能耗占总能耗的绝大部分(约 77%) ,因此 ,减少聚乙烯生命周期能耗的重点是降低聚乙烯制品的质量 ,即减少产品中聚氯乙烯的用量 ,使产品更轻。

表 11.8 生产 1kg 聚乙烯在各个方面的平均能量消耗 MJ

能 源	油品生产和能耗	运输能耗	原料消耗	总能耗
电	5. 31	2. 58	0. 00	7. 89
油料	0. 53	2. 05	32. 76	35. 34
其他	0. 47	8. 54	33. 59	42. 60
总计	6. 31	13. 17	66. 35	85. 83

例 11.7 通过对 100% 涤纶布上衣的生命周期分析发现 ,上衣生命周期(每件穿 50 次 ,每穿 2 次就洗 1 次)中 82% 的能量是由热水洗涤和机械甩干消耗的。如果用凉水和直接晾干(不用机器甩干) ,可以节省能耗的 90%。基于生命周期分析 ,为了节约能源 ,洗衣机、布料和洗涤剂生产者可对他们的产品进行如下的改进 :

- 洗衣机 :低能耗、低水消耗 ;
- 布料 :凉水容易洗涤 ,易干 ;
- 洗涤剂 :低温洗涤性能好 ,容易降解。

另一个有关服装的生命周期评价研究表明 ,服装的运输方式对其生命周期能量需求有很大的影响 ,运输和分发过程的能耗是服装制造能耗的 28%。因此 ,产品运输和分发过程对能量的需求 ,在生命周期评价中不能被忽略。

例 11.8 为了获得更大的市场份额 ,欧洲的照明开关制造商对两种开关进行了生命周期评价。一种开关的接触器没有镉 ,而另一种含镉。研究表明 ,接触器微量的镉与两种开关制造过程电镀操作中使用的镉相比是可以忽略不计的。因此 ,从生命周期的角度来看 ,开关接触器中是否含镉差别并不大。虽然开关使用一次耗电量很少 ,但使用寿命长达 10 年的开关的电耗就相当可观了。该项生命周期评价的意外收获是 ,照明开关对环境的最大影响是使用过程的能耗。

(3) 生命周期概念在产品 设计初期阶段的应用

传统上 ,性能、成本、文化和法律等方面的因素是产品设计考虑的范围。现在 ,环境因素也逐渐地成为设计需要考虑的重要内容 ,生命周期评价也获得越来越广泛的应用。前面曾经提到 ,产品的设计阶段将决定其环境成本的 80% ,后期进行优化改进的潜力较设计阶段的作用小得多。因此 ,在产品的早期设计阶段考虑生命周期的因素 ,对改进产品环境性能是非常有效的。

11.6.5 过程设计

对现有的工业过程进行改动 ,往往难度大、费用高 ,因此 ,早在过程的设计阶段 ,就有必要对不同的方案进行全生命周期评价。

虽然过程生命周期包含的阶段不同于产品生命周期(图 11.1) ,但是它们的输入输出类型和环境影响种类是相同的。表 11.9 是可用于过程设计方案选择的生命周期评价表 ,它包括两个空间尺度(局部和全球)、5 个不同的输入和输出、7 种环境影响种类。将不同方案的各项环境影响得分进行加和 ,就可以确定适合的过程设计方案。

表 11.9 用于过程设计方案选择的生命周期评价表

风险范围	影 响 参 数									
	工 作 场 所					全 球				
	物质	能量	大气	废水	固体	总计	物质	能量	大气	废水
	输入	输入	排放		废物		输入	排入	排放	废物
全球变暖										
臭氧损耗										
资源利用										
不可再生资源利用										
空气质量										
水质										
土壤										
运输										
总计										

11.7 小结

化学物质对环境的影响不仅发生在制造过程 ,而且其生产原料的获取 ,产品的运输、分配、使用和报废后处理等过程都对环境产生重要影响。它们既与生产者直接相关 ,也与供应商和消费者紧密相连。从宏观的角度来分析产品和过程对环境的影响 ,应该包括初始原材料的采集、原料的生产、产品生产、产品的使用

和产品弃置后的处理等。对这些过程的能源、原材料和废物流进行跟踪分析,该方法称为生命周期评价(LCA)。

LCA作为一种环境管理和绿色工程工具,可对产品及其“从摇篮到坟墓”的全过程所涉及的环境问题进行分析和评价。它不但为绿色产品和过程的设计、开发提供依据,同时也为政府环境管理部门制定环境政策提供信息。

当然,LCA还处在发展之中,还需要在理论和应用方面不断地改进和完善,进一步拓宽应用范围,使评价更客观公正。

参考文献

材料环境协调性评价技术中心. 生命周期评价.

<http://www.cnmlca.com.cn/Cycle/index.htm>

孙启宏. 作为清洁生产工具的生命周期评价:在中国的应用前景. 中国清洁生产网.

http://www.ccpp.org.cn/documentation/paper_002.html

Allen D T, Shonnard D T. 2002. Green Engineering: Environmentally conscious design of chemical processes. New Jersey: Prentice-Hall Inc., Upper Saddle River

Boustead I. 1993. Ecoprofiles of the European Plastics Industry, Reports 1-4. PWMI, European Centre for Plastics in the Environment, Brussels, May 1993

Christiansen K, ed. 1997. Simplifying LCA: Just a Cut? Final Report from the SETAC-EUROPE LCA Screening and Streamlining Working Group. SETAC, Brussels

Fava J, Consoli F. 1996. Application of Life-Cycle Assessment to Business Performance. In: Curran M A, ed. Environmental Life Cycle Assessment. New York: McGraw Hill

Graedel T E. 1998. Streamlined Life-Cycle Assessment. New Jersey: Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs

Leslie B. 1999. Life Cycle Issues and Technologies. Advanced Materials and Process, 1: 58

Life-Cycle Assessment of Desktop Computer Displays: Summary of Results.

<http://www.epa.gov/dfe/pubs/comp-dic/lca-sum/index.htm>

Phipps E. 1996. Overview of Environmental Problems, National Pollution Prevention Center for Higher Education. University of Michigan, Ann Arbor. MI.

<http://www.css.snre.umich.edu>

Ryding S. 1994. International Experiences of Environmentally Sound Product Development Based on Life-Cycle Assessment. Swedish Waste Research Council, AFR Report 36, Stockholm, May 1994

Steen B, Ryding S. 1992. The EPS Enviro-Accounting Method: An Application of Environmental Accounting Principles for Evaluation and Valuation of Environmental Impact in Product Design. Stockholm: Swedish Environmental Research Institute (IVL)

在工业生产过程中,总是伴随着大量的物耗、能耗和废物或副产品的产生,由此引发了生态环境恶化的问题。然而,在18世纪工业革命之前,地球上的自然生态系统在几十亿年的过程中基本能够保持和谐持续的发展,这是由于虽然在自然界中每个生物种群的生长过程有废物产生,但在各生物种群之间这些废物却是循环的、可互相利用的,构成了一个复杂、完美,具有相当柔性的生态链。人类工业发展破坏了这种生态平衡,超出了系统的承载能力,才导致了当今一系列的生态环境问题。为了恢复这种平衡,必须按照自然界的生态模式来规划工业生产模式,构建生态工业系统,才能从根本上解决资源、能源和环境的可持续发展问题。

