

大气中 SO_2 的固相氧化研究

朱联锡 蒋文举 邹四维

(成都科技大学环境科学及工程系, 成都 610065)

摘要 研究了 MgO 、 CaO 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 V_2O_5 、 SiO_2 、 MnO_2 颗粒和工业燃煤、民用燃煤、冶金工业和建材飞灰以及四川部分城市实际大气颗粒物对 SO_2 的固相氧化作用。实验结果表明, 7 种单组分颗粒对 SO_2 的氧化能力顺序为: $\text{MnO}_2 > \text{MgO} > \text{CaO} > \text{Fe}_2\text{O}_3 > \text{Al}_2\text{O}_3 > \text{V}_2\text{O}_5 > \text{SiO}_2$; 污染源飞灰的氧化能力与该颗粒中所含强氧化剂和碱性成分有关, 其氧化能力大小为: 冶金工业飞灰 > 民用燃煤飞灰 > 建材飞灰 > 工业燃煤飞灰; 四川不同城市实际大气颗粒物的氧化能力为: 宜宾 > 自贡 > 重庆 > 峨眉山 > 乐山 > 成都。该研究结果为弄清四川酸雨成因和研究防治对策提供了科学依据。

关键词 二氧化硫, 颗粒物, 固相氧化。

大气中 SO_2 的固相氧化是 SO_2 氧化成酸导致雨水酸化的途径之一, 它强烈地依赖于颗粒特性及环境条件。国内外对此研究不多, 仅在某些单一成分颗粒物和燃煤飞灰上的 SO_2 氧化方面开展了一些工作^[1~4], 但是, 由于实验方法、颗粒物试样的不同, 所得的结论差别较大, 而且往往是相互矛盾的。本文结合四川的环境特点, 选取了不同的吸着试料(7 种单组分颗粒、4 种污染源飞灰和四川 6 个不同城市实际大气颗粒物), 研究 SO_2 与这些颗粒物的相互作用过程, 得到不同颗粒物对 SO_2 的平均氧化速率常数, 分析它们对 SO_2 的氧化能力, 进而从 SO_2 固相氧化致酸的角度解释四川酸雨的分布现状。

1 SO_2 在颗粒物表面上的氧化动力学实验模型

SO_2 的固相氧化是一个复杂的多相反应过程。该过程的动力学实验模型可采用描述大气中气态污染物与颗粒物之间相互作用的碰撞模型^[1]来表示, 实验研究的结果^[2~4]也证实了这一点。该模型所表示的大气中 SO_2 固相氧化速率为:

$$-\frac{d[\text{SO}_2]}{dt} = k[\text{SO}_2]$$

式中, $[\text{SO}_2]$ 是大气中 SO_2 浓度, k 是反应速率常数。

若 SO_2 的氧化产物均以 $[\text{SO}_4^{2-}]$ 计, 则上式可改写为:

$$\frac{d[\text{SO}_4^{2-}]}{dt} = k[\text{SO}_2]$$

因此, 根据 k 值的大小可以评估各种颗粒物对 SO_2 的氧化能力。

2 实验方法

2.1 实验流程

实验流程如图 1 所示。将称量后的颗粒物样品附着在滤盒中的滤纸上, 并置于反应器中(反应器内径 40mm, 长 20cm)。反应气由钢瓶中的 SO_2 与经活性炭过滤、增湿器增湿后的室内空气配制而成, 流量控制为 0.5L/min。

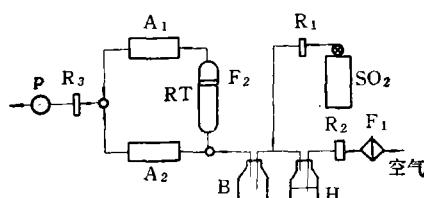


图 1 实验流程

A_1, A_2, SO_2 采样装置 B . 缓冲瓶 F_1 . 活性炭吸附管 F_2 . 颗粒保持器 H . 增湿器 P . 抽气泵 R_1, R_2, R_3 . 流量计 RT . 反应器

