

二氧化硫与铁、铝、锰氧化物的相互作用

张秋彭 李三民 苏维瀚

(中国科学院环境化学研究所)

SO₂ 和颗粒物是城市空气污染物的主要成分。SO₂ 属于中等刺激性物质,如果在空气中经扩散稀释而不发生转化,对人体健康的损害是很微弱的。但是,在有颗粒物存在的条件下,颗粒物会吸着 SO₂,成为浓缩、传递 SO₂ 的载体,构成对人体的危害。如果吸着的 SO₂ 被进一步氧化,形成硫酸、硫酸盐,对人类的危害就会显著增加。

SO₂ 与颗粒物的非均相反应过程往往与颗粒物的性质、SO₂ 的浓度、环境湿度、温度及第三种污染物有关。颗粒物的性能又取决于它的化学组分、来源、粒度、比表面积、活性……。由此可见研究大气中 SO₂ 与颗粒物的相互作用是一个复杂的课题。到目前为止,仍不十分清楚,有待研究。

曾报道^[1-3]利用纯化学试剂模拟 SO₂ 与颗粒物相互作用,从而揭示大气中 SO₂ 转化规律。

Corn^[3] 等研究了 SO₂ 与一些非水溶性金属氧化物的相互作用。发现 Fe₂O₃、MnO₂ 与 SO₂ 相互作用。并且认为 Fe₂O₃、MnO₂ 消耗 SO₂ 主要是物理吸附。Chun^[4] 在相对湿度为 30—90% 的条件下,测定了 SO₂ 在 Fe₂O₃ 颗粒上转化为硫酸盐的反应速率常数,并发现相对湿度的影响是不明显的。Judeikes^[5] 应用颗粒物涂层方法在低压(55 \bar{r}) 条件下测定了 Fe₂O₃、MnO₂……颗粒物消耗 SO₂ 的起始反应速率及消耗能力。此实验条件与大气中 SO₂ 与颗粒物相互作用的情况差距较大。上述有关报道对研究 SO₂ 与颗粒物在大

气中的行为是有用的。但是不同来源的颗粒物、不同的实验方法得到的实验结果往往是相互矛盾的。

本工作中采用塞流反应器及火焰光度检测器连续测定 SO₂ 的方法,研究 Fe₂O₃、Al₂O₃、MnO₂ 与 SO₂ 相互作用过程及影响因素。测定了颗粒物消耗 SO₂ 的起始反应速率常数及平均反应速率。

实 验 部 分

实验设备如图 1 所示。将称量过的颗粒物样品置于反应器(1)内(反应器直径约 10 毫米,长约 100 毫米。反应器内装玻璃砂芯片,载固体样品)。实验前将样品加热至 150°C,通入 N₂ 15 分钟,冷却至室温后放入恒温水套(2)中,在 25 ± 0.5°C 进行实验。

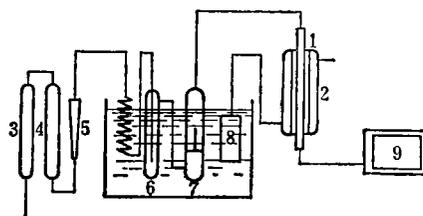


图 1 实验设备示意图

1. 反应器
2. 恒温水套
3. 分子筛柱
4. 活性炭柱
5. 流量计
6. 增湿器
7. 配气瓶
8. 水泵
9. SO₂ 测定仪

压缩空气通过 5 Å 分子筛柱(3)、活性炭吸附柱(4)去除杂质,用转子流量计(5)计量后进入增湿器(6)。气流增湿后进入配气瓶(7)。瓶内装有 SO₂ 渗透管。这样在配气瓶

出口得到一定流量、一定湿度、一定浓度的 SO_2 气流, 流入反应器进行实验。

用气相色谱-火焰光度鉴定法测量气流中 SO_2 浓度。方法的标准偏差为 $\pm 1\%$ 。反应停止后将反应器置于电炉中加热至 130°C 左右, 通入 N_2 进行脱附实验。用四氯汞钠溶液收集 SO_2 , 并测定其量。