生态工业是指仿照自然界生态过程物质循环的方式来规划工业生产系统的一种工业模式。在生态工业系统中各生产过程不是孤立的,而是通过物料流、能量流和信息流互相关联,一个生产过程的废物可以作为另一过程的原料加以利用。生态工业追求的是系统内各生产过程从原料、中间产物、废物到产品的物质循环,达到资源、能源、投资的最优利用。

生态工业系统可以在一个企业内部,或者在一个联合企业构成的企业群落,或者是在包含若干工业企业以及农业、居民区等的一个区域范围内建立。在生态工业系统内通过物质、能量和信息的交换,达到资源的有效利用和物质循环,使得工业活动对环境的影响降到最低。由此可见,建设生态工业系统不仅仅可以解决环境问题,更是实现经济、生态和社会协调可持续发展的一个有效途径,也是一种宏观空间尺度的绿色工程活动。

12.1 生态工业的理论基础

12.1.1 生态工业的学科基础

生态工业是一个复杂的大系统,需要工业生态学作为理论指导。工业生态

学是模仿自然生态系统的运行规则,研究人类工业活动对地球生态系统结构、功能、运行和发展的影响,指导人们顺应生态系统原理实现人类的可持续发展。它是由生态学、环境科学、系统工程学、生态经济学和信息科学等多门学科交叉渗透形成的新兴学科。

(1) 生态学

生态学是研究生物及环境相互关系的科学。工业生态学的主要思想是将生态学的理论和方法用于工业系统,把工业系统视为生物圈中的一个子系统,通过有效的组织来实现与自然生态的共存和互补。完整的工业系统有赖于由生物圈提供的资源和服务,这些是工业系统不可或缺的。

(2) 环境科学

环境科学在宏观上研究人类同环境之间相互作用、相互促进、相互制约的对立统一关系,揭示社会经济发展和环境保护协调发展的基本规律;在微观上研究物质(尤其是人类排放污染物)在环境中和生物有机体内迁移、转化和积累的过程及其规律,探讨它们对生命的影响和作用机理,指导人类在改造自然中协调环境和人类的关系。因此,环境科学对生态工业的建设至关重要,广泛开展环境教育,是推进生态工业建设和实现可持续发展的关键环节之一。

(3) 系统工程学

系统工程是组织管理“系统”的规划、研究、设计、制造、试验所使用的科学方法,是一种对所有“系统”都具有普遍意义的科学方法。它是一门实际的技术,包括许多门工程技术的一大工程技术门类,如同工程技术人员设计一个产品、一项工程一样。在现代这样一个高度组织起来的社会里,任何一种社会活动都会形成一个系统,这个系统的组织建立、有效运转就成为一项系统工程。

系统工程学的基本特点可以归结为系统方法上的整体化,资源利用的综合化和管理的科学化。生态工业研究的核心问题之一是如何运用系统工程的理论和方法实现系统集成。

(4) 生态经济学

生态经济学是将生态学和经济学密切结合,从整体上研究经济系统和生态系统之间相互关系及其发展规律的学科。生态经济学的理论核心是促进生态和经济协调发展,对生态工业的形成和发展具有重要的作用。

(5) 信息科学

信息科学是以信息为对象,以研究其本质及运动规律为内容,以扩展人类信息功能,特别是智力功能为目标的科学。

信息科学是生态工业的重要学科基础之一,在生态工业的建设中起着至关重要的作用。首先,信息是企业生存和发展的要素。企业在进行生态化改造时,必须了解周边的自然条件和资源优势,掌握市场运作的规律和供求关系,并及时

获取环境和市场的信息,依据环境和市场的变化采取相应的对策,从而赢得生存、发展和壮大的机会。其次,信息和物质、能量共同构成了现代社会资源的三大支柱。信息资源向人类提供知识和智慧,技术信息对传统产业的升级、生态化改造有重要的促进作用。最后,信息可成为技术和产品的载体,是减少物质使用的重要手段。信息系统的建设将促进生态工业向低物质化的方向发展,是功能经济的具体体现。

12.1.2 工业生态学的研究方法和应用

工业生态学作为一个新型的交叉学科,不同的研究者和实践者从各自的专业和实际背景出发提出了很多概念、工具、方法论和应用。工业生态学的系统分析方法包括工业代谢、生命周期评价、生态工业评价指标设计、输入输出分析等;实践形式包括面向环境的设计、产业共生、功能经济等。

1) 工业生态学的系统分析方法

除了工业代谢以外,其他系统分析方法并非工业生态学所独有。生命周期评价在清洁生产和 ISO 14000 环境管理体系中是一个重要的技术手段,输入输出分析(投入产出分析)作为一种现代的数量经济方法在国民经济的宏观、介观和微观分析中都得到广泛的应用,通过建立评价指标体系对所研究的系统进行评价更是很多学科中常用的方法。下面对这些分析方法作简要介绍。

(1) 工业代谢

工业代谢根据质量守恒原理,对物质从最初的开采,到工业生产、产品消费,直至变成最终的废弃物这一全过程进行跟踪。它通过建立物质衡算表,测量或估算物质流动与储存的数量及它们的物理的和化学的状态,描绘其行进的路线和动力学机制。

工业代谢分析通常在大河流域(区域)或国家等较大的范围内展开,研究的对象可以针对某种物质(如一氧化碳)或某种物质成分(如铬、铅等重金属和硫、碳等元素),也可以针对与特定产品或对象(如电子芯片)相联系的物质流和能量流。例如,近年来完成的莱茵河流域工业污染物的代谢分析,以及美国等发达国家百年来开采、消耗和排放的重金属的代谢分析等,都是对不同地区和时间跨度内工业经济系统中某些重要物质的运动变化过程进行的分析。金属铅的代谢分析表明,铅主要是通过电池和汽油添加剂等消费途径耗散到环境中,从而造成重金属污染;电子芯片的代谢分析指出,被认为是清洁产业的电子工业其实是单位产品生产全过程污染最为严重的行业之一。

(2) 生命周期评价

生命周期评价(LCA)是指通过识别和量化所用的能量、原材料以及废物排放来评价与产品及过程有关的环境责任,从而得到这些能量和原材料的应用以

及排放物对环境的影响,并对改善环境的各种方案做出评估。LCA 可分为目标定义和范围界定、清单分析、影响评估、改进分析 4 个步骤,包括产品及其过程的整个生命周期,即从获取原材料、生产、使用直至最终处置的全过程。LCA 是近年来提出的面向产品的环境管理方式,是工业生态学的核心内容之一,已经在 11 章进行了详尽介绍。

(3) 生态工业评价指标设计

对生态工业系统进行全面综合评价,涉及到社会、经济、环境、技术等多方面的内容。生态工业评价指标设计的目的是将大量复杂的影响因素转化为少量可测的定量信息,据此评定生态工业系统的发展状况并为其指明发展方向。

生态工业评价指标可以融入 LCA 的各个阶段,这些指标包括物质使用强度、新鲜原料使用指数、金属循环率、主要元素的使用率以及其他类似的物质、能量效率指标等,它们从各个侧面反映了系统资源使用的效率和潜力。另外,生态工业评价指标还包括用以表示系统的结构与物流效率特征的系统平均路径长度、系统循环指数等指标,以及试图在一个更深的层次上反映工业生态系统属性的基于熵(solar emergy)的评价指标体系。

