

**环保与安全** 本栏目由中国化工防治污染技术协会协办

# 水处理中的绿色化学与绿色技术

魏 刚 周 庆 熊蓉春 雷晓东  
(北京化工大学材料科学与工程学院,北京 100029)

**摘要:**探讨了绿色技术的定义并对有代表性的水处理技术进行了评价,认为绿色技术应当定义为能够同时满足技术经济指标先进、无毒和不污染环境等 3 项基本要求的技术。目前正在研究开发的高级氧化技术、电催化氧化法、超临界水氧化法、超声波降解技术及膜处理技术虽然尚有不够完善之处,但可认为是绿色水处理技术。化学法是否是绿色技术,关键要看所使用的产品是否符合绿色化学的要求。理想的绿色技术是零排污技术,零排污水处理技术代表了 21 世纪水处理技术的发展方向。

**关键词:**绿色化学;绿色技术;水处理;零排污技术

中图分类号:TQ085

文献标识码:A

## Green chemistry and technology of water treatment

WEI Gang, ZHOU Qing, XIONG Rong-chun, LEI Xiao-dong

(College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

**Abstract:** The definition of green technology is discussed and some typical water treatment technology is valued on the basis of green chemistry. It is believed that the green technology can be defined as the technology that can meet three basic requirements of advanced technical economy norms, innocuity, no environmental pollution synchronously. The advanced oxidation, electrocatalysis oxidation, supercritical water oxidation, ultrasonic degradation and membrane separation technology that are being studied and developed at present, although they aren't perfect enough, can be taken for green technology of water treatment. Whether the chemical process is a kind of green technology or not, depends on the fact that the product used can meet the requirements of green chemistry. Zero effluent technology is the optimal green technology, which represents the developing direction of water treatment technology in the 21st century.

**Key words:** green chemistry; green technology; water treatment; zero effluent technology

在人类面临全球性水资源枯竭和水环境污染的今天,如何解决水处理工业与社会经济之间持续、健康、和谐的发展关系是未来水处理工业可持续发展的关键,一场以绿色化学为基础的绿色水处理技术革命已成为 21 世纪水处理科学的学科前沿和水处理工业的重点发展方向<sup>[1]</sup>。

## 1 关于绿色技术的定义

绿色技术又称环境无害技术、环境友好技术或清洁技术等。目前,关于绿色技术的定义比较混乱。在一些文章中,把不用添加化学药剂的技术即当作绿色技术。这显然有盲目性,因为在众多的污染源之中,化学药剂仅是其中的一种,不用添加化学药剂

的技术也可能造成环境污染,例如噪声污染、电磁污染、粉尘污染、固体废弃物污染等。在另外一些文献中,把不造成环境污染的技术称作绿色技术。这种看法也不够完善,因为不造成环境污染的技术也可能是技术指标相对落后的技术,或者是高消耗、高能耗的技术。

笔者认为,绿色技术应当定义为能够同时满足技术经济指标先进、无毒和不污染环境等 3 项基本要求的技术。以循环冷却水处理技术为例,曾经得到广泛应用的铬酸盐法,其技术经济指标相当先进,但有毒并易引起环境污染,显然不是绿色技术。目前正在广泛应用的聚丙烯酸盐系和膦系循环冷却水处理技术,虽然技术经济指标先进,但不易生物降解

收稿日期:2002-07-30

基金项目:“十五”国家重点科技攻关计划项目(2002BA313B01)

作者简介:魏刚,男,1944 年生,大学,教授,从事材料科学和水处理等教学及科研工作;通讯联系人,熊蓉春,010-64434410, xiongrongchun@263.net。

或易使水体富营养化,亦不能归入绿色技术。人们早就试图开发不添加化学药剂的循环冷却水处理技术,虽然可避免由化学药剂引起的毒性及其环境问题,但技术经济指标尚不够先进,也不能归入绿色技术。研究开发同时满足上述 3 项基本要求的技术是循环冷却水处理技术的方向。

