

Texas Christian University, October 13—15, 1977. Publ. by TCU Research Foundation, pp. 153, 163. 1979.

[4] Clarke, Ann N. and Clarke, James H., *Environmental Letters*. 7(3), 251 (1974).

[5] Manly, R. et al., *Environ. Pollut.*, 14(2), 139 (1977).

[6] Navrot, J. et al., *Environ. Pollut.*, 7, 303 (1974).

[7] Phillips, D. J. H., *Marine biology*, 38, 59 (1976a).

[8] Phillips, D. J. H., *Marine biology*, 38, 71 (1976b).

[9] Phillips, D. J. H., *Marine biology*, 46, 147 (1978).

[10] Phillips, D. J. H., *Environ. Pollut.* 16(3), 167 (1978).

[11] Schulz-Baldes, M., *Marine biology*, 21, 98 (1973).

[12] Schulz-Baldes, M., *Marine biology*, 25, 177 (1974).

[13] Simpson. R. *Marine Pollut. Bulletin*, 10(3), 74 (1979).

# 雨水中二氧化硫催化氧化反应的研究

陈宗良 佟玉琴 赵殿五

(中国科学院环境化学研究所)

目前世界上许多地方发生了酸性降雨，在酸雨的形成过程中，提供  $[H^+]$  的主要途径可能开始于二氧化硫和氮氧化物的氧化反应。而我国大气中二氧化硫水平较高，氮氧化物的污染并不严重，因此可认为目前我国二氧化硫的氧化是提供  $[H^+]$  的主要途径。二氧化硫在对流层液相氧化是转化的主要过程，其转化率为总转化率的 90% 以上<sup>[1]</sup>。因此二氧化硫的液相氧化在酸雨形成中起着重要作用。

二氧化硫的液相氧化主要有非催化氧化，催化氧化，臭氧氧化和过氧化氢氧化等过程<sup>[2-4]</sup>。我国西南地区城市中二氧化硫和颗粒物的污染较严重，臭氧和过氧化氢在该地区消耗很快，其浓度在大气中不一定高。但颗粒物中的锰、铁等离子的催化因素相当充分。因此二氧化硫液相催化氧化反应可能是西南地区城市大气中云、雾、雨中酸性成分的主要来源。

本工作用重庆地区雨水样在实验室条件下进行反应，并以所得结果推断这一反应在重庆地区酸雨形成中的作用。

## 一、仪器和操作

1. 仪器 美国产 Dionex-14 型离子色谱仪

2. 操作 首先用二氧化硫渗透管将 10.24 微克分子二氧化硫置入 200 毫升玻璃容器中，以 350—400 毫升/分的压缩空气将二氧化硫全部转移到控制在一定温度下的 100 毫升雨水样品中，在空气经过水样的出口处用仪器监测二氧化硫的吸收情况。在反应时间内(120 分钟)按规定时间定量取出水样并立即注入 0.06M 甲醛溶液中，使未反应

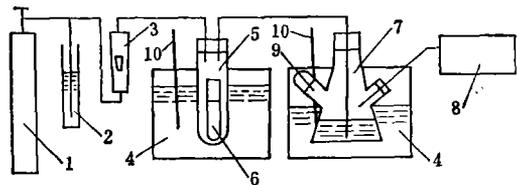


图 1 实验装置

- 1. 空气钢瓶 2. 稳压装置 3. 转子流量计 4. 超
- 级恒温水浴 5. 二氧化硫气体容器 6. 二氧化硫
- 渗透管 7. 反应器 8. KZL-SO<sub>2</sub> 测定仪 9. 取
- 样口 10. 接触温度计

