

种植棉花亩产皮棉 100 斤左右;引种“安东陆稻”、“矮粒多”、“秦选一号”等亩产约在300—400 斤。

2. 客土换土改良法

含砷农药污染严重的稻田, 将其耕作层做成土砖运走, 下层土壤深翻, 施足有机肥熟化, 上层铺上新土或无污染的河泥。四川、湖南已有经验, 效果很好。提高了水稻产量, 亩产达 600—800 斤。但此法耗劳力太多, 被污染的土壤要妥善处理, 防止二次污染。

3. 增加土壤固砷能力, 降低水溶性砷的危害

水稻因砷危害影响水稻营养生长而减产或无收成, 为了提高水稻产量, 小春炕田增施

有机肥, 大春水稻栽老健秧或包粪秧、适当增施铁盐、尿素, 薅秧浅薅, 注意排水晒田至龟裂, 提高土壤氧化还原电位, 使水稻田土壤处于氧化因素影响下, 增强土壤固砷能力, 降低 As^{+3} 浓度, 减轻砷对土壤的危害, 保证水稻正常生长, 从而显著地提高水稻产量。

主要参考资料

- [1] 维诺格拉多夫, 土壤稀有元素和扩散元素的地球化学, 中国科学院出版, 96—115 页, 1954 年。
- [2] Epps, E. A. and Sturgis, M. B., *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 4, p. 215—218, (1939).
- [3] 佐佐木乔, 稻作研究, 农业出版社, 86 页, 138—140 页, 1959 年。
- [4] Challenger, F., *Advances in Enzymology and Related Subjects of Biochemistry*, Vol. 12, p. 430—486, (1951).

NO₂ 定量转化成 NO 的研究

崔九思 迟锡栋

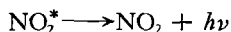
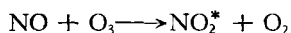
施坤一

杨维荣

(中国医学科学院卫生研究所) (北京市环境保护科学研究所) (北京工业大学环境保护系)

一、前 言

氮氧化物发光法的基本原理如下:



当 O_3 与 NO 相遇时, 把 NO 氧化为激发态 NO_2^* 分子, NO_2^* 随即释放出能量, 回到基态 NO_2 。能量以光子 ($h\nu$) 形式放出。

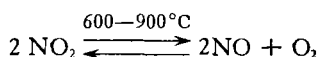
由于 NO_2 与 O_3 在常压下没有化学发光反应, 所以不能直接测量 NO_2 。但是在大气中氮氧化物 (NO_x) 包括 NO 和 NO_2 , 而且 NO_2 是主要的, 所以这就需要将 NO_2 定量地转化为 NO , 然后再与 O_3 反应, 测定的是 NO 和 NO_2 总量 (NO_x)。而 NO_2 浓度是 NO_x 和 NO 之差值。

自化学发光法测定仪器问世以来, 对

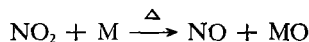
NO_2 — NO 转化器的研制也广为重视^[1-3]。

关于 NO_2 — NO 转化器大致有以下两种情况:

1. 高温热分解反应



2. 气—固催化还原反应



第一种情况, 在空气中 NO_2 和 NO 是处于动态平衡。即使加热到 $900^\circ C$ 时, 也不能将 NO_2 定量地全部转化为 NO 。第二种情况, M 为固体催化剂, 可用金属、纯碳或金属和碳的混合物。用金属的反应后生成金属氧化物; 用碳的, 反应后生成 CO 和 CO_2 ; 用碳和金属混合物的, 则兼有两者的反应。还有用硫酸亚铁的^[4], 是二价铁氧化成三价铁的

反应。这一类反应如果条件合适,进行得很完全。

我们对几种转化剂进行了实验,其中以石墨化玻璃碳比较理想。在 340—350℃ 下,可以将 0—10 毫克/米³的 NO₂ 定量地转化成 NO。这种转化剂已用于 QJC-01 型大气监测车上所用的氧化氮分析器上,经过长时间运转考核,说明转化器性能是稳定可靠的。