结果与讨论

1. 三氧化二铁与二氧化硫的相互作用

铁的氧化物是大气飘尘、降尘的重要组成部分之一。燃煤发电厂的飞灰中一般含氧化铁 10% 左右。钢厂附近的降尘中含量更高。发电厂、钢厂又常常是 SO_2 排放源。因此研究 SO_2 与 Fe_2O_3 的相互作用具有重要意义。

用 Fe_2O_3 粉末与 SO_2 进行实验(Fe_2O_3 的比表面积为 3.9 平方米/克)。图 2 为 Fe_2O_3 与 SO_2 相互作用时反应器出口 SO_2 浓度的变化。在反应初期 Fe_2O_3 与 SO_2 作用很快, 消耗掉入口气流中绝大部分 SO_2 。随着时间的延续, 消耗速度逐步降低。经 60 分钟左右(或更长的时间), 反应器入口、出口 SO_2 浓度相同, 反应达到平衡。

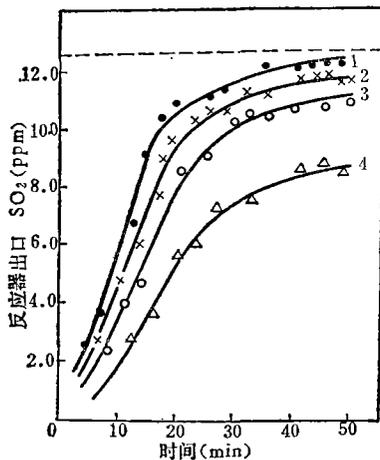


图 2 相对湿度对 Fe_2O_3 - SO_2 相互作用的影响
(SO_2 : 12.6ppm , Fe_2O_3 : 15mg , 车速: $40\text{ml}/\text{min}$.)
1—RH 10% 2—RH 31% 3—RH 51%
4—RH 87%

从图 2 可见, 在低湿度条件下 Fe_2O_3 就与 SO_2 开始作用。但在相等的时间内 SO_2 消耗量随着湿度的增加而增加。例如, 在相对湿度为 10% 时, 15 毫克 Fe_2O_3 与 12.6ppm SO_2 相作用, 经 60 分钟反应达到平衡。而在相对湿度为 87% 条件下, 60 分钟后, 入口气流中的 SO_2 仍有 30% 被消耗。表示相互作用仍继续进行。上述实验结果表明, Fe_2O_3 与 SO_2 相互作用对湿度是很敏感的。

此外, 用同样重量的 Fe_2O_3 , 在同样 SO_2 质量流速 (1.325 微克 $\text{SO}_2/\text{分}$)、不同气流速度 (40 、 60 毫升/分) 的条件下进行实验。结果如图 3 所示。在同一 SO_2 质量流速条件下, Fe_2O_3 从 SO_2 浓度较高的气流中消耗较多的 SO_2 。其现象表示, SO_2 的消耗量与 SO_2 的分压有关。为了证实上述物理吸附的存在, 将反应后的 Fe_2O_3 样品在 N_2 中加热, 测量 SO_2 脱附量。其结果为 0.06 微克 $\text{SO}_2/\text{毫克}$ 。从而表明 Fe_2O_3 与 SO_2 作用中确有物理吸附存在。但从物料平衡来看, SO_2 脱附量与消耗掉的 SO_2 量差值较大, 表明除物理吸附外, 尚有化学吸附及化学反应发生。

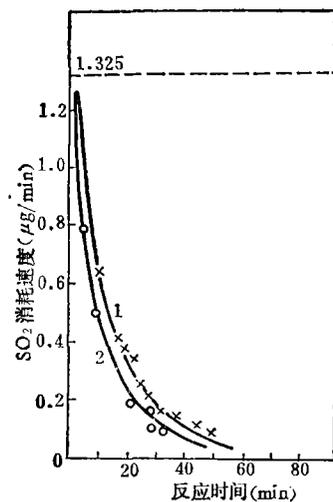


图 3 SO_2 浓度对 Fe_2O_3 - SO_2 相互作用的影响
(SO_2 : $1.325\mu\text{g}/\text{min}$, RH: 31% , Fe_2O_3 : 10mg)
1— SO_2 12.6ppm 2— SO_2 7.9ppm

