

* 科技与社会 *

绿色化学与可持续发展

朱清时*

(中国科学技术大学 合肥 230026)

摘要 传统化学工业为人类提供了许多新材料,大大改进了人类的生活,但也破坏了人类的生存环境。化学正面临可持续发展要求的严重挑战。绿色化学在获取新物质的转化过程中充分利用每个原料原子,实现“零排放”,既可充分利用资源,又不产生污染,它是可持续发展的必由之路。本文简介了绿色化学的特点和它当前研究的几个问题。

关键词 绿色化学,环境,可持续发展

1 绿色化学是可持续发展的必由之路

目前人类正面临有史以来最严重的环境危机。由于人口急剧增加,资源消耗日益扩大,人均耕地、淡水和矿产等资源占有量逐渐减少,人口与资源的矛盾越来越尖锐;此外,人类的物质生活随着工业化而不断改善的同时,大量排放的生活污染物和工业污染物使人类的生存环境迅速恶化。最近进行过的一系列检测表明,我国城市儿童中已有一半左右血铅含量超过了国际公认的铅中毒标准。在工业区内的儿童,铅中毒率高达 85%(上海和沈阳等城市工业区内的儿童几乎高达 100%)。在繁忙的交通要道附近的小学生,平均血铅含量甚至比铅中毒标准高 3—9 倍。血铅含量增高会导致智能降低和注意力缺失(引起儿童多动症)。以上数据表明:我们的子孙后代已受到智能降低的严重威胁!

关闭造成严重污染的一些工厂,可暂时缓解环境问题。但工人下岗会造成社会不稳定,况且国外资本家可能乘机低价倾销,使我国的民族工业面临危机。因此解决我国环境污染问题的根本出路是依靠科学技术的进步。我们必须找到一条不破坏环境和可持续发展的路。当前全球十大环境问题是:1)大气污染;2)臭氧层破坏;3)全球变暖;4)海洋污染;5)淡水资源紧张和污染;6)土地退化和沙漠化;7)森林锐减;8)生物多样性减少;9)环境公害;10)有毒化学品和危险废物。其中 1)、2)、3)、4)、5)、8)和 9)这 7 个问题直接与化工产品的化学物质污染有关。另外 3 个问题也与它们有间接关系。因此根治环境污染的必由之路是大力发展绿色化学(Green Chemistry)。

* 中国科学院院士

收稿日期:1997 年 9 月 15 日。修改稿收到日期:1997 年 10 月 5 日

2 绿色化学的特点及其研究内容

化学可以粗略地看作是研究从一种物质向另一种物质转化的科学。传统的化学虽然可以得到人类需要的新物质,但是在许多场合中却未能有效地利用资源,产生大量排放物造成严重的环境污染。绿色化学是更高层次的化学,它的主要特点是“原子经济性”,即在获取新物质的转化过程中充分利用每个原料原子,实现“零排放”,因此可以充分利用资源,又不产生污染。传统化学向绿色化学的转变可以看作是化学从“粗放型”向“集约型”的转变。绿色化学可以变废为宝,可使经济效益大幅度提高,它是环境友好技术(Environmental benign technology)或清洁技术(Clean technology)的基础,但它更着重化学的基础研究;绿色化学与环境化学是既相关又有区别,环境化学研究对环境影响的化学,而绿色化学研究与环境友好的化学反应。传统化学也有许多环境友好的反应,绿色化学继承了它们;对于传统化学中那些破坏环境的反应,绿色化学将寻找新的环境友好的反应来代替它们。

目前绿色化学及其带来的产业革命刚刚在全世界兴起。这场革命将持续到下一世纪,它对我国这样新兴的发展中国家是一个难得的机遇。在近几个世纪中,我国已错过了多次现代化的发展机遇,这一次无论如何要紧紧抓住。目前绿色化学还刚刚起步,下面简介一些它正在研究的问题。

