



二氧化硫的液相氧化在酸雨形成中的作用

陈 宗 良

(中国科学院环境化学研究所)

天然和人工排入大气中的 SO_2 ，约二分之一直接通过干沉降被排除出去，其余的一半往往在大气中经过光氧化、气相氧化、液相氧化和气-固界面氧化等途径转化为硫酸和硫酸盐，并最终以 SO_4^{2-} 的形式通过湿沉降排除。

SO_4^{2-} 从大气中排除之前，往往是构成许多污染现象的主要污染物之一，同时，也是形成酸性降雨的主要成分之一。可见，降雨在排除大气中含硫的污染物质的过程中，起着很重要的作用。同时，降雨过程将大气中的酸性成分带到地面和江河湖海之中，以致引起土壤和水质的酸化，从而给人类造成一些直接的和间接的危害。

根据 Detlev Möller 等人^[1]建立起来的 SO_2 氧化动力学模式，参照目前已发表的 SO_2 氧化的有关数据经计算得知， SO_2 在大气中的各种氧化途径的贡献率是很不相同的。比如，在整个大气的对流层中气体光氧化的速率为 0.04%/小时，气体均相氧化速率为 0.4%/小时，液相氧化速率为 18%/小时，而气-固界面的复相氧化速率为 0.36—36%/小时。其中，气-固界面的复相氧化尽管在反应开始阶段的速率很高，但是，随着反应的进行，新生的 SO_4^{2-} 在表面上的积累逐步使表面失去活性中心，转化率迅速下降，很快达到饱和状态，反应立即停止，致使最终只能有极小一部分 SO_4^{2-} 是按照这个途径产生的。如上所述，气相光氧化、气体均相氧化等的贡献率也

是较小的，唯有液相氧化反应的贡献率是比较大的。因此，研究 SO_2 在液相中的氧化过程及其在酸雨形成中所起的作用将是很有意义的。

一、气相扩散与液相扩散^[2]

1. 气相扩散

SO_2 和其它反应气体通过水滴周围的空气向水滴的气体扩散是实现液相氧化反应的第一个步骤。其气相扩散速度可按 Sherwood 准数推导：

$$Sh = \frac{2rF}{(x_\infty - X_r)K}$$

式中 r 为水滴半径， x_∞ 为远离水滴的空气中气体浓度， X_r 为水滴表面的气体浓度， K 为气体扩散系数， F 为单位水滴表面吸收气体的速度。

按流体力学原理又可列出准数方程：

$$Sh = 2(1 + 0.276Sc^{1/2}R^{1/2})$$

式中 Sc 为 Schmidt 准数。当水滴直径为 1—10 微米时，其雷诺准数 $R \approx 0$ ， $Sh = 2$ 。当水滴直径为 0.5 毫米时， $R \approx 250$ ， $Sh = 1.3$ 。如果 $X_r \approx 0$ 时，对直径为 10 微米的水滴的 1 毫升水而言， SO_2 通过气体扩散的吸收速度为：

$$f_{(1 \text{ 毫升})} = 3x_\infty K / r^2 \quad (1)$$

对直径为 0.5 毫米的水滴的 1 毫升水而言，该扩散速度为：

$$f_{(1 \text{ 毫升})} = 18x_\infty K / r^2 \quad (2)$$

2. 液相扩散

达到水滴表面上的 SO₂ 等反应气体在发生化学反应之前通过液相扩散进入水滴深处, 是液相氧化的第二个步骤。其液相扩散速度可按公式进行计算^[3]:

$$\frac{f}{C_0} = 4\pi r D [(K_1 r^2 / D)^{\frac{1}{2}} \text{Coth}(K_1 r^2 / D)^{\frac{1}{2}} - 1]$$

式中 D 为液相扩散系数, K₁ 为一级反应速度常数, C₀ 为反应物在水滴表面上的浓度。这个方程式有两种情况, 即 (K₁r²/D)^{1/2} 是否小于 1 或大于 1。当 (K₁r²/D)^{1/2} < 1, 对 10 μm