综上所述,可以认为 Fe_2O_3 与 SO_2 相互作用过程如下: 反应初期, 进入到反应器内的 SO_2 , 大部分被 Fe_2O_3 所吸附(包括物理及化学吸附)随着 SO_2 吸附量的增加, Fe_2O_3 表面活性位置逐渐减少. 表现出反应器出口 SO_2 浓度逐渐升高,直到入口、出口 SO_2 相同. 被 Fe_2O_3 吸附的 SO_2 可与表面吸附的 O_2 发生反应生成 SO_3 . 然后进一步水合生成硫酸及硫酸盐. 从 SO_2 与 Fe_2O_3 相互作用全部过程来看,化学吸附及化学反应起着主要的作用.

2. 三氧化二铝与二氧化硫的相互作用

无论是在城市大气的飘尘中, 还是在燃煤发电厂的飘尘、降尘中, Al_2O_3 都是重要组份之一. 为此我们选择了 Al_2O_3 进行了实验. 本实验中所用 Al_2O_3 样品比表面积为 43 平方米/克.

图 4 为 Al_2O_3 与 SO_2 相互作用中 SO_2 浓度的变化. 7 毫克 Al_2O_3 样品在相对湿度为 31%, SO_2 浓度为 12.6ppm 气流中作用 60 分钟,反应达到平衡. 在完全相同的条件下,两次重复实验结果,其相对误差在 5% 以内.

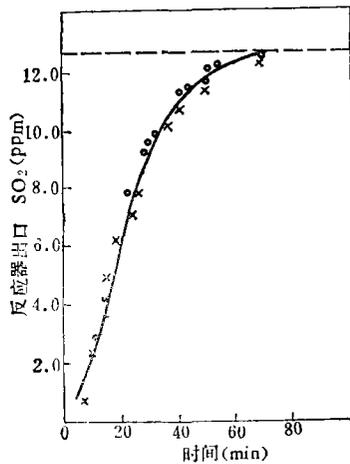


图 4 反应器出口 SO_2 变化曲线

(Al_2O_3 : 7mg, SO_2 : 12.6ppm, RH: 31%)
 O——试验编号 9—9 X——试验编号 10—23

同样重量的 Al_2O_3 , 同一 SO_2 质量流速 (1.325 微克/分), 不同气流速度 (40、60 毫升/分), 实验结果如图 5 所示. 在同一 SO_2 质

量流速条件下 Al_2O_3 从气流中消耗 SO_2 量随着气相中 SO_2 分压的增加而增加. 反应后的样品加热脱附实验表明, 在 Al_2O_3 与 SO_2 相互作用中, 大部份消耗的 SO_2 被加热脱附出来 (表 1). 由此可见, Al_2O_3 与 SO_2 的相互作用基本上属于物理吸附过程.

表 1 Al_2O_3 加热脱附结果

相对湿度 (%)	SO_2 消耗总量 ($\mu g/mg \cdot Al_2O_3$)	SO_2 脱附量 ($\mu g/mg \cdot Al_2O_3$)
10	3.42	2.10
31	3.48	1.83
51	—	1.76

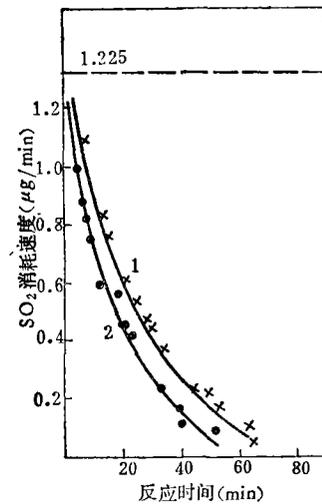


图 5 SO_2 浓度对 $Al_2O_3-SO_2$ 相互作用的影响
 (SO_2 : 1.325 $\mu g/min$, RH: 31%, Al_2O_3 : 7mg)
 1—— SO_2 12.6ppm 2—— SO_2 7.9ppm

在 Al_2O_3 与 SO_2 相互作用过程中湿度的影响是不太显著的, 随着气相中湿度的增加, SO_2 消耗量有所改变, 这可能是因为吸附在 Al_2O_3 表面上的水分子与 SO_2 发生缩合作用的结果.