(4) 输入输出分析

输入输出分析在经济学领域通常称为投入产出分析。在国民经济活动中,各生产部门通过直接或间接的联系形成一个错综复杂的网络。输入输出分析通过数学模型分析经济系统各个部分及各部分间的初始投入、中间投入、总投入,中间产品、最终产品、总产出之间的相互依存关系,是工业生态学一个强有力的数学工具。

2) 工业生态学的实践形式

工业生态学的实践形式包括面向环境的设计、产业共生和功能经济,三者都是在工业系统中进行物质减量化、再循环、再利用的具体形式,实践的主体可以是企业、企业群或者社会全体等不同空间尺度。其中产业共生最直观地体现了工业生态学的仿生思想,它是目前工业生态学最重要的实践手段,在世界范围内受到广泛关注。

(1) 面向环境的设计

面向环境的设计是指在产品设计阶段就考虑如何使产品在其整个生命周期中与自然环境相协调。它通过合理的产品原材料选择和结构设计,使得产品在其制造、包装运输、消费使用、回收再利用直至最终废物处理的各个环节中均能减少对环境的不良影响,包括最大限度地减少产品和服务的物耗和能耗、利用可再生资源、减少对环境有害物质的排放、提高产品的耐用性和加强物质的循环使用能力等。

具体而言,面向环境的设计要求在产品原材料选择上,优先选用可再生原材

料,尽量选用易于回收再利用、再制造或易于降解原材料,尽量选用低能耗、少污染的原材料,避免选用有毒、有害和有辐射特性的原材料。在产品结构设计上,要求将产品设计得易回收、易拆分、易于再利用。这些选择必须要建立在 LCA 的基础之上,也依赖于设计方法、设计工具和绿色原材料技术的进步。

由面向环境的设计衍生出一系列面向特定目标的概念,如面向拆解的设计、面向再循环的设计、面向节省能源的设计、面向可维护的设计等。与传统的产品设计相比,它们所要考虑问题的深度和广度大为增加。

(2) 产业共生

在生态学上,共生是指不同物种以不同的相互获益关系生活在一起,形成对双方或一方有利的生存方式。在工业生态学上,产业共生是指在一定的区域内,分属不同产业的经济实体(主要是工业企业,有时也包括农业部门、居民社区等成员)通过副产品交换、能量和水的逐级利用、基础设施共享等方式进行合作,形成一个“生态系统”,共同提高实体的生存及获利能力,同时还节约资源和保护环境。

产业共生是生态工业的重要实践手段,其经典案例是丹麦卡伦堡工业共生体系(下一节中将有详细介绍)。由于卡伦堡共生系统的成功,零排放社区、生态工业园区、生态工业网络、副产物交换网络等一系列类似的概念纷纷出台,工业生态学的支持者试图将这一模式引入区域工业系统的规划和改造当中,使产业共生系统的形成从自发变为自觉。目前,美国至少有 40 个相关项目启动,在亚洲、欧洲、南美、澳大利亚、南非等地启动的类似项目至少 60 个,仅日本就超过 30 个。这些项目涉及多种行业,各具特色。

(3) 功能经济

功能经济倡导的生产和消费理念是:生产者出售的不是产品本身,而是产品所包含的使用功能,消费者则无需购买和拥有产品本身,只需要购买产品的功能和相关的服务。其目标是最充分、最长时间地利用产品的使用价值,同时消耗最少的物质资源和能量。

功能经济最典型的案例是施乐公司的复印机。该公司现在只在需要时才生产新元件和新设备,重点转向对所售的复印机进行定期保养和维护,将出问题的部件修复后再装到其他机器中继续使用。如果由于技术的进步出现了新部件,也只对机器中相应的旧部件进行更换,而并不改变机器的其他部分。施乐公司的这一战略为其带来了很大的效益,1992 年因此节省原材料购置、后勤服务和库存等费用超过 1 亿美元,同时污染物减排 95%。

由于功能经济涉及更大的空间尺度和更多的影响因素(技术、经济、法律、消费心理等),因此,在整个社会全面开展功能经济的实践还需要长期的不懈努力。

12.1.3 建设生态工业需要遵循的原则

1) 物质循环

自然生态系统中高效的物质循环为工业发展中合理、有效、持久地使用资源提供了一个非常好的榜样。以自然界的碳-氧循环为例,植物吸收二氧化碳并排出氧气,动物则通过呼吸作用吸入氧气,同时排除代谢废物二氧化碳。生物圈总是通过类似的封闭循环,把最主要的营养物质保存在系统内部,废物总是可以作为资源再使用。驱动整个生物圈运转的只是太阳能的输入。目前,工业系统的运转主要依靠化石资源,并且这种依赖程度呈不断增长的态势。有限的矿物资源及其使用所造成的环境污染将成为制约工业生产可持续发展的重要因素。因此,实现生态工业的关键就要学习自然生态系统物质循环利用的法则,掌握在不同成员之间实现物质循环利用和能量梯级利用的方法以减少物质和能源的消耗,更多地使用可再生资源 and 能源、废弃物资源和废热能源。

2) 多样性

自然生态系统之所以能长期存在就是在于它的物种、关系和信息的多样性,多样性的存在确保了生态系统具有较高的柔性和适应性,成为生态系统能够在不断变化的环境条件下得以长期维持的重要保证。生态系统还能通过多样性在严峻的资源条件限制下来优化它的各项功能。实现工业经济的多样性,首先要目标多元化,在发展经济的同时,必须兼顾环境、生态、社会等多重目标;其次要在工业生产过程中强调产品质量,增加产品种类,延长产品寿命;最后要在不同层次上分别建立起不同的产品、不同的过程单元、不同的企业和不同的行业之间相互依存、相互促进的共生关系,构建工业生态链网结构。

3) 因地制宜

自然生态系统的发展是受到地区自然因素限制的,但是自然生态系统中的各个物种能够适应当地的环境条件,通过多种协作关系实现与周围环境的和谐相处。地区经济和工业系统同样受到自然条件的限制,如资源、能源等。生态工业要实现因地制宜,首先要根据当地实际的自然资源,科学合理地选择和调整产业结构和产业布局,以获得地尽其利、物尽其用的最大经济效益,同时保持良好的生态环境;其次,在企业间加强联合,建设生态工业共生体系,实现行业间的优势互补;最后工业生产还要与区域内社会生活中运输、消费等环节,以及生态环境的诸多要素有机结合,耦合成为一个整体。

4) 渐进演化

自然生态系统是经过数十亿年的发展历程才达到现在的水平,生物进化则是在周围环境条件的限制和促进下,通过基因变异、优胜劣汰逐步实现的。生态工业的实现也不会一蹴而就,必须根据当地实际情况分阶段逐步实现。目前的

工业系统发展几乎完全建立在化石资源上,化石资源的消耗速率远远超过了它在自然界的再生速率。因此,工业系统不能继续长期无限制地使用不可再生资源,要逐渐调整资源和能源结构,更多地依靠可再生和废弃物资源与能源,以适应自然资源的再生周期。当然,这种调整要受到技术、经济等各种因素的制约,是一个渐进演化的过程。

12.1.4 生态工业系统建设的策略与措施

生态工业是解决工业污染的根本途径,但要真正实现生态工业,还需要从社会、技术、经济、法律、信息和组织等方面解决目前存在的许多困难和障碍,采用多方面的综合策略或措施。