2.1 原子经济性

为了节约资源和减少污染,化学合成效率成了绿色化学研究中关注的焦点。合成效率包括两个方面,一是选择性(化学、区域、非对映体和对映体选择性);另一个是原子经济性,即原料分子中究竟有百分之几的原子转化成了产物。一个有效的合成反应不但要有高度的选择性,而且必须具备较好的原子经济性,尽可能充分地利用原料分子中的原子。如果参加反应的分子中的原子 100% 都转化成了产物,实现“零排放”,则既充分利用资源,又不产生污染。这是理想的绿色化学反应。

在目前的化学工业中已有不少原子经济性的例子,如氢甲酰化反应,甲醇羰基化制醋酸,杜邦的从丁二烯和 HCN 合成己二腈等,但远非都如此。例如,在 Wittig 反应中,溴化甲基三苯基磷分子中仅有亚甲基利用到产物中,即 357 份质量中只有 14 份质量被利用。从原子经济性角度考虑,是很不经济的。不仅利用率只有 4%,而且还产生了 278 份质量的“废物”氧化三苯基磷。

在许多场合,要用单一反应来实现原子经济性十分困难,甚至不可能。我们可以充分利用相关化学反应的集成,即把一个反应排出的废物作为另一个反应的原料,从而通过“封闭循环”实现零排放。我国是个农业大国,每年需要大量高浓度磷复肥。由于生产 1 吨磷酸要排出 5 吨磷石膏,预计到 2000 年我国的磷石膏废渣将超过 2 000 万吨,它们将严重地污染环境。鲁北化工总厂研究成功用石膏制硫酸联产水泥的工艺,利用生产磷铵排放的废渣磷石膏制硫酸联产水泥,硫酸返回用于生产磷铵,硫酸尾气回收制取液体二氧化硫用作从海水中提溴的原料。硫在联产过程中循环使用。磷铵干燥采用节能性沸腾式热风炉,以锅炉排出的煤渣为原料,燃烬后成为合格的水泥混合材。此外,四川联合大学化工系与银山磷肥厂还开发了用磷石膏制硫酸铵并联产硫酸钾和氮、磷、钾复肥的工艺,都实现了零排放。

2.2 环境友好的化学反应

在传统化学反应中常常使用一些有毒有害的原料,如氰化氢(HCN)、丙烯腈、甲醛、环氧乙烷和光气等。它们严重地污染环境,危害人类的健康和安全。绿色化学的任务之一就是用无毒无害的原料代替它们来生产各种化工产品。在这方面已经进行了不少的工作。下面举两个突出的例子。

用二氧化碳代替剧毒的光气作原料生产有机化工原料,如氨基甲酸酯、异氰酸酯和聚和物等,已取得进展。美国异氰酸酯的产量每年为数百万吨,几乎全部用光气化学技术生产。最近 Monsanto 公司宣布,已经开发成功一种由胺类和二氧化碳直接生产异氰酸酯的新技术。在这一技术中,使用邻磺基甲酸酐作为脱水剂,生产中不使用光气也不生产盐类废料。由环氧化物和二氧化碳生产聚脂酸已由 PAC 聚合物公司工业化。由二氧化碳代替光气生产氨基甲酸酯和取代脲的技术也已开发成功,正待工业化。

草甘膦是一种广泛使用的广谱型化学除草剂,合成它需要亚胺基二乙酸钠(DSIDA)、 $\text{HN}(\text{CH}_2\text{COOH})_2$ 作中间体。过去国际上普遍采用 Strecker 法生产 DSIDA,它需要使用氨(NH_3)、甲醛(HCHO)、氰化氢(HCN)和盐酸为原料。首先,HCN 有剧毒,工人、社区和环境都需要特殊措施加以保护;其次,此法涉及放热反应产生的不稳定的中间体,一旦失控就会出险;第三,它还产生大量有毒废物(7 吨产品伴随 1 吨废物,其中含有氰化物和甲醛),会污染环境。美国 Monsanto 公司经过长期研究,发明了 DSIDA 的绿色合成方法,其中采用氨基醇类化合物在金属催化剂作用下的脱氢反应,既安全可靠,又实现了零排放,还提高了反应总产率,是 DSIDA 的化学合成方法上的一大突破。为此该公司获首届(1996 年)美国总统绿色化学挑战奖。