## 2 主要的绿色水处理技术

### 2.1 高级氧化技术(AOPs)

AOPs 主要包括  $O_3/UV$ (紫外线)法、 $UV/固相$  催化剂法、 $H_2O_2/UV$  法、 $H_2O_2/Fe^{2+}$  法、 $O_3/H_2O_2$  法等<sup>[2~4]</sup>。其原理是反应中产生氧化能力极强的  $\cdot OH$ ,  $\cdot OH$  能够无选择性地氧化水中的有机污染物,使之完全矿化为  $CO_2$  和  $H_2O$ 。AOPs 技术经济指标先进、无毒、无污染,是典型的绿色水处理技术,其中由于光催化氧化法<sup>[5]</sup>最为经济而成为研究的热点。已研究过的半导体光催化剂有  $TiO_2$ 、 $ZnO$ 、 $CdS$ 、 $WO_3$ 、 $Fe_2O_3$ 、 $PbS$ 、 $SnO_2$ 、 $In_2O_3$ 、 $ZnS$ 、 $SrTiO_3$  和  $SiO_2$  等十几种。其中,纳米  $TiO_2$  的综合性能最好。

纳米  $TiO_2$  光催化氧化法工业应用的主要困难是,光催化反应要求被处理体系具有良好透光性,而高浓度污水往往杂质多、浊度高、透光性差,使反应难以进行。如将该方法用于后期深度处理,先用生物法处理,再用光催化法降解,即可获得满意结果<sup>[6]</sup>。由于光催化剂的固定问题仍未能很好解决,悬浮相催化剂有易失活、易凝聚和难回收等缺点,适于工业应用的光催化反应器急待开发。

### 2.2 电催化氧化法<sup>[7,8]</sup>

电催化氧化法利用电解时特种电极材料的催化作用产生  $\cdot OH$ ,使有机污染物完全氧化为  $CO_2$  和  $H_2O$ 。该法处理效果好且速度快,占地面积小,实施过程无污染,后处理简单,不产生二次污染,是一种绿色水处理技术。处理纺织废水时,不同电极处理的效果为: $Ti/RuO_2 > Ti/Pt > Ti/Pt/Ir$ 。为提高电流效率,可采用固定床或流化床三维电极系统。

目前,电催化法尚存在能耗高的缺点,对于电极表面的实际反应历程、反应动力学、热力学均缺乏深入研究。在实际应用方面,需要解决有效抑制析氢析氧等副反应,提高电流效率,改进填料、电源方式等问题。

### 2.3 超临界水氧化法(SCWO)

SCWO 的原理是以超临界水为反应介质,在氧化剂(如氧气、过氧化氢等)存在下,经过高温高压下

的自由基反应,将有机物氧化分解为  $CO_2$  等。在超临界状态,水的密度接近于液体,黏度接近于气体,具有类似于气体的较强穿透能力和类似于液体的较大密度和溶解度,可与非极性物质(如烃类)、有机物和气体(如空气、氧气)等完全互溶,避免了相际传质阻力,使污染物的降解速率提高<sup>[9]</sup>。与焚烧法、湿式空气氧化法相比,SCWO 具有无需催化剂、停留时间短、去除效率高、清洁、广谱等优点,可用于化工、医药、食品、军事工业和核工业废水以及城市污水的处理。目前,美国将 SCWO 主要用于处理含有推进剂、爆炸品、毒烟和核废料等有害物质的国防工业废水<sup>[10]</sup>。德国、瑞典、日本等也建立了利用 SCWO 的污水处理厂。中国对 SCWO 的研究尚处于起步阶段<sup>[11,12]</sup>。

SCWO 在技术上还有许多难点,如研究开发广谱性催化剂,有效控制高温高压,解决固体颗粒对设备的堵塞问题和抑制结垢,以最大效率回收热能等。对其热力学和动力学亦缺乏深入研究,使得工程设计和过程开发难以进行。

### 2.4 超声波降解技术

超声波降解有机污染物的原理是,当声能足够强时,在疏松的半周期内,液相分子间的吸引力被打破,形成空化核,空化核的寿命为  $0.1 \mu s$ ,它在爆炸时的瞬间可产生约  $4\ 000\ K$  和  $100\ MPa$  的局部高温和高压环境,并产生速度约为  $110\ m/s$  的具有强烈冲击力的射流。该条件足以使所有的有机物在空化气泡内发生化学键断裂、高温分解或自由基反应而使废水中的有机污染物降解。超声波对硝基苯酚的降解符合假一级反应,其降解机制主要为包含高温反应的界面声空化过程,反应路径为  $C-N$  键的断裂,次路径为  $\cdot OH$  引起的反应<sup>[13,14]</sup>。氯苯、4-氯苯酚等的声化学降解过程<sup>[15]</sup>是,超声波首先导致了  $C-Cl$  键断裂,然后发生热解产生  $CO$ 、 $CO_2$ 、 $C_2H_2$ ,最终产物为盐酸、 $CO$ 、 $CO_2$  及痕量的苯酚和 4-氯苯酚。在  $20\ kHz$ 、 $75\ W/cm^2$  条件下,25 ml 的饱和对硫磷水样经 2 h 超声波处理可完全降解,净化过程主要受自由基反应控制<sup>[16]</sup>。利用  $20\ kHz$  探头式超声波反应器对硫化氢溶液辐射约 25 min 后,污染物彻底降解为硫酸根<sup>[17]</sup>。