1) 树立全民生态意识,建立生态工业的组织和制度

建立和发展生态工业,首先要广泛开展全民可持续发展观教育,使政府、企业和社会各界尽快了解生态工业的建设对实施可持续发展战略和增强企业竞争力的重要性。同时还必须加快生态工业的组织和制度的建立,促进工业企业的积极参与,因为在生态工业的实践活动中,企业参与是不可缺少的。

生态工业技术与一般工业技术不同,一般工业技术在一个企业、一个工艺流程或环节就可以采用,独立承担成本,享有利益;生态技术必须依靠几个企业或整个工业共同实施,可能跨越几个企业,构成一个企业集团或生态工业区(园),共同分摊成本,共享利益。然而,我国尚未对使用原始原料和废物原料的产品作出价格规定,在工业生态链网中,废物资源交换价格如何确定,企业间如何共享基础设施和公用工程,企业间合作所带来的经济效益如何分配,企业利用废物进行生产所增加的成本应如何补偿,以及如何评价生态、环境资源的经济价值,这些都还需要进一步地探讨和研究。

将建立生态工业需要在生态意识、产业组织和制度等方面开展的工作进行归纳,主要应该包括如下几点:

- (1) 树立全民生态意识;
- (2) 构建绿色导向的环境法规;
- (3) 加强绿色市场的管理;
- (4) 制定生态工业倾斜政策;
- (5) 鼓励绿色消费;
- (6) 实施符合国际标准的绿色认证制度;
- (7) 建立健全资源环境监督、监测系统。

2) 建立工业生态链

传统的工业体系中各企业的生产过程相对独立,这是污染严重和资源过多消耗的重要原因之一。生态工业经济按照自然生态系统的模式,强调实现工业

体系中物质的闭路循环,其中一个重要的方式是建立工业体系中不同工业流程和不同行业之间的横向共生。通过不同企业或工艺流程间的横向耦合及资源共享,为废物找到下游的“分解者”,建立工业生态系统的“食物链”和“食物网”,达到变污染负效益为资源正效益的目的。有鉴于此,我们在工业的生产过程中,要不断完善工业加工网络,组装多元复合型、开放式的工业生态经济系统,将工业生产的废弃物根据物质循环利用和长链利用原则,以高新技术为依托,开展资源的综合利用,多层次精深加工,延伸产业链,变低档次的初级产品为高精尖的终端产品,提高资源的利用率,获取更高的经济效益,形成结构优化合理、功能齐全高效、系统生态平衡、资源永续利用和多部门多行业共生的生态工业加工网络,实现经济、社会、资源、环境均衡协调持续发展。

3) 建立生态工业技术支撑体系

建立和发展生态工业,主要依赖于人类对自然资源和废弃物的认识和利用方面的科技进步。许多工业生态链和闭路循环系统的建立,都需要经济合理的生态技术予以支撑。这些技术主要包括如下几个方面。

(1) 污染零排放

所谓零排放,是指有利用价值的废物都被用起来了,因而向环境中排放的废弃物极少甚至为零。污染零排放要求企业的物质全部做到物尽其用,几乎不需要资源回收环节,或者企业建立一个内部的资源回收环节,使资源得以循环利用。然而,无论未来的技术多么发达,资源的综合利用率也不会提高到100%。

(2) 物质闭路循环

物质的闭路循环体现了生态工业体系自然循环的理念,应该在产品的设计过程给予考虑。但是,从技术经济合理性的角度,物质的闭路循环是有限度的。一方面,过高的闭路循环会显著增加企业的生产成本,降低企业产品的市场竞争力;另一方面,与自然生态系统的闭路循环相反,生态工业系统的闭路循环会降低产品的质量。实际上,这就是工业闭路循环的物质性能呈螺旋型递减的规律。因此,要求寻找高新技术,使物质成分和性能在多次循环利用过程中保持稳定状态。

(3) 废物资源利用

生态工业要求把一些企业产生的副产品作为另一些企业的生产原料或资源加以重新利用,而不是把它作为“废物”排入环境。这种回收利用过程是一种工业生态链的行为。相对污染零排放和闭路循环利用而言,资源重新利用在技术上比较容易解决。

当然,废物资源化的前提是要保证一定的供应量和可行的分离再生技术,这样才能被其他企业所使用。另外,废物的利用要具有经济性,即废物资源交易、运输、提纯过程的成本要小于新鲜原料的供应价格。

(4) 降低消耗性污染

消耗性污染是指产品在使用消耗过程中产生的污染。有些产品随着其使用寿命终结,其污染也就终止。也有些产品的污染则在产品(如废电池等)使用完后开始或继续存在。基于消耗性污染的严重性和普遍性,生态工业对付它们的主要策略就是预防。防止消耗性污染主要有3种手段:一是改变产品的生产原料,从源头直接降低污染的潜在机会;二是只要在技术方法上可行就回收利用;三是直接用无害化合物替代有害物质材料,对某些危害或风险极大的污染物质禁止使用。

(5) 产品与服务的非物质化

生态工业体系中非物质化的概念是指通过小型化、轻型化、使用循环原材料和部件以及提高产品寿命,在相同或者甚至更少的物质基础上获取最大的产品和服务,或者在获取相同的产品和服务功能时,实现物质和能量的投入最小化。实际上,这就是资源的产出投入率或生产率最大化。促进产品和服务非物质化的主要手段有两种:第一种是通过延长产品的使用寿命降低资源的流动速度,从而达到物质的减量化要求,如加强产品维护保养、产品主要部件升级、功能梯级使用以及产品转卖或旧货交易市场等;第二种是减少资源的流动规模,达到资源的集约化使用。需要指出的是,从工业化的进程来看,产品和服务的非物质化是有限度的,而且一般不存在非物质化程度与环境友好性呈正比的关系。

4) 调整工业产业结构

中国的工业化发展一直遵循优先发展重工业的方针,即重工业—轻工业—农业的模式,这种工业结构物耗和能耗大,环境污染严重。另外,我国工业布局随意性大,往往不顾地理、环境特点,不顾城市区域功能,盲目建厂,导致一些城市和工业区工业过于密集、环境污染和生态破坏严重。因此,建立科学的生态工业体系,调整产业结构,形成合理的工业布局,是中国工业化发展的关键。

根据生态学的原理,工业部门可划分为三大部分,一是资源生产部门,指那些为整个工业生产提供初级原料和能源的部门,其作用地位相当于生态系统中的初级生产者,包括不可更新能源生产、可更新能源生产和永续能源生产;二是加工生产部门,相当于生态系统中的消费者,其作用是将能源部门提供的初级能源产品加工转换成满足生产和生活需要的各种工业品;三是还原生产部门,相当于生态系统中的还原者,其主要作用是将各种副产品再资源化或做无害化处理或加工转化为一些新产品。

为促进资源的合理配置和利用,必须根据各地的资源、环境、社会、经济等条件,要打破目前存在的“地区所有制”和“部门所有制”的界限,对工业的产业结构、发展方向和工业等一系列区域工业发展的重要方面进行综合规划,优化改善生态工业链,提高生产效率。