另外,科学家们也在研究如何以酶为催化剂,以生物质为原料生产有机化合物。酶反应大都条件温和,设备简单,选择性好,副反应少,产品性质优良,又不形成新的污染。因此,用酶催化是绿色化学在目前研究的一个重点。

2.3 采用超临界流体作溶剂

挥发性有机化合物(VOC)广泛用作化学合成的溶剂,并在油漆、涂料的喷雾剂和泡沫塑料的发泡中使用,它们是环境的严重污染源。绿色化学研究的一个重点就是用无毒无害的液体代替这些挥发性有机化合物作溶剂。在过去的 20 年中,超临界流体的物理化学已进行过大量的研究,并在诸如临界现象、溶解度和溶剂团簇等问题上取得了重大进展。超临界流体已有几种商业化或接近商业化的应用,如萃取(如用超临界二氧化碳从咖啡中萃取咖啡因)和色谱,高精度的清洗和在超临界水中的废物处理等。目前正在研究把超临界流体溶剂用于化学合成中。

当二氧化碳被压缩成液体,或超过其临界点($T_c=31.1^\circ\text{C}$, $P_c=1071\text{psi}$, $\rho_c=0.468\text{g/ml}$)成为超临界流体时,它具有许多优良性能,可成为一种优秀的绿色化学溶剂。它无毒、不可燃、价廉,而且可以使许多反应的速度加快和(或)选择性增加。例如,美国洛斯·阿拉莫斯国家实验室的科学家已发现,在超临界二氧化碳溶剂中进行的非对称催化反应,特别是加氢及氢转移反应,其选择性都相当于或超过使用常规有机溶剂的场合。此外,在高分子聚合反应、酶转化和均相催化等许多场合中,超临界二氧化碳也都已证明是可以使用的性能超群的溶剂。这方面的研究已有一些专文评述。

最近,四川联合大学皮革系正在试用超临界二氧化碳作皮革处理,前景令人鼓舞。采用超临界二氧化碳代替有机溶剂作为油漆、涂料的喷雾剂和泡沫塑料的发泡剂也已经取得较大进展,有的已经在工业上应用。例如 DOW 化学公司已开发成功采用超临界二氧化碳代替氟氯烃作为苯乙烯泡沫塑料包装材料的发泡剂,等等。

研究超临界流体溶剂,不仅有可能代替挥发性有机化合物从而消除它们对环境的污染,而且正在发展成一个化学和物理学、流体力学的交叉学科领域。

2.4 研制对环境无害的新材料和新燃料

工业的发展为人类提供了许多新材料,它们在不断改善人类的物质生活的同时,也产生了大量生活垃圾和工业垃圾,使人类的生存环境迅速恶化。为了既不降低人类的物质生活水平,又不破坏环境,我们必须研制对环境无害的新材料和新燃料。

以塑料为例,据统计,1989 年仅美国公司在包装上使用的塑料就超过 54 亿公斤(120 亿磅)(90 年代的数字更在迅速增加),打开产品后塑料即被抛弃。这些塑料是破坏我们环境的一大问题:掩埋它们将使之永久保留在土地中;焚烧它们会放出剧毒。近些年来,西方大国的一些人转移污染,把塑料垃圾输往第三世界国家。最近在我国北京和上海发现并曝光的大量美国塑料垃圾就是一例。我国也大量使用塑料包装,而且在农村还广泛地使用塑料大棚和地膜。这类塑料废物造成的“白色污染”在我国也越来越严重。解决这个问题的根本出路在于研制可以自然分解或“生物降解”的新型塑料。目前国际上已有一些成功的方法,例如光降解塑料和生物降解塑料。前者已有美国杜邦公司生产。我国“八五”科技攻关的一个重大项目就是光生物双降解塑料,目前已取得了一些进展。