3. 二氧化锰与二氧化硫的相互作用

曾报道在完全干燥的条件下, MnO_2 不与 SO_2 发生反应. 在潮湿的条件下会发生如下反应:



7 毫克 MnO_2 分别在相对湿度为: 10%、31% 和 51% 条件下进行实验. 实验结果见图 6. 从反应器出口 SO_2 浓度变化曲线可见, 湿度对于 SO_2 消耗量影响很大.

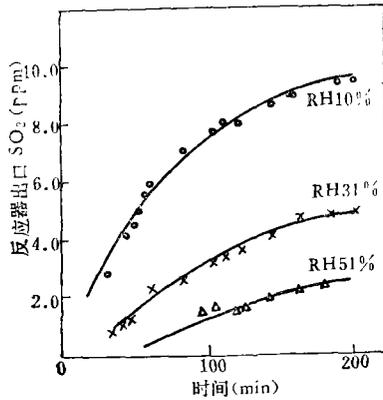


图 6 相对湿度对 MnO_2-SO_2 作用的影响 (MnO_2 : 7 毫克, SO_2 : 12.6ppm)

对比三种氧化物与 SO_2 作用曲线 (图 7) 可以看到, 在同样实验条件下, MnO_2 有较大的消耗 SO_2 能力. 例如在同一湿度、同一 SO_2 浓度条件下, Al_2O_3 、 Fe_2O_3 消耗 SO_2 能力经 1 小时基本消失, 而 MnO_2 这时仍能从入口气流中消耗掉 50% 的 SO_2 .

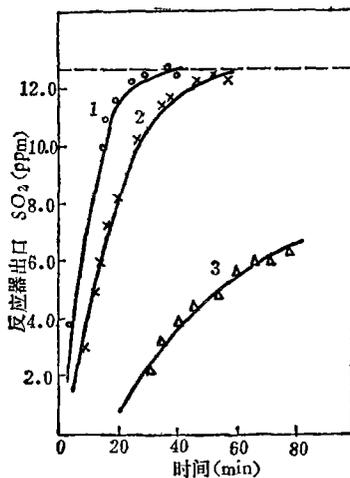


图 7 不同氧化物与 SO_2 相互作用的比较

(SO_2 : 12.6ppm, RH: 10%)

1— Fe_2O_3 , 6.8×10^{-2} 毫克分子 2— Al_2O_3 , 6.9×10^{-2} 毫克分子 3— MnO_2 , 5.0×10^{-2} 毫克分子

同一 SO_2 质量流速, 不同气流速度实验结果表明, 在本实验条件下, SO_2 在气相中分压变化对 MnO_2 消耗 SO_2 没有影响. 加热脱附实验表明, MnO_2 所消耗的 SO_2 没有被解吸出来, 结果见表 2.

表 2 Fe_2O_3 、 Al_2O_3 、 MnO_2 实验结果

SO ₂	颗粒物		
	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	MnO ₂
SO ₂ 脱附量 (μg/mg)	0.06	2.10	微量
SO ₂ 消耗量 (μg/mg)	1.0	3.42	9.4

综上所述可以认为, 在 MnO_2 与 SO_2 相互作用过程中, MnO_2 主要以化学吸附及化学反应消耗气相中的 SO_2 . MnO_2 与 SO_2 的相互作用按反应式(1)进行是完全有可能的.

4. 二氧化硫消耗速率的测定

把固体颗粒物暴露于含有 SO_2 的气氛中, 消耗掉的 SO_2 量是时间的函数. SO_2 的消耗速率受着颗粒物的化学组份、活性、比表面积、湿度等因素的影响. 为了评价不同颗粒物与 SO_2 相互作用, 在本工作中测定了 Fe_2O_3 、 Al_2O_3 消耗 SO_2 的起始反应速率常数及 Fe_2O_3 、 Al_2O_3 、 MnO_2 消耗 SO_2 的平均反应速率.