5) 建立生态工业园区

生态工业园是依据循环经济理念和工业生态学原理而设计建立的一种新型工业组织形态,它是指在特定的地域空间,对不同的工业企业之间,以及企业、社区(居民)与自然生态系统之间的物质与能量的流动进行优化,从而在该地域内对物质与能量进行综合平衡,合理高效利用当地资源,包括自然资源和社会人力资源,实现低消耗低污染、环境质量优化和经济可持续发展的地域综合体。实质上,生态工业园通过模拟自然系统建立工业系统中“生产者—消费者—分解者”的循环途径,建立工业生态系统内的生产者、消费者和废料处理者的“食物链”和“食物网”,即工业生态链、互利共生的工业生态网,实现物质闭路循环和能量多级利用,达到物质能量的最大利用和对外废物的零排放。生态工业园区不一定是地理上某个相毗邻的区域,可以包括附近的居住区,或者包括一个离得很远的能够处理在园区现场不能处理的废料,广义上的生态工业园区甚至还包括原料的生产者和产品流通销售网络。从环境角度来看,生态工业园区才是最具环境保护意义的工业园区。

12.2 生态工业实践

生态工业的实践可以追溯到 20 世纪 70 年代丹麦卡伦堡生态工业园区的开始建设,它现已发展成国际上最成功的生态工业园,如图 12.1 所示。

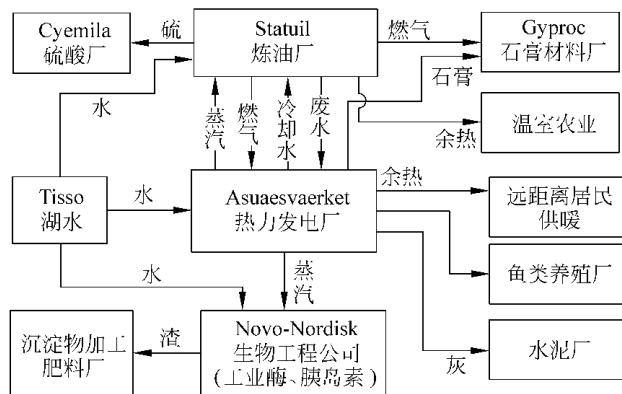


图 12.1 卡伦堡生态工业园

该生态工业园以电厂为产业链的核心,包括发电厂、炼油厂、制药厂、石膏制板厂、水泥厂和农业居民区等。在该园区,成员间废物、副产品或废热通过贸易的方式有偿供给和交换,实现了物质的部分循环和能源的逐级利用,建立工业共生和代谢生态链关系。如电厂给制药厂供应蒸汽减少了锅炉的使用,给居民供热减少了3500个家庭小燃油炉的使用,给大棚供应中低温热水生产绿色蔬菜,余热再流到水池用于养鱼,从而实现了能量的多级使用。同样,电厂的粉煤灰用于生产水泥和铺路,脱硫石膏给附近的石膏制板厂,使该厂从西班牙进口的石膏原矿减少一半。该园产生的资源、环境和经济效益非常明显,主要体现在3个方面:一是节水。炼油厂每年节水120万 m^3 ,药厂废水处理后的90万 m^3 水也用来替代淡水。二是节材。电厂用炼油厂的排空气节煤30000t(约占投入物料的2%),节油19000t。制药厂的残渣用来制造有机肥料,节约氮800t,磷400t及2800t的硫和80000t石膏。三是减少了废弃物处理费用。电厂20万t的粉煤灰和80000t除尘渣不再要填埋处理,炼油厂2800t的硫不再排到空气中,制药厂100万 m^3 的处理水废渣不用填埋或填海而制造成有机肥料。此外,还避免了约2000t二氧化硫和13万t二氧化碳的排放。卡伦堡生态工业园的成功运行,为其他生态工业园区的实践提供了良好的榜样。

目前,世界上许多国家已经规划和建立了生态工业园区,归纳起来可分为以下3类:(1)全新规划型;(2)现有改造型;(3)虚拟生态工业园区如Brownsville生态工业园。其中,虚拟生态工业园区不严格要求其成员在同一地区,它通过建立计算机模型和数据库,在计算机上建立起成员间的物料或能量联系。虚拟生态工业园区的优点是可以省去一般园建所需的昂贵的购地费用,避免进行困难的工厂迁址工作,具有很大的灵活性和选择性。其缺点是可能要承担较高的运输费用。

美国和加拿大都是世界上积极投身于生态工业园区规划和建设的国家,表12.1列举了这两个国家部分项目的简要情况。

表 12.1 美国、加拿大部分生态工业园区项目概况

国家	园 区	概 况
美国	Fairfield, Baltimore, Maryland	现有工业区的改造,工厂联产,废物再利用,环保技术开发
	Brownsville, Texas	构造虚拟园区来实现废物交换
	Riverside, Burlington, Vermont	城市内的工业农业复合园区,生物能源开发,废物处理
	Chattanooga, Tennessee	废弃的核军事基地及前军工企业的再开发,构建绿色区域,环保技术开发
	Trenton, New Jersey	现有工业园区的再开发,清洁生产

续表

国家	园 区	概 况
加拿大	Fort Saskatchewan , Sask	包括化学品、PVC、苯乙烯、电力、生物燃料等生产企业
	Cornwall , Ontario	电力和蒸汽联产 ,包括造纸、化工、电力设备、塑料和水泥等企业
	Becancour , Quebec	企业产品联产 ,化工企业群(产品有 H ₂ O ₂ 、HCl、Cl ₂ 、NaOH、烷基苯磺酸盐) ,镁、铝的生产
	Saint John , New Brunswick	包括电力、造纸、炼油、酿酒、食糖精制等企业

近几年来 ,我国也开始了基于循环经济理念的生态工业示范园区的建设 ,其中最具有代表性之一的是广西的贵港国家生态工业(制糖)示范园区。作为我国目前规模最大 ,进展最快的第一个生态工业园区 ,它以上市公司贵糖(集团)股份有限公司为核心 ,以蔗田系统、制糖系统、酒精系统、造纸系统、热电联产系统、环境综合处理系统为框架 ,通过盘活、优化、提升、扩张等步骤进行规划和生产发展。该示范园区由 6 个系统组成 ,各系统自成一体 ,但在各系统之间则通过中间产品和废弃物的相互交换而互相衔接 ,并由此形成一个较完整的闭合的生态工业网络 ,使资源得到最佳配置 ,废弃物得到有效利用 ,环境污染减少到最低水平。其中 ,甘蔗→制糖→蔗渣造纸生态链、制糖→糖蜜制酒精→酒精废液制复合肥生态链以及制糖(有机糖)→低聚果糖生态链这 3 条园区内的主要工业生态链 ,相互间构成了横向耦合的关系 ,并在一定程度上形成了网状结构。物流中没有废物概念 ,只有资源概念 ,各环节实现了充分的资源共享 ,变污染负效益为资源正效益。

此外 ,我国广东省南海市、浙江衢州生态工业园区和贵阳生态工业园区等也正进行生态示范园区的建设。

除了生态工业园区 ,在企业内部或企业群落建立生态工业系统也有很多实践 ,如沱牌曲酒公司的生态工业园。山东鲁北企业集团总公司 ,先后创建了磷铵副产磷石膏制硫酸联产水泥(PSC)、海水一水多用和盐碱电联产 3 条高相关度的工业生态产业链 ,形成了紧凑型生态工业群落 ,如图 12.2 所示。

由图 12.2 可知 ,在 PSC 产业链中磷矿粉与硫酸制取得到的磷酸与合成氨反应制得磷铵 ,副产品磷石膏送往水泥厂生产水泥。富含 SO₂ 的水泥窑气送往硫酸厂生产硫酸和液体 SO₂。硫酸送往磷铵厂完成 PCS 工艺的硫循环 ,液体 SO₂ 作制溴原料。以煤矸石为燃料的热电厂产生的电力和蒸汽供各厂使用 ,锅炉副产的炉渣、炉灰作为混合材料生产水泥。