机动车燃烧汽油和柴油产生的废气(CO 、 NO_x 等)是大气污染的一大根源。一些国家为保护环境,对汽油和柴油的质量制定了严格的规格指标。为此,汽油组成将发生深刻的变化,不仅要求限制汽油的蒸汽压、苯含量、芳烃和烯烃含量等,还要求在汽油中加入相当数量的含氧化合物,比如甲基叔丁基醚(MTBE)、甲基叔戊基醚(TAME)。这种新配方汽油的质量要求已推动了生产汽油的有关石油化学化工的发展。此外,美国 Texaco 公司找到了一种新的化合物作汽油添加剂,它能使发动机防垢和清洁。由于较清洁的燃烧室滞热少,因而温度较低,导致 NO_x 的产率较少,从而使汽车尾气的 NO_x 排放量下降了 22%。

2.5 计算机辅助的绿色化学设计

在设计新的绿色化学反应时,既要考虑产品性能好,又要价格经济,还要产生最少的废物和副产品,而且要求对环境无害,其难度之大是可想而知的。因此,化学家们在设计绿色化学反应时,要打开思路去考虑。

20 多年前,Corey 和 Bersohn 就开始探索用计算机辅助设计有机合成。现在这个领域已经越来越成熟。它的作法是首先建立了一个已知的有机合成反应尽可能全的资料库,然后在确定目标产物后,第一步找出一切可产生目标产物的反应;第二步又把这些反应的原料作为中间目标产物找出一切可产生它们的反应,依此类推下去,直到得出一些反应路线,它们正好使用我们预定的原料。在搜索过程中,计算机按我们制定的评估方法自动地比较所有可能的反应途径,随时排出适合的产物,以便最终找出价廉、物美、不浪费资源、不污染环境的最佳途径。

在今年的美国化学学会年会上,美国 Brandeis 大学的 Hendrickson 介绍了一个名为 SYNGEN 的教学软件,它可以演示这个过程。该软件的资料库现在有约 6 000 种原料分子,还可以加入更多新的。目前它正在美国环境保护署等一些学术和工业机构中使用。要得到真正实用的计算机辅助绿色化学设计软件,还需进行大量工作。首先,要把迄今已知的所有化学反应整理输入资料库工程浩大;其次,要制定正确适用的评估程序也非易事。这个问题已经成为绿色化学的基础课题之一。

2.6 绿色能源的生物学方法

在设计绿色化学反应时要打开思路,不仅需要上述计算机辅助设计绿色化学反应,还需要充分利用其它学科的成就,例如未来的能源之一就将依靠生物学的方法。

人类可以获得的能量按其来源可以分为三类:1)太阳能,包括直接的太阳辐射能和间接来自太阳能的化石能源(煤、石油、天然气等)及生物质能、水力能、风能、海洋能;2)地球本身蕴藏的能源,包括储藏于地球内部的地热能和地球上的铀和钍等核裂变能源和氘、氚、锂等核聚变能源;3)地球和月亮、太阳等天体之间有规则的运动所形成的能量,如潮汐能。迄今为止,人类利用的能源主要是间接来自太阳的能量;过去长期用柴草,近百年来用煤炭和石油。

我国是煤炭生产和消费大国,1991 年原煤产量 10.88 亿吨,消费量 11.06 亿吨,占世界的 25%;煤炭占我国一次性能源总消费量的 76.1%。煤炭燃烧是我国当前最严重的环境污染源。1991 年全国二氧化硫排放量 16.22 兆吨,其中燃煤产生的估计占 90%;烟尘排放量 13.14 兆吨,其中燃煤产生的估计占 70%。现在我国已出现大面积酸雨区,并有扩大趋势。燃煤产生的二氧化碳可能造成全球变暖,是国际社会普遍关注的一个热点。洁净煤技术可以部分解决煤炭燃烧这个最严重的污染问题,但它难以根除污染,而且煤的储量有限。因此,解决能源问题的根本出路在于开发更好的新洁净能源,主要是洁净的核聚变能源和直接的太阳辐射能。

太阳和其它恒星都是由核聚变提供动力的。科学家们正在努力用人工造出这一聚变过程,首先在实验室,最终在工业规模上。由于聚变可以将普通水中存在的原子用作燃料,所以利用聚变过程提供动力能保证人类后代有充足的电力使用。这个目标是否能实现和何时实现,还无定论。

