

揭阳职业技术学院

Jieyang Vocational & Technical College

教 案

系（部）： 化工系

讲授课程： 化工环保技术（与“人才培养方案”同）

任课教师： 方桂坡

专业班级： 分析检验技术 242

授课学期： 2025-2026 学年第一学期

揭阳职业技术学院化工系

2025 年 9 月

“化工环保技术”课程综述

一、本课程的主要内容

- 1 总论
- 2 环境污染与生态平衡
- 3 大气污染防治及化工废气治理
- 4 水体污染防治与化工废水处理
- 5 固体废物与化工废渣处理
- 6 化工清洁生产技术与循环经济
- 7 噪声控制及其他化工污染防治
- 8 环境保护措施与化工可持续发展

二、本课程与其他课程的关系

本课程是商检等专业的专业选修课，安排在大二第一学期讲授的课程，同时在学的有无机化学、分析化学、有机化学，同时在学的专业课程有仪器分析，后续课程精细化学品分析、物性常数检测、实验室管理与质量控制等，学完本门课程为后续课程学习打下基础。

三、本课程的现状

化工环保技术是各大高等院校化学专业、环保专业广泛开设的重要的必修课或选修课。甚至在高等院校作为全校性公共选修课进行环境保护的宣传教育。

四、本课程的发展

目前，化工环境保护的研究工作还不够深入全面，很多本质和规律沿未被揭露的掌握，有些概念还含混不清，定义尚不统一，术语还不一致，甚至本身的定义和范围也还未能统一。所有这些有待环境化学工作者继续努力，不断探索，为环境化学的发展、丰富和成熟作出贡献。

随着社会经济的发展，人类活动引起的环境化学问题日益增多，对环境化学提出了新的挑战，反过来也促进了环境化学及各分支学科的发展。

授课周 第一、二周

教案编号 1

课程名称	化工环保技术	专业班级	分析检验技术 242
教材名称	化工环境保护概论		
授课题目	第一章 总论		
授课学时	2节 ()；3节 ()；其它 (√)		
课 型	理论 (√)；实验 ()；见习 ()；实训 ()；其它 ()		
教学目的	1、理解环境、环境污染和环境污染物的概念 2、了解环境问题定义、发展、八大公害事件、当前主要环境问题及解决的根本措施 3、明确化工与环境科学的关系 4、环境科学的主要研究任务和内容 5、人类与环境的关系——辩证统一 6、环境污染对人体的危害 7、化工污染的来源、特点、防治途径 8、化工环境保护的现状与发展趋势		
教学重点	环境、环境问题、人类与环境的关系——辩证统一、化工污染的来源、特点、防治途径		
教学难点	化工污染的来源、特点、防治途径		
教学方法	讲授 (√)；讨论 ()；指导 ()；示教 ()；其它 ()		
电子教案	有 (√)	Microsoft PowerPoint (√)；Author ware ()；其它 ()	
	无 ()		
教学资源	多媒体 (√)；模型 ()；标本 ()；实物 ()；音像 ()；其它 ()		
教学过程 时间安排	第一节 认识环境	40'	
	第二节 了解人类与环境的关系	25'	
	第三节 掌握化工与环境保护	15'	
思 考 题	<ul style="list-style-type: none"> ● 1. 阅读 P. 17-19 有关材料 ● 2. 上有关环保网站了解我国、广东省、揭阳的有关环境信息，分别是：中国环保部、广东省环保厅、揭阳环保局 		
作 业			
教学后记	讲课后评：		

化工环保技术学什么？

环境污染作为一个重大的社会问题，对地球生态和人类的生存和发展构成了严重的威胁。化学工业是环境污染较为严重的行业，从原料到产品，从生产到使用，都有造成环境污染的因素。随着化工产品、原料和生产方法的不同，污染物也多种多样。

- 本课程结合化工的特点，论述化工环境保护的基本概念，基础理论和“三废”处理的基本方法，重点阐述化工废水、废气、废渣的污染控制及资源化。
- 培养学生具有环境保护的意识，认识到环境保护的重要性和迫切性。

第一章 总论

第一节 认识环境

1、什么是环境？

环境是人们非常熟悉、应用非常广泛的一个词汇。例如：学习环境、生活环境、社会环境、自然环境等。由于人们的工作领域和认识问题的角度不同，对环境理解又是千差万别的。

环境是一个相对主体而言的客体，总是相对于某个中心而言的，它因中心事物的不同而异，随中心事物的变化而变化。

对于环境科学来说，中心事物是人类，环境就是人类赖以生存的环境。

2、环境的概念：

(1) 哲学定义：环境是相对主体而言的客观，要正确把握环境的概念及实质，首先要明确主体。

(2) 科学定义：以人类社会为主体的外部世界的总体。

A：包括未经人类改造的自然界众多要素，如阳光、空气、陆地、土壤、水体、天然森林、草原、野生生物等；

B：也包括经过人类社会加工改造过的自然界，如：城市、村落、水库、港口、公路、铁路、空港及园林等。

《中国大百科全书·环境科学卷》 中环境定义 P2。(包括自然和社会因素)

(3) 工作定义：《中华人民共和国环境保护法》第二条本法所称环境，是指影响人类生存和发展的各种天然的和经过人工改造的自然因素的总体，包括大气、水、海洋、土地、矿藏、森林、草原、湿地、野生生物、自然遗迹、人文遗迹、自然保护区、风景名胜区、城市和乡村等。

(4) 其实，对环境的这种理解和定义是特定历史时期的产物，是把环境中应当受到保护的环境要素或对象界定为环境，其目的是从适应环境保护工作的需要出发，用法律的语言表述出环境的定义，以保证法律的准确性及实施的可操作性。

但这里人们忽视了一个最基本的事实：由法律明确规定的环境却只是“自然因素的总体”，然而环境问题是有人类不可持续发展模式造成的，是人类的自然行为、经济行为和社会

会行为综合作用的对象。其中涉及到大量的社会因素，如国家的发展模式、管理体制、科技发展水平、国家环境政策和产业政策等。所有这些都与环境保护密切相关，不考虑这些社会因素，环境问题就无法从根本上解决。

这意味着在环境科学领域，我们要深化环境概念的理解，不断完善和发展环境概念的内涵，而且要从法律上加以明确规定。这关系到国家环境战略思想和环境保护政策的正确制定与有效实施。

3、环境的分类：

(1)按环境功能：

A: 人类环境，以人类为主体，环境要素包括生命体与非生命体，这是环境科学中的分类。

B: 生物环境，以生物界为主体，环境要素为生物以外的物质，这是生态学中的分类。

(2)按环境范围的大小分为：

居室环境、街区环境、城市环境、区域环境（如流域环境、行政区环境等）、全球环境等。

(3)按环境要素的不同可分为：

大气环境、水环境（包括海洋环境，湖泊环境）、土壤环境、生物环境（如森林环境、草原环境）、地质环境等。

(4)按环境要素的属性可分为：

自然环境：大气环境、水环境、土壤环境、生物环境、地质环境

社会环境：P2

在环境科学领域中主要讨论和研究的是自然环境。

二、环境问题

定义：

环境问题主要是由于人类活动作用于周围环境所产生的环境质量变化以及这种变化反过来对人类的生产、生活和健康产生影响的问题

（一）环境问题的的发展：

- 工业革命以前阶段
- 环境的恶化阶段
- 环境问题的第一次爆发
- 环境问题的第二次高潮

表 1-1 世界八大公害事件（P.3）

➤ （二）当前的主要环境问题

人口问题

资源问题

- 土地资源不断减少和退化
- 森林资源及生物多样性危机
- 水资源严重短缺
- 能源危机

大气环境污染

海洋污染

垃圾成灾

三、环境科学

(一) 环境科学的定义

在人类和自然环境长期的发展过程中，随着社会生产力的发展，生产方式的演变和工艺技术的提高，人类面临的环境问题越来越严重，人类与环境之间的矛盾越来越显著，使得人们对自然现象和规律的认识日益深化，环境科学正是在这样一个发展过程中，在人们急待解决环境问题的社会需要下，迅速发展起来的，从零星的而不系统的环境保护和研究工作汇集成一门独立的，内容丰富的，领域广泛的新兴学科，也是一门介于自然科学、社会科学和技术科学之间的边缘学科，环境科学形成的历史虽然很短，只有几十年，但随着环境保护实际工作的迅速扩展和环境科学理论的深入，其概念和内涵日益丰富和完善。

环境科学可定义为：是一门研究人类社会活动与环境（结构和状态）演化规律之间相互作用关系，寻求人类社会与环境协同演化、持续发展的途径与方法的科学。

(二) 环境科学的研究对象

环境科学的研究对象是“人类和环境”这对矛盾之间的关系，其目的是要通过调整人类的社会行为，保护、发展和建设环境，从而使环境永远为人类社会持续、协调、稳定的发展提供良好的支持和保证。

人生活于环境之中，人类的一切活动无不受环境的影响，因此，环境问题涉及到各行各业，关系到人的生活、工作和健康。这也决定了环境科学的内容是丰富多彩的，涉及自然科学，社会科学，工程技术的诸多领域。“人类与环境”这一矛盾在更广泛的范围内，以它的特殊性把环境科学与其他科学区分开来，又以富于其中的普遍性而把环境科学同相邻科学联系起来，使环境科学成为一门独立而非孤立的

(三) 环境科学的特点

A.整体性：人类环境是一个整体，环境中的各种因素相互依存，相互影响，因此，环境遭到污染和破坏，常常不是一个因素，而是多种因素发生变化且互相影响的综合结果。所以，对环境整体进行研究是环境科学的主要特点，二十世纪五十年代，环境污染问题出现以后，一般认为是个技术问题，以为分别采取大气，水质污染的治理措施就可以解决，但收效并不大，例如，我国为解决城市大气污染，曾采取改造锅炉的办法，花了很多资金，虽然取得了一定的效果，节约了煤炭，减少了烟尘排放，但城市大气污染的状况并没有得到有效控制，七十年代后期已注意到这一问题必须同城市区域供热、锅炉改造、居住区布局、植树造林等

统一研究解决。目前,从世界各国来看,环境问题的整体研究,除了综合分析环境各要素及它们的运动变化,相互联系外,还应侧重于人类活动与环境相互作用,开展人口、资源、环境与发展之间的整体研究。

B.综合性:环境是一个有机的整体,涉及的面非常广泛,几乎关系到每一个自然因素和众多的社会因素,因此,解决某一环境问题,都必须组织多学科的综合研究。环境科学研究领域已从六十年代侧重于自然科学和工程技术,跨越到社会学、经济学、法学等多门社会科学,环境问题的研究,基本上可以分为两大类。一类是研究社会经济活动排放的污染物进入环境的危害及其对人体健康的影响。这就须要各有关部门协同采取措施,才能控制污染。另一类是研究社会经济对环境资源的开发引起的水土流失、土壤沙化、森林减少、野生动植物灭绝等一系列自然破坏和生态失调现象,这同样也是一项综合性很强的工作,这既与自然科学、工程技术科学有关,又于社会学、经济学等社会科学密切相关,所以环境科学是一门综合性很强的科学。可见,环境科学是以解决环境问题为开端,以研究环境建设、寻求社会、经济与环境协调发展途径为中心,以争取人类社会与自然界的和谐为目标的一门科学,环境科学的研究内容决定了它是一门融自然科学、社会科学和技术科学于一体的应用性很强的新科学。

二、环境科学的基本任务与研究内容

(一) 环境科学的基本任务

(1) 探索全球范围内环境演化的规律。众所周知,环境总是不断演化,环境变异也随时随地产生。这样,为了使人类在改造自然中,使环境向有利于人类的方向发展,避免向不利于人类的方向发展,就必须了解环境变化过程,包括环境的基本特性、环境结构的形式和演化机理等。

(2) 揭示人类活动同自然生态之间的关系。环境为人类提供生存和发展的物质条件。这样,人类在生产 and 消费过程中,不断地依赖环境和影响环境。人类生产和消费系统中物质和能量的迁移、转化过程虽然十分复杂,但必须使物质和能量的输入同输出之间保持相对平衡。即:一要使排入环境的废弃物不超过环境自净能力,以免造成环境污染、损害环境质量。二要从环境中获取的资源要有一定限度,保障它们能永续利用。以求得人类和环境的协调发展。

(3) 探索环境变化对人类生存的影响。环境变化是由物理的、化学的、生物的和社会的因素以及它们的相互作用所引起的。因此,必须研究污染物在环境中的物理变化过程、化学变化过程,在生态系统中迁移转化的机理,以及进入人体后发生的各种作用。同时,必须研究环境退化同物质循环之间的关系。这些研究可为保护人类生存环境、制定各项环境标准、控制污染物的排出量提供依据。

(4) 研究区域环境污染综合防治的技术措施和管理措施。引起环境问题的因素很多,实践证明需要综合运用多种工程技术措施和管理手段,从区域环境的整体出发,调节并控制人类和环境之间的相互关系。

(二) 环境科学的研究内容

(1) 环境质量的变化和发展是环境科学研究的核心理念。

(2) 环境科学研究人类活动影响下环境质量的发展变化规律及其对人类的影响,并研究如何调控环境质量的变化和改善环境质量。

(3) 环境科学现阶段的研究重点是控制污染破坏和改善环境质量,包括污染综合防治、自然保护和促进人类生态系统的良性循环。环境质量既包括自然环境质量(物理环境、化学环境及生物环境),也包括社会环境、经济环境等方面的内容。

三、环境科学的分支学科及其与相邻学科的关系

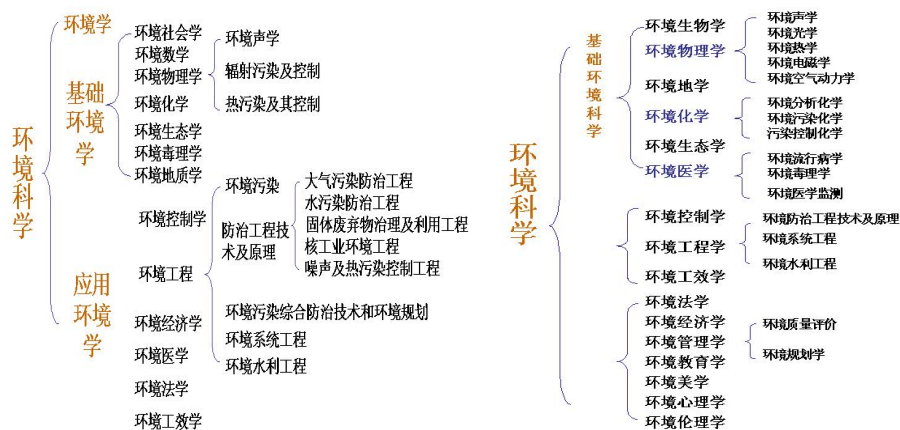
环境科学经过短短几十年的发展，环境科学的概念与内涵日益丰富和完善，到现阶段，环境科学是主要研究环境结构与状态的运动变化规律及其与人类社会活动之间的关系，研究人类社会与环境之间协同演化、持续发展的规律和具体途径的科学。

环境科学的形成与发展过程与传统的自然科学、社会科学、技术科学都有着十分密切的联系。主要涉及到的自然科学和社会科学领域见下表：

自然科学：生物学、化学、物理学、地球科学、农学、医学、工程学。

社会科学：哲学、经济学、道德学、社会学、公共关系学、法学等。

环境科学是一门综合性的新兴学科，已逐步形成各种学科交叉渗透的庞大的学科体系。环境科学目前正处于蓬勃发展的阶段，对环境科学的分科体系还没有成熟一致的看法。不同的学者从不同的角度提出了各种不同的分科方法。现介绍其中较多采纳的两种分科体系。



选自 何强 《环境学导论》

选自 陈英旭 《环境学》

环境学：这是环境科学的核心，着重于对环境科学基本理论与方法论的研究。

总之，环境是一个有机的整体，环境污染又是极其复杂的、涉及面相当广泛的问题。因此，在环境科学发展过程中，环境科学的各个分支学科虽然各有特点，但又互相渗透、互相依存，它们是环境科学这个整体的不可分割的组成部分。

第二节 了解人类与环境的关系

一、人类与环境的关系——辩证统一

1. 人体通过新陈代谢与周围环境进行物质交换

人体中各元素平均含量与地壳中各元素含量同步,如人体血液中 60 多种元素含量和岩石中这些元素含量有明显的相关性。

环境污染使某些化学物质突增,或者出现了本来没有的合成化学物质,就破坏了人-环境关系,因此而致病。

2. 人体与环境间保持动态平衡

空气

水

(1) 四大要素 土壤

食物

(2) 外界条件变化

小: 未超过环境自净能力,可以自动调节。如缺氧、噪声

大: 使生态平衡失调,超过人体忍受限度时,可中毒、致病、致癌、致畸等

二、环境污染对人体的危害

1.急性危害

2.慢性危害

(1) 大气污染:使城市慢性呼吸道患者增加,成肺心病,癌

(2) 土壤和水体污染:

(3) 生物污染:微生物、寄生虫、昆虫等

3.亚急性危害

致癌

致畸

致突变

致敏

§ 1.3 掌握化工与环境保护

一、化工与环境污染

(一) 化工污染的来源

- 化工生产的原料、半成品及产品
- 化工生产过程的排放

1、燃烧过程

2、冷却水

3、副反应

4、生产事故

1.化工生产的原料、半成品及产品

2.化工生产过程的排放

(二) 化工污染的特点

废水

- 1、有毒性和刺激性
- 2、生化需氧量 (BOD) 和化学需氧量 (COD) 都较高
- 3、pH不稳定
- 4、营养物质较多
- 5、废水温度较高
- 6、油污染较为普遍
- 7、恢复比较困难

废气

- 1、易燃、易爆气体较多
- 2、排放大都有刺激性或腐蚀性
- 3、浮游粒子种类多、危害大

废渣

- 1、对土壤的污染
- 2、对水域的污染
- 3、对大气的污染

二、化工污染防治途径

建立清洁生产理念，采用少废无废工艺，加强企业管理
加强废物综合利用的资源化

三、化工行业环境保护面临的形势和任务

促进经济结构调整

促进行业技术创新

行业污染减排

环境风险防范能力

循环经济发展

责任关怀活动

经济增长质量

授课周 第三、四周

教案编号 2

课程名称	化工环保技术	专业班级	分析检验技术 242
教材名称	化工环境保护概论		
授课题目	第二章环境污染及生态平衡		
授课学时	2节 () ; 3节 () ; 其它 (<input checked="" type="checkbox"/>)		
课 型	理论 (<input checked="" type="checkbox"/>); 实验 () ; 见习 () ; 实训 () ; 其它 ()		
教学目的	1. 掌握生态学含义、原理 2. 了解生态学发展 3. 理解 生态系统 运行规律 4. 掌握生态系统平衡规律 5. 掌握环境污染与生态平衡的关系 6. 了解生态规律在环保中的就用		
教学重点	环境污染与生态平衡的关系、生态系统平衡规律		
教学难点	生态系统平衡规律		
教学方法	讲授 (<input checked="" type="checkbox"/>); 讨论 () ; 指导 () ; 示教 () ; 其它 ()		
电子教案	有 (<input checked="" type="checkbox"/>)	Microsoft PowerPoint (<input checked="" type="checkbox"/>); Author ware () ; 其它 ()	
	无 ()		
教学资源	多媒体 (<input checked="" type="checkbox"/>); 模型 () ; 标本 () ; 实物 () ; 音像 () ; 其它 ()		
教学过程 时间安排	1. 掌握生态学含义、原理 15' 2. 了解生态学发展 10' 3. 理解 生态系统 运行规律 20' 4. 掌握生态系统平衡规律 20' 5. 掌握环境污染与生态平衡的关系 15' 6. 了解生态规律在环保中的应用 10'		
思 考 题	举例生态规律在环保中的应用		
作 业			
教学后记			