小水滴而言, 其 1 毫升水的液相扩散速度可表示为:

$$f_{(1 \text{ 毫升})} = \frac{3}{2} K_1 C_0 \quad (3)$$

当 (K₁r²/D)^{1/2} > 1, 对 3mm 水滴而言, 其 1 毫升水滴的液相扩散速度可表示为:

$$f_{(1 \text{ 毫升})} = \frac{3\sqrt{K_1 D}}{r} C_0 \quad (4)$$

将按式(1)–(4)对不同粒径水滴的气相和液相扩散速度进行计算, 所得结果列入表 1 中。

表 1 水滴吸收 SO₂ 过程中的气相扩散速度和液相扩散速度

扩散类型	水滴粒径	扩散速度公式	扩散速度 f (微克·毫升 ⁻¹ ·分 ⁻¹)
气相扩散	10 μm	$f_{(1 \text{ 毫升})} = 3x_{\infty} K / r^2$	486
	1mm	$f_{(1 \text{ 毫升})} = 18x_{\infty} K / r^2$	1
液相扩散	10 μm	$f_{(1 \text{ 毫升})} = \frac{3}{2} K_1 C_0$	1.5K ₁ C ₀
	1mm	$f_{(1 \text{ 毫升})} = \frac{3\sqrt{K_1 D}}{r} C_0$	0.018C ₀

二、液相氧化反应

被吸收到水滴中的 SO₂, 在水滴中的其它成分作用下将发生如下一系列化学反应, 是液相氧化的第三个步骤。

1. SO₂ 和 O₂ 发生的非催化反应^[2], 其反应速度方程式表示为:

$$\frac{d}{dt} [\text{SO}_3^{2-}] = K_2 [\text{S(IV)}] \quad (5)$$

2. SO₂ 和 O₂ 在 Mn²⁺ 和 Fe²⁺ 等^[3,4] 作用下发生的催化氧化反应速度为:

$$\frac{d}{dt} [\text{SO}_3^{2-}] = K_3 [\text{Mn}^{2+}] [\text{S(IV)}]^{\frac{3}{2}} \quad (6)$$

3. SO₂ 和 O₃ 的氧化反应^[2]速度为:

$$\frac{d}{dt} [\text{SO}_3^{2-}] = K_4 [\text{O}_3]_{\text{aq}} [\text{S(IV)}] \quad (7)$$

4. SO₂ 和 H₂O₂ 的氧化反应^[2]速度为:

$$\frac{d}{dt} [\text{SO}_3^{2-}] = K_5 [\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{aq}} [\text{S(IV)}] \quad (8)$$

式中 [O₃]_{aq} 和 [H₂O₂]_{aq} 指该物质在水中浓度。

按大气对流层中的一般情况, 假定 SO₂ 的平均浓度为 5ppb, O₃ 的平均浓度为 50ppb, H₂O₂ 的平均浓度为 1ppb, 锰离子浓度 [Mn²⁺] = 0.5 微克分子/升, 大气的平均温度为 10℃, 当水滴 pH 值 ≤ 5 时, 水溶液中四价硫的浓度 [S(IV)] ≅ [HSO₃⁻] = 1.45 × 10⁻⁵ 克分子/升^[5]。

根据这些条件对上述四个反应的反应速

表 2 SO₂ 液相氧化的 SO₃²⁻ 生成速率

反 应	SO ₃ ²⁻ (μg/ml/min)
非催化氧化	2.26 × 10 ⁻⁴
催化氧化 [Mn ²⁺]	2.85 × 10 ⁻³
O ₃ 强氧化剂氧化	1.80 × 10 ⁻¹
H ₂ O ₂ 强氧化剂氧化	2.87 × 10 ⁰

