

相对吸附热之和。

将(4)式求出的丁二烯双分子强吸附 L-H 机理方程的真活化能为 $26.7 \times 4.184 \times 10^3 \text{J/mol}$, 氧对丁二烯的相对吸附热为 $3.2 \times 4.184 \times 10^3 \text{J/mol}$, 由(18)式计算出丁二烯氧化在动力学区域进行的表现活化能为

$$E_{\text{表现}} = 26.7 + 3.2 = 29.9 \times 4.184 \times 10^3 \text{J/mol} \quad (19)$$

(13)式中 $E_{(\text{扩散})}$ 为丁二烯扩散活化能, 文献[7]指出一般气体分子扩散活化能为 $(1-3) \times 4.184 \times 10^3 \text{J/mol}$, 我们取 $E_{(\text{扩散})} = 2.0 \times 4.184 \times 10^3 \text{J/mol}$, 由(13)式计算出的丁二烯氧化受内扩散影响的活化能 $E_{(\text{内})}$ 为

$$E_{(\text{内})} = \frac{(29.9 + 2.0) \times 4.184 \times 10^3}{2} \\ = 16.0 \times 4.184 \times 10^3 \text{J/mol}$$

而我们由表 2 实验数据测得的丁二烯氧化受内扩散影响的活化能为 $18.5 \times 4.184 \times 10^3 \text{J/mol}$, 这也就是说实验值基本上可以由内扩散影响的理论分析中得到解释。

三、结 论

1. 在 $\text{Fe}_{4.9}\text{Zn}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}$ 催化剂上, 当催化剂颗粒为 30—40 目; 反应温度比较低 (在 290

—380℃ 之间) 丁二烯氧化在动力学区域进行。当催化剂颗粒直径增大到 2.0mm 时, 提高反应温度 (400—480℃ 之间), 丁二烯氧化在内扩散区域进行, 实验上测定了有效因子, 催化剂的有效因子大于 1, 从理论上进行了分析说明。

2. 研究了内扩散对丁二烯氧化活化能的影响, 其活化能为反应在动力学区域的活化能及丁二烯扩散活化能的算术平均值。

参 考 文 献

- [1] Михеева, Т. Я., Дряхлов, А. С. и др., изв. АН СССР, сер. хим., (9), 1968 (1981).
- [2] Дряхлов, А. С., Жданова, Н. В. и др., Кинет. Катал. 23 (1), 186 (1962).
- [3] Becker, E. R., J. J. Wei, J. Catal., 46, 365 (1977).
- [4] Welch, L. M., H. F. Christman, Hydrocarbon Process, 87 (11), 131 (1978).
- [5] 金韵等, 石油化工, 13(7), 4404 (1984).
- [6] Патрушева, В. А., Елистеин, А. А. и др., Журн. неорг. хим., 21, 478 (1976).
- [7] Satterfield, C. N. (陈诵英译) 多相催化中的传质, 第 7、161、177 页 (1980).
- [8] Caberry, J. J., Am. Ind. Chem. Eng. J., 7, 350 (1961).
- [9] Robert, G. W., C. N. Satterfield, Ind. Eng. Chem. Fundam., 5 (3), 317 (1966).
- [10] Топчиева К. В., Антипина Т. В., Ли Хе-суньянь, Кинет. Катал., 1, 472 (1960).

开顶式田间熏气装置中 SO_2 浓度场的分布特性*

陈树元 刘绍考

(江苏省植物研究所)

引 言

在国外, 开顶式田间熏气装置已广为应用, 成为研究大气污染对植物影响的主要设施之一^[4-6]。从 1982 年起, 该装置已在我国

几个单位先后组装起来, 江苏省植物所已建立了四套大型的该装置^[1,2]。一般, 在鉴别和应用该设备时, 首先要了解许多技术参数^[6],

* 谢明云, 王萍同志参加了部分工作。

其中一个重要的参数就是供试气体浓度变化的情况,也即浓度场分布特性。但是,国内除密闭式动态熏气室曾有报道外^[3],至今尚未见到在开顶式熏气装置内有关这方面的较为详细的实测数据的资料。本文通过罩体内位置、时间和浓度三因素的交替变化,取得了罩体内 SO_2 浓度场变化的实测数据,为今后广泛使用这类装置提供了必要的技术参数。