第2章 环境污染及生态平衡

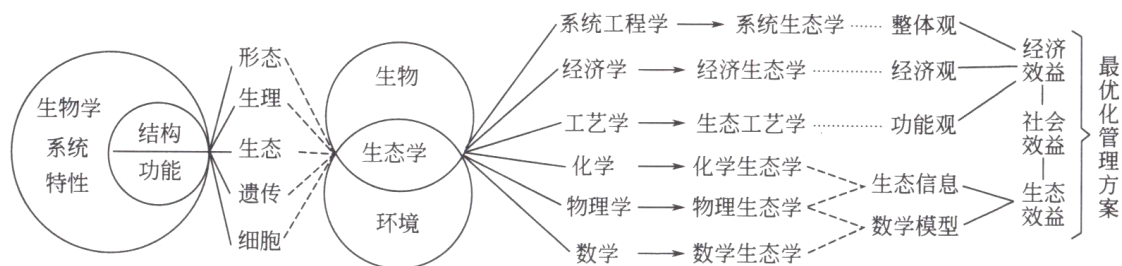
§ 2.1 了解生态学基本原理

一、生态学的含义及其发展

定义：

生态学是研究生物有机体与其周围环境（包括生物环境和非生物环境）相互关系的一门学科。作为生物学的主要分科之一，从植物逐渐涉及到动物。

生态学的多科学性及其相互关系



生态学的多学科性及其相互关系

生态学发展历程体现的三个特点：

- 从定性探索生物与环境的相互作用到定量研究；
- 从个体生态系统到复合生态系统，由单一到综合，由静态到动态的认识自然界的物质循环与转化规律；
- 与基础科学和应用科学相结合，发展和扩大了生态学的领域。

二、生态学系统

定义：

生命和环境系统在特定空间的组合。

注意三点：

- κ 划分有人为因素,可大可小,小可成大
- κ 系统中不断进行着物质交换和能量流动
- κ 动态平衡

(一) 生态系统的组成

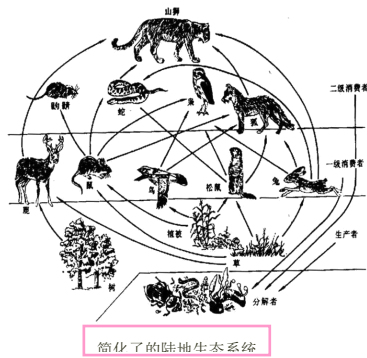
生产者

消费者

无生命物质

分解者

生态系统四个组成是一个有机统一整体，相互间沿着一定途径不断进行物质和能量交换，在一定条件下，保持暂时相对平衡



(二) 生态系统的基本功能

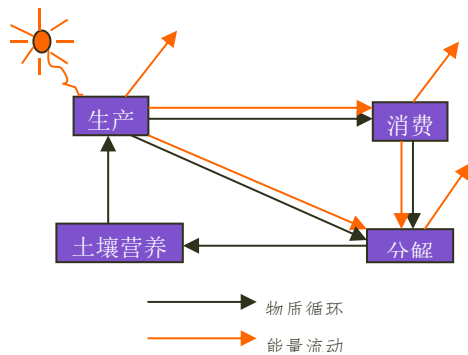
- ◆ 生物生产
- ◆ 生态系统中的能量流动
- ◆ 生态系统中的物质循环
- ◆ 生态系统中的信息传递

营养信息

化学信息

物理信息

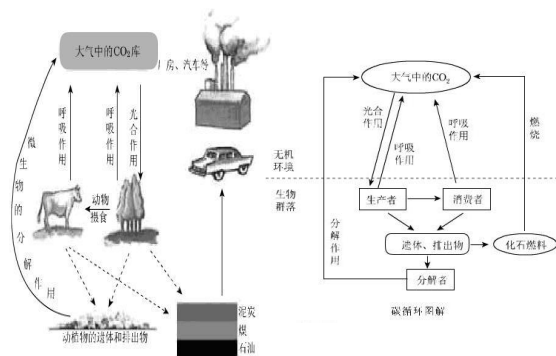
行为信息



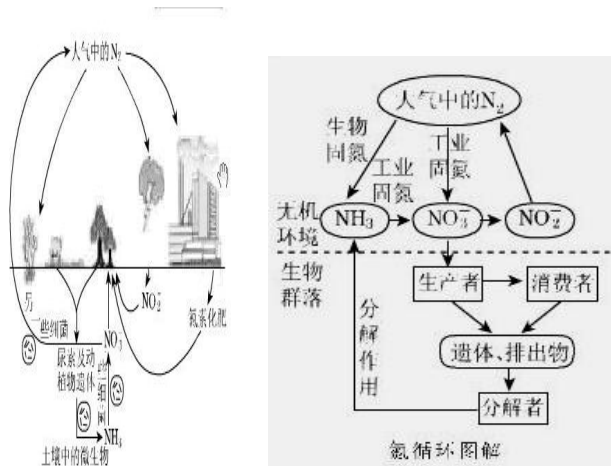
能量流动特点:

1. 逐级减少
2. 单向性

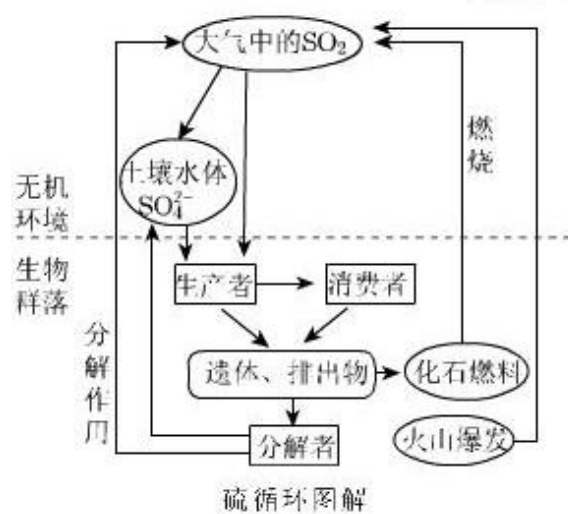
碳循环



氮循环



硫循环



三、生态系统的平衡

(一) 定义:

在一定条件下,生态系统中能量流动和物质循环表现为稳定的状态。

动

能量和物质的输入和输出保持动态平衡

定

相对稳定(能量、物质、生物种类、生物数量)

外界条件发生变化,可破坏现存的生态平衡

(二) 破坏生态平衡的因素

自然因素

人为因素

1) 物种改变引起平衡破坏

2) 环境因素改变破坏生态平衡

(二) 破坏生态平衡的因素

信息系统的破坏

§ 2.2 掌握环境污染与生态平衡

一、环境污染与生态平衡

矿产资源开发利用与保护

土地资源的利用和保护

生物资源的利用和生物多样性保护

森林资源的保护和利用

草地资源的保护和利用

生物多样性保护

二、生态规律在环保中的应用

1. 生态学的一般规律:

相互依存与相互制约规律

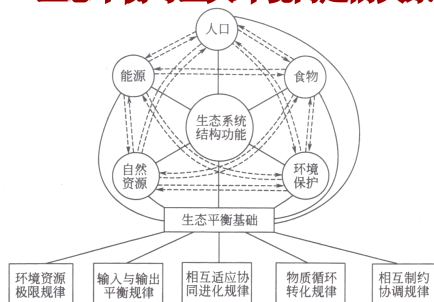
物质循环转化与再生规律

物质输入输出的动态平衡规律

相互适应与补偿的协同进化规律

环境资源的有效极限规律

生态平衡与五大环境问题的关系



生态平衡与五大环境问题的关系示意图

2. 生态规律在环境保护中的应用

全面考察人类活动对环境的影响

充分利用生态系统的调节能力

解决近代城市中的环境问题

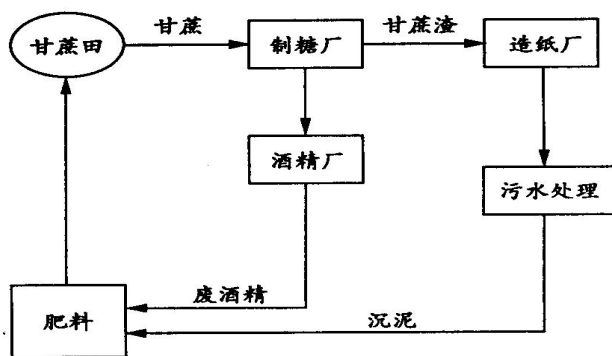
以生态学规律指导经济建设，综合利用资源和能源

对环境质量进行生物监测和评价

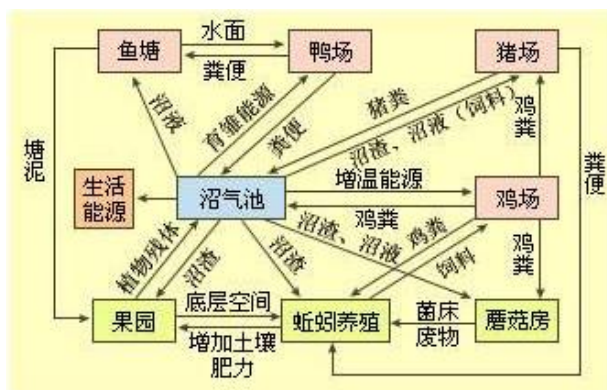
充分利用生态系统的调节能力

应用物质循环原理

生态工艺



生态农场



对环境质量进行生物监测和评价

● 生态农场案例

授课周

第五周到第九周

教案编号

3

课程名称	化工环保技术	专业班级	分析检验技术 242
教材名称	化工环境保护概论		
授课题目	第三章 大气污染防治及化工废气治理		
授课学时	2 节 () ; 3 节 () ; 其它 (√)		
课 型	理论 (√) ; 实验 () ; 见习 () ; 实训 () ; 其它 ()		
教学目的	<ol style="list-style-type: none"> 1. 掌握大气结构、特点、组成 2. 了解大气污染的来源分类 3. 掌握一次污染物、二次污染物的概念 4. 掌握 TSP、PM10、PM2.5 概念 5. 理解伦敦烟雾和光化学烟雾 6. 掌握空气中 SO₂、NH₃、O₃ 等污染物的监测技术 		

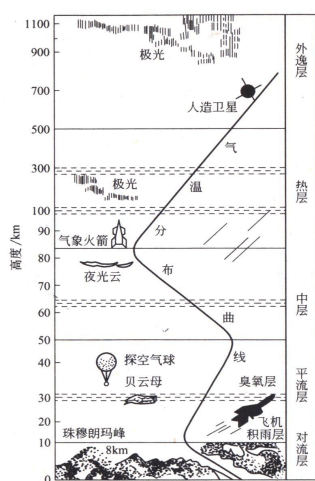
教学重点	一次污染物、二次污染物的、TSP、PM10、PM2.5	
教学难点	伦敦烟雾和光化学烟雾	
教学方法	讲授 (√); 讨论 (); 指导 (); 示教 (); 其它 ()	
电子教案	有 (√)	Microsoft PowerPoint (√); Author ware (); 其它 ()
	无 ()	
教学资源	多媒体 (√); 模型 (); 标本 (); 实物 (); 音像 (); 其它 ()	
教学过程 时间安排	掌握大气结构、特点、组成 30' 了解大气污染的来源分类 30' 掌握一次污染物、二次污染物的概念 20' 掌握 TSP、PM10、PM2.5 概念 10' 理解伦敦烟雾和光化学烟雾 30' 掌握空气中 SO ₂ 、NH ₃ 、O ₃ 等污染物的监测技术 90'	
思考题	P68T1-4	
作业		
教学后记		

3 大气污染防治及化工废气治理

§ 3.1 了解大气与生命的关系

一、大气结构与组成

1. 大气的结构



大气层结构示意图

2. 大气的组成

干燥空气

(主要成分为氮、氧和氩)

水汽

悬浮微粒

二、大气与生命的关系

空气中的氮也是重要的生命元素。氮在空气中以分子氮形式存在，含量虽大，却不能为多数生物直接利用。

§ 3.2 掌握化工废气来源与危害

(ISO)大气污染通常是指由于人类活动和自然过程引起某种物质进入大气中，呈现出足够的浓度，达到了足够的时间并因此而危害了人体的舒适、健康和福利或危害了环境的现象。

按污染的范围分类

局部地区污染

区域大气污染

全球大气污染

广域大气污染

一、废气污染物的来源与分类

(1)按污染源存在形式分

(2)按污染源排放方式分

(3)按污染源排放时间分

(4)按污染源产生类型分

3.大气污染物分类:

依照与污染源的关系：分一次（如 SO_2 ）和二次污染物(如酸雨)

大气中五大污染物

- 颗粒污染物(Total Suspended Particle,简称 TSP)

尘粒 粉尘 飘尘 烟尘 雾尘 煤尘

- 气态污染物

$\text{SO}_x(\text{H}_2\text{S})$:以 SO_2 数量最大,危害最大。

$\text{NO}_x(\text{NH}_3)$: 种类较多。

CO_x : 主要燃烧和呼吸释放。

CH: 主要指有机废气,如烃、醇、酮、酯、胺等。

卤素化合物: 主要是含氯化合物及含氟化合物。

- 二次污染物

一次污染物: SO_2 +煤尘,湿度大,气温低

➤ 伦敦型烟雾浓度可达 $4.5\text{mg}/\text{m}^3$

二次污染物: 硫酸雾和硫酸盐气溶胶

➤ 洛杉矶型烟雾: $\text{NO}_x + \text{CH} + h\nu$

➤ 工业型光化学烟雾: $\text{NO}_x + \text{CH} + h\nu + \text{重金属颗粒} + \text{酸雾}$ 。

二、主要废气污染物及其危害

1.碳氧化物

- 一氧化碳

——无色、无臭、无味的气体，当人们吸入 CO 时，它与血红蛋白结合。

——是城市大气中数量最多的污染物，碳氢化合物燃烧不完全是 CO 的主要来源，如汽车排放尾气。其主要危害在于能参与光化学烟雾的形成，以及造成全球的环境问题。

□ 二氧化碳

——含碳物质完全燃烧的产物，也是动物呼吸排出的废气。它本身无毒，对人体无害，但其含量 $>8\%$ 时会令人窒息。近年来研究发现，现代大气中的 CO_2 的浓度不断上升引起地球气候变化，这个问题称之为“温室效应”。所以联合国环境决策署决议将 CO_2 列为危害全球的6种化学品之一。

□ 防治措施

——目前对 CO 的局部排放源的控制措施主要集中在汽车方面。如使用排气的催化反应器，加入过量空气使 CO 氧化成 CO_2 。

2. 硫的氧化物 (SO_2 或 SO_3)

□ SO_2

——具有强烈的刺激性气味，它能刺激眼睛，损伤呼吸器官，引起呼吸道疾病。特别是 SO_2 与大气中的尘粒、水分形成气溶胶颗粒时，这三者的协同作用对人的危害更大。这种污染称为伦敦型烟雾或叫硫酸烟雾。 SO_2 的腐蚀性很大，能导致皮革强度降低，建筑材料变色，塑像及艺术品毁坏。在与植物接触时，会杀死叶组织，引起叶子脱色变黄，农作物产量下降。另外， SO_2 在大气中含量过高是形成酸雨污染的重要因素。

□ 防治措施

——大气中的 SO_2 主要通过降水清除或氧化成硫酸盐微粒后再干沉降或雨除。除此之外，土壤的微生物降解、化学反应、植被和水体的表面吸收等都是去除 SO_2 的途径。

3. 氮氧化物 (NO 、 NO_2)

□ 来源

——人为排放主要来源于矿物燃料的燃烧过程（包括汽车及一切内燃机的排放）、生产硝酸工厂排放的尾气。氮氧化物浓度高的气体呈棕黄色，从工厂烟囱排出来的氮氧化物气体称之为黄龙。

□ 影响

——对人类的影响 当空气中的 NO_2 含量达 $150\mu\text{L}/\text{m}^3$ 时，对人的呼吸器官有强烈的刺激，3~8小时会发生肺水肿，可能引起致命的危险。

——对森林和作物生长的影响 NO_x 通过叶表面的气孔进入植物活体组织后，干扰了酶的作用，阻碍了各种代谢机能；有毒物质在植物内还会进一步分解或参与合成过程，产生新的有害物质，侵害机体内的细胞和组织，使其坏死。

—— NO_x 也是形成酸雨的重要原因之一。酸雨可以破坏作物的根系统的营养循环；与臭氧结合损害树的细胞膜，破坏光合作用；酸雾还会降低树木的抗严寒和干燥的能力。

——对全球气候的影响 氮氧化物和二氧化碳引起“温室效应”，使地球气温上升 $1.5\sim 4.5^\circ\text{C}$ ，造成全球性气候反常。

4. 碳氢化合物

□ 人为排放源

——汽油燃烧（38.5%）、焚烧（28.3%）、溶剂蒸发（11.3%）、石油蒸发和运输消耗（8.8%）、提炼废物（7.1%）。美国排放碳氢化合物占总产量的比例高达34%，其中半数以上来自交通运输。汽车排放的碳氢化合物主要有两类：烃类，如甲烷、乙烯、乙炔、丙烯、丁烷等；醛类，如甲醛、乙醛、丙醛、丙烯醛和苯甲醛等。此外还有少量芳烃和微量多环芳烃致癌物。

□ 危害

——一般碳氢化合物对人的毒性不大，主要是醛类物质具有刺激性。对大气的最大影响是碳氢化合物在空气中反应形成危害较大的二次污染物，如光化学烟雾。

□ 防治措施

——碳氢化合物从大气中去除的途径主要有土壤微生物活动，植被的化学反应、吸收和消化，

对流层和平流层化学反应，以及向颗粒物转化等。

5. 粒状污染物（如烟、尘、雾等）

- 天然过程排放颗粒物主要有火山爆发的烟气、岩石风化的灰尘、宇宙降尘、海浪飞逸的盐粒、各种微生物、细菌、植物的花粉等，约占大气颗粒物总量的 89%。由燃料燃烧、开矿、选矿或固体物质的粉碎加工（磨面粉、制水泥等）、火药爆炸、农药喷洒等人工排放约占颗粒物总量的 11%。
- 人为排放集中在人类活动的场所如厂矿、城市等，它增加了人类周围环境的大气负担。

三、化工废气的特点

种类繁多

组成复杂

污染物浓度高

污染面广，危害性大

§ 3.3 掌握气态污染物的治理

一、常用的气态污染物的治理方法

常用方法

1. 吸收法

- ✓ 定义：采用适当的液体作为吸收剂，使含有有害物质的废气与吸收剂接触，废气中的有害物质被吸收于吸收剂中，使气体得到净化的方法。
- ✓ 吸收剂：在吸收过程中，用来吸收气体中的有害物质的液体
- ✓ 吸收剂的选择