的四价硫在酸性条件下与甲醛生成稳定的络合体以终止氧化反应。然后用离子色谱分析生成的硫酸根浓度。

3. 实验装置见图 1。

### 二、实验结果

#### 1. 反应速度与锰离子的相关性

25℃ 下, 在含有不同锰离子浓度的雨水样品中二氧化硫的氧化反应结果见图 2。

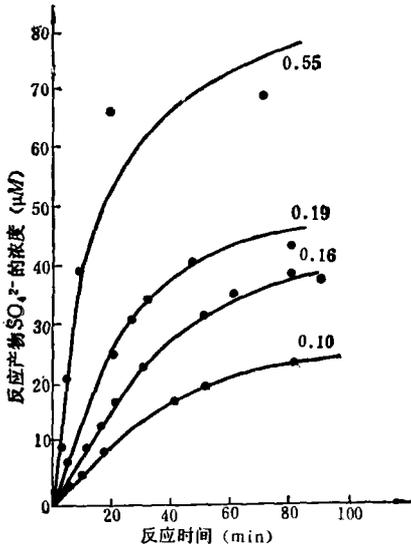


图 2 硫酸根生成浓度与反应时间的关系  
括号内数字为雨水样所含 Mn 离子的 μM 数

从图 2 看出, 溶于水样中的二氧化硫被氧化反应消耗一半以前, 生成的硫酸根浓度与反应时间成线性关系。说明二氧化硫浓度较高时, 反应速度是一个常数, 与水溶液中二氧化硫的瞬时浓度无关。当二氧化硫消耗至一定浓度时, 生成硫酸根的速度随二氧化硫瞬时浓度的减少而减少。很多人<sup>[4]</sup>, 包括本实验都证明了在该实验条件下硫酸根的生成速率与水溶液中二氧化硫浓度的 3/2 次方成正比。

从表 1 得出, 铁、铬离子的浓度与硫酸根生成速率没有相关性, 锰离子浓度与硫酸根

生成速率有较好的相关性。经计算, 相关系数  $r = 0.998$ 。

表 1 二氧化硫氧化速率同雨水样品中金属的含量

雨水采集地点日期	反应前 pH	金属元素含量 (μM)			初期反应速度 SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> μM/min
		Mn	Fe	Cr	
北碚 1982 年 6 月 10, 18, 19, 21, 26 日	4.36	0.55	1.32	0.005	4.90
铜元局 1982 年 6 月 21 日	4.18	0.19	4.20	0.050	1.26
铜元局 1982 年 6 月 10, 11 日	4.23	0.16	2.48	0.046	0.84
观音桥 1982 年 6 月 14, 21, 26 日	4.24	0.10	4.34	0.006	0.56

#### 2. 反应速度与温度的关系

将 1982 年 10 月 6 日采集的铜元局雨水混合样品用去离子水稀释至含锰离子 0.104 μM 实验水样, 分别在 15℃, 25℃, 30℃, 40℃ 下进行 SO<sub>2</sub> 的氧化实验, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 的生成浓度与反应时间的关系见图 3。从图 3 可知, 反应速度随反应温度的增加而迅速增加, 而反应初期有一恒定的反应速度, 它不随二氧化硫浓度的减小而减小, 为进一步明确反应速度与温度的关系, 根据实验结果, 绘出阿累尼乌斯图示于图 4。