方 法

SO_2 浓度测试的全部过程是在开顶式熏气装置内完成的。该装置由风机、过滤器、框架、塑料薄膜和送风管道等五部分组成^[1,2](见图1)。整个罩体的空间体积约为 17m^3 ,空气由 T4-72 型 4.5 号风机驱动,它的额定风量为 $2860-5280\text{m}^3/\text{h}$ 。贮装在钢瓶内的 SO_2 气体,通过稳压、稳流和调节等一系列稳流控制阀门调控,经转子流量计计量后,在风机的出风管道上的小孔,加入空气、通入罩体。

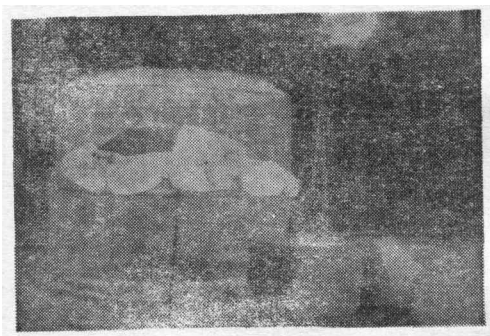


图1 开顶式熏气装置

罩体内 SO_2 浓度的测定采用泰州无线电仪器厂生产的 EL-1 型 SO_2 分析仪。为了检验仪器测定的可靠性,事先用化学分析法进行验证。

确定罩体内测点位置。垂直方向:将测试点定在离地面为 60、110、170、220cm 和顶环圈五个高度的圆心点上;水平方向:测试点定在东南(ES)、西南(WS)、西北(WN)、东北(EN)四个半径方向线的中点和圆心

点上。测点的定位设计见图2。

位置、时间和浓度三因素交替交换模式如下:

1. 位置因素:在罩体内 SO_2 进气浓度不变的情况下,每隔 5 分钟和每隔 30 分钟分别变换一次水平和垂直测点位置,以便连续测定罩体内 SO_2 浓度水平和垂直分布的变化情况。

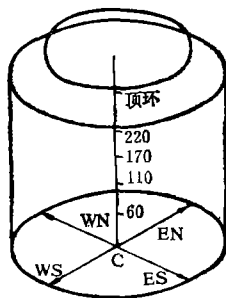


图2 测点定位设计图

2. 时间因素:在 SO_2 进气浓度和测试点高度不变的情况下,每隔 15—20 分钟变换一次水平测点位置。顺次测完 5 个水平点的 SO_2 浓度后,相隔 6 小时再重复上述操作一次,以观察连续熏气一段时间后各水平测点的 SO_2 浓度变化情况。

3. 浓度因素:在测点位置不变的情况下,每隔一定时间改变一次 SO_2 的进气量,测试罩体内 SO_2 同步变化情况。

测 试 结 果

一、化学分析法与仪器测试结果的校验
本实验浓度的测定采用仪器分析法。为

表1 SO_2 浓度仪器测试与化学分析的比较

日期	采气时间	仪器测试 (mg/m^3)	化学分析 (mg/m^3) (三次平 均值)	仪器/化 学 $\times 100$
3月22日	13:00—13:10	4.3573	4.65	93.8
3月22日	14:05—14:15	4.1618	4.32	96.3
9月22日	12:15—12:25	0.6684	0.65	106.3
9月22日	13:15—13:25	1.0076	1.21	83.5