——吸收容量大，即在单位体积的吸收剂中吸收有害气体的数量要大；

——饱和蒸气压低，以减少因挥发而引起的吸收剂的损耗；

——选择性高，即对有害气体吸收能力强；

——沸点要适宜，热稳定性高，粘度及腐蚀性要小

——价廉易得

- ✓ 吸收质——被吸收的组分
- ✓ 吸收液——吸收了吸收质后的液体
- ✓ 吸收操作

——物理吸收和化学吸收。

——在处理以气量大、有害组分浓度低为特点的各种废气时，化学吸收的效果要比单纯的物理吸收好得多，因此在用吸收法治理气体污染时，多采用化学吸收法进行。

——一般采用逆流操作，被吸收的气体由下向上流动，吸收剂由上而下流动，在气、液逆流接触中完成传质过程。

吸收工艺流程有非循环和循环过程两种，前者吸收剂不予再生，后者吸收剂封闭循环使用。

- ✓ 吸收法优缺点

——优点：设备简单、捕集效率高、应用范围广、一次性投资低等特点，已被广泛用于有害气体的治理，例如含 SO₂、H₂S、HF 和 NO_x 等污染物的废气，均可用吸收法净化。

——缺点：吸收是将气体中的有害物质转移到了液相中，因此必须对吸收液进行处理，否则容易引起二次污染。此外，低温操作下吸收效果好，在处理高温烟气时，必须对排气进行降温处理，可以采取直接冷却、间接冷却、预置洗涤器等降温手段。

典型废气的治理技术

1. SO₂ 废气的治理技术

2.NO_x 废气的吸收法治理

2.吸附法

✓ 定义：使废气与大表面多孔性固体物质相接触，使废气中的有害组分吸附在固体表面上，使其与气体混合物分离，从而达到净化的目的。

✓ 吸附剂：具有吸附作用的固体物质

✓ 吸附剂的选择：

——大的比表面积和孔隙率；

——良好的选择性；

——吸附能力强，吸附容量大；

——易于再生；机械强度大，化学稳定性强，热稳定性好，耐磨损，寿命长；

——价廉易得。

✓ 吸附质

——被吸附的气体组分

✓ 脱附

——吸附过程是可逆的过程，在吸附质被吸附的同时，部分已被吸附的吸附质分子还可因分子的热运动而脱离固体表面回到气相中去。

✓ 吸附平衡

——吸附与脱附速度相等时。

✓ 适用范围

——吸附净化法的净化效率高，特别是对低浓度气体仍具有很强的净化能力。吸附法常常应用于排放标准要求严格或有害物浓度低，用其它方法达不到净化要求的气体净化。

✓ 缺点

——但是由于吸附剂需要重复再生利用，以及吸附剂的容量有限，使得吸附方法的应用受到一定的限制，如对高浓度废气的净化，一般不宜采用该法，否则需要对吸附剂频繁进行再生，即影响吸附剂的使用寿命，同时会增加操作费用及操作上的繁杂程序。

3.催化法

✓ 定义：

——利用催化剂的催化作用，将废气中的有害物质转化为无害物质或易于去除的物质的一种废气治理技术。

✓ 优点：

——无需将污染物与主气流分离，可直接将有害物质转变为无害物质，这不仅可避免产生二次污染，而且可简化操作过程。

——此外，所处理的气体污染物的初始浓度都很低，反应的热效应不大，一般可以不考虑催化床层的传热问题，从而大大简化催化反应器的结构。

✓ 缺点：

——催化剂价格较高，废气预热需要一定的能量，即需添加附加的燃料使得废气催化燃烧。

✓ 催化剂的特点：

①催化剂只能缩短反应到平衡的时间，而不能使平衡移动，更不可能使热力学上不可发生的反应进行。

②催化剂性能具有选择性，即特定的催化剂只能催化特定的反应。

③每一种都有它的特定活性温度范围。低于活性温度，反应速度慢，催化剂不能发挥作用；高于活性温度，催化剂会很快老化甚至被烧坏。

④每一种催化剂都有中毒、衰老的特性。根据活性、选择性、机械强度、热稳定性、化学稳

定性及经济性等来筛选催化剂是催化净化有害气体的关键。

✓ 常用的催化剂

——一般为金属盐类或金属，如钒、铂、铅、镉、氧化铜、氧化锰等物质。载在具有巨大表面积的情性载体上，典型的载体为氧化铝、铁矾土、石棉、陶土、活性炭和金属丝等。

4.燃烧法

✓ 燃烧法

——是对含有可燃有害组分的混合气体加热到一定温度后，组分与氧化反应进行燃烧，或在高温下氧化分解，从而使这些有害物质组分转化为无害物质。

✓ 适用范围

——该方法主要应用于碳氢化合物、一氧化碳、恶臭、沥青烟、黑烟等有害物质的净化治理。

✓ 优点

——燃烧法工艺简单，操作方便，净化程度高，并可回收热能。

✓ 缺点

——但不能回收有害气体，有时会造成二次污染。

✓ 燃烧净化有三种方法

——直接燃烧法：将废气中的可燃有害组分当作燃料直接烧掉，此法只适用于净化含可燃性组分浓度较高或有害组分燃烧时热值较高的废气。

——热力燃烧：利用辅助燃料燃烧放出的热量将混合气体加热到要求的温度，使可燃的有害物质进行高温分解变为无害物质。其可分三步：①燃烧辅助燃料提供预热能量；②高温燃气与废气混合以达到反应温度；③废气在反应温度下充分燃烧。

——催化燃烧：此法是在催化剂的存在下，废气中可燃组分能在较低的温度下进行燃烧反应，这种方法能节约燃料的预热，提高反应速度，减少反应器的容积，提高一种或几种反应物的相对转化率。

5.冷凝法

✓ 定义：

——是利用物质在不同温度下具有不同饱和蒸气压这一性质，采用降低废气温度或提高废气压力的方法，使处于蒸气状态的污染物冷凝并从废气中分离出来的过程。

✓ 适用范围

——处理污染物浓度在 $10000 \text{ cm}^3/\text{m}^3$ 以上的高浓度有机废气。冷凝法不宜处理低浓度的废气，常作为吸附、燃烧等净化高浓度废气的前处理，以便减轻这些方法的负荷。

§ 3.4 了解颗粒污染物的净化方法

一、粉尘的控制与防治

✓ 二、除尘装置

✓ § 3.6 大气污染的综合防治

✓ 一、控制大气污染源

✓ （一）改革能源结构，大力节约能源

✓ 集中供热

✓ 城市煤气化

✓ 普及民用型煤

✓ 积极开发清洁能源

✓ （二）减少污染排放，实行全过程控制

✓ 二、提高大气自净能力

✓ （1）完成城市绿化系统

✓ （2）合理利用大气自净能力

- ✓ 三、加强大气环境质量管理
 - ✓ 1.做好城镇规划和环境功能分区，加强管理
 - ✓ 2.加强污染源治理
- 研究污染物在环境要素圈（大气水土壤）的转化规律是环境化学的研究内容之一，研究污染物的转化对大气污染化学具有十分重要的意义。
- 回顾污染物的迁移与转化的区别：
- (1) 迁移过程只是使污染物在大气中的空间分布发生了变化，而它们的化学组成不变。迁移的三种类型：机械迁移（使其空间位置发生变化、污染物浓度降低、污染物状态发生变化等）、物理化学迁移（是最重要的迁移方式，溶解-沉淀，吸附-解吸等理化作用）及生物迁移（如放大积累作用等）。
- (2) 污染物的转化是污染物在大气中经过化学反应，如光解、氧化还原、酸碱中和以及聚合反应，转化成为无毒化合物从而去除了污染，或者转化成为毒性更大的二次污染物加重了污染。光解反应是造成近地大气层二次污染如光化学烟雾和酸沉降、清除对流层中活泼化学物质，使之不能进入同温层或导致同温层中部臭氧层耗损的重要反应，它往往是大气中链式反应的引发反应，是产生活性化学物种自由基的重要源泉。

因此，研究污染物的转化对大气污染化学具有十分重要的意义。

由于大气污染大部分是由于光化学反应而引发，因此本节课重点学习光化学反应。

一、大气中的光化学反应

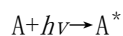
1、什么是光化学反应过程？

分子、原子、自由基或离子吸收光子而发生的化学反应，称为光化学反应。

2、光化学反应的分类

化学物种吸收光量子后可产生光化学反应的初级过程和次级过程。

(1) 初级过程：包括化学物种吸收光量子形成激发态物种，其基本步骤为：



随后激发态 A^* 可能发生如下几种反应：

光物理过程有： $A^*\rightarrow A+h\nu$ 辐射跃迁，即通过辐射荧光或磷光而失活。

$A^*+M\rightarrow A+M$ 无辐射跃迁，

光化学过程有： $A^*\rightarrow B_1+B_2+\dots$ 光离解，为两个或两个以上新物种。

$A^*+C\rightarrow D_1+D_2+\dots$ 即碰撞失活过程，与其它分子反应生成新物种。

对于环境化学而言，光化学过程更为重要。

(2) 次级过程：是指在初级过程中反应物、生成物进一步发生的反应。如大气中氯化氢的

光化学反应过程。

例如 P25 氯化氢的光化学反应。

(3) 什么是自由基?

带有一个成单电子的原子或原子团,就叫自由基。例如 $\text{H}\cdot$ 、 $\text{Cl}\cdot$ 、 $\cdot\text{OH}$ 、 $\cdot\text{CH}_3$ 、 $\text{R}\cdot$ 等。

(4) 自由基的特点

自由基是电中性的, 自由基因有成单电子而非常活泼, 它能迅速夺取其他分子中的成键电子而游离出新的自由基或与其他自由基结合而形成较稳定的分子。

(5) 爱因斯坦公式

$$E=h\nu=hc/\lambda$$

λ ——光量子波长;

h ——普朗克常数, $6.626\times 10^{-34}\text{J}\cdot\text{s}$ /光量子

c ——光速, $2.9979\times 10^{10}\text{cm/s}$ 。

如果 1 个分子吸收 1 个光量子, 则 1mol 分子吸收的总能量为

$$E=N_0h\nu=N_0hc/\lambda$$

计算: $\lambda=400\text{nm}$, 计算 E 值?

思考: 为什么波长大于 700nm 的光不能引起光化学离解?

- 通常化学键能大于 167.47 千焦/摩尔, 按爱因斯坦公式对应的的波长是 700nm 左右。

3、光化学第一定律 格鲁塞斯Grotthus与德雷伯Drapper提出

首先, 只有当激发态分子的能量足够使分子内的化学键断裂时, 即光子的能量大于化学键断裂时, 才能引起光离解反应。其次, 为使分子产生有效的光化学反应, 光还必须被所作用的分子吸收, 即分子对某特定波长的光要有特征吸收光谱, 才能产生光化学反应。

4、为什么波长大于 700nm 的光不能引起光化学离解?

通常化学键能大于 167.47 千焦\摩尔, 按爱因斯坦公式求出来的波入是 700nm 左右。

5、光化学第二定律

是说明分子吸收光的过程是单光子过程。这个定律的基础是电子激发态分子的寿命很短, $\leq 10^{-8}\text{s}$, 在这样短的时间内, 辐射强度比较弱的情况下, 再吸收第二个光子的几率很小。当然若光很强, 如高通量光子流的激光, 即使在如此短的时间内, 也可以产生多光子吸收现象, 这时光化学第二定律就不适用了。对于大气污染化学而言, 反应大都发生在对流层, 只涉及到太阳光, 是符合光化学第二定律的。

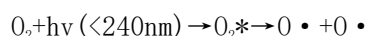
二、大气中重要吸光物质的光离解

小知识：<400nm 为紫外光，可见光波长在 400-760nm 之间，>760nm 为红外光。太阳辐射主要介于紫外和可见光波段，而地球表面和大气（温度低）的辐射主要在 400nm 以上，称为长波辐射。

(1) 氧分子的光离解：

O₂ 是空气的重要组分，对地球生命系统的维系具有重要作用。

键能： O-O 键，E₀=493.8KJ/mol，对应能够使其断裂的光子波长为 243nm。243nm 处开始吸收，200-243nm 的光谱是连续的，176-200nm 的光谱为带状，176nm 以下吸收带转为连续光谱，147nm 处吸收达到最大。一般认为波长小于 240nm 以下的紫外光能够引起氧分子的光解：

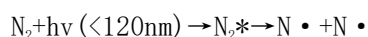


(2) 氮分子的光离解：

也是空气的重要组分，氮气一般属于惰性气体，不积极参与反应。

键能： N-N 键，键能较大，E₀=939.4KJ/mol，对应能够使其断裂的光子波长为 127nm。

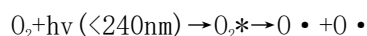
它的光离解仅限于臭氧层以上，这是因为波长小于 120nm 的光在平流层臭氧层以上被强烈吸收，很少能够达到对流层大气中，在大气对流层中非常微弱。而且氮分子基本不吸收波长大于 120nm 的光。



(3) 臭氧的光离解：

平流层中的臭氧层对地球生命起着重要的保护作用。臭氧光解对于维持臭氧层的物质平衡具有重要作用，而且光解也存留了大量的太阳能，缓慢释放到大气中，成为上层大气的一个能量贮存库。

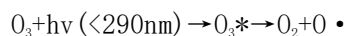
形成： 源自氧分子的光解（是平流层臭氧的主要来源）



$O \cdot + O_2 + M \rightarrow O_3 + M$ ——平流层中的 O₃ 主要天然来源，也是消除 O· 的主要过程。

键能： 是弯曲分子，E₀=101.2KJ/mol，对应能够使其断裂的光子波长为 1180nm。

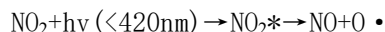
消耗： 臭氧的光解（需要的离解光能较低，在可见 440-850nm 和紫外范围内 200-300nm、300-360nm，均能吸光而发生光解）最强吸收在 254nm，主要吸收来自太阳小于 290nm 的紫处光，而较长的紫外光则有可能透过臭氧层进入大气的对流层以至地面。



(4) NO₂ 的光离解：

NO_2 是城市大气中重要的吸光物质。在低层大气中可以吸收全部来自太阳的紫外光和部分可见光。在 209-410nm 内有连续吸收光谱，

键能: $E_0=300.5\text{KJ/mol}$ ，对应能够使其断裂的光子波长为 420nm



$\cdot\text{O}+\text{O}_2+\text{M} \rightarrow \text{O}_3+\text{M}$ 上述反应是对流层大气中唯一已知的臭氧污染物的重要来源

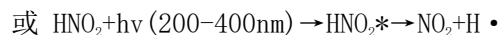
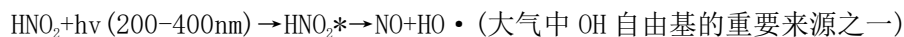
例如洛杉矶光化学烟雾中，汽车尾气排放含有大量的二氧化氮，在强光照射下形成强氧化性物质臭氧。

(5) HNO_2 和 HNO_3 的光离解:

A: HNO_2 的光离解

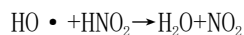
键能: $\text{HO}-\text{NO}$ ，键能=201.1KJ/mol， $\text{H}-\text{ONO}$ ，键能=324.0KJ/mol

吸收: 观测表明， HNO_2 能够对 200-400nm 的光有吸收，吸光后发生不同过程:



上述初级光化学反应得到的产物 $\text{HO}\cdot$ 、 $\text{H}\cdot$ 能够引发次级光化学反应，如下:

HO 引发的次级反应为: $\text{HO}\cdot + \text{NO} \rightarrow \text{HNO}_2$

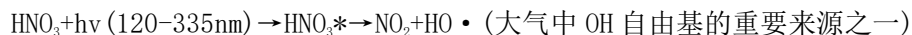


由 HNO_2 向 HNO_3 转化致使酸性加强。

B: HNO_3 的光离解

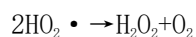
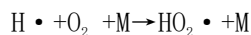
键能: $\text{HO}-\text{NO}_2$ ，键能=199.4KJ/mol

吸收: 观测表明， HNO_3 能够对 120-335nm 的光有吸收，吸光后发生:



如果有 CO 存在: $\text{HO}\cdot + \text{CO} \rightarrow \text{CO}_2+\text{H}\cdot$

上述反应得到的 H 自由基引发反应:



可见，大气中亚硝酸和硝酸的光解能够导致硝酸、二氧化氮、 CO_2 、 H_2O_2 等的产生。

(5) SO_2 的光解

由于人类的排放，大气中二氧化硫的数量也在逐渐增多，它不但是—种污染气体，而且在大气中比较活泼，可参与许多化学反应。特别是在城市上空，他是重要的吸光物质。

键能: $E_0=545.1\text{KJ/mol}$, 有三条吸收带: 第一条 340-400nm, 在 370nm 处有一最强吸收, 但这一区域是一个极弱的吸收区。第二条为 240-330nm 是一个较强的吸收区。第三条为 180-240nm, 这是一个很强的吸收区。

但是由于 SO_2 的键能较大, 所以 240-400nm 吸收带的吸收很弱, 并且只能使其形成激发态。

$\text{SO}_2+h\nu(240-400\text{nm})\rightarrow\text{SO}_2^*$, 但是该激发态物质在污染的大气中能够参与许多光化学反应。

另外在二氧化硫较多的对流层中由于波长小于 240nm 的光线很少, 所以对流层中的二氧化硫基本不能发生初级的光离解过程。

(6) HCHO 的光离解

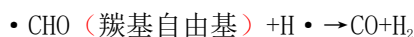
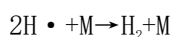
干洁大气中不含甲醛, 但是人们的生产和生活排放大量醛类物质, 尤其以甲醛最多, 因此研究甲醛的光解有一定意义。

键能: $\text{H}-\text{CHO}, E_0=356.5\text{KJ/mol}$, 对 240-360nm 范围光有吸收。

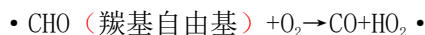
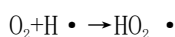
吸光后的初级过程为: $\text{HCHO}+h\nu\rightarrow\cdot\text{CHO}$ (羰基自由基) $+\text{H}\cdot$ $\lambda < 370\text{nm}$

或者 $\text{HCHO}+h\nu\rightarrow\text{CO}+\text{H}\cdot$ $\lambda < 320\text{nm}$

其生成物能够发生一些次级过程:



一般大气中总会有 O_2 的存在, 此时可发生反应:



因此空气中醛类的光解能够产生较多的 HO_2 自由基, 其氧化性很强, 对呼吸道刺激。刚装修的室内就含有较多的这种物质, 有害人体健康。也会产生 CO 有毒害气体。

(7) 卤代烃的光离解:

在卤代烃中以卤代甲烷的光解对大气污染化学作用最大。卤代甲烷包括: 四卤代甲烷、三卤代甲烷、二卤代甲烷、一卤代甲烷以及氟氯烃类(氟里昂)

光解过程为:

①一卤代甲烷: $\text{CH}_3\text{X}+h\nu\rightarrow\cdot\text{CH}_3+\text{X}$ (表示 F、Cl、Br、I)

②二、三、四卤代甲烷: 断裂顺序 $\text{I}\rightarrow\text{Br}\rightarrow\text{Cl}\rightarrow\text{H}\rightarrow\text{F}$

如 $\text{CCl}_3\text{Br} + h\nu \rightarrow \cdot\text{CCl}_2\text{Br} + \cdot\text{Br}$

③高能量的短波长紫外光照射，可能发生两个键断裂，断裂处应为两个最弱键。例如 CFC-12 的离解同时存在。

CFC-12: $\text{CF}_2\text{Cl}_2 + h\nu \rightarrow \cdot\text{CF}_2\text{Cl} + \cdot\text{Cl}$

$\text{CF}_2\text{Cl}_2 + h\nu \rightarrow \text{CF}_2 + 2\text{Cl} \cdot$

④即使中最短波长的光，三键断裂也不常见。

氟里昂: CFC-11: $\text{CFCl}_3 + h\nu \rightarrow \cdot\text{CFCl}_2 + \cdot\text{Cl}$