颗粒物与 SO_2 相互作用, 反应速率可用下式表示:

$$R = k \cdot c^n$$

式中, R 为颗粒物消耗 SO_2 的反应速率; k 为反应速率常数; c 为 SO_2 浓度; n 为反应级数.

根据图 8、图 9 所列实验结果计算出不同时间内颗粒物消耗 SO_2 的累计量, 用微分法求出该条件下反应级数, 起始反应速率常数.

根据图 7 所列实验结果, 求出该条件下的平均反应速率. 结果见表 3.

大气中颗粒物直径一般为 0.02—20 微米, 堆密度为 1—2 克/立方厘米, 最终沉降速

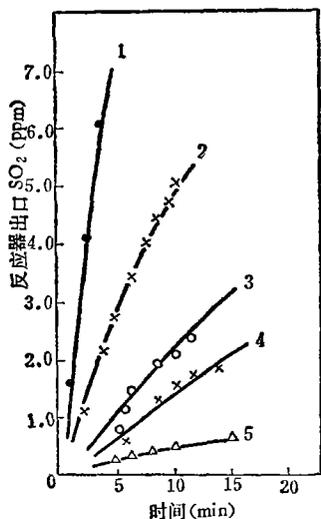


图 8 Al_2O_3 - SO_2 相互作用, SO_2 变化曲线
(Al_2O_3 : 3.1mg, RH 31%)
1— SO_2 12.6ppm 2— SO_2 7.4ppm 3— SO_2 3.9ppm 4— SO_2 3.5ppm 5— SO_2 1.09ppm

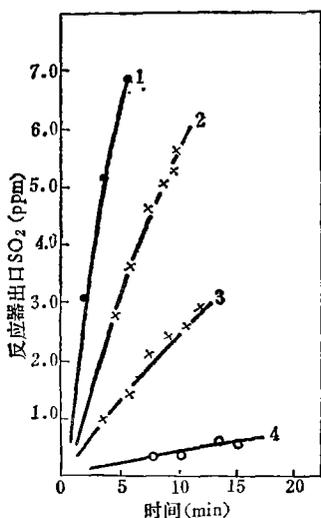


图 9 Fe_2O_3 - SO_2 相互作用, SO_2 变化曲线
(Fe_2O_3 : 4.9mg, RH 31%)
1— SO_2 12.6ppm 2— SO_2 7.4ppm 3— SO_2 3.5ppm 4— SO_2 1.09ppm

度为 8.4×10^{-4} —14.4 厘米/分。本实验中反应器内气流线速为 50 厘米/分。如果把大气环境当作一个反应器,大气中颗粒物与气体之间相对运动速度与本实验气流线速属于同一数量级。如果在大气非均相体系中,颗粒

表 3 SO_2 消耗速率测定结果

	Fe_2O_3	Al_2O_3	MnO_2
V 平均反应速率 $\left[\frac{(\mu g SO_2)}{(mg_{固})(小时)} \right]$	1.2	3.42	9.4
k 起始反应速率常数 $\left[\frac{(m^3_{空气})}{(min)(mg_{固})} \right]$	0.20	0.46	—
n 反应级数	1	1	—

物消耗 SO_2 的速率与气相中 SO_2 扩散速率关系不大,则气流线速对 SO_2 消耗速度的影响在一定范围内不会占主要地位。假设烟羽中含 SO_2 为 1ppm, 5 毫克颗粒物/立方米空气颗粒物分别为 Fe_2O_3 、 Al_2O_3 和 MnO_2 , 则 SO_2 的平均消耗速率为 0.22, 0.64, 1.7%/小时。

小 结

在塞流反应器内研究了 Fe_2O_3 、 Al_2O_3 、 MnO_2 颗粒物与 ppm 级 SO_2 相互作用过程。实验结果表明, Al_2O_3 与 SO_2 相互作用基本上属于可逆的物理吸附过程。 MnO_2 与 SO_2 相互作用基本上属于化学吸附及化学反应过程。而 Fe_2O_3 与 SO_2 相互作用中,有少量的物理吸附,有较多的化学吸附及化学反应。本文用脱附方法证明化学吸附和化学反应确是存在,而且起着主导作用。