表 2 罩体内 SO₂ 浓度水平分布情况

日期	气温 (°C)	SO ₂ 进气量 (ml)	采气位置		采样时间	仪器测试 (mg/m ³)		各 点 平均 值 (x̄)	标 准 差 s	标 准 误 差 $CV = S/\bar{x} \times 100$
			高度 (cm)	方位		观察值	平 均 值			
9月22日	28	30	110	中心	10:10—10:45	0.9404 0.8843 0.8435 0.8996 0.9659 0.9778	0.9185±0.05	0.9880	0.05	5.1%
	30	30	110	东南	10:50—11:25	0.9931 1.1359 1.1087 1.005 0.9472 1.0934	1.0472±0.08			
	32	30	110	西南	11:25—12:05	1.0543 0.9642 1.0526 0.9948 1.0016 0.9982	1.0109±0.04			
	34	30	110	西北	12:10—12:45	0.9319 0.9948 0.9166 0.903 0.9693 0.9914	0.9512±0.04			
	34	30	110	东北	12:50—13:25	0.9659 0.9863 1.0322 1.0543 1.0492 0.9863	1.0124±0.04			
9月24日	35.5	30	220	中心	12:30—13:00	1.0475 1.0186 1.1427 1.1274 1.1818	1.1036±0.07	1.1029	0.03	2.9%
	37	30	220	东南	13:00—13:30	1.1988 1.2005 1.1223 1.1206 1.0696	1.1424±0.06			
	36	30	220	西南	13:30—14:00	1.1393 1.0764 1.0781 1.0611 0.9795	1.0669±0.06			
	36	30	220	西北	14:00—14:30	0.9676 1.3416 1.0764 1.1206	1.1266±0.16			
	36	30	220	东北	14:40—15:15	1.1138 1.0356 1.0679 1.0832	1.0751±0.03			

表 3 罩体内 SO₂ 浓度垂直分布情况

日期	气温 (°C)	SO ₂ 进气量 (ml)	采气位置		采样时间	仪器测试 (mg/m ³)		各点 平均值 (x̄)	标准差 s	标准误差 $CV = S/\bar{x} \times 100$
			高度 (cm)	方位		观察值	平均值			
9.25	22	7	60	中心	9:30—10:10	0.3029 0.308 0.2876 0.3267 0.3165 0.325	0.3111±0.01	0.3574	0.05	13.7%
	21	7	110	中心	10:15—10:50	0.3114 0.2995 0.3182 0.2944 0.2893	0.3026±0.01			
	21	7	170	中心	11:50—12:40	0.3505 0.393 0.3913 0.4083 0.3981 0.41	0.3919±0.02			
	20	7	220	中心	12:45—13:15	0.3998 0.4304 0.4338 0.3964 0.4083	0.4137±0.02			
	20	7	顶环	中心	13:20—13:50	0.3811 0.3981 0.3777 0.3573 0.3403 0.3522	0.3678±0.02			
10.26	32	35	60	中心	13:30—14:00	1.2192 1.073 1.3059 1.2957 1.379 1.4351	1.2647±0.13	1.3577	0.09	6.3%
	32	35	110	中心	14:40—15:05	1.3076 1.4079 1.379 1.277 1.2838	1.3311±0.06			
	30	35	170	中心	15:10—15:40	1.3518 1.2379 1.4589 1.4164 1.4521	1.3834±0.09			
	29	35	220	中心	15:45—16:05	1.3807 1.2702 1.2192 1.2787 1.3297	1.2957±0.06			
	29	35	顶环	中心	16:10—16:30	1.1886 1.6102 1.685 1.4912	1.4938±0.22			

为了验证测试结果的可靠性,必须事先对 EL-1 型 SO_2 分析仪进行校验。本实验选定盐酸付玫瑰苯胺比色法与仪器进行同步测试。校验结果见表 1。从表 1 可见,仪器显示值与化学分析值比较接近。这就验证了 EL-1 型 SO_2 分析仪的可行性。因此,可以直接使用仪器测试罩体内的 SO_2 浓度,以代替繁琐耗时的化学分析法。

二、罩体内 SO_2 浓度场分布情况

对一个熏气装置来说,了解供试气体在装置运转时的水平和垂直分布特性是很重要的。它可以判定装置使用的可行性;也可作为生物试样种类和数量的选取设计提供依据。本装置 SO_2 浓度水平和垂直分布特性测试结果如下:

1. 水平分布: 在 SO_2 进气量不变的情况下,对每一个水平点每隔 5 分钟测一次浓度,连续测试 5—6 次后,转测另一个水平点的浓度,以此获得 SO_2 浓度的水平分布情况。结果见表 2 和图 3。