二、实验装置和方法

1. NO₂ 标准气体的配制

用渗透管法配制不同浓度的 NO₂ 标准气体,作为转化实验用的样气,配气装置见图1。渗透管放在置于恒温水浴中的气体发生瓶里,控制到 25 ± 0.1℃。压缩空气经过棉纱、活性炭、硅胶净化过滤器,除去杂质和水分。净化后的空气,经稳压、稳流,并调节到所需流量后,分成两路,一路以 250 毫升/分的流量,经过气体预热管和发生瓶中,将渗透出来的 NO₂ 带出,再与另一路较大的气流,在气体混合室中混合均匀。配气浓度用下式计算:

$$\begin{aligned} & \text{二氧化氮浓度(毫克/米}^3\text{)} \\ &= \frac{\text{渗透率(微克/分)}}{\text{空气流量(升/分)}} \end{aligned}$$

调节总的空气流量,可配成所需浓度的标准气体。从混合室流出的标准气体,取1000 毫升/分样气进入转化炉,进行转化实验。其

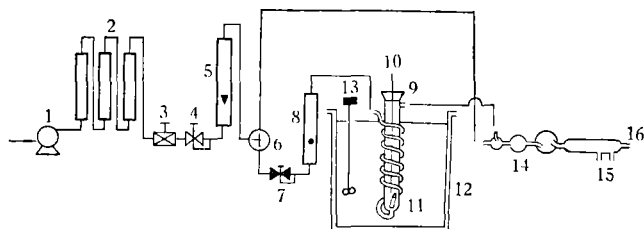


图1 配气装置

1. 压缩空气泵 2. 空气净化过滤器 3. 稳压阀 4. 稳流阀
5. 流量计 (0—10 升/分) 6. 三通 7. 针形阀 8. 流量计 (0—500 毫升/分)
9. 气体发生器 10. 精密温度计 (0.1 分度) 11. 渗透管 12. 恒温水浴 13. 搅拌器 14. 气体混合室 15. 取样口 16. 放空

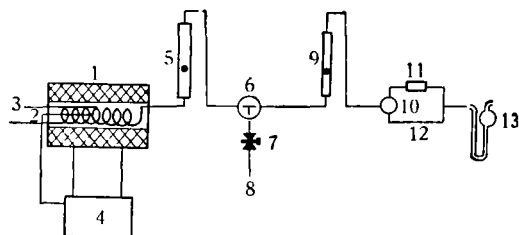


图2 NO₂—NO 转化实验装置

1. 管状电炉 2. 装转化剂的石英管 3. 高温温度计 (0—500℃) 4. 温度控制器 5. 流量计 6. 三通 7. 针形阀 8. 放空 9. 流量计 10. 三通阀 11. 氧化管 12. 旁路 13. 多孔玻璃吸收管

余放空。

2. 转化装置 (见图2)

装有转化剂的石英管、玻璃管、或不锈钢管,放在 1000 瓦管状电炉中,用可控硅控制炉温。已知浓度的 NO₂ 标准气体,以 1000 毫升/分的流速进入转化炉,转变成 NO。取炉后尾气 200 毫升/分的气样,用盐酸萘乙二胺比色法或库仑仪测定尾气中未被转化的 NO₂ 浓度。用下式计算转化炉的转化效率:

$$\text{转化效率}\% = \frac{C_0 - C_1}{C_0} \times 100\%$$

式中, C₀——炉前样气中 NO₂ 浓度 (毫克/米³)

C₁——炉后尾气中未被转化的 NO₂ 浓度 (毫克/米³)

再以同样方式,取炉后尾气 200 毫升/分的气样,经过 CrO₃-砂子氧化管*,将 NO 又氧化成 NO₂,再用盐酸萘乙二胺比色法或库仑仪进行回收测定。尾气中氧化氮包括已转化成 NO 和未被转化的 NO₂,都以 NO₂ 计。用下式计算经转化炉的回收率:

$$\text{回收率}\% = \frac{C_2}{C_0} \times 100\%$$

* CrO₃-砂子氧化管的氧化效率与相对湿度有很大关系^[3],适宜的相对湿度为 35—80%。因此在炉后尾气温度较高时使用,要注意这个问题,要造成所需的相对湿度(约 70—80%),才能保证氧化管的氧化效率在 98% 以上。