$\text{CFCl}_3 + h\nu \rightarrow \cdot\text{CFCl} + 2\text{Cl} \cdot$

CFC-12: $\text{CF}_2\text{Cl}_2 + h\nu \rightarrow \cdot\text{CF}_2\text{Cl} + \cdot\text{Cl}$

$\text{CF}_2\text{Cl}_2 + h\nu \rightarrow \text{CF}_2 + 2\text{Cl} \cdot$

⑤上述过程中光解出的自由基 F、Cl、Br、I 成为臭氧层破坏的重要物质:

$\cdot\text{Cl} + \text{O}_3 \rightarrow \text{ClO} + \text{O}_2$

$\text{ClO} + \text{O} \cdot \rightarrow \cdot\text{Cl} + \text{O}_2$

总反应: $\text{O}_3 + \text{O} \rightarrow 2\text{O}_2$ (即反应过程中 Cl 等自由基并不减少, 这导致反应的不断进行, 使臭氧层损耗)

二、大气中重要自由基的来源

(1) 自由基在其电子壳层的外层有一个不成对电子的原子和原子团, 倾向于得到一个电子以达到稳定结构, 因而具有很高的化学活性, 具有强氧化作用。

(2) 大气中存在的自由基有 H (氢基自由基)、HO (氢氧自由基或羟基自由基)、HO₂ (氢过氧自由基)、R(烷基)、RO(烷氧基)、RO₂(过氧烷基)、RCO(羰基自由基)、酰过氧自由基 RC(O)OO·等。其中以 HO、HO₂ 更为重要。

(3) 自由基反应

凡是有自由基生成或由其诱发的反应都叫自由基反应。

1、大气中 H、HO₂ 的来源

(1) 大气中 HO 的来源

在大气化学反应过程中是十分活泼的氧化剂。

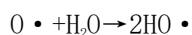
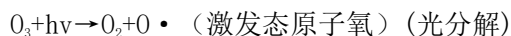
1) 时空分布规律:

根据研究, HO 自由基的全球平均值为 7×10^5 个/cm³。

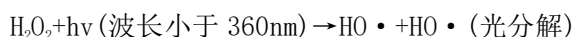
一般高温有利于 HO 自由基的形成, 所以 HO 自由基的**时空分布**是: 南半球多于北半球, 理论计算南半球比北半球多约 20%, 夏天多于冬天, 白天多于夜间。

2) 来源

- 清洁大气中: HO 自由基的天然来源是臭氧的光解, 我们知道虽然平流层中臭氧吸收的主要是波长小于 290nm 的紫外光, 但是在对流层中, 仍有一定的波长大于 290nm 光通过, 臭氧可以在对流层内吸收这部分光线, 发生光解, 一般波长在 290-400nm。

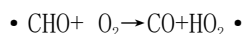
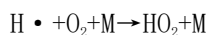


- 污染大气中: 亚硝酸和过氧化氢的光解也可能是 HO 的来源



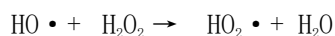
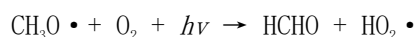
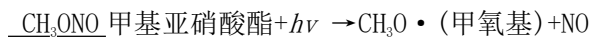
(2) HO₂ 自由基的来源

来源: HO₂ 自由基的天然来源主要来源于醛的光解, 尤其是甲醛的光解



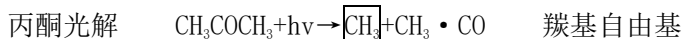
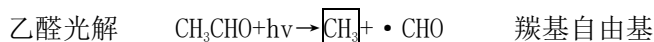
实际上, 大气中总是存在氧分子的, 因此只要能够生成 ·H 或 H·CO 的反应, 都可能 HO₂。

另外, 亚硝酸酯和 H₂O₂ 的光解也可导致生成 HO₂·

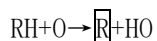
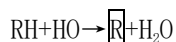


2、R、RO、RO₂ 等自由基的来源

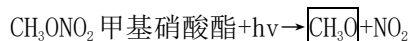
大气中存在最多的烷基自由基是甲基, 主要来自乙醛和丙酮的光解



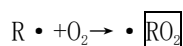
O 自由基和 HO 自由基与烃类发生摘氢反应时, 也能生成烷基自由基



大气中甲氧基 (RO, CH₃O), 主要来自甲基亚硝酸酯和甲基硝酸酯的光解



大气中过氧烷基 (RO₂)，主要由烷基与空气中的氧分子结合得到



三、硫氧化物的转化及硫酸烟雾型污染

(1) 来源:

由污染源直接排放到大气中的主要硫化物是 SO₂，**人为污染源**主要是含硫矿物燃料的燃烧过程, 将矿物中的有机硫或元素硫氧化为 SO₂。就全球范围而言，人为排放的 SO₂ 中有 60% 来源于煤的燃烧，30% 左右来源于石油的燃烧和炼制过程。

天然来源主要是火山喷发。

(2) 对煤烟型污染物二氧化硫和颗粒物环境化学行为的研究具有重要的意义

1952 年轰动世界的伦敦烟雾事件造成 4000 人死亡，促使人们对 SO₂ 的污染问题进行广泛的研究。对大气环境中 SO₂ 影响最大的是煤烟型污染。我国目前及未来相当长时期内，燃料构成仍以煤为主。因此对煤烟型污染物 SO₂ 和颗粒物环境化学行为的研究具有重要的意义。

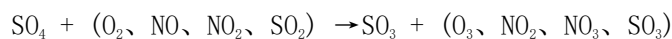
1、SO₂ 在大气中的主要化学演变过程

SO₂ 在大气中的主要化学演变过程是 SO₂ 被氧化成 SO₃，SO₃ 被水吸收形成 H₂SO₄，再遇 NH₄⁺ 形成 (NH₄)₂SO₄ 或其他硫酸盐，然后以微粒(气溶胶)形式参与循环。在 SO₂ 向 H₂SO₄ 及硫酸盐转化过程中，SO₂ → SO₃ 转化是关键一步。由于氧化转化反应可以在气体中、液滴里和固体微粒表面上进行，涉及一般反应、催化反应及光化学反应等多种复杂反应；氧化途径受反应条件(如反应物组成、光强、温度和催化剂等)影响较大，使大气中 SO₂ 的化学反应变得十分复杂，其反应途径有：光化学氧化(气相)、均相气相氧化、液相氧化、在颗粒物表面上的氧化。已经证实，对陆地及水生生态系统、人体健康、能见度和气候等产生不利影响的主要物质不是 SO₂ 本身，而是其氧化产物。

1、SO₂ 的气相氧化

大气中的 SO₂ 氧化成 SO₃，随后 SO₃ 被水吸收而生成 H₂SO₄，从而生成酸雨或硫酸烟雾。H₂SO₄ 与大气中的 NH₄⁺ 等阳离子结合生成硫酸盐气溶胶。

(1) SO₂ 的光化学直接氧化

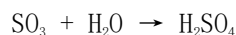
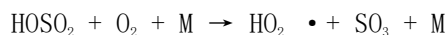


(2) SO₂ 的气相均相氧化(间接光氧化)

SO₂的均相气体主要是被 HO·、HO₂·、RO、RO₂等这些自由基氧化

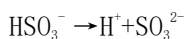
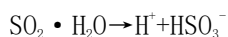
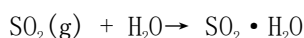


自由基 HOSO₂ 不稳定，立即进一步与大气中的氧分子作用：

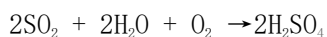
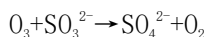
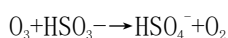
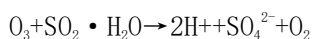


3、二氧化硫的液相氧化

SO₂溶于云、雾中，可被其中的 O₃、H₂O 所氧化，这里 SO₂溶于水 是发生液相氧化的先决条件：



被大气中的 O₃ 等强氧化剂氧化：污染空气中 O₃ 浓度要比清洁空气中高，主要是由于二氧化氮光解导致的。于是 O₃ 可以将溶于大气水中的 SO₂ 氧化。



催化剂可以是 M₂SO₄，也可以是 MCl，而 FeCl₃、MgCl₂、Fe₃(SO₄)₃ 及 MgSO₄ 是经常悬浮在大气中的。在高湿度时，这些颗粒起凝聚中心的作用，从而易形成水溶液小珠，随后过程是 SO₂ 的吸收及 O₂ 穿过气溶胶的氧化。

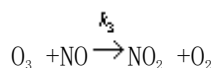
4、硫酸烟雾型污染

硫酸烟雾也称为伦敦烟雾（因为其最早发生在英国伦敦），还原型烟雾，被大气中的金属离子催化氧化：污染空气中含有 Fe³⁺、Mn²⁺ 等金属离子，在其溶胶的液相表面，这会导致 SO₂ 的氧化速率大大增加。因为燃煤排放中含有一些金属离子，这就是在伦敦烟雾中酸性雾大量出现的重要原因。

主要是由于燃煤排放的二氧化硫、颗粒物、以及由于二氧化硫氧化生成的硫酸盐颗粒物所造成的大气污染现象。

这种污染一般发生在冬季、气温低、湿度高和日光弱的天气条件下。

区分：洛杉矶烟雾



五、碳氢化合物的转化

碳氢化合物主要来自天然源，但在大气污染严重的局部地区，碳氢化合物主要来自人类活动，其中又以汽车排放为主。除个别碳氢化合物(如某些多环芳烃)之外，作为一次污染物，它本身的危害并不严重。但碳氢化合物可以被大气中的原子O、O₃、·OH及HO₂·等氧化，特别是被·OH氧化，产生危害严重的二次污染物，并积极参与光化学烟雾的形成。烃类可被氧化成醛、酮、醇、酸、烯等类化合物，同时产生各种自由基。

(1) 甲烷：

大气中甲烷来源：有机物厌氧发酵： $2HCHO + \text{厌氧细菌} \rightarrow CO_2 + CH_4$

该过程在湿地、沼泽、水稻田、动物反刍等过程中均能够发生。

(2) 石油烃：

石油的主要成分以烷烃为主，还有少部分的烯烃、环烷烃和芳香烃。

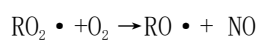
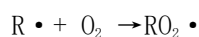
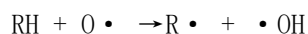
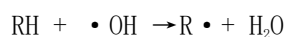
(3) 芳香烃：

大气中：单环芳烃+多环芳烃（PAH），例如苯、二甲苯等。

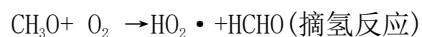
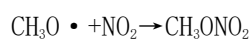
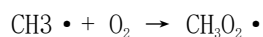
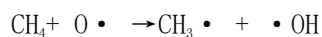
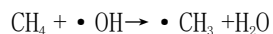
工业上广泛用作溶剂，或者化工原料，他们的泄漏导致大气中存在一些芳香烃。

一些芳香烃在香烟的烟雾中也存在，而芳香烃具有致癌作用。

(4) 烷烃在大气中的化学转化



例如



六、光化学烟雾

(1) 概念:

主要是由汽车、工厂等污染源排入大气的 NO_x 和 CH 等一次性污染物的大气，在阳光照射下发生化学反应而产生一些氧化性很强的 O_3 、PAN、 H_2O_2 、醛、酮等二次污染物，这种由一次污染物和二次污染物的混合物所形成的蓝色烟雾污染现象，称为光化学烟雾。也称为氧化型烟雾，又称为洛杉矶烟雾（因最早在 1943 年美国洛杉矶首先发现）

首宗事件引起 400 多人死亡。50 年代以来，光化学烟雾污染事件在美国其他城市 and 世界各地相继出现，如日本的东京、大阪，英国的伦敦以及澳大利亚、德国、中国的兰州西固石油化工区等等。

(2) 特征:

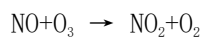
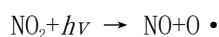
特征：烟雾蓝色，

形成烟雾的前提：大气中存在 CH 、 NO_x 等

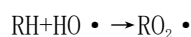
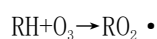
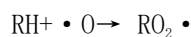
发生时间：一般发生在中纬度，车辆高度密集的城市，一般发生在阳光强烈的夏、秋季节，刺激物浓度峰值出现在中午和午后，光化学烟雾是一种循环过程，白天生成，傍晚消失。必须有足够的阳光，产生波长在 290nm-430nm 的紫外线辐射。

气候、地理条件：天空晴朗、高温低湿，无风并有逆温层存在，或由于地形条件，导致烟雾在地面附近积聚不散者，易于形成光化学烟雾。

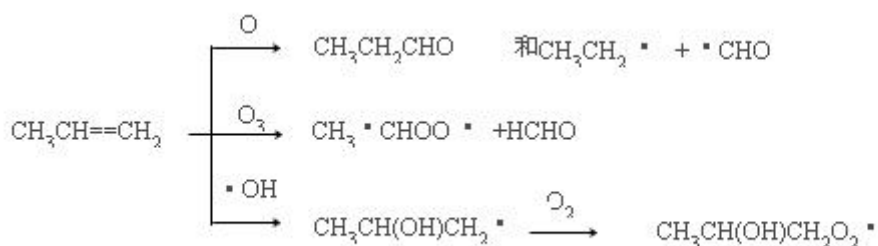
危害：形成的二次污染物具有强氧化性，能使橡胶开裂；对眼睛、呼吸道等有强烈刺激，并引起头痛、呼吸道疾病恶化，严重造成死亡；对植物叶子有害，能使大气能见度降低。

(3) 光化学烟雾形成的简化机制：（了解）**①链引发:**

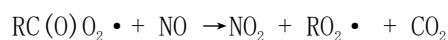
所产生的 O_3 要消耗在 NO 的氧化上而无剩余，因此没有积累起来。

②链传递：摘氢反应

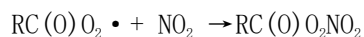
丙烯的氧化反应为：



③ 过氧自由基引起 NO 向 NO₂ 转化, 并导致 O₃ 和 PAN 等氧化剂的生成(自由基传递形成稳定的最终产物, 使自由基消除而终止反应):



④ 终止反应:



光化学烟雾形成机理可简述如下: 清晨大量的碳氢化合物和 NO 由汽车尾气及其他源排入大气。由于晚间 NO 氧化的结果, 已有少量 NO₂ 存在。当日出时, NO₂ 光解离提供 O, 然后 NO₂ 光解反应及一系列次级反应发生, ·OH 基开始氧化碳氢化合物, 并生成一批自由基, 它们有效地将 NO 转化为 NO₂, 使 NO₂ 浓度上升, 碳氢化合物及 NO 浓度下降; 当 NO₂ 达到一定值时, O₃ 开始积累, 而自由基与 NO₂ 的反应又使 NO₂ 的增长受到限制; 当 NO 向 NO₂ 转化速率等于自由基与 NO₂ 的反应速率时, NO₂ 浓度达到极大, 此时 O₃ 仍在积累之中; 当 NO₂ 下降到一定程度时, 就影响 O₃ 的生成量; 当 O₃ 的积累与消耗达成平衡时, O₃ 达到极大。

(4) 日变化曲线

CO 和 NO 的浓度最大值出现在上午 7 时左右, 即一天中车辆来往最频繁时刻, 碳氢化合物的浓度也有类似的变化。值得指出的是 NO₂ 的峰值要比 NO、CO 的峰值推迟 3 h, 而 O₃ 峰值推迟 5 h 出现, 同时 NO 和 CO 的浓度随之相应降低。说明 NO₂ 和 O₃ 并非一次污染物, 而是日光照射下光化学作用产生的二次污染物。傍晚车辆虽然也较频繁, 但由于阳光太弱, NO₂ 和 O₃ 值不出现明显峰值, 不足以发生光化学反应而生成烟雾。

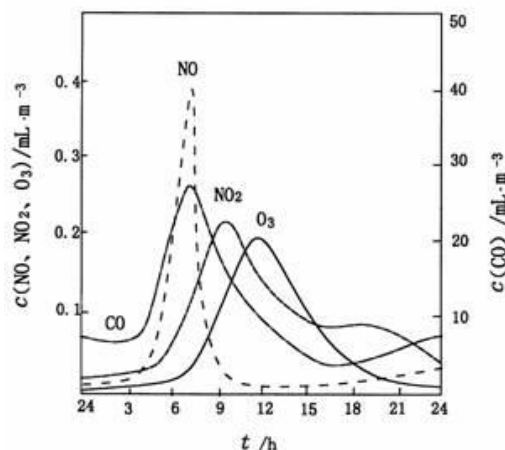


图 2-10 洛杉矶几种污染物浓度的日变化曲线(1965.7.19)

(引自 EPA Document AP 84,1971)

(5) 我国发生光化学烟雾的潜在威胁

广州大气污染经历了从 1986 年至 1991 年的煤烟型与机动车污染型共存阶段后，1997 年 90 万辆机动车终于使广州大气污染类型变成氧化型。汽车尾气排放的氮氧化物已从 20 世纪 80 年代后期的 64% 上升至 2007 年的 80%，一氧化碳则从 6 成增加到 9 成。正是由于汽车尾气的污染，1993 年将行驶至岗顶交叉路口的一车小学生“熏”晕、呕吐，急送医院抢救。

在以北京、太原、上海、南京、成都为中心的重污染地区，污染指数随时都可能处在发生光化学烟雾事件的危险之中。

随着经济的快速增长，我国城市道路建设发展很快，但机动车数量增长更快，致使机动车尾气污染问题越来越突出。我国城市的大气污染已进入转型时期，在一些大城市已逐渐由煤烟型转向汽车尾气型，或成为二者综合型的污染特征。而汽车尾气是形成光化学烟雾的主要成分，所以我国城市光化学烟雾污染问题越来越严重，值得全社会高度重视。

(6) 国内外采取的措施

目前只有控制碳氢化合物和氮氧化物的排放量，才能避免光化学烟雾的发生。

A 国外采取的措施

B 国内的

《广东省机动车环保分类标志管理办法》自二〇〇九年三月一日起施行。

视频资料：光化学烟雾（约 2min）

授课周	第十周到第十二周	教案编号	4
课程名称	化工环保技术	专业班级	分析检验技术 242
教材名称	化工环境保护概论		
授课题目	水体污染防治及其监测技术		
授课学时	2 节 () ; 3 节 () ; 其它 (<input checked="" type="checkbox"/>)		
课 型	理论 (<input checked="" type="checkbox"/>); 实验 () ; 见习 () ; 实训 () ; 其它 ()		
教学目的	1、了解我国水资源、水灾害和水污染情况 2、理解水体的含义 3、了解天然水的组成 4、掌握总含盐量概念 5、了解天然水中金属离子可以以多种形式存在 6、了解天然水中的微量元素		
教学重点	1、理解水体的含义 2、了解天然水的组成 3、掌握总含盐量概念 4、了解天然水中金属离子可以以多种形式存在		
教学难点	1、了解天然水中金属离子可以以多种形式存在		
教学方法	讲授 (<input checked="" type="checkbox"/>); 讨论 () ; 指导 () ; 示教 () ; 其它 ()		
电子教案	有 (<input checked="" type="checkbox"/>)	Microsoft PowerPoint (<input checked="" type="checkbox"/>); Author ware () ; 其它 ()	
	无 ()		
教学资源	多媒体 (<input checked="" type="checkbox"/>); 模型 () ; 标本 () ; 实物 () ; 音像 () ; 其它 ()		
教学过程 时间安排	1、了解我国水资源、水灾害和水污染情况 2、理解水体的含义 3、了解天然水的组成 4、掌握总含盐量概念 5、了解天然水中金属离子可以以多种形式存在 6、了解天然水中的微量元素		20' 5' 20' 10' 20' 10'
思考题	P90 T1		
作 业	P90 T2		
教学后记	通过大量数据、图片了解我国水污染情况，激发学生学习水环境化学相关知识，引导学生深入探讨我国水体污染解决之路。		