2. 垂直分布: 在 SO_2 进气量不变的情况下,每次 5 分钟,连续 5—6 次测试每一个垂直测点的 SO_2 浓度,然后转测另一个垂直测点的浓度。结果见表 3 和图 4。

从表 2、表 3 的测试结果表明,罩体内 SO_2 浓度无论是水平分布还是垂直分布,均较均匀。浓度值经新复极差统计分析,差异不显著。标准差 $S = 0.03 - 0.09$; 标准误

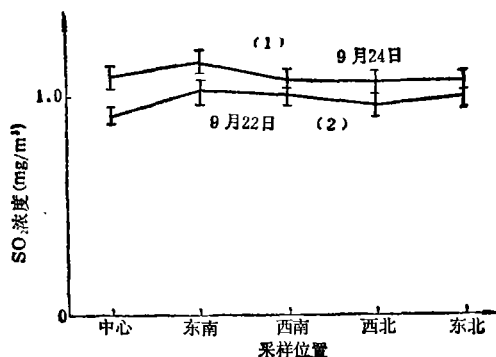


图 3 SO_2 浓度水平分布情况

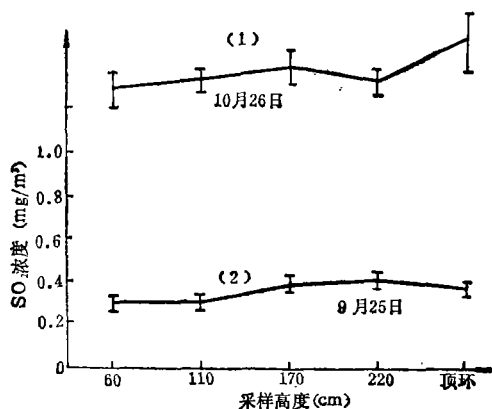


图 4 SO_2 浓度垂直分布情况

(CV) 一般不超过 10%, 仅仅在 9 月 25 日低浓度测定时标准误为 13.7%。

三、罩体内 SO_2 浓度与检测时间的关系

从理论上讲, 对一个在全路上实现了稳压稳流控制的熏气装置来说, 罩体内各点的 SO_2 浓度不应随着熏气时间的变化而有明显的变化, 也即浓度应保持相对稳定。为了验证这一特性, 于 11 月 2 日在供气流量 35ml/min 和采样点位置不变的情况下, 对开顶式熏气罩内高度为 60cm 的 5 个水平点, 在连续运转 6 小时前后, 分别进行了浓度测试, 结果见表 4。

从表 4 可见, 各测点在连续运转 6 小时前后所测得的 SO_2 浓度比较接近, 标准差 $S = 0.15$, 标准误 $CV = 10.8\%$ 。这再次表明整个罩体内 SO_2 分布是比较均匀的。在田间进行长时间的植物暴露试验, 环境因素变化较大, 为此一般允许浓度有 10% 的波动变化。

四、 SO_2 浓度与输入气量的关系

为了获得罩体内 SO_2 浓度与输入 SO_2 气量之间的变化关系, 于 10 月 15 日在测点位置定在高度为 60cm 的中心点处, 每隔一定时间, 改变一次 SO_2 进气量, 记录测得的 SO_2 浓度。结果见表 5 和图 5。

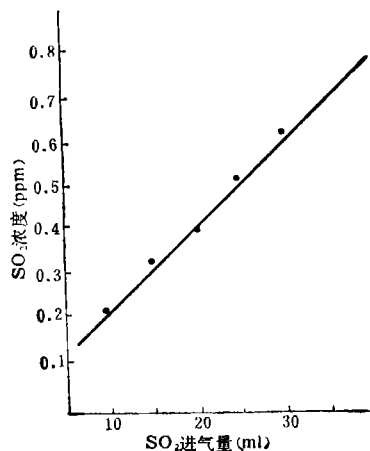
表 4 测试时间与 SO₂ 浓度*

采气水平方位		中 心		东 南		西 南		西 北		东 北	
采样时间		8:20—8:40	14:50—15:10	8:40—9:00	15:10—15:30	9:00—9:15	15:30—15:50	9:15—9:35	15:50—16:10	9:40—10:00	16:10—16:30
仪器测试 (mg/M ³)	观察值	1.6493 1.4419 1.5167	1.7315 1.5439 1.7227	1.5014 1.3671 1.5881	1.1954 1.0849 1.1257	1.4879 1.2957 1.3348	1.5405 1.3450 1.1988	1.3433 1.1427 1.1886	1.3365 1.5949 1.8227	1.4232 1.4759 1.3535	1.5762 1.6748 1.5983
	平均值	1.5359	1.5010	1.4855	1.1353	1.3728	1.3614	1.2249	1.5847	1.4175	1.6164