式中, C_2 ——炉后尾气经氧化管后所测得的 NO_2 浓度 (毫克/米³)。

转化率是表示转化炉将 NO_2 转变成 NO 的能力, 回收率则表示样气经过转化炉后回收情况。评价一个转化炉不能仅仅根据所测定的转化率来定, 因为有些转化剂对 NO_x 有吸附作用或其它副反应, 所以需同时做转化后的回收测定。转化率和回收率都要高才是一个好转化炉。

三、结果和讨论

1. 转化剂的选择

(1) **不锈钢管:** 用长 3 米, 内径 3 毫米的不锈钢管做成螺旋状, 用稀盐酸和水洗净后, 烘干。放在管状电炉中, 进行转化实验, 结果见表 1。

表 1 不锈钢管的转化实验

样气中 NO_2 浓度 (毫克/米 ³)	流量 (升/分)	转化温度 (°C)	转化率(%)	回收率(%)
1.40	1.00	500	78	~100
1.85	1.00	400	~100	~100
0.826	1.00	400	~100	~100
0.124	1.00	280	~100	~100
0.086	1.00	280	~100	~100

从表 1 看出, 氧化氮没有吸附损失。对于低浓度 NO_2 (0.124 毫克/米³以下), 在 280°C, 即可定量转化为 NO ; 而对于高浓度 NO_2 (11.4 毫克/米³), 在 500°C 时, 只有 78% 的转化率。而且在这样的温度下 NH_3 可能会引起干扰。另外, 不同型号的不锈钢管, 其转化温度和使用寿命有很大的差别。

(2) **不锈钢渣:** 将不锈钢渣 (20—40 目), 用 10% 盐酸浸洗后, 用水洗至中性, 再用无水乙醇清洗几次, 晾干后, 装在内径 4 毫米的 U 型玻璃管中, 不锈钢渣层长 14 厘米, 放在管式电炉中作转化实验。结果见表 2。

从表 2 看出, 由于不锈钢渣渣的接触表面积比不锈钢管大得多, 所以转化温度可以低一些。但是不锈钢渣对氧化氮的吸附作用

表 2 不锈钢渣转化实验

样气中 NO_2 浓度 (毫克/米 ³)	流量 (升/分)	转化温度 (°C)	尾气浓度, NO_2 毫克/米 ³		转化率 (%)	回收率 (%)
			C_1	C_2		
2.76	0.25	180	0.04	1.32	98.5	40
2.76	0.25	250	0.01	1.45	99.5	52
1.63	0.25	285	~0	1.25	~100	77

相当严重, 回收率很低。

(3) **硫酸亚铁:** 将 20—30 目色谱用 6201 担体, 用饱和硫酸亚铁浸泡后, 在 110°C 烘干, 装在内径 4 毫米的玻璃管中。硫酸亚铁长度为 7—8 厘米。外绕电炉丝加热到 70°C 左右, 可以将 NO_2 定量转化为 NO 。但是, 这种转化剂是基于 $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ 的氧化作用, 这种反应在空气中 O_2 的作用下, 可以自发进行而逐渐失效。所以硫酸亚铁有一个使用寿命问题。

(4) **光谱纯石墨碳:** 有两种形式。一种是石墨碳渣。将石墨碳棒粉碎、过筛, 取 20—30 目颗粒, 约重 20 克, 装在 25 毫升的大肚玻璃管中, 两端用玻璃棉塞紧。另一种是石墨碳管。用长 15 厘米的石墨碳棒, 中心穿孔, 孔径 3—4 毫米, 装在内径和碳棒外径相似的硬质玻璃管中, 在管状电炉中进行转化实验。两种形式的转化实验结果见表 3 和表 4。

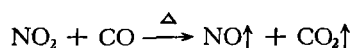
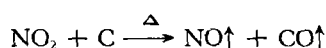
表 3 石墨碳渣的转化实验