目前对超声波降解技术的研究尚处于探索阶段,许多问题尚需解决,如有机物降解的强化途径、降解机理、反应器的合理设计、高频超声波发生器研制、反应过程的定量化描述、空化泡界面特性研究、连续化处理工艺开发、多相体系中污染物降解特性

和避免有毒中间体产生等。

### 2.5 膜处理技术

膜分离过程大多无相变,可在常温下操作,具有能耗低、效率高、工艺简单、投资小和污染轻等优点,在水处理应用中发展相当迅速。它包含微滤(MF)、超滤(UF)、渗析(D)、电渗析(ED)、纳滤(NF)和反渗透(RO)、渗透蒸发(PV)、液膜(LM)等。其中,RO、NF技术尤为引人注目。

RO技术的大规模应用主要是苦咸水和海水淡化以及难以用其他方法处理的混合物。美国21世纪水处理厂<sup>[18]</sup>用2套RO装置处理城市污水,产水量18 925 m<sup>3</sup>/d,处理成本0.254美元/m<sup>3</sup>,成品水水质达到饮用水标准。RO装置用于油田采出水处理,将含盐3 000 mg/L、硅63 mg/L、油3.5 mg/L、总有机碳16~23 mg/L的采出水处理到锅炉用水水质<sup>[19]</sup>。

NF技术是目前世界膜分离领域研究的热点之一,可用于脱除溶剂、农药、洗涤剂<sup>[20]</sup>等有机污染物、异味、色度和硬度。澳大利亚用NF对二次污水进行处理,既减轻了市政供水系统的负荷,每年又可为热电厂节约操作费用80万美元<sup>[20]</sup>。德国采用RO、高压RO和NF集成技术处理垃圾沥出液,自1994年运行以来,水的平均回收率达95%<sup>[21]</sup>。

为进一步提高膜的可靠性,尚需要研究膜的吸附机理、更好的膜材料和膜表面结构的优化,以改进膜的水通量、选择性、耐高温性和抗氧化能力。

## 3 化学法是否都是非绿色技术

正像非化学法不一定是绿色技术一样,化学法不一定是非绿色技术。迄今为止,化学法和以化学法为主的方法仍然是饮用水处理、锅炉水处理、冷却水处理、废水处理最广泛应用的技术。前述的AOPs、电催化氧化法、SCWO、超声波降解技术等实际上都是化学法或者与化学法密切相关的技术。膜处理技术看起来似乎与化学法毫无关系,但预处理需要使用絮凝剂,运行中需要添加阻垢剂,膜污染后需用清洗剂清洗,因此也与化学法相关。显然,化学法是水处理技术的基础,了解所采用的化学法是否是绿色技术十分重要。化学法是否是绿色技术,关键要看所使用的产品是否符合绿色化学要求。

目前公认的绿色水处理剂有聚环氧琥珀酸(PE-SA)、聚天冬氨酸(PASP)和四羟甲基■盐(THPS)。PASP是受海洋动物代谢启发而研制成功的一种生物高分子,具有优异的阻垢性能和良好的可生物降解性,可以作为CaCO<sub>3</sub>、CaSO<sub>4</sub>、BaSO<sub>4</sub>和Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>的