度进行计算, 将其结果列于表 2 中。

三、 H_2O_2 和 O_3 的氧化将是乡村非污染区、云滴中产生 SO_4^{2-} 的主要过程

通常云滴的粒径为 10 微米^[1]左右, 根据表 1 气相扩散速度为 486 微克/毫升/分, 参照 Penkett 所做计算, 见图 1 及表 2 的计算值。几乎在 $pH = 4-7$ 的整个范围内所有的化学反应速度都小于气相扩散速度。至于液

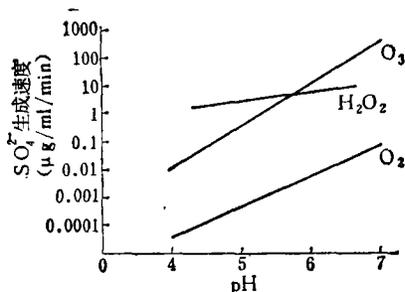


图 1 O_2 、 O_3 和 H_2O_2 在水溶液中氧化 SO_2 的速度^[2]

相扩散速度对这个粒径范围来讲(如表 1 所示)化学反应速度 K_1C_0 永远小于液体扩散速度 $1.5K_1C_0$ 。所以,在云滴中不论是气相扩散过程还是液相扩散过程,它们的扩散速度都不是最慢的。所以,化学反应速度是控制反应步骤。

根据 1974 年 5 月到 1976 年 3 月在 Harwell 收集的雨水中 SO_4^{2-} 的含量最少的一次为 2.2 微克/毫升。如果按非催化氧化机构来达到这个浓度水平的话,经计算得知需氧化 5 天。但云滴一般不可能稳定这么多天,因此,在云滴中非催化氧化过程对 SO_2 的氧化不会有大的贡献,如果按 Mn^{2+} 催化氧化机构来计算则需 0.8 天,但乡村非污染区 Mn^{2+} 、 Fe^{2+} 等过渡金属离子浓度很低, SO_2 浓度也较低,所以,在云滴中催化氧化反应对 SO_2 氧化反应的贡献也不会太大。但是,按 O_3 氧化机构计算,若想使云滴的水溶液中 SO_4^{2-} 浓度达到 2.2 微克/毫升时,则只需 10 分钟;按 H_2O_2 氧化来计算,则只需 1 分钟。由此可见 H_2O_2 和 O_3 的氧化可能是乡村云滴中 SO_2 氧化产生 SO_4^{2-} 的最大贡献者。

四、 SO_2 的催化氧化对城市大雾中生成硫酸的作用

雾滴的粒径近于 10 微米^[1]。所以,气相扩散和液相扩散速度均大于所有化学反应速度,同时,雾滴在大气中的寿命亦较长,通常为 2—5 小时,这种情况为化学反应的进行创造了条件。

与上述情况不同,在城市的污染大气中 SO_2 和 Mn^{2+} 、 Fe^{2+} 等过渡金属离子的浓度都很高。相反, O_3 和 H_2O_2 相对容易被大量的污染物(如氮氧化物等)作用而消耗,从而, SO_2 的催化氧化过程在雾滴中有可能得以充分实现。

至于 H_2O_2 和 O_3 在城市污染的大气中究竟还有多少贡献,尚需进一步的研究,特别是掌握污染地区 H_2O_2 和 O_3 的实际浓度将是很重要的。但是,当 $pH < 5.6$ (即在酸性云滴或雾滴中)时, H_2O_2 的氧化速率远较 O_3 的氧化速率快;当 $pH > 5.6$ (即在碱性云滴或雾滴中)时, O_3 的氧化速率比 H_2O_2 的氧化速率快,见图 1。