样气中 NO_2 浓度 (毫克/米 ³)	流量 (升/分)	转化温度 (°C)	尾气浓度, NO_2 (毫克/米 ³)		转化率 (%)	回收率 (%)
			C_1	C_2		
3.18	0.25	400	~0	2.97	~100	94
3.18	0.25	410	~0	3.03	~100	95
3.18	0.25	420	~0	3.09	~100	97
3.18	0.25	430	~0	3.08	~100	97

从表 3 和表 4 看出, 石墨碳是一种比较好的转化剂, 在 400°C 以上可以将 NO_2 定量地转化为 NO , 反应如下:

表 4 石墨碳管和钼化石墨碳管的转化实验

转化剂	样气中 NO ₂ 浓度 (毫克/ 米) ³	流量 (升/分)	转化温度 (°C)	转化率 (%)	回收率 (%)
石墨碳管	4.01	0.20	395	95	94
	4.01	0.20	450	~100	~100
钼化石墨 碳管	4.88	0.20	250	72.2	93.6
	4.88	0.20	320	97.4	96.0
	4.88	0.20	400	~100	96.1
	4.88	0.20	450	~100	~100
	10.00	1.00	450	<50	—



由于反应产物均为气体,在使用中始终保持新鲜的还原表面,所以不会发生转化失效问题,可作为一种长效转化剂。但是实验发现,石墨碳在加热过程中有许多未知还原性气体杂质逸出,当将炉后尾气直接送入库仑仪时,有相当大的负电流信号;当先经过氧化管后,再进入库仑仪时,则为正电流。随着吹气时间增加,杂质气体会逐渐减少。但实验表明经热空气处理过的石墨碳转化炉,仍然有一个相当于 0.03 微克/分 NO₂ 的背景信号存在,这就限制了最小监测浓度。

(5) 钼化石墨碳:将石墨碳渣和石墨碳管,用 2% 钼酸铵溶液浸泡半小时后,在 110°C 下烘干,再在 600°C 氢气流中还原处理 2 小时,按上述方法进行转化实验。结果见表 4 和表 5。

表 5 指出,钼化石墨碳渣的转化温度比石墨碳渣要低一些,在 320°C 时就可以使 NO₂ 定量转化成 NO。但所产生的背景信号比石墨碳更为严重。这可能是残存在石墨碳中的铵盐参与了转化反应而造成的。管状的空白值均比相应的渣粒状要低。当气样流速增大到 1 升/分时,对较高浓度 NO₂,管状的转化率就较低。

表 5 钼化石墨碳渣的转化实验

样气中 NO ₂ 浓度 (毫克/ 米) ³	流量 (升/ 分)	转化温 (度°C)	尾气浓度, NO ₂ (毫克/ 米) ³		转化率 (%)	回收率 (%)
			C ₁	C ₂		
10.80	1.00	320	~0	10.52	~100	96.3
12.80	1.00	320	~0	11.50	~100	97.7
14.15	1.00	320	~0	14.15	~100	~100
14.20	1.00	320	~0	14.20	~100	~100

(6) 玻璃碳渣:玻璃碳粉碎过筛 20—30 目。玻璃碳渣质地细密,表面光滑,对酸无反应,800°C 高温灼烧时,只失去光泽,无灰化现象。取 12 克玻璃碳渣,装在 25 毫升大肚的玻璃管中,两端用玻璃棉塞紧,在管状电炉中进行转化实验。玻璃碳有碳化和石墨化两种。实验发现,碳化玻璃碳渣还原性杂质较多,无法使用。石墨化玻璃渣用热空气吹洗后,炉后尾气空白值相当于 0.017 毫克/米³ 的 NO₂ 浓度。化学发光氮氧化物分析器的最小检测限量是 0.02 毫克/米³。所以用玻璃碳作转化剂能满足仪器灵敏度要求。为了更能适应大气中 NO₂ 低浓度的监测,需将玻璃碳渣加热到 450—500°C,用清洁空气吹洗处理几小时,以求尽量除去所有能逸出的杂质。这样,在使用时,保证空白值降低到仪器最小检测限量以下。