阻垢剂应用于冷却水处理、锅炉水处理、脱盐、反渗透和闪蒸等领域,还可以作为缓蚀剂应用于油田,抑制采油管线中由二氧化碳引起的腐蚀<sup>[22~24]</sup>。PESA为无磷、非氮结构,可生物降解性好,性能明显优于ATMP和HEDP等阻垢剂,适用于高固、高碱水质,可用于盐浓缩和蒸发系统、循环冷却系统<sup>[25~27]</sup>。THPS是一种新型季■盐类杀生剂,对环境友好,对于位于或者靠近生态敏感区的处理十分理想,被广泛地应用于冷却水系统和油田水处理领域中。Abright & Wilson公司采用THPS方案处理该厂的冷却水系统,处理两天后发现冷却水的细菌降到10<sup>3</sup> cfu/ml(每毫升菌落形成单位),黏泥消失<sup>[28]</sup>。

绿色化学正在重新塑造水处理药剂和技术的发展方向。可生物降解性,即物质可被微生物分解成简单的、环境所允许的形态,是限制化学物质在环境累积的一个重要原则。因此,绿色水处理剂应该同时满足3个条件:技术经济指标先进、无毒和可生物降解性好(或易生物降解)。按照绿色化学的定义,目前正在广泛使用并被认为无毒的许多种水处理药剂,例如聚合磷酸盐和有机膦酸盐等磷系化合物、聚丙烯酸等聚合物和共聚物,由于不能达到可生物降解性的要求而属于环境不可接受的污染物。水处理行业面临的严峻挑战是,必须尽快研究开发去污性能好,又能满足可生物降解性要求的水处理剂,促进水处理产品和技术的更新换代。

## 4 零排污技术

理想的绿色技术是零排污或者零排放。零排污水处理技术是以“绿色化学”为基础的新概念,从始端、终端和中间过程杜绝污染产生的新思路,能够最大限度地节水和彻底解决水污染的新技术,代表了21世纪水处理技术的发展方向<sup>[29,30]</sup>。

循环冷却水零排污技术的研究开始于20世纪70年代,发展到今天,发达国家循环冷却水系统的浓缩倍数一般都在5以上,甚至达到10,个别系统已达到零排污。国内研究开发的热水锅炉零排污技术可避免再生废盐水、煮炉水、启用冲洗水、停用排水、停用冲洗水、连续排污水、定期排污水等废水排放,实现了零排污<sup>[29,30]</sup>。蒸汽锅炉零排污技术的研究亦在进行<sup>[30]</sup>。美国开发的废水零排污技术可使废水处理后的水质达到饮用水标准并全部利用<sup>[18]</sup>。