地球诞生至今约有 40 亿年，地球出现水约在 38 亿年前，人类出现仅 20 万年时间。地球有“水的星球”之称，水在推动地球及地球生物的演化、形成与发展的过程中具有重大作用。对于水，大家都不陌生，天天都打交道，水是孕育生命的摇篮，有水的地方就有生命的迹象，人类要探求外星球是否存在生命迹象，其实就是在找寻外星球是否存在水，举例美国。

水环境是与人类关系最为密切的环境要素之一，水对人类的生存、发展具有决定性意义，而人类活动对于水的状态也产生重要的影响，人与水的这种相互关系主要集中在三个层面：

(一) 人与水的这种相互关系主要集中在三个层面：**水资源、水灾害和水污染**

(二) 一. **水资源**

(三) 1. **全球水资源状况**



(四)

(五) 地球上的水是由海洋、冰川、地下水、河流、湖泊等不同类型的水体组成的。我们说水是宝贵的自然资源，一方面是水少，另一方面是说水是不能用其他任何物质所代替的。

(六) 全球水的总储藏量约为 1.36×10^{18} 吨，其中97.3%是海水，看世界地图海洋面积占了约70%，另外只有2.59%是淡水（包括冰川1.74%、地下淡水0.76%和其他淡水0.03%），而淡水中的约0.26%的水资源是可供人类采用的。然而，由于工业、农业和生活污水向河流、湖泊的大量排放，可供生命饮用的淡水量就更少了。

(七) 2、**我国水资源状况**

(八) (1) 我国人均水资源量低于世界平均水平

(九) 我国水资源总量较为丰富，但人均不足。我国淡水资源的总量为28000亿立方米，居世界第四位。但人均占有量较低，以13亿人口计，人均占有量仅有2154立方米，只相当于世界人均水资源占有量10000立方米的1/4左右，美国的1/5，加拿大的1/50，在世界银行连续统计的153个国家中居第88位，这是很不富裕的。

(十) 按照国际公认的标准，人均水资源低于3000立方米为轻度缺水；人均水资源低于2000立方米为中度缺水；人均水资源低于1000立方米为重度缺水；人均水资源低于500立方米为极度缺水。

(十一) 联合国已将我国列为全球13个最缺水的国家之一。(表现在农业、城市和生态缺水)

(十二) (2) 分布极不平衡

(十三) 在时空上分布也不均匀,在空间上主要表现为东南方多,西北部少。在时间上主要表现为夏秋季多,冬春季少,人口分布与各地工农业生产发展水平也不平衡,所以水资源对我国也是十分宝贵的。

(十四) (3) 水量变化大,可利用少

(十五) 我国降水特点是全年约60%的雨量集中在夏秋季节的3-4个月内,而水土蓄水能力差,使一年中河流中有明显的丰水期、平水期和枯水期之分。同一条河流不同时期的流量相差很大。

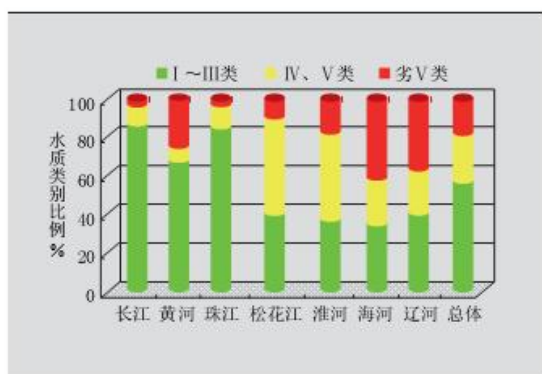
(十六) 因而调控人与水的关系,达到人与人的和谐,是实现人类社会、经济、环境可持续发展的重要内容。

(十七) 二. 水灾害

(十八) 水灾害是属于原生环境问题,不可避免,但可以做好提前准备,预测预报,减少财产损失和人员伤亡。

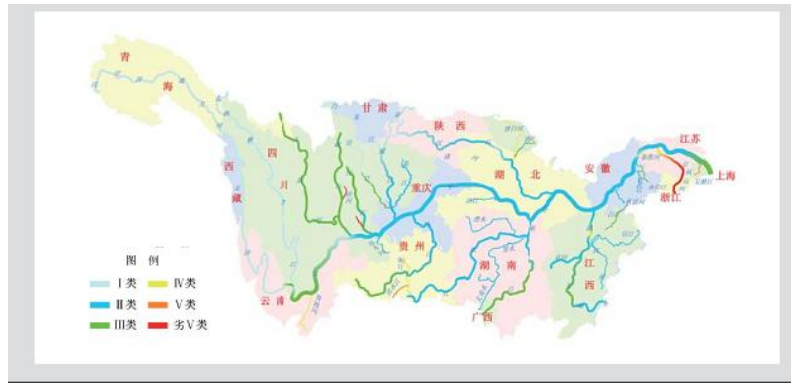
(十九) 三. 水污染

(二十) 根据09年中国环境状况公报 数据显示



(二十一)

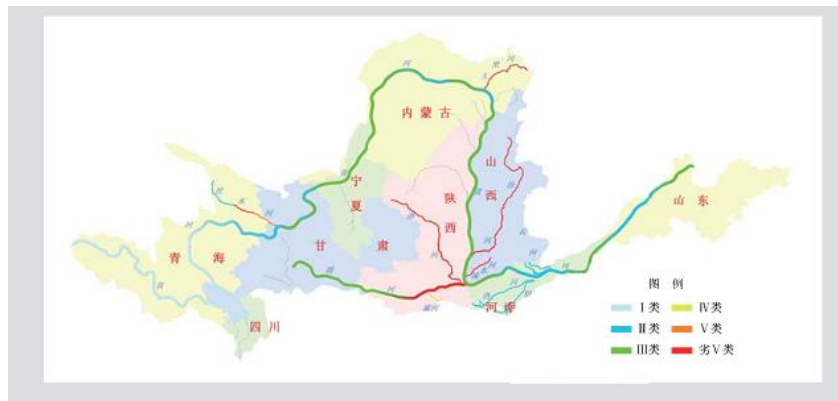
2009年七大水系水质类别比例



(二十二)

2009年长江水系水质状况

总体良好

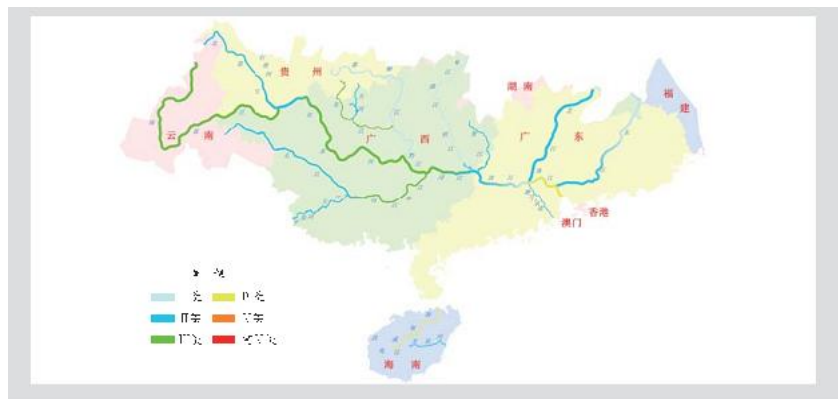


(二十三)

2009年黄河水系水质状况

总体中

度污染。



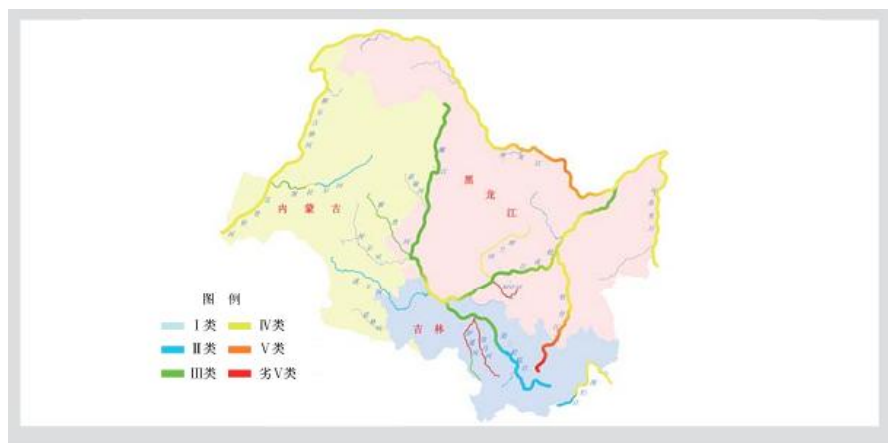
(二十四)

2009年珠江水系水质状况

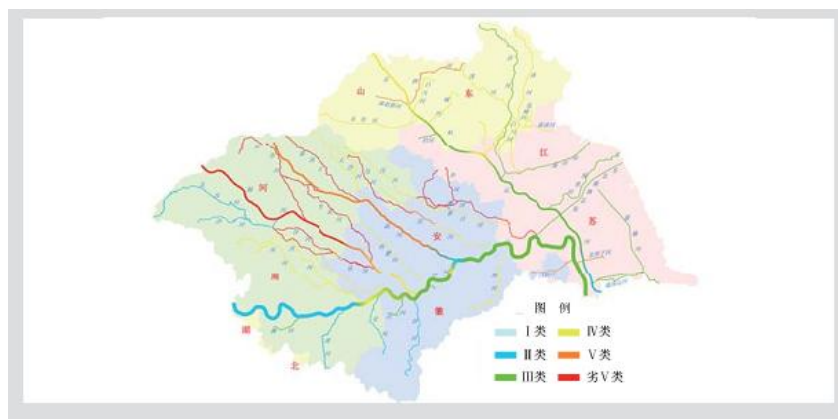
总体良

好

(二十五)



(二十六) 2009年松花江水系水质状况 总体轻度污染



(二十七) 2009年淮河水系水质状况 总体为轻度污染



(二十八)

2009年海河水系水质状况

总体为重度污染

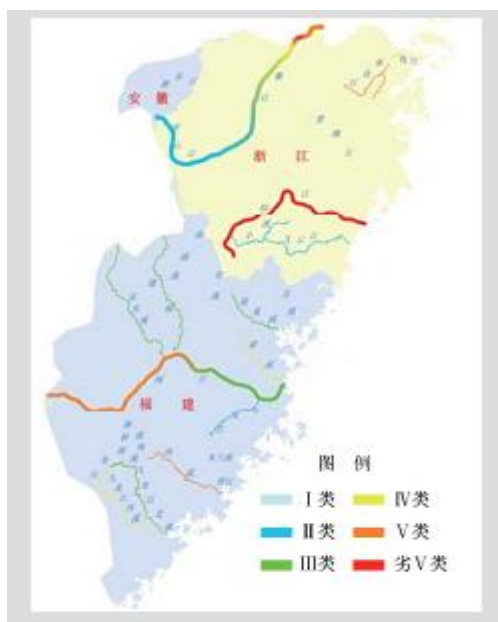


(二十九)

2009年辽河水系水质状况

总体为

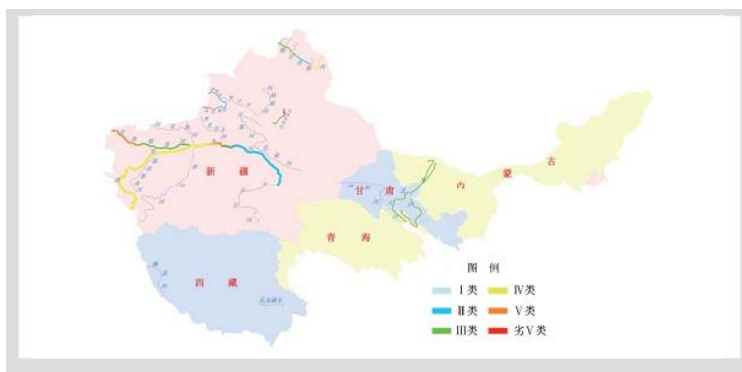
中度污染



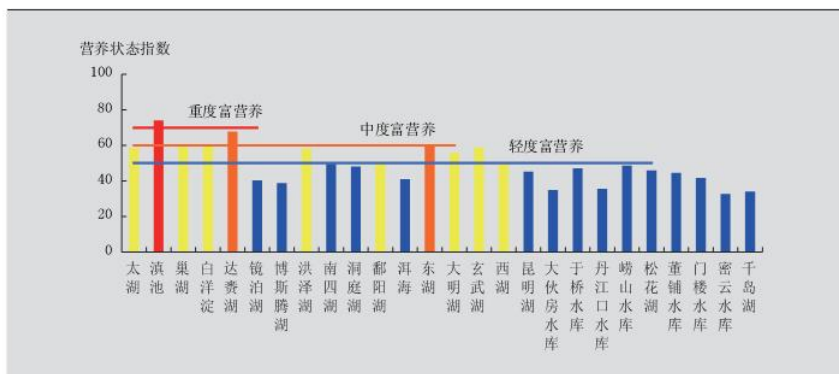
(三十) 2009年浙闽区河流水质状况 总体为轻度污染



(三十一) 2009年西南诸河水质状况 水体总体良好

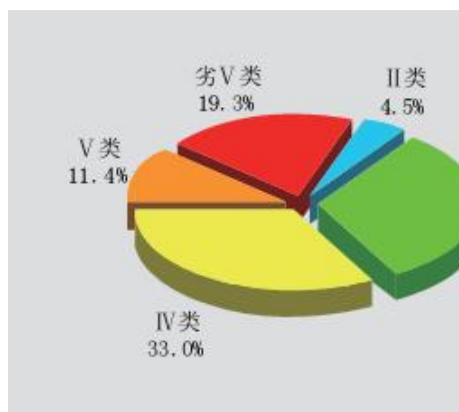


(三十二) 2009年西北诸河水质状况 轻度污染



(三十三)

2009年重点湖库营养状态指数



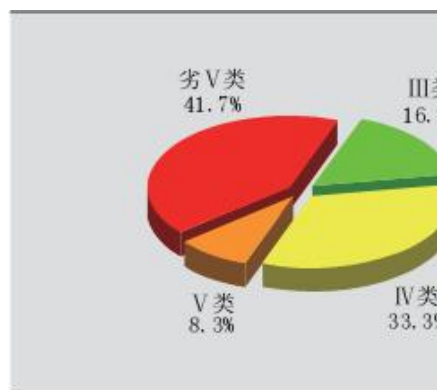
(三十四)

2009年太湖环湖河流水质类别



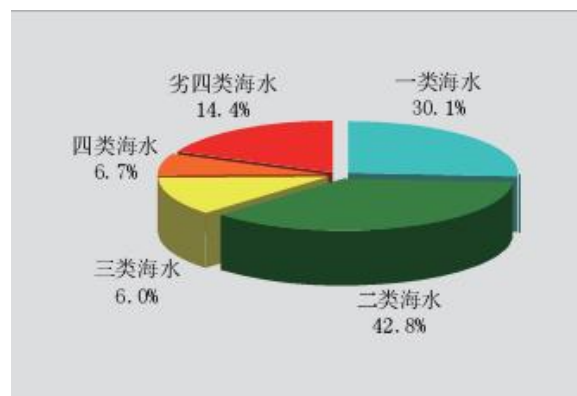
(三十五)

2009年滇池环湖河流水质类别比例



(三十六)

2009年巢湖环湖河流水质类别

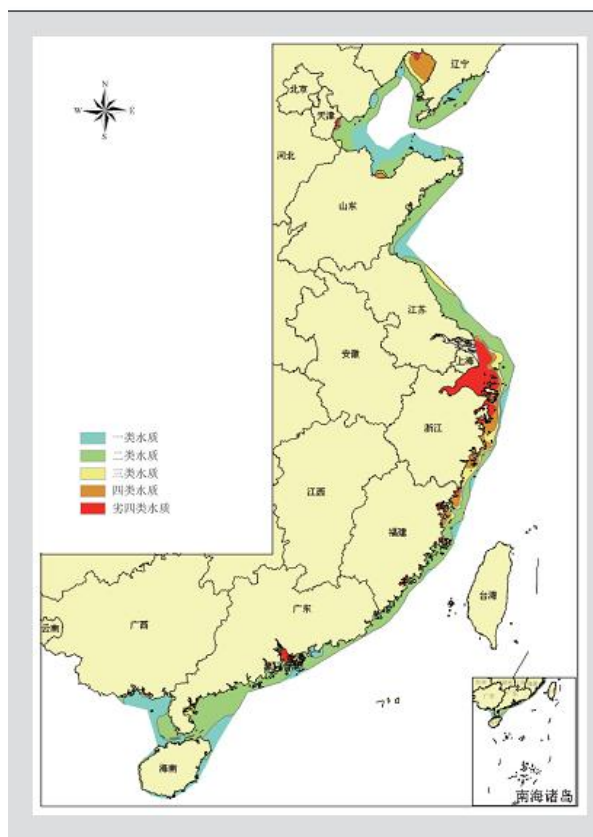


(三十七)

2009年全国近岸海域水质类别

(三十八)

总体为轻度污染



2009年全国近岸海域水质分布示意图

(三十九)

(四十) 根据“揭阳市09-11年水环境综合整治方案”：榕江（Ⅲ类-劣Ⅴ类）、龙江（Ⅲ类）、练江（劣Ⅴ类）

(四十一) 四. 学习水环境化学知识的意义：

(四十二) 水环境化学是为水污染控制及水资源保护提供科学依据。重点是在水污染控制与水资源保护。

§ 4.1 认识水体污染

定义：水污染是指水资源在使用过程中由于丧失了使用价值而被废弃排放，并以各种形式使接纳水体受到影响的現象

法律：《中华人民共和国水污染防治法》第八章附则第九十一条：水污染，是指水体因某种物质的介入，而导致其化学、物理、生物或者放射性等方面特性的改变，从而影响水的有效利用，危害人体健康或者破坏生态环境，造成水质恶化的现象。

一、水体污染物的来源

把向水体排放或释放污染物的来源和场所称为水体的污染源，根据来源不同分类，可以分为三类：_

生活污染源

农业污染源

工业污染源

(2) 几种水体污染源的特点

- 1) 生活污水：是指人类消费活动产生的水污染源，是城镇污水的一部分。
- 主要是生活中多为无毒的无机盐类、需氧有机物类、病原微生物类及洗涤剂。生活污水的最大特点是含氮、磷、细菌多，用水量具有季节变化规律。
 - 对于生活污水的污染控制根据措施是建设污水处理厂，是改善水环境最主要的工程手段。
- 2) 工业污染源：由于不同企业、不同产品、不同工艺、不同原料、不同管理方式，排放的废水水质、水量差异很大。工业废水是水体最重要的污染源。它具有量大、面广、成分复杂、毒性大，不易净化、难处理等特点。因此是目前造成水体污染的主要来源和环境保护的主要防治对象。
- 3) 农业污染源：是指由农业生产而产生的水污染源。包括畜禽养殖业、农药、化肥、农副产品加工等。