2.2 采样及分析方法

(1) 颗粒比表面积 用 Digisorb 2600 吸附仪采用低温氮吸附法测定。

(2) 颗粒化学成分 Si 用 ELKO-II 比色计采用钼兰比色法测定; Mn、V、Al₂O₃、CaO、MgO、Fe₂O₃ 用 ICP 1500 多道扫描仪 Y48 测定。

(3) SO₂ 用 2 个串联的玻孔吸收瓶(内装 10ml 0.04mol HgCl₄ 吸收液)组成的吸收装置采集, 采样流量 0.5L/min, 采样时间 5min; 分析方法采用盐酸副玫瑰苯胺法^[6]。

(4) SO₄²⁻ 颗粒上的 SO₄²⁻ 是在实验完毕后, 取下滤膜, 用 15ml 蒸馏水进行超声波洗脱, 使 SO₂ 的氧化产物转移到液相, 然后分析水中以 [SO₄²⁻] 表示的氧化产物含量。[SO₄²⁻] 采用比浊法测定^[6]。

2.3 吸着试料的选取及采集

(1) 单组分颗粒试样的选取 根据四川大气颗粒物分析结果^[7], 选取 7 种在实际大气颗

粒物中所占比重较大或对 SO₂ 氧化作用可能很大的单组分颗粒进行了实验, 它们的物理性质见表 1。

(2) 污染源飞灰 根据四川部分城市大气颗粒物源解析结果^[7], 选取 4 类有代表性的污染源飞灰进行吸着试验, 它们的物理特性及部分化学组成见表 2。

(3) 实际大气颗粒物样品 为了研究大气中颗粒物对 SO₂ 的固相氧化作用, 在四川 6 个不同城市进行了现场采样, 这些样品的部分化学组成见表 3。

3 结果与讨论

3.1 SO₂ 在单一组分试样上的氧化作用

(1) SO₂ 通过吸着试料前后的浓度变化图 2 表示了 Fe₂O₃、Al₂O₃、MgO、V₂O₅、CaO、SiO₂ 和 MnO₂ 7 种颗粒物对 SO₂ 的固相氧化反应的实验结果。从图中可以看出, 实验开始时, 试料活

表 1 单组分吸着试料的物理性质

样品	MgO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	V ₂ O ₅	CaO	SiO ₂	MnO ₂
比表面积 (m ² /g)	23.81	3.23	38.05	0.22	3.03	<0.5	3.84

表 2 污染源样品的物理化学特性

吸着试料	比表面积 (m ² /g)	部分化学组分含量 (μg/mg 尘)						
		Si	Mn	V	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃
建材	2.39	79.25	1.013	0.0583	57.45	531.0	16.50	35.80
工业燃煤	2.20	200.5	0.4695	0.1875	179.1	46.85	16.59	135.4
冶金工业	5.33	8.680	4.757	0.0904	2.600	11.00	7.450	591.5
民用燃煤	12.94	114.0	0.1379	0.202	139.5	82.3	46.90	107.5

表 3 不同城市大气颗粒物特性

城市	部分元素及化合物含量 (μg/mg 尘)						
	Si	Mn	V	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃
成都	109.56	1.14	0.07	65.42	75.03	20.62	38.01
重庆	70.67	1.71	0.30	128.33	119.76	16.07	95.48
自贡	54.14	1.86	0.27	213.30	282.42	10.21	24.40
宜宾	58.64	2.07	0.26	189.37	194.41	53.16	99.67
乐山	63.92	2.45	0.06	37.50	37.50	6.25	11.25
峨眉山市	62.09	1.47	0.08	25.43	38.70	10.87	18.00

性表面大, SO_2 的吸附速率及反应速率较大, 因而尾气中 SO_2 浓度相对都较低; 随着反应时间增加, 新生的不溶性硫酸盐在试料表面积累, 吸附与反应达到平衡, 尾气中 SO_2 浓度几乎保持不变, 但其反应量比初始反应量明显低; 当时间再增加后, 尾气中 SO_2 浓度有向原气浓度趋近的迹象, 说明颗粒物对 SO_2 的氧化能力与时间有关。