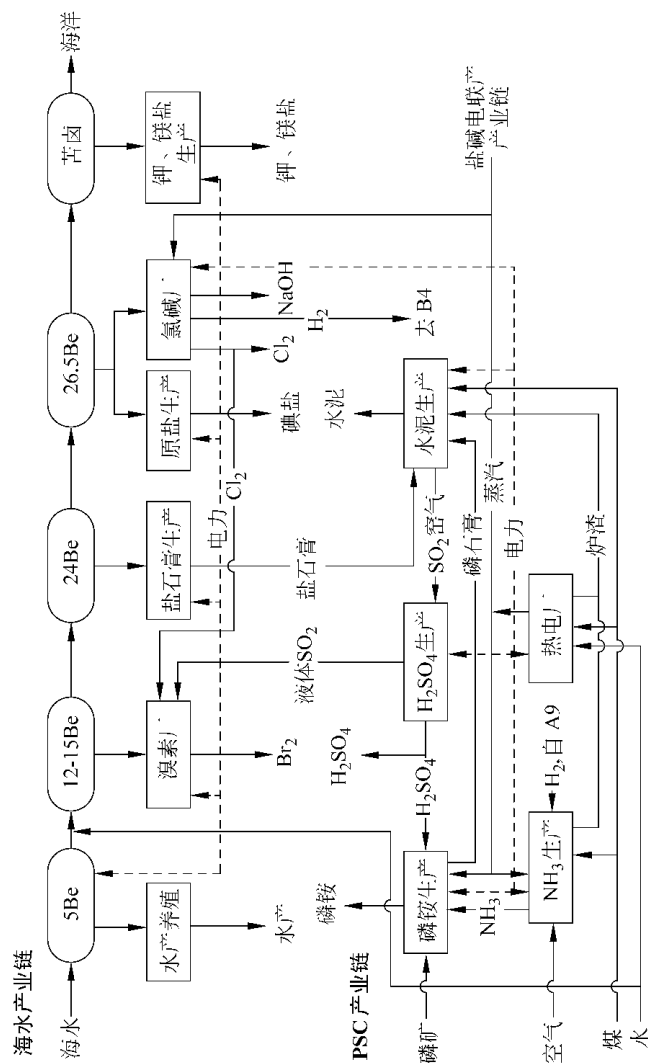


图 12.2 鲁北生态产业链示意图

在海水产业链中,在初级卤区进行水产养殖,从中度卤水中提溴,提溴后的饱和卤水晒制原盐,盐田废渣盐石膏用来制取硫酸和水泥。一部分饱和卤水还直接作为离子膜烧碱的原料用于生产烧碱、氯气和氢气。最后从苦卤中提取钾、镁盐。第三条产业链是盐碱电联产,由热电厂为氯碱、溴素等工序提供动力支持,同时一部分海水送往热电厂作为冷却水使用,实现了能量的交换。这3条产业链相互关联,链上的各个节点联系紧密,其副产物和废物大都在系统内得到了充分的利用。

在这3条产业链中,PSC产业链居于核心地位,其物料平衡如图12.3所示(单位 t/a)。

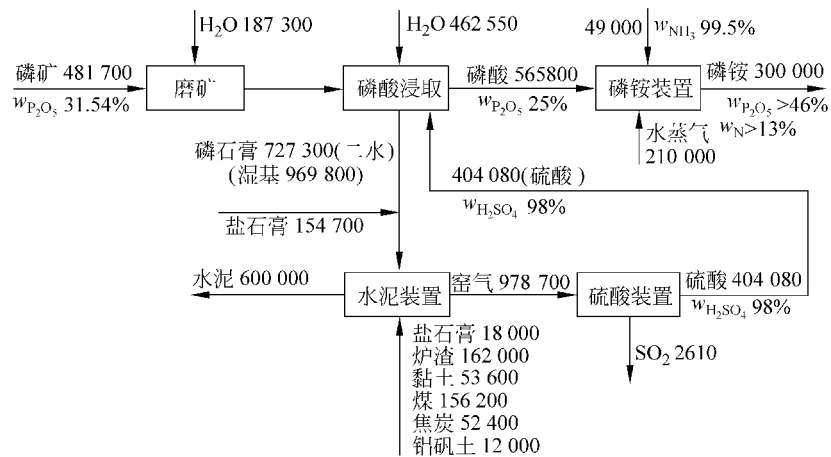


图 12.3 鲁北生态工业系统 PSC 产业链物料平衡图

PSC 产业链有效地解决了磷铵生产废渣磷石膏所造成的环境问题,开辟了硫酸和水泥生产的新原料路线,大幅度降低了生产成本,与同等规模单独生产厂家相比,磷铵、硫酸、水泥的成本分别降低 30% ~ 50%,实现了经济与环境目标的双赢。

12.3 生态工业园的构建方法

根据生态工业系统的定义,建立一个生态工业系统的关键是要实现系统各过程之间的物质、能量和信息的充分利用和交换,因此必须对系统的物质集成、能量集成和信息集成进行研究。由于水在工业生产中占有重要的地位,因此,可将水从一般物质分离出来,单独进行水系统集成研究。

12.3.1 物质集成

物质集成是生态工业系统的核心部分,通过产品体系规划、元素集成以及数学优化方法构建原料、产品、副产物及废物的工业生态链,实现物质的最优循环和利用。这也可以应用多层面生命周期评价方法进行产品结构的优化。

1) 产品体系规划

对于一个全新的生态工业系统,最主要的问题是规划系统的产品体系,要根据当地的资源状况、技术基础和资金数量,考虑市场发展需要,结合多方面的发展规划,设计合理的产品体系。对于改造型的生态工业系统,则须首先分析系统现有的产品和工艺体系,提出工艺改进方案,然后进行产品体系的规划。

以衢州沈家工业园区的改造问题为例,对园区现有产品和工艺体系的分析表明,现有的 60 多种化工产品绝大多数生产规模小,相互之间的关联不密切,缺乏支柱性的、基于技术特长或者市场的系列化产品。企业的副产品只有少数具有明显经济效益的得到了利用,大部分作为废物排放。针对这种情况,企业排出的副产物、废物主要以自行回收利用为主,其中一些可以考虑供给园区内、外的一些企业作为原料使用。为改进园区的工艺体系和规划产品,对园区内 4 种主要物质硫酸、氨、碱、氯进行工业代谢分析。分析结果表明园区内大量生产的对苯二胺对园区污水酸碱度影响显著。根据代谢分析的结果,选取重点企业提出工艺改进的建议,主要是采取包括原料替代、催化剂替代、溶剂替代、反应条件和分离条件改变等具体措施来减少园区氯的使用量,避免有毒化学品的使用和维持园区污水酸碱度基本平衡。最终的产品体系规划,从产品的绿色化、原料的绿色化、工艺的绿色化和废料再资源化出发,建议园区不应再发展环境污染严重的硝基氯苯及其衍生物系列,而应结合当地丰富的农产品资源和临近巨化集团氟化工基地的优势开发生物化工产品和氟塑料、氟精细化学品的加工生产。

2) 元素集成

元素集成是针对现有工业系统的改进问题,尤其是涉及化学化工过程的系统,某些关键的元素对系统的物质循环、废物的排放具有重要的影响,对这类元素要进行深入的分析,并通过数学方法提出元素集成的方案。