农村污水显著特点：是面广、分散、难于治理，但有机质、植物营养素含量高。

二、水体污染物的分类及其危害

三、水体污染的水质指标

四、化工废水的来源与特点

§ 4.2 掌握化工废水的处理技术

一、物理法

二、化学法

三、物理化学法

四、生物处理法

§ 4.3 认识典型的化工废水处理

§ 4.4 认识水体污染的综合防治

水体污染综合防治是指从整体出发综合运用各种措施，对水环境污染进行防治。

就水污染综合防治的实际效果而言，应当从“控制措施”和“废水利用”两个方面入手。

控制措施：1 改革或改进工艺，减少污染

2.加强对水体及污染源的监测与管理

3 充分利用水体的自净能力

4 提高废水处理技术水平

废水利用

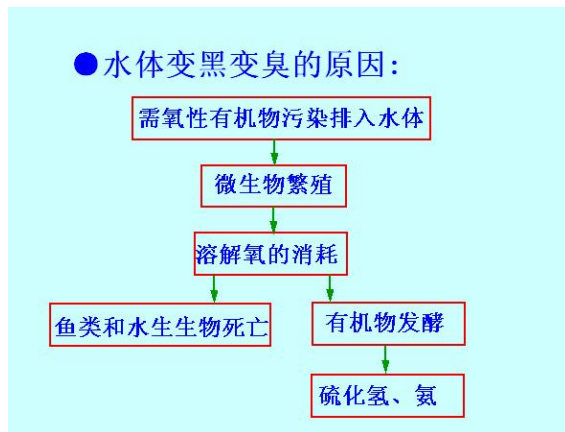
循环使用废水，降低排放量

回收废水中有价值的物质

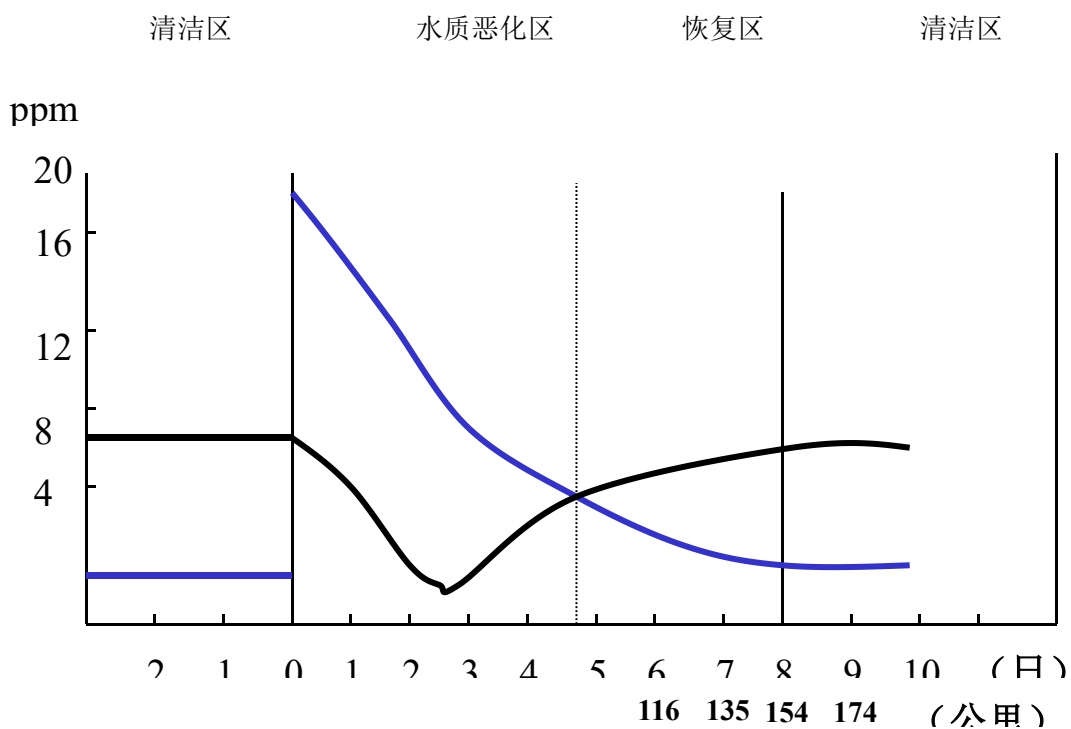
水中有机污染物

一、水体中氧平衡模型

（回顾）需氧污染物概念：生活污水和某些工业废水中所含的碳水化合物、蛋白质、脂肪和酚、醇等有机物质可在微生物的作用下进行分解。在分解过程中需要大量氧气，故称之为需氧污染物质。



1、 水体中需氧污染物与氧平衡模式



- 假设：将污水排入河流处定为基点0，向上游去的距离取负值，向下游去的距离取正值。污水源于四万人口的小城市的下水道。假定河流的流量是100m³/s，流进河中的污水立即与河水混合，水温是25℃。
- 横坐标从左至右表示河流的流向和距离(流经的距离以公里计，流经的时间以日计)。
- 纵坐标表示溶解氧和生化需氧量的浓度，单位是ppm。
- 由DO曲线可以看出：在污水未注入前，河水中溶解氧很高，污水注入后因分解作用耗氧，DO从0点开始向下游逐渐降低，从0点流下2.5日，降至最低点。以后又回升，最后恢复到近于污水注入前的状态。在污染河流中溶解氧曲线呈下垂状，称为溶解氧下垂曲线。
- 由BOD曲线可以看出：在上游未受污染的区域，BOD 很低，在0点有污水注入后，BOD急

剧上升。由此向下，随着分解作用的进行，BOD逐渐降低，慢慢恢复到污水注入前的水平。

- 溶解氧与BOD有非常密切的关系。
- 注意：此类考虑耗氧和复氧作用：也即考虑水体中水生生物的光合作用及大气复氧作用。

（自学）2、河流中需氧有机物的分解与氧平衡模式（S-P模式）

二、 有机污染物在水体中的迁移转化（了解）

- 1、 吸附作用
- 2、 分解作用
- 3、 光解作用
- 4、 生物化学作用

三、 难降解有机物在水体中的行为

1、 难降解有机物（POPs）定义及其特性：

（1）定义：

POPs 是 Persistent Organic Pollutants 的缩写，中文就是“持久性有机污染物”。具体定义，是指那些难以通过物理、化学或生物途径降解的有害化学品。此类化学品所具有的持久性，反映了物质难以降解的特性，也就是说这类化学品通过大气、土壤、水等介质难于降解，在环境中容易保留下来。

并且通过生物食物链(网)累积,并对人类健康造成有害影响的化学物质。

（2）特性

1) 具有持久性：指通过水、大气、土壤等介质难以降解的性质，以半衰期表示。

2) 生物蓄积性：指化学品比以在周围环境中高的浓度蓄积在活组织的特性，以富集系数表示。例如以美国上岛河口生物对DDT的富集为例，研究表明，

水体富营养化

N、P、K是植物生长发育需要量最大的三种营养元素，俗称三要素。

地面天然水体中的总氮和总磷含量一般都较低。

（1）什么是水体“富营养化”？

水体富营养化的定义：随着工农业的迅速发展和人民生活水平日益提高，生物所需的氮、磷等营养物质大量进入湖泊、水库、河口、海湾等流动缓慢的水体，引起藻类及其他浮游生物迅速、大量地繁殖，水体中DO量下降，水质恶化，导致鱼及其他生物大量死亡。

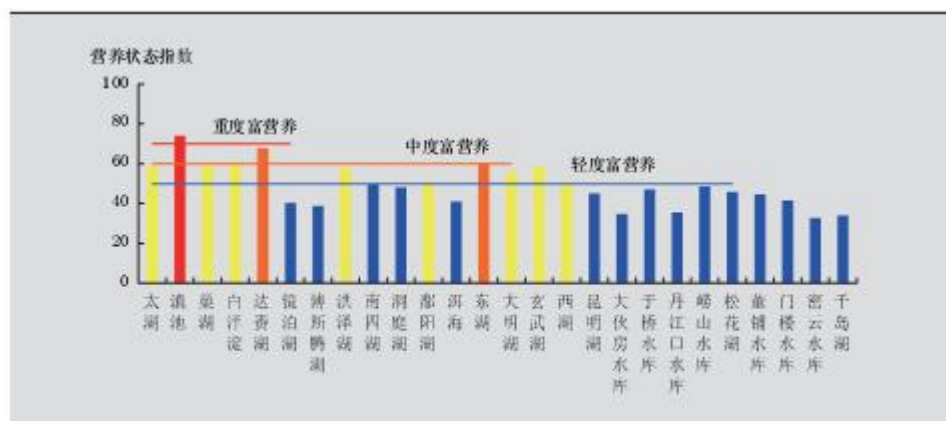
富营养化过程定义：水体中营养物质由小到大逐渐增加，直致造成水质恶化的过程。

（2）水体富营养化的类型

1) 发生在海洋的水体富营养化称为赤潮。课本中提到2000年为28起，累积面积达1万多平方千米。而据我国08年环境状况公报显示，2008年，我国全海域共发生赤潮68次，累计面积13738平方千米，与上年相比，发生次数减少14次，赤潮累计面积增加2128平方千米。我国四大海均出现不同程度的赤潮。例如其中，渤海1次，面积30平方千米；黄海12次，累计面积1578平方千米；东海47次，累计面积12070平方千米；南海8次，累计面积60平方千米。东海仍为中国赤潮的高发区，其赤潮发生次数和累计面积分别占全海域的69.1%和87.9%。**其中有毒、有害赤潮生物引发的赤潮11次**，累计面积约610平方千米，分别占赤潮发生次数和累计面积的16.2%和4.4%，比上年度分别减少15.0%和12.0%。

➤ 珠海近海域2009年10月30日，调查组专家介绍，珠江口属于我国发生赤潮较频繁的地区。“一般来说发生次数多，但面积较小，消失也会很快。此次出现近海的赤潮爆发迅速，如此大面积的爆发也很少见”。从珠海市海洋与渔业局了解到，本次赤潮面积达300平方公里，相关专家指出，从目前监测情况判断，此次赤潮是一种无害赤潮。

2) 发生在江河湖泊等水体中称为水华。根据09年我国环境状况公报数据显示，26个国控重点湖泊（水库）中，重度富营养的有1个（即云南滇池），中度的有2个，轻度的有8个。



2009年重点湖库营养状态指数

年份	次数	面积
06	93	19840
07	82	11610
08	68	13738
09	68	14100

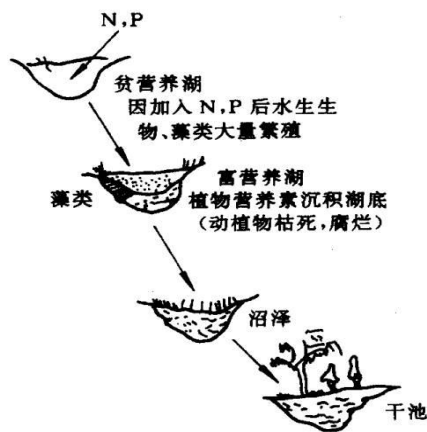
(3) 湖泊水体富营养化程度判别标准

根据营养指数状态分为三类，分别为

- ①重度营养指数 > 70
- ②中度营养指数 > 60, ≤ 70
- ③轻度营养指数 > 50, ≤ 60

(4) 水体富营养化过程 P84.

自然条件下的水体富营养化是从贫营养过渡到富营养,进而演变为沼泽,最终成为陆地,这是一个极为缓慢的过程,大概可以是几十万年到几千万年之间。



但由于人类工农业生产活动和人民生活水平的提高,大量的 NP 营养元素进入到水体中,可使这一过程加速进行,从而大大缩短了水体富营养化的时间。

总反应方程式表明: 水体中藻类吸收 N 和 P 两种营养元素,主要是吸收无机形态的营养物,因此排入水体中的有机氮和有机磷需转化为无机形态,再被藻类吸收。

(5) 水体中氮、磷营养物质的主要来源有

- N 的主要来源化工厂如氮肥厂、农业化肥、生活污水.
- P 的主要来源是磷肥厂、含磷洗涤剂 and 农业化肥等。

生活污水处理厂经普通生化法处理,未经深化处理,也会排放大量的 P 和 N 等。在水体富营养化严重的区域,应选择脱氮除磷能力较强的工艺;

(6) 转化

①含氮化合物的转化

第一: 有机氮转化为无机氮。

蛋白质在水中的分解过程是: 蛋白质 → 氨基酸 → 氨。
 NH_3 在微生物作用下,可进一步被氧化成 HNO_2 , 进而氧化成 HNO_3 , 以硝酸盐的形式成为水生植物的养料。其过程为:



若在缺氧条件下，则硝化不能进行，可在反硝化菌的作用下进行反硝化作用。

把硝酸还原成氮（N₂），称为反硝化作用或脱氮作用： $\text{NO}_3^- \rightarrow \text{NO}_2^- \rightarrow \text{N}_2 \uparrow$ 。

②含磷化合物的转化

- 水体中无机磷一般以磷酸盐形式存在。绝大多数以 HPO_4^{2-} 的形式存在
- 磷的来源主要是含磷洗涤剂中的三聚磷酸盐，在水中经水解要形成正磷酸盐。
- 无机磷是生化反应的能源。

(7) 水体富营养化的危害 (P86)

富营养化带来的危害主要有以下四点：

第一，DO 的变化。鱼类气泡病氧气从血液中解离出来进入组织中，过剩的氧气滞留在组织中形成气泡，起初气泡很小，以后逐渐增大。鱼苗误吞氧气泡，在肠道内也形成气泡，吞入较多时，可形成较大的气泡。鱼苗发病后，头部、体表皮下、鳍膜、肠道及肠壁有大小不等的气泡，发病鱼苗浮于水面，游动困难，受惊后呈挣扎状，不摄食，不久即衰竭而死；鱼种、成鱼发病后，鳍膜内可见许多大小不等的气泡，治疗不及时则气泡处出现溃疡，严重者可导致死亡。

第二，水运和给水处理的影响。水道阻塞，缩小鱼类生存空间，水体发臭，变味等。

第三，破坏水体生态平衡。

第四，释放有毒有害物质及相关疾病。

根据 N、P 的来源及危害，学习其预防措施

(8) 水体富营养化的防治

a) 预防措施

第一，推广绿色技术、清洁生产，使用无磷洗涤剂。P87 在产量占主导地位的洗衣粉中，无磷洗衣粉产量呈现跨越式增长，由 2004 年不足 6%，至 2007 年超过 50%。

第二，减少化肥的使用。通过生物固氮以消除氮的直接损失，减少对化肥的需求。

我们知道，空气中含有大量的氮气。大豆、蚕豆等根部有根瘤菌的豆科植物能把空气中的氮转化成含氮化合物吸收，所以这类植物无需或只需少量施用氮肥。但是大多数植物不能直接吸收氮气，只能吸收含氮化合物，因此空气中的氮气只有转化成氮的化合物才能作为植物的养料。将氮气转



图 11-10 缺氮的棉花

化为氮的化合物的方法叫氮的固定。

第三，妥善处理含磷矿渣。

第四，污水处理厂应增加去除营养物质的工艺流程。

考虑到资金及技术的限制，并不是每个污水处理厂都有能力进行深度处理，因此应该有针对性的进行处理。例如处理厂处理后的出水接纳水体有富营养化现象的，最好增加去除营养物质的工艺处理流程，如生物脱氮法。P88。

研发经济、有效、投资费用低的污水除 N、P 技术，是实现防治富营养化的紧迫课题之一。

➤ 治理措施

一般有两条途径，如通过养殖以水草为植物的鱼种来消耗藻类等；或者将水生植物收割，但 these 方法都只能在一定程度上缓解问题，并不能彻底根解。

第二，采用加沉淀剂的方法将磷酸盐等营养物沉积后挖出，但污泥还要进行二次处理，并且投资费用大。

综上所述，我们应避免走先污染后治理的老路。在没有经济、技术、管理等配套的情况下，根本措施仍然应是从源头上减少污染源的排放

授课周 第十三周到第十五周

教案编号 5

课程名称	化工环保技术	专业班级	分析检验技术 242
教材名称	化工环境保护概论		
授课题目	第五章 固体废物与化工废渣处置		
授课学时	2 节 (; 3 节 (); 其它 (√))		
课 型	理论 (√); 实验 (); 见习 (); 实训 (); 其它 ()		
教学目的	认识固体废物概念、分类 掌握化工废渣处理方式 了解化工废渣综合防治措施		
教学重点	固体废物概念、分类		
教学难点	化工废渣处理方式		
教学方法	讲授 (√); 讨论 (); 指导 (); 示教 (); 其它 ()		
电子教案	有 (√)	Microsoft PowerPoint (√); Author ware (); 其它 ()	
	无 ()		
教学资源	多媒体 (√); 模型 (); 标本 (); 实物 (); 音像 (); 其它 ()		
教学过程 时间安排	认识固体废物概念、分类	20'	
	掌握化工废渣处理方式	25'	
	了解化工废渣综合防治措施	45'	
思 考 题	描述化工废渣综合防治措施		
作 业			
教学后记			

§ 5.1 认识固体废物

定义：固体废物（Solid Waste）又称固体废弃物或固体遗弃物。

是指人类在生产过程中和社会生活活动中产生的不再需要或没有“利用价值”而被遗弃的固体或半固体物质。

法律定义：《中华人民共和国固体废物污染防治法》固体废物，是指在生产、生活和其他活动中产生的丧失原有利用价值或者虽未丧失利用价值但被抛弃或者放弃的固态、半固态和置于容器中的气态的物品、物质以及法律、行政法规规定纳入固体废物管理的物品、物质。

一、固体废物的来源、分类及危害

二、常见的固体废物处理方法

三、化工废渣的来源与特点

四、化工废弃物处理方法

§ 5.2 掌握典型的化工废渣处理

一、塑料废渣的处理

二、硫铁矿渣的处理

§ 5.3 了解污泥的处置

定义：在给水和废水（包括污水）处理中，采用各种分离方法去掉溶解的、悬浮的或胶体的固体物质后所剩的沉渣统称为污泥。

一、污泥的来源、分类及特性

二、污泥的处置

§ 5.4 了解城市垃圾处理

定义：城市垃圾是指城市居民在日常生活中抛弃的固态和液态废物。

分类：根据各类城市废物产生的场所进行分类，可分为生活垃圾、医院垃圾、商业垃圾、建筑垃圾、街道扫集物和城市粪便等。

一、城市垃圾的收集与运输

二、城市垃圾的处理方法

三、城市垃圾的综合利用

§ 5.5 掌握固体废物的综合防治

一、综合防治对策

目前，就国内外研究进展而言，在世界范围内取得共识的技术对策是所谓的“3C”原则。

Clean

(清洁)

Cycle

(循环)

Control

(控制)

我国根据国情制定出近期以“无害化”、“减量化”、“资源化”作为控制固体废物污染的技术政策；

二、资源化系统

定义：所谓“资源化系统”就其广义来说，它是表示资源的再循环，指的是从原料制成成品，经过市场直到最后消费变成废物又引入新的生产——消费的循环系统。

三、综合管理模式

做好固体废物的综合管理工作，须按下列管理程序进行：

- ①减少废物的产量 推广无污染生产工艺；提高废物内部循环利用率；强化管理手段。
- ②物资回收途径 采用明智的生产技术；加强废物的分离回收；资源化工厂(如堆肥厂)。
- ③能源回收途径 焚烧、厌氧分解、热解等。
- ④安全填埋 包括废物的干燥、稳定化、封装、混合填埋(城市垃圾与工业废物)、废物的自然衰减及正确的填埋工程施工。
- ⑤废物的最终储存(处置)。