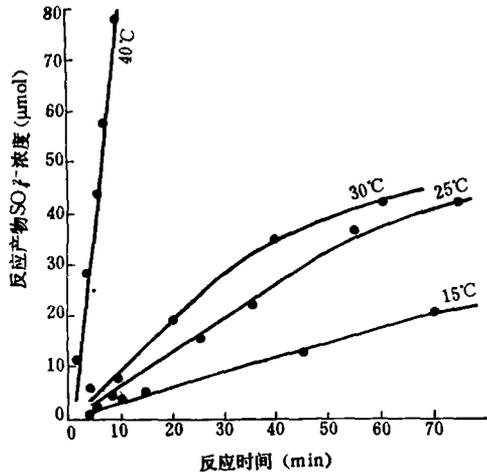


图 3 硫酸根生成浓度同反应时间的关系

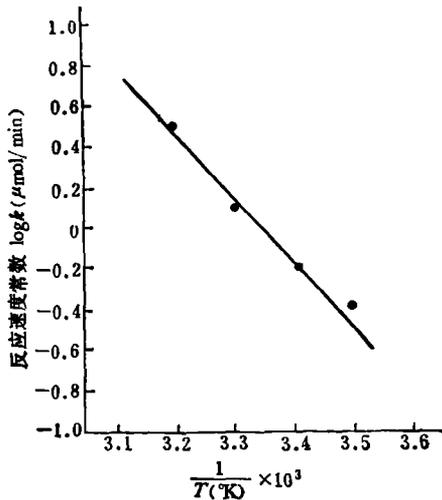


图 4 反应的阿累尼乌斯图

由阿累尼乌斯方程

$$\log k = \log k_0 - \frac{\Delta E}{2.303RT}$$

根据图 4 所得回归系数为  $a$  和  $b$ ，在该实验中，当水样中二氧化硫浓度小于  $40\mu M$  时，反应速度与水溶液中二氧化硫浓度的  $3/2$  次方成正比，又考虑到大气雨水中二氧化硫通常的浓度，可以近似地得出二氧化硫在水相中的催化氧化反应速度方程

$$\frac{d[SO_4^{2-}]}{dt} = k_0 e^{-\frac{\Delta E}{RT}} \left(\frac{SO_2}{100}\right)^{3/2} \quad (1)$$

根据实验结果计算，得出反应速度常数的指前因子  $k_0 = 4.21 \times 10^{14} \mu M^{-1/2} \text{分}^{-1}$ ， $\Delta E =$

83.3 千焦耳·克分子<sup>-1</sup>。

如果反应速度与水样中锰离子的浓度成正比，也可以列出以下方程

$$\frac{d[SO_4^{2-}]}{dt} = 4.05 \times 10^{15} [Mn] e^{-\frac{83.3}{RT}} \left(\frac{SO_2}{100}\right)^{3/2} \quad (2)$$

式中  $[Mn]$  为络合态 Mn 的浓度 ( $\mu M$ )。

### 三、讨 论

1. 雨水中二氧化硫的液相氧化速度与锰离子浓度成正比。但是人为加入含锰离子的蒸馏水反应速度远远小于实际雨水样品。雨水中二氧化硫氧化反应的表现活化能为 83.3 千焦耳·克分子<sup>-1</sup>，比 Hoather 等人在蒸馏水中的测定结果 114 千焦耳·克分子<sup>-1</sup> 小得多，上述结果表明单一的锰离子不是该反应的强烈催化因素。这可能是锰离子与铁离子等协同效应的结果。

2. 我国雨水中有机的含量较高，它们与过度金属(如锰)、氧等形成含氧的有机金属络合物，增强了氧的活性，可能是该反应的强烈催化因素<sup>[5]</sup>。因而锰离子的浓度与这一催化反应的速度成正相关，如方程式(2)，它可以作为该含氧络合物的标志性成分引入计算中。

3. 对重庆地区雨水样品所测定的硫酸根浓度，用本实验得出的反应速度方程(1)计算所需的反应时间。计算结果见表 2。

表 2 生成  $SO_4^{2-}$  的计算时间

采 样 点	采 样 日 期	采 样 时 间	气 温 (°C)	pH	$SO_4^{2-}$ 浓度 ( $\mu M$ )	$SO_4^{2-}$ 生成时间 (min)
重庆造船厂	82.7.14	20:00—20:10	32	5.0	332.9	137.6
燎原	82.7.16	14:00—16:00	28	4.4	14.6	9.3
燎原	82.7.10—11	10:30—8:00	29	5.6	114.5	65.4
观音桥	82.8.4	11:00—17:00	28	3.7	112.5	71.7
沙坪	82.7.17—18	9:00—8:00	25	3.7	106.3	114.3
北碚	82.6.10—11	20:30—12:00	16.5	4.7	114.6	272.8
铜元局	82.9.30—10.1	21:30—12:00	17—18.5	3.8	159.4	336.9
铜元局	82.10.12—14	20:40—6:30	19—20	4.07	72.9	121.5
铜元局	82.11.8	4:00—23:00	16—16.5	4.10	100.0	181.0
燎原	82.6.16	12:00—16:00	28	4.05	131.3	83.6