三种氧化物消耗 SO_2 的能力顺序为:

$$c_{MnO_2} > c_{Al_2O_3} > c_{Fe_2O_3}$$

三种氧化物消耗 SO_2 的平均速率顺序为:

$$V_{MnO_2} > V_{Al_2O_3} > V_{Fe_2O_3}$$

Al_2O_3 、 Fe_2O_3 消耗 SO_2 起始反应速率常数:

$$k_{Al_2O_3} > k_{Fe_2O_3}$$

相对湿度增大时, SO_2 在颗粒物上的消耗速率也随之增加。说明大气湿度大时, SO_2 迁移到颗粒物上和转化为凝聚相的硫化物的过程比在湿度低时进行得快。这可能是在霾雾中硫化物含量增大的原因之一。本实验结

果正好能说明城市硫酸盐现场实验中,当阴天有雾时,SO₂转化为硫酸盐转化速率增大和下风向硫酸盐浓度增高的现象。

致谢:在本工作中殷兴军、宋文质、沈济参加脱附实验中 SO₂ 测定。孙建华测定氧化物比表面积,特此致谢。

参 考 文 献

[1] Smith, B. M., Wagman, J., Fish, B. R., *En-*

viron. Sci. Technol., **3**, 588(1969).

[2] Cheng, R. T., Corn, M., *J. Air Pollut. Contr. Ass.*, **21**, 138(1971).

[3] Corn, M., Cheng, R. T. *J. Air. Pollut. Contr. Ass* **22**(11), 870(1972).

[4] Chun, K. C., *Environ. Sci. Technol.* **7**(6), 532(1973).

[5] Judeikis, H. S., *Atmospheric. Pollution.* **245**(1978).

79-1 型伏安分析仪及其性能测试

陆宗鹏 庄群猛 滕可新 谢光国 张东华

(中国科学院环境化学研究所)

伏安分析法具有灵敏、准确、多用途和廉价等优点,是一种重要的痕量分析方法。采用集成电路(微处理机)的极谱仪^[1,2]使测量和读出闭环,仪器的精度和自动化程度显著提高。目前国内已有集成电路快扫描极谱仪^[4,5]和脉冲极谱仪市售^[6]。但用于溶出分析时,前者因充电电流的限制,不能使用太快的扫描速率,因此灵敏度不高。后者的主要缺点是加电压的速率太慢,利用 i_c 随时间衰减比 i_f 快的原理分离 i_c 时, i_f 也稍有损失。最近,线性变电位法的变种如半微分、半积分^[7]、对称双阶波^[8]、阶梯波扫描^[9]、环盘电极溶出^[10]、二次差示溶出^[11]、示差^[12]和导数^[13]溶出技术有所发展。这些技术使用不很复杂的电子线路,从仪器上消除或分离了 i_c ,可以在较快的扫描速率下获得较高的信噪比,其中尤以导数技术引人注目。二次导数波基本上消除了充电电流的影响,它的峰高还与扫描速率的 $\frac{5}{2}$ 次方、电子数的 $\frac{7}{2}$ 次方成正比,它

的灵敏度和分辨率可与微分脉冲极谱法媲美^[15],但分析的速度提高了。我们用国产集成元件装成了 79-1 型伏安分析仪。该仪器具有三电极恒电势装置,能提供较多的可变参数和电压扫描方式,具有一次、二次导数测量、示差和示差导数测量电路,能用于固体电极单池,双池和四电解池溶出分析,也能用于滴汞电极的经典极谱, $i-t$ 曲线和单扫描极谱测定。

一、基本原理

1. 三电极恒电势

在两电极电解池中,电流流过电解溶液时产生 iR 降。因此,工作电极表面的双层电位不同于施加于两电极端的外加电压。尤其高阻抗溶液和大电流通过电解池时,其误差很大,不能为一般的电化学方程允许。在快扫描溶出分析中,电解池溶液的 iR 降能使极谱波变形,溶出峰拖尾,分辨力和灵敏度都会