- [视频参观：广州兴丰垃圾填埋厂](#)

- [日本垃圾处理的启示](#)

(引入)前面学习过的几大环境要素圈，大气、水两大环境要毒圈，今天学习另外一个非常重要的环境要素圈，土壤环境。

说到土壤，大家并不陌生，常说“民以食为天，食以土为本”，土壤是植物，特别是是人类农业生产的基地，人类的衣食住行都离不开土壤。作为人类主要食物来源的粮食、蔬菜、家畜、家禽等农副产品直接或间接地来自土壤。

另外土壤也是保护环境的重要净化场所，利用土壤的净化能力一些污染物，但若污染物在土壤中富集必然会引起土壤污染，进而引起食物污染，从而危害人体健康。

接下来，我们要来了解有关土壤的相关知识，认识当前我国土壤污染的现状与危害，并了解有关土壤的防治与修复。

第一节 土壤的组成与性质

1、土壤的定义

土壤定义:P92

根据中华人民共和国国家标准《土壤环境质量标准》GB15618-1995 中规定

土壤：指地球陆地表面能够生长绿色植物的疏松层。

土壤圈介于大气圈、生物圈，岩石圈和水圈之间，是环境中特有的组成部分。是联系有机和无机界的纽带，是生命和非生命的中心环境，是物质和能量迁移转化的重要环节，是最活跃、最富生命力的圈层，。

一、土壤的形成和剖面形态

1、 土壤的形成（了解）

土壤形成过程示意图：

岩石 → 土壤母质 → 土壤

(1) 岩石风化过程（3个过程）。

1) 裸露在地表的岩石在各种物理（如风吹日晒雨淋、水流搬动等物理作用下，将岩石逐渐

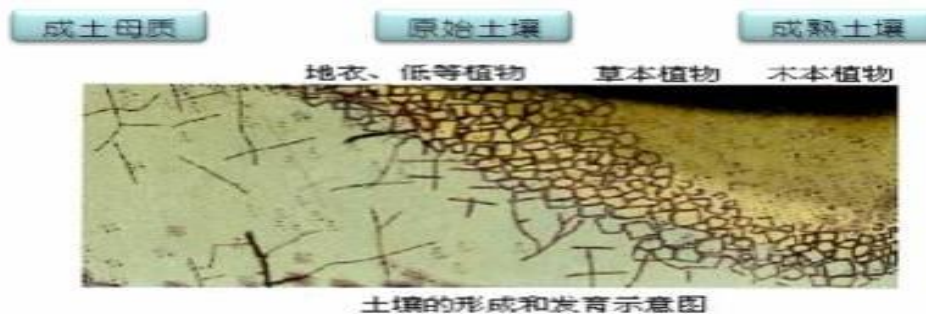
变小、空间位置发生变化的过程)

2) 化学 (如氧化还原、水解、吸附等)

3) 生物 (动植物生物过程) 因素长期作用下

逐渐被破坏成疏松、大小不一的矿物颗粒, 此过程此为岩石的风化过程。

(2) 是土壤母质的成土过程。岩石风化形成的土壤母质具有了一定的保水保肥, 透气性后, 这些特性是岩石所不具备的, 这时所形成的土壤不含氮素, 因此不具备生长绿色植物生长所必需的条件。特别是这时的土壤母质因不含氮素而不具备生长绿色植物的条件。因此, 必须是某些生物 (如固氮微生物) 能够将空气中的氮气吸收固定后, 有了氮营养素后首先是土壤母质中着生低等植物, 如地衣、苔藓, 在低等植物和微生物的作用下, 开始累积有机质, 并为高等植物的生长发育创造了条件。高等植物生长过程中土壤母质不断积极有机质及营养元素等, 使土壤肥力逐渐完善, 最终成为土壤。



土壤的形成是两者综合作用下形成的。

2、 土壤的部面形态

定义: 从地面垂直向下的土壤纵断面称为土壤剖面。

O 层	有机残落物层 □ 枯枝落叶有机 物残体		厚度 < 10cm
A 层	淋溶层 □ 较强度风化 □ 富含有机质 □ 颜色深暗		厚度可达 25 cm
B 层	淀积层 □ 中度风化 □ 颜色较浅		厚度约 30-100cm
C 层	母质层 □ 弱度风化		深度在 1m 以下
R 层	基岩 □ 未受风化影响		

土壤各主要发生层的含义：

O层：以分解的或未分解的有机质为主的土层。该土层可位于矿质土壤的表面或埋藏于一定深度。

A层：形成于表层或位于O层之下的矿质发生层（土层中混有有机物质，或具有因耕作、放牧或类似的扰动作用而形成的土壤性质。不具有B、E层的特征）。

E层：硅酸盐粘粒、铁、铝等单独或一起淋失，石英或其它抗风化矿物的砂砾或粉粒相对富集的矿质发生层。E层一般接近表层，位于O层或A层之下，B层之上。

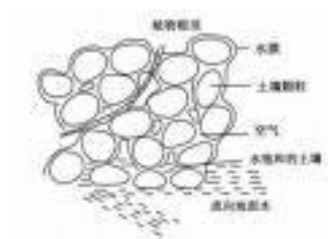
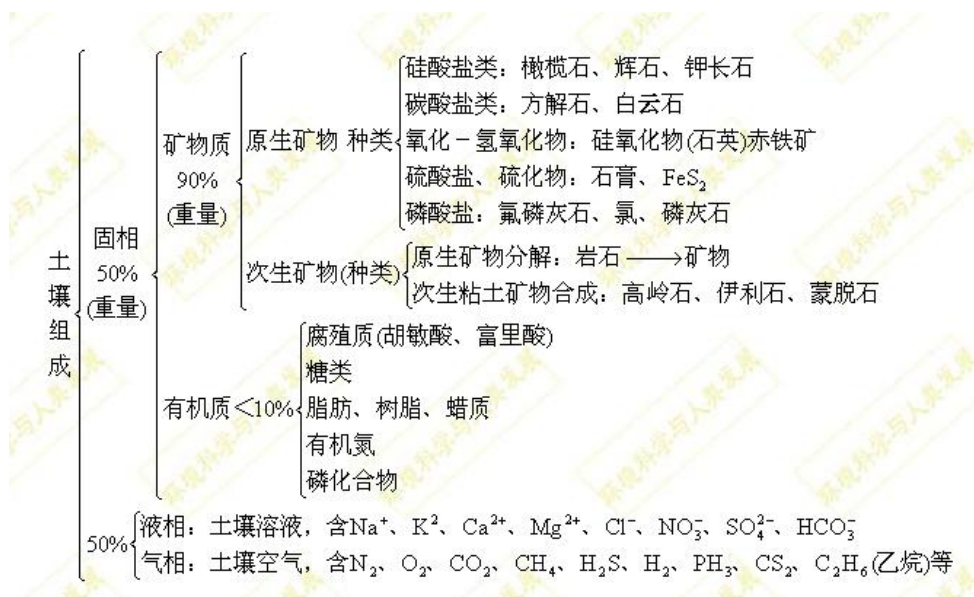
B层：在O、A、E层的下面，①硅酸盐粘粒、铁、铝、腐殖质、碳酸盐、石膏或硅的淀积；②碳酸盐的淋失；③残余二、三氧化物的富集；④有大量二、三氧化物胶膜，使土壤亮度较上、下土层为低，彩度较高，色调发红；⑤具粒状、块状或棱柱状结构。

C层：母质层，多数是矿质层，但有机的湖积层也化为C层。

R层：母岩，即坚硬基岩，如花岗岩、玄武岩、石英岩或硬结的石灰岩和砂岩等。

二、土壤的组成

* 土壤是由固体、液体和气体三相共同组成的多相体系的疏松多孔体，它们的相对含量因时因地而异。



1、土壤矿物质

- * 土壤矿物质是岩石经过物理风化和化学风化形成的。
- * 按其成因类型可分为两类：

(1) 原生矿物：

〈1〉 它们是各种岩石(主要是岩浆岩)受到程度不同的物理风化而未经化学风化的碎屑物，

其原来的化学组成和结晶构造都没有改变。

(2) 主要有：石英 SiO_2 、长石类 $\text{KA1Si}_3\text{O}_8$ 、云母类 $\text{K}(\text{Si}_3\text{Al})\text{AlO}_{10}(\text{OH})_2$ ，副矿物：辉石 $(\text{Mg}, \text{Fe})\text{SiO}_3$ 、闪石 $(\text{Mg}, \text{Fe})_7(\text{Si}_4\text{O}_{11})_2(\text{OH})_2$ 、橄榄石 $(\text{Mg}, \text{Fe})_2\text{SiO}_4$ ，其中前五种最常见。石英最难风化，长石次之，两者主要为土壤提供砂粒骨架，而云母、副矿物质（含有 Mg、Fe、Al 等营养元素）

(2) 次生矿物：由原生矿物转化形成的新矿物。

根据其性质和结构可分为三类：

1) 简单盐类(碳酸盐、重碳酸盐、硫酸盐等)

属水溶性盐，易淋溶流失，一般土壤中较少，多存在于盐渍土中。如方解石、白云石、石膏、泻盐等，它们都是原生矿物经过化学风化后的最终产物，结晶构造也较简单，常见于干旱和半干旱的土壤中。

2) 水合氧化物类 ($\text{R}_2\text{O}_3 \cdot \text{XH}_2\text{O}$, 如 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)。是属无机胶体，具有吸附性。

如针铁矿、褐铁矿等，它们是硅酸盐矿物彻底风化后的产物。

3) 次生铝硅酸盐类(又称粘土矿物或粘粒矿物)，是属于无机胶体，具有吸附性。

是由长石等原生硅酸盐矿物风化后形成，它们在土壤中普遍存在，种类很多。由于母岩和环境条件的不同，使岩石风化处在不同阶段，在不同风化阶段所形成的次生粘土矿物的种类和数量也不同。但其最终产物都是铁氧化物。所以土壤中次生硅酸盐类可分为三类，即伊利石、蒙脱石和高岭石。

土壤很多重要物理、化学过程和性质都和土壤所含的粘土矿物，特别是次生铝硅酸盐的种类和数量有关。

2、土壤有机质

* 土壤有机质是土壤中含碳有机化合物的总称。是土壤的重要组成部分，是土壤形成的主要标志，对土壤性质有很大的影响。

* 土壤有机质主要来源于动植物和微生物残体。主要组成部分为腐殖质，腐殖质属于一种有机胶体，具有吸附性。

腐殖质：已死的生物体在土壤中经微生物分解而形成的有机物质。黑褐色，含有植物生长发育所需要的一些元素，能改善土壤，增加肥力。腐殖质是具有酸性、含氮量很高的胶体状的高分子有机化合物。腐殖质在土壤中，在一定条件下缓慢地分解，释放出以氮和硫为主的养分来供给植物吸收，同时放出二氧化碳加强植物的光合作用。

3、 土壤水分

土壤水分是土壤的重要组成部分，是土壤中各种成分和污染物溶解形成的溶液，即土壤溶液，主要来自大气降水和灌溉。

土壤颗粒表面的吸附力和微细孔隙的毛细管力可将一部分水保持住。气候条件对土壤水分含量影响也很大。

土壤水分既是植物养分的主要来源，也是进入土壤的各种污染物向其它环境圈层迁移的媒介。

4、 土壤中的空气

土壤空气组成与大气基本相似，主要成分都是 N_2 、 O_2 和 CO_2 。差异表现在以下三个方面：

- ①
- ②
- ③

三、 土壤的性质

（复习引入）

① 什么是胶体溶液？

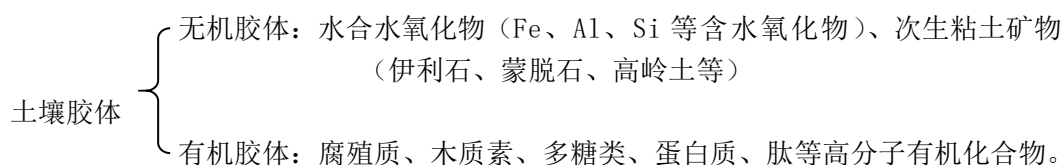
定义：分散质粒子大小在 $1nm \sim 100nm$ 的分散系。

② 胶体的基本特征

胶粒具有很大的比表面积(比表面积=表面积 / 颗粒体积)，因而有很强的吸附能力，使胶粒表面吸附溶液中的阴或阳离子，这样胶粒就带有正或负电荷。例如，我们常见的带正电的胶体有 $Fe(OH)_3$ 、 $Al(OH)_3$ ；带负电的胶体有 H_2SiO_3 。

1、 土壤的吸附性

土壤具有吸附性的原因是土壤中含有胶体类物质。如下图



在土壤中有机胶体一般很少单独存在，绝大部分与无机胶体紧密结合在一起形成有机—无机复合胶体。（无机胶体在内，有机胶体在外）

因此土壤的吸附性表现在两个方面：

（1）土壤胶体具有巨大的比表面而具有很大的表面能，通过物理吸附作用，吸附溶液中的阴或阳离子而带负或正电荷。

(2) 土壤胶体能够进行阴或阳离子的等价交换。

不同条件下, 土壤胶体可带正电或负电荷, 在土壤胶体双电层的扩散层中, 补偿离子可以和溶液中相同电荷的离子以离子价为依据作等价交换, 称为离子交换 (或代换)。离子交换作用包括阳离子交换吸附作用和阴离子交换吸附作用。

1) 阳离子交换吸附

例如课本 P98 土壤胶体微粒带负电荷, 表面可吸附阳离子, 可与土壤溶液中另一些阳离子发生等价交换。

2) 阴离子交换吸附

2、土壤酸碱性

土壤是植物生长的基本环境, 土壤中的 PH 值对植物的生长具有很大的影响, 直接影响土壤环境中物质存在形态和迁移转化, 还影响土壤微生物的活性, 污染物的降解等, 因此研究土壤的酸碱性具有很现实的意义。

(1)土壤酸度: 土壤溶液中氢离子的浓度, 通常用 PH 值表示。

根据土壤中 H^+ 离子的存在方式, 土壤酸度可分为两大类。

1) 活性酸度 (又称为有效酸度):

定义: 是指土壤溶液中氢离子直接所显示的酸度, 通常用 PH 值表示。

检测方法: 常用蒸馏水浸提土壤, 土壤溶液中氢离子所测得的 PH 值。

2) 潜性酸度

是由土壤胶体吸附的可代换性 H^+ 、 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 离子造成的。 H^+ 、 Al^{3+} 致酸离子只有通过离子交换作用产生 H^+ 离子才显示酸性, 因此称潜性酸度。

(2) 土壤碱度

土壤溶液中 OH^- 离子的主要来源, 是 CO_3^{2-} 和 HCO_3^- 碱金属 (Na、K) 及碱土金属 (Ca、Mg) 的盐类。

3. 土壤的氧化、还原性

* 土壤中存在许多具有氧化性或还原性的无机物和有机物, 此处, 土壤中植物的根系和土壤生物也是土壤发生氧化还原反应的重要参与者。因而使土壤具有氧化-还原性。

* 土壤中主要的变价元素有 O₂、C、N、S、P、Fe、Mn、Cu 等。

意义: 土壤中的氧化还原反应是土壤中无机物和有机物发生迁移转化并对土壤生态系统产生重要影响的化学过程。

小结: 土壤胶体可吸附重金属, 一定范围内 PH 下, 还可发生沉淀, 强氧化条件下使重

金属处于高价态，土壤的吸附性、酸碱性、氧化还原性使重金属发生迁移转化。

土壤的三性影响着土壤的组成及其含量，因此也使土壤具有一定自净作用。

4、土壤的自净作用

土壤环境的自净作用，即土壤环境的自然净化作用是指在自然因素的作用下，通过土壤自身的作用，使污染物在土壤环境中的数量、浓度或毒性、活性降低的过程，包括物理净化作用、物理化学净化作用、化学净化作用和生物净化作用等。土壤环境自净作用的机理既是土壤环境容量的理论依据，又是选择土壤环境污染调控与防治措施的理论基础。

土壤的净化作用主要是指生物和化学的降解作用。

第二节 土壤环境污染

近几年，“土壤污染”一词，开始频繁出现在人们的视野中。与大气污染、水污染相比，土壤污染尚是一个“新的问题”，在中国尤其如此。

土壤污染比大气、水污染引起的关注和重视的程度要小，人们过多的是关注蓝天白云却较少关注脚下的土地。直到陆续发生的一些食品污染问题才引起人们对土壤污染的了解和关注，例如吃含严重超标的镉大米，导致癌症发病率高。

一、土壤环境元素背景值与土壤环境容量

1、土壤环境元素背景值（掌握）5'

① 背景值（地质学）：指在各区域正常地质地理条件和地球化学条件下元素在各类自然体中的正常含量。

② 土壤环境背景值**定义**：指在未受人类活动（特别是人为污染，不受农业施用农药、化肥，工业和生活“三废”排放的干扰）影响的土壤环境本身中的化学元素的组成及其自然含量。

土壤背景值又称土壤本底值，它代表一定环境单元中的一个统计量的特征值。

③ 土壤环境背景值的进一步**理解**：但由于目前，已难找到绝对不受人类活动影响的土壤，如在荒无人烟的喜马拉雅山山峰和南极企鹅体内都检测到农药 DDT 残留。因此，现在所获得的土壤背景值只是挑选尽可能不受或少受人类活动影响的土壤进行检测，检测其中化学元素的组成和含量。

④ 转入 P201，了解土壤环境质量标准，知道土壤划分为三类，分为三级，知道执行标准，包括的八种重金属和两种农药。

知道以下几点：中华人民共和国国家标准《土壤环境质量标准》(GB15618-1995)，根据土壤应用功能和保护目标，将土壤划分为三类，I、II、III。

I类主要适用于国家规定的自然保护区(原有背景重金属含量高的除外)、集中式生活饮用水源地、茶园、牧场和其他保护地区的土壤，土壤质量基本上保持自然背景水平。

II类主要适用于一般农田、蔬菜地、茶园、果园、牧场等土壤，土壤质量基本上对植物和环境不造成危害和污染。

III类主要适用于林地土壤及污染物容量较大的高背景值土壤和矿产附近等地的农田土壤(蔬菜地除外)。土壤质量基本上对植物和环境不造成危害和污染。

不同类别执行不同标准，I、II、III分别执行一、二、三级标准。其中一级标准也是自然背景值，在自然背景值的基础上结合其他因素依次再制定二、三级的项目浓度。

一级标准 为保护区域自然生态，维持自然背景的土壤环境质量的限制值。

二级标准 为保障农业生产，维护人体健康的土壤限制值。

三级标准 为保障农林业生产和植物正常生长的土壤临界值。

规定的两类项目分别是 8 种重金属和两类农药（六六六和滴滴涕）。

表 1 土壤环境质量标准值

mg/kg

项目	级别 土壤 pH 值	一级			二级		三级
		自然背景	<6.5	>6.5	6.5~7.5	>7.5	>6.5
镉	≤	0.20	0.30	0.30	0.30	0.60	1.0
汞	≤	0.15	0.30	0.50	0.50	1.0	1.5
砷	水田 ≤	15	30	25	25	30	30
	旱地 ≤	15	40	30	30	25	40
铜	农田等 ≤	35	50	100	100	100	400
	果园 ≤	—	150	200	200	200	400
铅	≤	35	250	300	300	350	500
铬	水田 ≤	90	250	300	300	350	400
	旱地 ≤	90	150	200	200	250	300
锌	≤	100	200	250	250	300	500
镍	≤	40	40	50	50	60	200
六六六	≤	0.05	—	0.50	—	—	1.0
滴滴涕	≤	0.05	—	0.50	—	—	1.0