地球表面每年接受直接从太阳辐射来的能量大约是地球上所有已知的煤、石油、天然气和含铀物储藏的能量的 10 倍,大约相当于全世界人类每年消耗能源的 15 000 倍。目前先进的太阳能技术已可达 20%—30% 的转换效率。在过去的十年中捕获太阳能的成本已经下降了 65% 以上,并且已经在以色列和美国的一些地区(如内华达州)广泛起作用。另一方面,地球上的植物通过光合作用可以捕获到约 1% 的太阳辐射能,如果更有效地利用它们,就可以解决人类的能源需求。目前生物学家们正在用基因工程方法改进植物品种,使它们成为燃烧值更高的燃料。例如,改进油菜的品种,使菜籽含的油有更高的燃烧值,以便将来代替汽油。

2.7 造纸工业中的生物化学方法

造纸工业是国民经济不可缺少的重要部门。但是,造纸工业是我国环境污染最严重的三大产业之一,每年有毒有害废水的排放量高达 50 亿吨,约占全国废水总量的 1/6,其中制浆黑液和漂白废水的总负荷占 90% 以上。

我国制浆造纸工业的原料主要是麦(稻)草,不是国外普遍使用的木材,因此,其污染问题不能通过简单地引进技术与装备来解决,必须发展新的无(少)污染制浆新技术,发展无(少)污染制浆漂白,从根本上消除废液污染源。无(少)污染制浆技术包括机械法制浆技术和生化法制浆技术。生化法制浆得浆率高,能耗低,污染很少,国内外均在加速研究。其原理是:从众多的微生物中筛选出能高效、专一地分散纤维的菌种,经过各种生物技术处理,使之适应工业化大规模生产的水平。其中有浸渍法制浆和酶法制浆,浸渍法是将细菌直接接种于纤维原料中,细菌在生长繁殖的同时分泌产生大量的酶,在酶的催化作用下使纤维分散。这种方法简单,但需要大型发酵设备。酶法是在一定设备条件下培养某种细菌,使其产生大量的酶,经一定生物技术处理,将酶浓缩后加到纤维原料中,通过酶解作用使纤维分散。两种方法均有使用。生化法制浆目前离大规模生产还有一定距离,另外,还存在占地面积大的缺点。

无污染漂白的技术是用 ClO_2 , 或不含氯的物质如 O_2 、 H_2O_2 、 O_3 等代替 Cl_2 作为漂白剂对纸浆在中高浓度条件下进行漂白,以代替目前我国造纸厂还在使用的严重污染环境的低浓纸浆氯化漂白和次氯酸盐漂白。

3 绿色化才能现代化

以上仅简介了绿色化学中的一些方面。不难看出,绿色化学的根本目的是从节约资源和防止污染的观点来重新审视和改革传统化学,从而使我们对环境的治理,可以从治标(即从末端治理污染),转向治本(即开发清洁工艺技术,减少污染源头,生存环境友好产品)。

随着全球性环境污染问题的日益加剧和能源、资源急剧耗竭对可持续发展的威胁以及公众环境意识的提高,一些发达国家和国际组织认识到,进一步预防和控制污染的有效途径,是加强产品及其生产过程的环境管理。欧共体于 1993 年 7 月 10 日正式公布了《欧共体环境管理与环境审计规划》(EMAS),并于 1995 年 4 月开始实施;英国于 1994 年颁布了 BS7750 环境管理;荷兰、丹麦同时决定执行 BS7750;加拿大、美国也都制定了相应的标准。国际标准化组织(ISO)于 1993 年 6 月成立了环境管理技术委员会(TC207),已制定和实施一套环境管理的国际标准(ISO14000),规范企业和社会团体等所有组织的环境行为,以达到节省资源、减少环境污染,改善环境质量、促进经济持续、健康发展的目的。到 1995 年 8 月,ISO 已有与环境管理体系和环境审计有关的 5 个标准进入国际标准草案(DIS)阶段。绿色化学是环境管理体系中一个关键的环节和重要组成部分。可以预见,绿色化学的发展将不仅对环境保护产生重大影响,而且将为我国的企业尽快与国际接轨创造条件。在下一个世纪,化学不绿色化,化学工业就不能现代化,化工产品就不会有国际市场。