仍以衢州沈家生态工业园区规划为例,氯元素是很多过程都要用到或排放的物质,对园区的氯元素进行集成,可大大减少氯元素的使用和排放,降低环境污染。对氯元素的集成通过 3 个环节:减量化(物质替代及源头削减)、再利用(废物交换和再利用)和再循环(废物再循环和资源化)得出氯元素各种可能的单元过程,这些过程包括根据反应路径综合方法得到的产品生产新路线、原料替代方案、工艺改进方法、物质再利用和废物再循环等,共同构成一个超结构网络,

应用混合整数非线性优化求出最优的元素集成方案。

3) 生态工业物质链构建

构建工业系统的原料、产品、副产物及废物的最优生态链是实现生态工业的重要一步。其方法与元素集成类似,但考虑的对象是系统所有的过程和物质,以原有过程为基础,引入工艺改进、新的替代过程、替代原料、补链工艺等构建超结构模型,优化得出最优的生态工业物质链。

以山东枣庄生态工业园区规划为例。该园区包括合成氨厂、热电厂和水泥厂3个核心企业,以及生产乙炔的化工厂、地毯厂、污水处理厂和居民小区等。根据需求可规划3个不同的超结构方案。方案1是优化园区中已有的物、能连接,将热电厂的蒸汽供居民区冬季取暖,合成氨厂、热电厂和地毯厂的煤渣供给水泥厂作原料。方案2是在方案1的基础上增加了一些物、能连接,对成员间的连接进行协调。比如地毯厂和热电厂之间的蒸汽连接可以消除低效率的小锅炉,减少 SO_2 的排放和煤耗,但煤渣产生量减少,这对水泥厂是不利的。方案3又在方案2的基础上根据市场需求和质、能集成的策略,增加了一些新的成员和新的物、能连接,新增的成员包括利用煤渣为原料的建材厂、 CO_2 气肥厂、双氧水厂和轻质碳酸钙厂。优化结果表明,方案1是对现有的连接进行优化,就可以获得较好的经济效益;方案2是在成员间建立起更复杂的工业共生关系,可以获得更大的经济和环境效益;方案3比方案2有更明显的经济效益,但也伴随着更大的经济风险。

4) 多层面生命周期评价与产品结构优化

目前,生命周期评价方法多用于产品或过程的环境评测管理,在这一方面已经取得了很好的效果。将现有的生命周期评价方法进行扩展,就建立了一个包括经济、环境和社会的多层面产品评价模型。首先把产品生命周期分为5个阶段:原材料获取、生产过程、运销过程、使用过程和循环利用。然后在每个阶段内部,为每个因素都建立了多个评价指标。最后,利用多指标综合的方法综合这些指标,就可以得到产品的经济总指标、环境总指标、社会总指标以及综合指标。这样,就可以对不同的产品或产品链进行评价比较。有关内容可参见第11章。

12.3.2 水系统集成

水系统与其他子系统(产品体系、能量系统和信息系统)之间关系密切,例如,产品结构的逐步优化,将会影响到园区废水的组成和流量,对于改善园区对外部水环境的影响将起到根本性的作用;企业布局的正确配置将有助于企业间废水的综合利用,通过信息管理系统加强对企业用水、排污、治污信息的采集和加工,可为园区各个层面水集成措施的制定奠定科学的基础。因此,对工业废水

污染防治必须采取综合性的措施,包括宏观性对策、技术性对策和管理性对策三大类。

12.3.3 能量集成

生态工业的能量集成就是要实现对生态工业系统内能量的有效利用,不仅要包括每个生产过程内能量的有效利用(见9.4节),而且也包括各过程之间的能量交换,也即一个生产过程多余的能量作为另一过程的热源而加以利用。提高能源利用率、降低能耗不仅节约能源,同时也意味着对环境污染的减少。对于能量系统的有效利用,目前已经有了较成熟的理论基础和实践技术,有关内容在许多书籍中有详细的描述,在此不予以介绍了。

12.3.4 信息集成

生态工业园区作为一个复杂的区域产业共同体,要求政府部门、园区管委会、园区现有企业、投资者、园区规划人员和园区居民等所有参与者的密切合作。信息在这些园区的参与者之间流动,园区管委会处于信息网络的中心地位,负有信息组织、集成与处理、调配的责任。因此开发服务于园区管委会的生态工业园区管理信息系统,实现计算机化管理,提高园区的信息管理水平,是很重要的。

在衢州沈家工业园区建立了我国第一个生态工业园区管理信息系统,可集成企业日常管理的各方面信息,为园区生态管理和决策提供有力的信息支持,从而提高工作效率和有效性。该信息系统主要包括了日常事务处理、入园企业评价和河流污染事故源分析等功能。日常事务处理包括数据管理、数据查询、数据统计、高级功能、帮助等5个功能模块,按月统计园区各项经济指标,及时监测园区企业排污情况等,可进行相关数据的管理、查询和统计。入园企业评价为园区招商项目提供量化评估,它制定了园区招商项目评价体系,涵盖了投资项目的经济、环境、资源、社会多方面的特性,可以有效地改变目前投资项目的选择主要依赖决策者的经验与主观判断的局面,更好地支持园区的招商管理与决策。河流污染事故源分析,可随时监测企业排污情况,按时间、地点、污染物三因素进行搜索,找出造成河流污染的相关企业。

12.3.5 关键连接技术的开发

工业过程对环境的影响不仅受到其流程设计的影响,而且与他和其他流程、物流之间的联系紧密相关。将多个工业过程的特点进行综合分析,就可能将一个过程的废物作为另一过程的原料,实现资源高效、清洁、循环利用,形成“资源—产品—再生资源”的物质反复循环生产模式。许多工业生态链和闭路循环

系统的建立都需要经济合理的技术予以支撑,从而使系统内物质、能量以及信息得以利用和循环。然而,技术方面的问题妨碍了许多工业活动达到工业生态要求的可能性,因此,开发关键的连接技术非常重要。下面以氯元素循环为例予以说明。

氯气和液氯是生产各种含氯产品的首要原料。据统计,化学工业人员中有 $1/4$ 左右从事与氯有关的活动。氯元素的工业代谢过程在现代工业中占有十分重要的地位,其中,氯碱平衡、副产 HCl 的利用和其他许多过程都涉及到氯元素的高效、清洁、循环问题。

氯主要通过电解食盐水得到,同时得到烧碱(图 12.4)。氯和烧碱这两种产品的产量有着密切的联系,即存在着氯碱平衡问题。目前,国内外烧碱市场饱和,而氯产品市场呈现出需求旺盛而国内生产供应不足的现象。显然,单纯靠发展氯碱工业来补充氯的供给不足,势必进一步加剧烧碱的过剩。因此,为了搞好氯碱消耗平衡必须寻求氯的新来源。