零排污水处理技术往往是多项高新技术的集成,由于涉及的学科门类多,技术难度大,科研投入高,故目前的成功例子还不多。但这些例子已足以

说明,零排污技术不仅可消除污染,而且可开辟新的水资源,对解决全球性的水资源枯竭和水污染问题具有十分重大的意义。

### 参考文献

- [1] 熊蓉春,董雪玲,魏刚.绿色化学与 21 世纪水处理剂发展战略[J].环境工程,2000,18(2):22
- [2] 熊蓉春,贾成功,魏刚.臭氧氧化法水处理技术[J].工业水处理,2000,20(增刊):26
- [3] 魏刚,张元晶,于亮.含油废水光催化降解的研究[J].环境工程,2002,20(增刊):79
- [4] Glaze W H. Drinking-water treatment with ozone[J]. Environ Sci Technol, 1987, 21(3):224 ~ 230
- [5] Fujishima A, Honda K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode[J]. Nature, 1972, 238:37 ~ 38
- [6] Ollis D E, Al-Ekabi H. Photocatalytic purification and treatment of water and air[M]. Amsterdam:Elsevier, 1993. 789
- [7] 熊蓉春,贾成功.电催化氧化法处理染料废水的研究[J].环境工程,2002,20(增刊):55
- [8] Vlyssides A G, Papaioannou D, Loizidou M, et al. Testing an electrochemical method for treatment of textile dye wastewater[J]. Waste Management, 2000, 20(7):569
- [9] Gloyna F F, Li L, Brayer R N. Engineering aspects of supercritical water oxidation[J]. Water Sci Tech, 1994, 9:1 ~ 10
- [10] Sealock I J, Elliott D C, Baker F G, et al. Chemical processing in high-pressure aqueous environments. I. Historical perspective and continuing developments[J]. Ind Eng Chem Res, 1993, 32:1535 ~ 1541
- [11] 漆新华,庄源益,袁有才,等.超临界水氧化法处理苯胺废水[J].环境污染与防治,2001,23(2):56 ~ 58
- [12] 林春绵,周艺红,潘志彦,等.超临界水氧化法降解苯酚的研究[J].环境科学研究,2000,13(2):1 ~ 2, 54
- [13] Kotronarou A. Ultrasonic irradiation of *p*-nitrophenol in aqueous solution[J]. Phys Chem, 1991, 95:3630 ~ 3638
- [14] Inez Hua. Sonolytic hydrolysis of *p*-nitrophenol in a parallel-plate near-field acoustical processor[J]. Environ Sci Technol, 1995, 29:2790 ~ 2796
- [15] Christian Petrier. Ultrasound and environment: Sonochemical degradation of chloroaromatic derivatives[J]. Environ Sci Technol, 1998, 32:1316 ~ 1318
- [16] Kotronarou A. Decomposition of parathion in aqueous solution by ultrasonic irradiation[J]. Environ Sci Technol, 1992, 26:260 ~ 262
- [17] Kotronarou A. Oxidation of hydrogen sulfide in aqueous solution by ultrasonic irradiation[J]. Environ Sci Technol, 1992, 26:2420 ~ 2428
- [18] 魏刚,张晓丰,胡迁林,等.21 世纪水处理厂考察报告[J].环境工程,1998,16(6):68
- [19] 戴军,袁惠新,俞建峰.膜技术用于工业废水处理的现状及进展[J].过滤与分离,2001,11(3):5 ~ 8, 18
- [20] Masson M, Deans G. Membrane filtration and reverse osmosis purification of sewage: Secondary effluent for reuse at Eraring power station[J]. Desalination, 1996, 106(1 ~ 3):11 ~ 15
- [21] Rautenbach R, Linn T Eilers. Treatment of severely contaminated waste water by a combination of RO, high-pressure RO and NF: Potential and limits of the process[J]. J Membr Sci, 2000, 174(2):231 ~ 241
- [22] 熊蓉春,董雪玲,魏刚.绿色生物高分子聚天冬氨酸的合成及其阻垢性能的研究[J].工业水处理,2001,21(1):17 ~ 20
- [23] Koskan Larry P, Low Kim C. Polyaspartic acids as a calcium sulfate and a barium sulfate inhibitor[P]. US, 5116513. 1991-03-19
- [24] Koskan Larry P, Low Kim C. Polyaspartic acids as a calcium carbonate and a calcium phosphate inhibitor[P]. US, 5152902. 1991-03-19
- [25] 熊蓉春,魏刚,周娣,等.绿色阻垢剂聚环氧琥珀酸钠的合成[J].工业水处理,1999,19(3):11 ~ 13
- [26] Mc Giffney Gregory J. Method of controlling scale formation in brine concentration and evaporation system[P]. US, 5866011. 1997-04-30
- [27] Brown J Michael, McDowell John F, Chang Kin-Tai. Method of controlling scale formation in aqueous system[P]. US, 5147555. 1991-07-30
- [28] Talbot D R E, Downward B L. Tetrakis(hydroxymethyl) phosphonium sulfate (THPS), a new, environmentally benign biocide for cooling water system[A]. In: The 59th annual meeting international water conference [C]. Pittsburgh: Pittsburgh University, 1998. 561 ~ 568
- [29] 魏刚,徐斌,熊蓉春.21 世纪锅炉水处理发展战略研究[J].工业水处理,2000,20(3):1 ~ 3
- [30] 魏刚,熊蓉春.热水锅炉防腐阻垢技术[M].北京:化学工业出版社,2002

## 欢迎订阅 2003 年《化工新型材料》

《化工新型材料》创刊于 1973 年,系中国化工信息中心主办的化工科技类刊物。主要报道国内外新近发展和正在开发的具有某些优异性能或特种功能的先进化工材料的研究开发、技术创新、生产制造、加工应用、市场动向及产品发展趋势。

《化工新型材料》为月刊,大 16 开。国际刊号:ISSN 1006-3536,国内刊号:CN 11-2357/TQ,国内定价:10 元/期,120 元/年。邮发代号:82-816,全国各地邮局均可订阅或

通过编辑部直接订阅。

地址:北京安定门外小关街 53 号 邮编:100029

电话:(010)64437113 64444093-843、844、845、846

传真:(010)64444086

E-mail:q-linl@mail.enceic.gov.cn

开户行:农行亚运村支行营业部

户名:北京中化信深达信息技术有限责任公司

帐号:230101040001610