用石墨化玻璃碳转化剂,NO₂ 样气浓度为 10.78 和 2.44 毫克/米³,流量 1 升/分,在不同温度下测得转化率见图 3。结果表明,达到完全转化所需温度与 NO₂ 浓度有很大关系。对于 10 毫克/米³ 以下的 NO₂ 气样,选定转化温度 340—350°C,可以保证完全转化。

确定转化温度 340—350°C,以流量 1 升/分,通入已知浓度的 NO₂ 样气进行转化。然后,在炉后接一氧化管,测定尾气中氧化氮浓度(以 NO₂ 计),计算回收率,结果见表 6。

从表 6 可以看出,玻璃碳转化剂的回收率是很好的。玻璃碳的用量是根据 NO₂ 浓度而定。实验发现,用 8 克玻璃碳,对于 10 毫

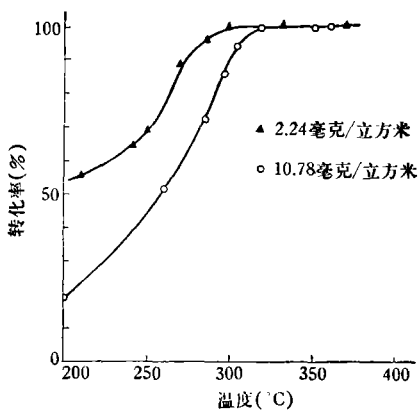


图3 玻璃碳转化剂的转化效率与温度的关系

表6 玻璃碳转化剂回收率的测定

炉前样气中 NO ₂ 浓度(毫克/米 ³)	炉后尾气中氧化氮浓度, NO ₂ (毫克/米 ³)	回收率(%)
11.05	10.66	96.5
11.03	11.05	~100
1.61	1.60	~100
1.16	1.16	~100
0.11	0.11	~100
0.098	0.098	~100

克/米³ NO₂, 转化率只有 80%; 用 12 克可以保证完全转化。

氨的干扰实验: 大气中其它含氮化合物, 如果能在转化炉中转化成 NO, 则将产生干扰。所以氨是一个可能产生干扰的气体。为此, 进行了玻璃碳转化剂对氨的转化实验, 结果见表 7。用外渗透法配制低浓度氨的标准气体。

表 7 指出, 炉温在 340—350°C 时, 氨几

表7 氨在玻璃碳转化炉上的转化率

氨的浓度(毫克/米 ³)	转化温度(°C)	尾气中氧化氮浓度 NO ₂ (毫克/米 ³)	转化率(%)
2.50	340—350	0	0
2.50	340—350	0.022	0.3
3.65	430—440	0.09—0.25	1—2.5

乎没有被转化为 NO, 当炉温提高到 430—440°C 时, 约有 1—2.5% 的转化率, 这基本不干扰。

比较以上几种转化剂, 其中以石墨化玻璃碳为最好。因此, 在我们研制的化学发光法氧化氮分析器上, 选用 12 克石墨化玻璃碳作为转化剂, 炉温控制在 340—350°C。

2. NO₂-NO 转化器的性能

气样以 1 升/分流速通过转化器的预热支管, 进入玻璃碳渣层, 将 NO₂ 转变为 NO, 再由炉的出口处流出, 供给化学发光法氧化氮分析器反应室。转化器安装后, 随同仪器的性能测试, 同时也对转化器性能进行了考核。

1. 转化温度: 浓度为 10 毫克/米³ 的 NO₂ 达到完全转化的温度为 330°C。因此选定炉温在 340—350°C。

2. 仪器的线性标定: NO₂ 渗透管渗透率为 1.06 微克/分, 以不同稀释空气流量配

表8 仪器的线性标定实验

稀释空气流量(升/分)	计算浓度(毫克/米 ³)	指示浓度(毫克/米 ³)	误差(毫克/米 ³)
1.90	0.558	0.558	0
2.30	0.461	0.458	-0.003
2.67	0.397	0.394	-0.003
3.08	0.344	0.348	+0.004
3.85	0.275	0.278	+0.003
4.46	0.238	0.233	-0.005
5.30	0.200	0.198	-0.002
5.95	0.178	0.180	+0.002
6.62	0.160	0.163	+0.003