五、在 O_3 和 H_2O_2 污染严重的大气中, SO_2 等的气相扩散可能是降雨过程中氧化反应的控制步骤

雨滴的典型粒径通常为 1 毫米左右,因而,对雨滴而言,其液体扩散速度为 $f_{(1 \text{ 毫米})} = 0.018C_0$ (见表 1),大于图 1 中当 $pH = 7$ 时 O_3 的氧化速率值 $0.013C_0$ ^[2]。这意味着降雨过程中 SO_2 在水滴中的液相扩散速度 ($pH = 4-7$ 的范围内)大于所有的化学反应速度(见图 1)。说明液相扩散并不是氧化反应的控制步骤。对雨滴而言, SO_2 向雨滴的气相扩散速度为 1 微克/毫升/分(见表 1)。此值在 $pH = 4.0-7.0$ 的范围内小于 H_2O_2 的氧化速率值,同时也小于 $pH \geq 6$ 时 O_3 的氧化速率值。这说明,在降雨过程中向雨滴中的气体扩散过程可能是 SO_2 液相氧

化过程的控制步骤。

一般来说,雨滴的寿命不会超过 1—5 分钟^[6]。上述 SO₂ 氧化的所有步骤在降雨过程中都是不太重要的,而雨滴从大气中吸收 SO₄²⁻ 和 SO₂ 倒是值得注意的。

结 语

按本文所讨论的内容,可以认为,收集的雨水中 SO₄²⁻ 的来源有几方面:在乡村主要来源于云雾中 SO₂ 同 H₂O₂ 和 O₃ 的氧化反应;在城市可能产生于雾水中 SO₂ 同 O₂ 在过渡金属离子作用下的催化氧化反应,很可能来源于雨滴吸收的 SO₄²⁻ 及吸收的 SO₂ 在降

落到地表后的氧化反应。

参 考 文 献

[1] Moller Do, *Atmospheric Environment*, **14**, 1067 (1980).

[2] Penkett, S. A. et al., *Atmospheric Environment*, **13**, 123 (1979).

[3] Penkett, S. A. et al., *Atmospheric Environment*, **13**, 139 (1979).

[4] Fezzi, S., *Atmospheric Environment*, **12**, 1439 (1978).

[5] Mason, B., *The physics of Clouds*, Clarendon Press, Oxford, 1971.

[6] Garland, J. A., *Q. Jl. R. met. Soc.*, **97**, 483 (1971).

铁氧体共沉淀技术净化含重金属废水

曾 桓 兴

(中国科技大学化学系)

废水中的重金属离子和铁离子(包括人为加入的铁离子),在一定的温度和 pH 值等条件下,能形成溶解度极小的具有尖晶石结构的铁氧体共沉淀物,然后用过滤或磁分离方法将固液分离,从而使含重金属的废水得到净化,所得共沉淀物还可回收利用,避免了二次污染。此法已为日本一些大学、研究所和产业部门^[1,2] 实用于净化各种实验室和工场排放的含重金属的废水。

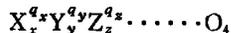
本文从防治重金属污染的观点出发,对已经实用和处于研究阶段的含重金属废水净化技术进行对比,推荐采用铁氧体共沉淀技术净化含重金属废水这一有效而经济的方法。

一、基本原理及其影响因素

铁氧体,一般是指铁族元素和其它一种或多种金属元素的复合氧化物。目前正在研

究和已经应用的铁氧体,按其晶格类型可分为七类(如表 1 所示)。

利用铁氧体共沉淀技术净化含重金属废水所生成的铁氧体类型,主要为发展最早、应用最广的为尖晶石型铁氧体,其通式为:



式中 $x + y + z + \dots \dots = 3$; $xq_x + yq_y + zq_z + \dots \dots = 8$; q_x, q_y, q_z 分别为 X、Y、Z 金属离子的价数。

表 2 和表 3 列出由不同价态的金属离子组成的尖晶石复合氧化物的一些实例和适于组成尖晶石铁氧体的金属离子及其半径。

从表 2 和表 3 数据可见,利用铁离子与重金属离子生成难溶的尖晶石型铁氧体共沉淀物这一特性,可以从废水中除去所有的重金属离子。

七十年代发展起来的共沉淀制备铁氧体的方法,由于其所得粉料具有纯度高、活性