从表 2 看出,生成硫酸根的时间一般为几十分钟到三百分钟,最短时间为九分钟,这说明通常在 1—5 分钟的雨滴降落过程中是不可能完成硫酸根的充分转化的,将上述时间换算成小时,除燎原 82.7.16 样品外,其余均在 1—5 小时,这与重庆地区云雾在空气中存在的时间通常是 2—5 小时是相一致的,因而可认为重庆地区的云雾中二氧化硫液相催化氧化反应是硫酸根生成的重要贡献者。

4. 实验结果表明雨水样品的催化反应速度介于臭氧和锰离子催化反应之间,非催化、锰离子催化、雨水样品的催化、臭氧氧化和过氧化氢氧化化的比反应速度相对量为  $10^{-4}$ : $10^{-3}$ : $10^{-2}$ : $10^{-1}$ : $10^0$ 。因此远离城市的非污染区高空云雾中臭氧和过氧化氢对  $SO_2$  的氧化

起主导作用,但城市云雾中二氧化硫的液相催化氧化可能是主要途径。

徐渝同志等提供重庆地区雨水样品,牟世芬、陈乐恬同志等在离子色谱分析中给予支持,在此一并致谢。

#### 参 考 文 献

- [1] 陈宗良,环境科学,4(4),63(1983).
- [2] Detlev møller, *Atmosph. Enviro.*,14,1067(1980).
- [3] Pennett, S. A. et al., *Atomoph. Enviro.*, 13, 123(1979).
- [4] *ibid.* 13, 139(1979).
- [5] G. N. 许劳策编,“均相催化中的过渡金属”,中国科学院化学研究所络合催化组译,125 页,科学出版社,1976.

## 处理含氰废水白色生物膜丝状菌类的研究

谢淑敏\* 陈庆涛 张国伟

谢树华 韩树琴 孙曾美

(中国科学院微生物研究所)

工业废水的处理方法很多,但其中处理水量最大、最经济的方法之一是生化法。因此,对生化处理废水中的一些基础理论问题进行研究是十分必要的。

丙烯腈工业废水是一种毒性大的工业废水。它含有氰氢酸、乙腈、丙烯腈、丙烯醛及乙醛等有毒物质,其中,氰氢酸剧毒,当废水中总氰量超过 0.5 毫克/升时,就会使水中生物中毒,甚至死亡,而微生物却对氰有很高的解毒能力。我们将人工筛选的高效脱氰菌白地霉等加入活性污泥中,可处理总氰浓度高达 30—50 毫克/升的丙烯腈工业废水,并达到国家规定的排放标准。微生物对这种剧毒氰化物的解毒机理被认为是将氰作为碳源及氮

源利用。放射性同位素示踪实验<sup>[1]</sup>也说明生物膜净化氰的机制是微生物分解,代谢了大量的氰化物,而不是累积了氰化物,从而指明含氰废水能持续受到净化的原因。但是,净化含氰废水的生物膜是由哪些菌类组成,尚不清楚。

本文在过去工作的基础上<sup>[2]</sup>,进一步研究人工筛选高效脱氰菌与活性污泥混合接种于塔氏生物滤池后,形成的白色生物膜,研究它的菌类组成及某些生态现象。人工筛选菌加入活性污泥后使之形成一种有色的生物膜,这种现象很少见到。了解白色脱氰生物

\* 现在中国科学院生态学研究中心工作。