成各个不同浓度的标准气体(浓度计算值), 分别送入仪器, 得到仪器读数(浓度指示值), 结果见表 8。指示浓度和计算浓度最大误差不超过 0.005 毫克/米³。

3. 经过七天七夜现场考核, 证明转化炉的性能是稳定可靠的。

参 考 资 料

- [1] Hodgeson, J. A., et al., Measurements for Atmospheric Oxides of Nitrogen and Ammonia

by Chemiluminescence, U. S. EPA Research Triangle Park, N. C. (Presented at Air Pollution Control Association Meeting, 1972—12).

- [2] Hodgeson, J. A., *et al.*, Application of a Chemiluminescence Detector for the Measurement of Total Oxides of Nitrogen and Ammonia in the Atmosphere U. S. EPA

Technical Center Research Triangle Park, N. C. 27711.

- [3] Breitenbach, L. P., *J. Air Pollut. Control Assoc.*, **23**, 128 (1973).
[4] 荷兰 Philips PW9762 型 NO/NO₂/NO_x 分析器说明书.
[5] Levaggi, D. A., *et al.*, *Envir. Sci. Techn.* **8**, 348 (1974).

利用腈纶废料制备 108 水溶性粘合剂

骆昌平

王丽敏

(中国科学院上海有机化学研究所) (上海砂轮厂)

随着我国石油化学工业的发展,以石油产品为原料的合成纤维产量也大幅度增加。在腈纶生产过程中,不可避免地将有大量不适于纺丝的废丝、废块产生,以往是将这些废料用烧毁的方法来处理,既浪费原料,又严重地污染大气。如何综合利用这些废料是一个重要的问题。我们将腈纶废料进行加压水解制成粘合剂取得了良好的效果。

国外将腈纶废料经浓酸或浓碱水解,得到的水解聚合物代替纺织品淀粉浆料。有的作为土质稳定剂、水质稳定剂使用。但是,酸碱水解的方法工艺路线繁琐,而且处理过程仍有大量的废水产生,造成二次污染。在认真地分析了国外有关水解工艺的基础上,我们采用加压水解的工艺方法,建成年产600—800吨胶的中间生产车间。

腈纶废料水解的方法可归纳为下列三种:

1. 碱法水解^[1]: 这是国外最普遍使用的方法之一,一般是以原料、碱、水的配比为1:0.5:10(重量比),在95—100℃之下反应4—6小时,即可将废料全部水解。得到的水解物经酸析、中和后除含少量的聚丙烯酰胺、酰亚胺以及未水解的少量丙烯腈之外,绝大部分

产物是聚丙烯酸盐。

2. 酸法水解^[2]: 聚丙烯腈废料在浓酸的作用下(75—90%酸),于90℃反应5—6小时也可以得到水溶性的粘稠物,但所生成的聚丙烯酰胺同过量的酸往往生成盐。为了分离,需要大量的氨水去中和过量的酸,然后利用水解聚合物与中和生成的(NH₄)₂SO₄在水中溶解度不同,使聚合物析出达到分离的目的。这样的分离工艺过程非常复杂,而且废水量大,一般不采用。

3. 加压水解法: 我们采用的将腈纶废料用加压水解法处理至今未见报道。聚丙烯腈粉末的加压水解报道亦少。M. Prince^[3]将辐射引发聚合的丙烯腈粉末在5,130—34,200气压下于150℃进行水解,曾得到100%的聚丙烯酰胺,但对于自由基引发生成的聚丙烯腈则认为不能进行水解。英国专利^[4]曾报道自由基引发生成的聚丙烯腈粉末在10—12气压下于170—200℃进行水解,得到的聚合物中含有聚丙烯酸盐和聚丙烯酰胺,其二者之比有时为1:2,有时为2:1,视反应条件而定。

实 验 部 份

原料: 上海金山石化总厂腈纶厂废丝。