思考：自然条件背景值中为何有包括两类农药（六六六和滴滴涕）？

小结：根据土壤环境背景值定义及其理解。目前要找到完全不受人类活动影响的土壤已是不太可能的事情。因此自然背景值中含有六六六和滴滴涕两类毒害作用大的农药。

④ 因此认为：土壤环境背景值只能代表土壤某一发展、演变阶段的一个相对意义上的数值，即严格按照土壤背景值研究方法所获得的尽可能不受或少受人类活动影响的土壤化学元素的原始含量。

⑤ 土壤背景值**意义**：是我们制定土壤环境标准、进行土壤环境质量评价，确定土壤环境容量等重要的参考标准。

2、土壤环境容量（理解）5’

1) 定义：一定土壤环境单元一定时限内，遵循环境质量标准，既维持土壤生态系统的正常结构和功能，保证农产品的生物学产量和质量，也不使环境系统污染时，土壤所能允许承纳的污染物的最大数量或负荷量 **Carrying capacity**。

2) 土壤环境容量包括两大部分：

① 土壤环境的基本容量（土壤环境的静容量）：理论上的土壤环境容量不考虑土壤的自净作用等因素时，土壤环境容量是指土壤污染起始值和土壤所含污染物的本底值之差值。通常土壤污染起始值以土壤环境质量标准为参考值，则土壤的环境容量等于土壤环境标准值减去土壤的本底值。此值为土壤环境的基本容量，也称土壤环境的静容量。

② 土壤自净容量：若考虑土壤的自净作用，如污染物通过迁移转化等可以减少污染物的含量

因此，实际上土壤的实际容量应为土壤的土壤环境的基本容量+土壤自净容量。两者的总量称为土壤环境全部容量（土壤环境的动容量）

不同土壤其环境容量是不同的，同一土壤对不同污染物的容量也是不同的。

3、土壤环境污染（理解）5’

1) 定义：土壤环境污染是指人类活动产生的环境污染物进入土壤并积累到一定程度，引起土壤环境质量恶化的现象，简称土壤污染。

2) 衡量土壤环境质量是否恶化的标准：土壤环境质量标准。通过进行土壤环境质量检测，依据土壤环境质量标准进行判断。

3) 土壤质量恶化是指土壤的使用功能和使用价值下降的现象。

4) 土壤污染对其他环境要素圈及人类的影响。

（第二课时）

4. 土壤污染特性（掌握）10’

与其他环境要素圈相比较之下，有如下特性：

1) 土壤污染具有隐蔽性和潜伏性

大气污染、水污染和固体废弃物污染等问题一般都比较直观。土壤污染往往要通过对土壤样品进行分析化验和农作物的残留检测，甚至通过研究对人畜健康状况的影响才能确定。因此，隐蔽性也决定了土壤污染从产生污染到出现问题，通常会滞后很长时间。

举例：日本的“骨痛病”：在日本中部富山平原上，有一条美丽的河流叫神通川。神通川上游发现了一个铅锌矿，在铅锌矿石中还含有一种叫做镉的金属，铅锌矿在洗矿石时，将含有镉的大量废水直接排入神通川，使河水遭到严重的污染。河两岸的稻田用这种被污染的河水灌溉，有毒的镉经过生物的富集作用，使产出的稻米含水量镉量很高。人们长年吃这种被镉污染的大米，喝被镉污染的神通川水，久而久之，就造成了慢性镉中毒。

2) 不可逆转性和长期性

主要体现在土壤重金属污染基本上是一个不可逆转的过程，由于重金属等污染物进入土壤后，不像进入大气、水体环境中可以迁移扩散降低浓度或者转化为其他物质等，进入土壤后一方面很难迁移，

许多有机化学物质的污染也需要相当长的时间才能有所降解，例如农药 DDT 需要几十年时间才可能降解。

5. 土壤污染物质（掌握）10'

(1) 什么是土壤污染物？

进入土壤中并影响土壤正常功能的物质，即会改变土壤的成分，降低农作物的数量和质量，有害人体健康的物质，统称土壤污染物质。

(2) 土壤污染分类 P99

1) 土壤污染源

土壤是一个开放体系，决定了其污染源的广泛性。土壤污染源可分为自然源和人工源两类：

①自然源：有火山喷发、含有重金属或放射性元素的矿藏等。

②人工源：

A: 工业污染源

工业废水、废气、废渣中其污染物浓度一般较高，一旦进入农田，在短时间内即可引起土壤污染。一般来说直接由工业“三废”引起的土壤污染仅限于工业区周围数公里，数十公里范围内。而大面积的由工业“三废”引起的土壤污染则是间接的，或由于以废渣形式作为肥料施入农田或用污水灌溉等多种形式，经长期作用使污染物在土壤中积累而造成污染。

B: 农业污染

农业本身产生的污染主要是由于化学农药，除草剂等施用范围不断扩大，数量和品种不断增加，在喷洒农药时，有一半直接落于土壤表面，一部分则通过作物落叶、降雨最后再归入土壤，经常使用农药是土壤农药残留的主要来源。

C: 生物污染源

人粪尿是农业生产重要的肥料来源，生活污水和被污染的河水等均含有致病各种病原菌和寄生虫等，用这种未经处理的肥源施于土壤会使土壤发生严重的生物污染，会使疾病蔓延。

(2) 主要污染物有化肥、农药、重金属、放射性元素、病原菌等。

A 有机物类：主要是指化学农药（有机氯、有机磷等）。常见的污染物有酚、PAHS、PCB、甲烷、油脂等，这些物质通过不同途径进入土壤后，一部分发挥其应有作用，另一部分因其较稳定不易分解；

B 无机物类：主要是指重金属（Hg、Cr）、放射性物质（Cs、U、Sr）、营养性物质（N、P 等）和其它无机物（F、酸、碱、盐等）；

C 致病微生物：各类细菌与病毒如：炭疽杆菌、肠细菌、蠕虫等。

二、土壤环境污染的主要发生途径 (20')

土壤污染源是多方面的，据调查统计表明目前我们面临的土壤污染主要是引用污水灌溉和化肥、农药所致，同时“三废”污染也会带来土壤污染。

1、水体污染型

1) 来源：工矿业废水和城市生活污水未经处理，直接排往江河湖泊，使水体受到污染，通过污水灌溉等途径进一步污染土壤。

2) 污染物：重金属、无机盐、有机物和病原体的污染。

3) 特点：

① 土壤污染物质一般集中于土壤表层，随着污灌时间的延长，污染物质也可由上部土体向下部土体扩散和迁移，甚至达到地下水深度。（解释）

② 是沿河流或干支渠呈枝形片状分布。（画图）

案例分析：

➤ 案例一：建于 1961 年的沈抚灌渠，总投资 5000 多万元，全长近百公里，流经沈阳和抚顺两市 4 个县区的 11 个乡镇。当初建渠的目的是为了保护沈、抚两市沿浑河的水源，主要将抚顺的生活污水和工业废水引出。当时人们惊喜地发现，灌渠流域内的农作物长势好、且产量高，灌溉面积 15 万亩，受益人口达 20 余万，人们称誉灌渠为“大米河”。这对于正

处于“三年自然灾害”、粮食匮乏的中国而言，沈抚灌渠成为利用污水“变废为宝”灌溉农田的典型。据专家分析，当初的沈抚灌渠所接纳的主要是生活污水，而几家石油企业排出的含氨、氮等成分的废水，其功效相当于施用化肥。

但是，随着工业的迅猛发展和人口的剧增，灌渠内各种污染物种类增多复杂，长年积淀，使沈抚灌渠的水质日趋恶化。中科院沈阳应用生态研究所的多年跟踪调查表明，沈抚灌渠水体严重污染，已导致沿岸土壤中毒、农作物大幅度减产且污染物残留量较大。而辽宁省卫生防疫部门的一份报告明白无误地显示，沈抚灌渠流域地区的人群与清水地区的人群相比，患病率、患绝症率和死亡率及畸胎率，均明显高出一倍多。

由于沈抚灌渠的水污染已危害流域地区人民的身体健康，沈、抚两市相继下令禁止用污水灌溉农田和禁止销售用污水灌溉的粮食。多年来当地群众上访不断，省、市人大代表也联合提出了《关于请省政府协调对沈抚灌渠整治的建议》。为彻底根治污染，辽宁省政府下定决心，实施了“沈抚灌渠”水污染整治工程。

➤ 案例二：在广东韶关的大宝山矿是一座以产 Fe、Cu 为主的大型多金属硫化物矿床，1969 年开矿，20 世纪 70 年初大规模采矿、洗矿。作为我国重要的金属矿区，矿山使用剥采方式，废土露天堆放，一遇下雨，含有大量重金属 Cd、Pb、As、浓硫酸等随地表径流流入江河等水体中，由于沿岸农民采用污水灌溉，导致农作物（蔬菜、大米等）含重金属镉严重超标。

研究表明，韶关大宝山矿区的上坝村老百姓因为长年吃重金属镉严重超标的“毒菜”与“毒大米”而成为著名的癌症村，很多村民年纪轻轻就死去。这个村的村民因为贫穷等原因，依然在吃着镉含量严重超标的大米。另外新江、翁城 2 个镇 10 个村 30 余年农业灌溉都采用污水灌溉，进而引起当地群众皮肤病、肾结石、肝癌等病高发。

目前铁、铜开采已经接近尾声，但又新勘测到更为珍贵的钼矿，预计将继续长期开采。

➤ **总结：**我国大小河道众多，广大农民群众有利用河水进行农田灌溉的传统，河水灌溉曾经对我国的农业发展发挥过积极作用，但随着工业发展和城市扩张，排污量逐年增加，污染程度逐年加深，因使用污水灌溉造成土质严重恶化、农作物品质下降和大面积绝收、减收的事件时有发生，污水灌溉已对我国的农业发展构成了严重威胁。

2、 大气污染对土壤的污染

1) 来源：工矿业废气、交通汽车尾气等

2) 污染物：SO₂、NO_x、大气颗粒物（包括重金属、非金属有毒有害物质及放射性物质）等，通过自然沉降（重力沉降）和降水等途径降落地面，污染土壤。

3) 特点:

① 其污染物质一般集中于土壤表层。

② 以大气污染源为中心呈环状或带状分布,长轴沿主风向伸长。(画图)

案例:血铅浓度超标事件。工业排放的废气中含有大量铅,长年累月,致使周围土壤铅的含量不断上升。

3、 农业污染对土壤的污染

1) 来源:主要是来自农业上使用农药、化肥和塑料农膜等,属于面源污染。

2) 危害:

① 农药污染确实对菜田土壤动物的多样性产生破坏作用,破坏生态平衡。

② 化肥对土壤的污染

A: 主要有使土壤酸化。

B: 使土壤分散,破坏土壤团粒结构,破坏了土壤的内在平衡,导致土壤板结。

C: 氮肥会给土壤引入非主要营养成分或有毒物质,抵制土壤微生物正常活动。

D: 施用硝态氮肥容量使蔬菜中的 NO_3^- 含量超标。

E: 磷肥中的含有有毒有害的杂质。

3) 特点:

① 未被植物吸收利用或未被根层土壤吸收吸附固定的养分都在根层以下积累或转入地下水,成为潜在的污染物。(如在大量长期使用硝态氮肥的地区,地下水 NO_3^- 含量普遍超标, NO_3^- 本身无害,但在某些要体内可转化为 NO_2^- ,因此 NO_3^- 含量超标不是直接危害人体健康,但成为一种潜在的污染物)

② 残留在土壤中的农药和氮、磷等化合物在地表径流、风蚀等作用下,污染物进一步向其他环境要素圈转移,污染大气、地表水、地下水等,扩大污染范围。

举例:如喜马拉雅山峰、南极企鹅体内都能检测到农药 DDT 的残留。

4、 固体废物污染型

1) 来源:工矿企业排出的尾矿废渣、污泥(污水处理厂二沉池污泥)和城市垃圾(白色污染)

工业废渣、生活垃圾及“白色污染”,长期滞留在土壤中不易被土壤微生物分解。固体废物及其渗出液和滤沥所含的有害物质会改变土质和土壤结构,影响土壤中微生物的活动,有碍植物根系生长,或在植物机体内积蓄。土壤是许多细菌、真菌等微生物聚居的场所,这些微生物在土壤功能的体现中起着重要的作用,他们与土壤本身构成了一个平衡的生态系

统，而未经处理的有害固体废物，经过风化、雨淋、地表径流等作用，其有毒液体将渗入土壤，进而杀死土壤中的微生物，破坏了土壤中的生态平衡，污染严重的地方甚至寸草不生。

2) 案例分析：

案例一：



汕头莲花山钨矿区大概是 1956 年开始建设的，大概是 1991 年闭矿，在开采过程中，由于开采工艺落后，没有任何环保设施，大量尾矿、废矿每当下雨，有害物质就会随着雨水流到山下，污染当地的地表水系，地下水及沿岸土壤，对当地的生态环境造成影响和破坏。

据介绍，不管是在闭矿之前还是在闭矿之后，非法偷采、运、洗钨矿问题持续不断，近2年来，随着钨价飙升，私采（洗）现象愈演愈烈，一些不法分子私挖滥采，将矿石运至山下一些水利沟渠淘洗，造成二次污染，加剧了矿区生态破坏。

主山/月山山山山山

即使如今闭矿，由于近几年钨价猛升，很多不法份子私挖滥采，将矿石运至山下一些不利沟渠淘洗，造成二次污染，加剧矿山生态破坏。

广东省环境保护监测中心站去年底对莲花山地区地表水环境质量现状和地下水水质现状进行监测，结果表明，地表水部分重金属含量超标，地下水不适合饮用。汕头市环保监测站对盐鸿镇境内部分区域土壤进行调查后发现，土壤测点总体超标率达37.5%，土壤污染以砷、镉污染为主，其他部分重金属含量也不同程度超标，对种植物作用构成潜在威胁。

案例二：广东省的还有韶关大宝山矿区，全省大大小小 3000 多个矿山周围，这些矿区周围的土地都不同程度受到污染，严重的土地不能种植农作物或者种植出来的粮食蔬菜污染物浓度严重超标，对人体健康构成极大的潜在性危害，像这些矿山都是固体废物对土壤污染的主要来源。

三、土壤污染现状与发展趋势

据了解，新中国成立以来分别于 20 世纪 50 年代末和 70 年代末开展了两次全国性土壤普查。这两次土壤普查的目的都是针对农业生产而进行的，主要是了解土壤肥力，而对土壤污染“说不清”。土壤污染现状与发展趋势目前也是土壤污染关注的问题。

由于多种原因，我国一些地区的土壤受到不同程度的污染，对生态环境、食品安全和农业的可持续发展构成威胁，土壤污染的总体形势相当严峻。

四、全球范围的土壤环境问题

❖ 土壤酸化、盐碱化、土壤污染

❖ 土壤沙漠化（石漠化）

❖ 陆地植被破坏

❖ 水土流失

原来计划于 06 年 7 月 18 日启动全国土壤污染状况调查，计划在三年半时间完成，国家环保部部长周生贤最近透露，全国已经有近 20 个省(区、市)完成了土壤样品采集和分析测试，获得了近 300 万个有效调查数据。遗憾的是，最终调查结果并未能如原来预计的那样在 2008 年年底出炉，迄今仍然秘而不宣。有熟悉内情人士预计，调查结果不可能很严重，但不可能不严重。

全国土壤污染状况调查



《国民经济和社会发展第十一个五年规划纲要》决定从 2006 年起“开展全国土壤污染现状调查，综合治理土壤污染”。

2006 年 7 月 18 日，国家环保总局组织召开全国土壤污染状况调查视频会议，全国土壤污染状况调查 7 月 18 日在北京启动。

全国土壤现状调查及污染防治项目由环保总局和国土资源部共同承担，包括八个专题，总经费预算约为 10 亿元，将在除台湾省和港澳地区以外的各省、自治区、直辖市所辖全部陆地国土展开，计划在三年半左右的时间完成。

大家有兴趣的以后可以留意下可能不久最新的全国土壤污染状况调查报告。

结尾

对于一个拥有十三亿人口的大国来说，土地就是命根子。保护好我们赖以生存的土地需要

P116 页阅读材料 绿色食品基础知识

授课周 第十六周到第十八周

教案编号 6

课程名称	化工环保技术	专业班级	分析检验技术 242
教材名称	化工环境保护概论		
授课题目	§6 化工清洁生产技术与循环经济		
授课学时	2节(); 3节(); 其它(√)		
课 型	理论(√); 实验(); 见习(); 实训(); 其它()		
教学目的	掌握清洁生产技术的概念 了解我国清洁生产技术发展情况 掌握化工清洁生产技术的核心技术 了解典型化工清洁生产案例		
教学重点	清洁生产技术的概念、清洁生产技术的核心技术		
教学难点	典型化工清洁生产案例		
教学方法	讲授(√); 讨论(); 指导(); 示教(); 其它()		
电子教案	有(√)	Microsoft PowerPoint(√); Author ware(); 其它()	
	无()		
教学资源	多媒体(√); 模型(); 标本(); 实物(); 音像(); 其它()		
教学过程 时间安排	掌握清洁生产技术的概念 20' 了解我国清洁生产技术发展情况 25' 掌握化工清洁生产技术的核心技术 20' 了解典型化工清洁生产案例 25'		
思考题	化工清洁生产技术的核心技术有哪些?		
作 业			
教学后记			

§ 6 化工清洁生产技术与循环经济

§ 6.1 了解清洁生产基本知识

一、清洁生产的定义与内涵

清洁生产是指将整体预防的环境战略持续应用于生产过程，产品和服务中，以期增加生态效率并减少对人类和环境的风险。

清洁生产的内容

- 清洁的能源
- 清洁的生产过程
- 清洁的产品

清洁生产的目标

通过资源的综合利用，短缺资源的高效利用或代用，二次资源的利用及节能、降耗、节水，合理利用自然资源，减缓资源的耗竭。

减少废物和污染物的生成和排放，促进工业产品的生产、消费过程与环境相容，降低整个工业活动对人类和环境的风险。

二、中国化工清洁生产发展的科技问题

工艺技术落后、设备陈旧造成产废量大，资源能源消耗高。生产原料品位低、质量差，造成资源利用率低，环境负荷大。

三、化工清洁生产技术领域

四、化工行业清洁生产技术分述

五、中国未来化工清洁生产关键技术

§ 6.2 典型化工清洁生产案例

四、聚丙烯清洁生产

- 一、乙苯生产的干法除杂工艺
- 二、氯碱工业的清洁生产
- 三、抗生素制药清洁生产

§ 6.3 了解循环经济与绿色 GDP

一、循环经济的概念与内涵

(09)

第二条 本法所称循环经济，是指在生产、流通和消费等过程中进行的减量化、再利用、资源化活动的总称。

清洁生产与循环经济的区别与联系

- 区别：实施的层次上
- 联系：清洁生产为循环经济提供了必要的技术基础

[05年青海柴达木循环经济发展的启示](#)

二、绿色 GDP

GDP 是反映经济发展的重要宏观经济指标。而绿色 GDP 就是在 GDP 的基础上，扣除经济发展所引起的资源耗减成本和环境损失的代价。因此，它在一定程度上反映了经济与环境之间的相互作用，是反映可持续发展的重要指标之一。

[循环经济与清洁生产专题片 1、2](#)