* 经统计各水平测点 SO₂ 的平均值 $\bar{x}$ = 1.4235; 标准差 S = 0.15; 标准误 CV = 10.8%

表 5 SO₂ 浓度与输入气量的关系

SO ₂ 进气量 (ml)		10	15	20	25	30	35
仪器测试 (mg/M ³)	观察值	0.6293 0.6684 0.6616 0.5732 0.6446 0.6021	0.9030 0.9421 1.0526 0.9217 0.9030	1.1631 1.107 1.0628 1.1886 1.1427 1.1818	1.6153 1.498 1.3433 1.6374 1.3722 1.4929	1.7666 1.6157 1.6493 1.9978 1.8142 1.6952	2.1916 1.8805 2.2800 1.8822 2.0063 1.8448
	平均值	0.6299±0.04	0.9445±0.06	1.141±0.05	1.4932±0.12	1.7598±0.13	2.0352±0.17
	相当 ppm 值	0.22	0.33	0.40	0.52	0.62	0.71

图 5 SO₂ 浓度与输入气量关系

从表 5 和图 5 表明,罩体内 SO₂ 浓度与进气量之间呈紧密的线性关系,每改变一次进气量,罩内 SO₂ 浓度随即发生同步变化。

讨 论

开顶式田间熏气装置是我国近年来才设计和组装起来的较先进的试验设备。衡量该装置可行性的一个重要技术参数是供试气体浓度场分布特性。根据本次实验对开顶式熏气装置内各测点 SO₂ 浓度实测数据的综观分析,表明我所组建的这套装置,无论是在垂直

和水平方向不同方位的测点,也无论是连续运转一定时间前后的同一测点,所测得的 SO₂ 浓度均比较一致。标准差 (S) 在 0.03—0.09; 标准误 (CV) 一般不超过 10%。这个结果与国外所提供的测试数据相接近^[7],从而论证了:

(1) 该装置技术设计和装配结构的合理性和正确性。

(2) 该装置作为熏气设备,从事长时间低浓度熏气试验的可行性。

(3) 该装置进行批量生产、推广应用的技术依据。

参 考 文 献

- [1] 陈树元等,生态学杂志,(4), p. 47—49(1983).
- [2] 陈树元等,南京中山植物园研究论文集,江苏科学技术出版社,(1984—1985)。(正在印刷排版之中)
- [3] 中国科学院上海植物生理研究所环保组,环境科学,(1), p. 44—48(1978).
- [4] Heagle, A. S., *J. Environ. Qual.*, 2, p. 365—368 (1973).
- [5] Mandl, R. H., *J. Environ. Qual.* 2, 371—376 (1973).
- [6] Olszyk, D. M. et al., *J. Environ. Qual.*, 9 (4), 610—615 (1980).
- [7] Heagle, A. S. et al., *Phytopathology*, 69 (1), 15—20 (1979).

天津碳酸盐草甸土锌当量的研究

张学询 王连平 宋胜焕

(中国科学院林业土壤研究所)

前 言

金属元素在土壤中的最大允许量,一直是农田污灌与污泥施用时应值得注意的问题。锌、铜、镍累积过多,能毒化土壤,危害作物与减低产量,从而提出了这些元素在土壤中的

安全容纳量。Leeper、Chaney 与 Chumbly^[1]在研究中提出了“锌当量”Zinc Equivalent (ZE) 的概念,认为在土壤中,锌、铜、镍(有效态, 0.1mol/lHCl 提取)对植物的毒性比为 1:2:8,为了表明它们的综合影响,以锌为基准,按相当锌的毒害浓度表示, $ZE = (Zn^{+2}$