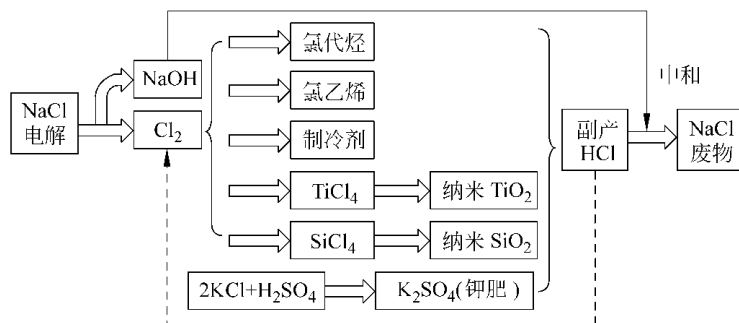


图 12.4 氯元素循环示意图

另外,工业上很多利用氯气作为原料的化学过程都会有副产物氯化氢生成,例如氯化过程、冶金过程和聚氨酯等聚合物的生产过程。一般的氯化过程仅有 50% 的氯被有效利用,其余 50% 的氯则以副产物氯化氢的形式产出。副产氯化氢价格便宜、需求量小和腐蚀性强,过剩副产氯化氢的中和排放会造成环境污染。

因此,如果能找到一种经济适用的氯化氢制氯气技术,就能在上述过程中实现氯元素的闭路循环和零排放。这既为副产氯化氢找到了出路,又解决了许多地区存在的氯碱平衡问题。不仅如此,氯化氢制氯气工艺的成功开发,还将对许多重大的化工过程产生决定性的影响,形成许多新工艺和高附加值的产业。

12.3.6 生态工业园区的规划

生态工业园区的建设,旨在改善生态环境,提高产业结构的层次,促进地区振兴。因此,建设生态工业园区的地点不宜在人口密集、山清水秀、水源地、上风向和河流上游等地区。美国的硅谷,建立在西海岸的旧金山以南,原为一片荒凉的圣克拉拉山谷。我国的生态工业园区选址可与西部大开发相结合,以促进偏远地区的经济发展。

在生态工业园的规划过程中需要进行合理的整体规划,包括景观和环境规划,形成良好的园区布局,保护生态系统的整体性,节减不必要的运输费用,减少污染。

另外,生态工业园的规划过程中要严格执行 ISO 14000 系列环境标准,保证园区内的科技含量,避免良莠不齐、一哄而上,避免盲目上马造成不必要的损失。

12.4 小结

由传统的经济发展方式转向生态工业发展模式,是一场深刻的产业革命。同时也是一场涉及从纵向科学向横向科学,从高新技术向系统适用技术,从单一经济产业向复合生态产业转变的革命。工业生态学的发展为工业的可持续发展提供了理论参考,而生态工业园区的成功运行则为工业的可持续发展提供了现实依据。由于生态工业的理论研究和实践在全世界范围内都处于初期阶段,因而生态工业的实践活动并不是无可挑剔的,甚至不可避免地会出现疏漏。如卡伦堡工业共生体,其能量的输入还是依靠外界的化石燃料,因此它对环境的污染在一定阶段内还是不可避免的。从技术方面讲,实现循环和废物的最小化有时是很难的,比如在当今还没有一项综合技术可将具有放射性的废物转化为有用物质。要真正实现工业生态化,还必须有生态工业特定的技术作为支持。这些技术包括信息技术、水重复利用技术、能源综合利用技术、回收和循环技术、重复利用和替代技术、环境监测技术和网络运输技术等。

目前,生态工业园区正在成为许多国家工业园区改造和规划发展的主要方向。在我国,生态工业园被认为是继经济技术开发区、高新技术开发区之后的第三代产业园区。尽管现阶段生态工业实践还存在一系列的问题,但是,生态工业作为新生事物有着强大的生命力,随着科技进步、合理规划和科学管理,面临的困难和问题将一定会逐步得以克服。

参考文献

- 陈定江. 2003. 工业生态系统分析集成与复杂性研究. 清华大学博士论文
- 陈定江, 李有润, 沈静珠等. 2002. 生态工业园区的 MINLP 模型. 过程工程学报, 2(1): 75 ~ 80
- 陈万灵. 2001. 组织制度创新: 生态工业发展的动力. 中国人口·资源与环境, 11(4): 114 ~ 117
- 邓南圣, 吴峰. 2001. 国外生态工业园研究概况. 安全与环境学报, 1(4) 24 ~ 27
- 邓南圣, 吴峰. 2002. 工业生态学——理论与应用. 北京: 化学工业出版社
- Erkman S. 著. 1999. 工业生态学. 徐兴元译. 北京: 经济日报出版社
- 高旭东. 2002. 我国烧碱工业现状与发展趋势. 氯碱工业, (10) 1
- 胡山鹰, 李有润, 沈静珠. 2003. 生态工业园区构建的分析和集成. 见: 金涌, 李有润, 冯久田主编. 生态工业: 原理与应用. 北京: 清华大学出版社. 297 ~ 312
- 金虎. 2002. 工业生态学与生态工业园论析. 科技导报, (12) 33
- 李有润, 沈静珠, 胡山鹰等. 2001. 生态工业及生态工业园区的研究与进展. 化工学报, 52(3) 189 ~ 192
- 沈耀良. 2003. 实施循环经济的重要途径——生态工业建设. 苏州科技学院学报(社会科学) 20(2) 21 ~ 24
- 肖焰恒, 陈艳. 2001. 生态工业理论及其模式实现途径探讨. 中国人口·资源与环境, 11(3): 100 ~ 103
- 薛东峰. 2003. 生态工业理论与实践. 清华大学博士后研究报告
- 杨文举, 孙海宁. 2002. 发展生态工业探析. 生态经济, (2) 56 ~ 59
- 张泗文. 我国氯碱需求现状和前景预测. 氯碱工业, 2002, (8) 1
- 郑东晖. 2002. 生态工业园区饲喂产品体系规划与物质集成 [硕士学位论文]. 清华大学
- 郑小平. 2002. 多层面生命周期评价与产品结构优化 [硕士学位论文]. 清华大学
- 周哲, 李有润, 薛东峰等. 2002. 生态工业的发展与思考. 22(1) 1 ~ 5
- Graedel T E, Allenby B R. 1995. Industrial Ecology. Englewood Cliffs, NJ: Prentice Hall
- Korhonen J. 2001. Four Ecosystem Principles for An Industrial ecosystem. J. of Cleaner Production, 9(3): 253 ~ 259

缩 略 语

缩略语	英 文 名	中 文 名
ACGIH	American Conference of Governmental Industrial Hygienists	美国政府工业卫生学者协会
CFCs	fluorochlorohydrocarbon	氯氟烃类
DDT	dichloro diphenyl trichloroethane	滴滴涕(杀虫剂)
EP	exposure potential	暴露潜能
EPA	Environmental Protection Agency	(美国)环保署
ETBE	ethyl tert-butyl ether	乙基叔丁基醚
GWP	global warming potential	全球增温潜能
IIP	inherent impact potential	固有影响潜能
LCA	life cycle assessment	生命周期评价
MTBE	methyl tert-butyl ether	甲基叔丁基醚
NIOSH	National Institute for Occupational Safety and Health	美国国立职业安全与健康研究所
OECD	organization for economic cooperation and development	经济合作与发展组织
ODP	ozone depletion potential	臭氧消耗潜能
OSHA	Occupational Safety and Health Act	(美国)职业安全健康法
PCB	polychlorinated biphenyl	多氯联苯
PEL	permissible exposure limit concentration	容许暴露值
POP	persistent organic pollutant	持久性有机污染物
REL	recommended exposure limit	推荐暴露容许值
SFP	smog formation potential	烟雾形成潜能
TLV	threshold limit value	工作环境的阈限值
TAME	tert-amyl-methyl ether	甲基叔戊基醚
VOCs	volatile organic compounds	挥发性有机化合物