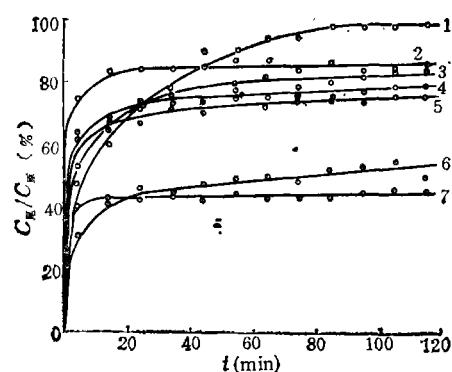


图 2 单一组分试料尾气中 SO_2 浓度变化
(温度 20±2°C, 相对湿度 78%)

1. Fe_2O_3 , 41.7mg, SO_2 21.35ppm 2. V_2O_5 , 28.6mg,
 SO_2 56.60ppm 3. SiO_2 , 995.2 mg, SO_2 46.55 ppm
4. CaO 19.7mg, SO_2 34.47ppm 5. MgO 27.7 mg,
 SO_2 39.78ppm 6. Al_2O_3 , 89.5mg, SO_2 29.75 ppm
7. MnO_2 , 10.1mg, SO_2 31.04ppm

(2) 不同试料对 SO_2 的氧化能力比较
根据每次试验测定的 $[\text{SO}_4^{2-}]$ 和原气中的 $[\text{SO}_2]$, 可由动力学模型计算出每种颗粒物的平均氧化速率常数 k , 并列于表 4 中。

从表 4 可以看出, 颗粒物对 SO_2 氧化能力顺序为: $\text{MnO}_2 > \text{MgO} > \text{CaO} > \text{Fe}_2\text{O}_3 > \text{Al}_2\text{O}_3 > \text{V}_2\text{O}_5 > \text{SiO}_2$ (按 k 值的大小排列)。

从图 2 及表 4 的数据, 可以计算出单组分颗粒对 SO_2 的平均消耗能力和转化能力, 见表 5。

从表 5 中可以看出, MnO_2 是一种强氧化剂, 虽比表面积不大, 但消耗 SO_2 及转化率均高, 故它对 SO_2 的作用以化学吸附和化学反应为主; MgO 、 CaO 是强碱性氧化物, 消耗 SO_2 的能力与转化能力均较强, 故以化学反应为主; Fe_2O_3 是一种催化剂, 它虽消耗 SO_2 量不多, 但转化率较高, 故亦以化学反应为主; Al_2O_3 是一种常用吸附剂, 吸附 SO_2 的能力较强, 但转化率不高, 主要是物理吸附; V_2O_5 是工业上生产 H_2SO_4 的催化剂, 活性温度 300—500°C, 虽吸附能力较强但转化率不高, 故在大气环境条件下氧化性不显著; SiO_2 是一种惰性氧化物, 其吸附和转化 SO_2 的能力均较弱, 几乎不起作用。

表 4 单组分试料的平均氧化速率常数

样 品	重 量 (mg)	温 度 (°C)	湿 度 (%)	反 应 时 间 (h)	原 气 浓 度 (ppm)	$[\text{SO}_4^{2-}]$ (μg)	k ($\mu\text{g SO}_4^{2-}/\text{ppm}$ $\text{SO}_2 \cdot \text{mg 粒子} \cdot \text{h}$)
Fe_2O_3	41.7	20	78	2	21.35	317.4	0.178
Al_2O_3	89.5	19	78	2	29.75	510	0.0958
MgO	27.7	22	78	2	39.78	576	0.2614
V_2O_5	28.6	21	78	2	56.60	267	0.0825
CaO	19.7	21	78	2	34.47	258	0.2269
SiO_2	995.2	22	78	2	46.55	339.6	0.0037
MnO_2	10.1	20	78	2	31.04	265.9	0.4241

表 5 单组分颗粒对 SO_2 的吸收及转化率

样 品	MnO_2	MgO	CaO	Fe_2O_3	Al_2O_3	V_2O_5	SiO_2
SO_2 消耗 ($\mu\text{g SO}_2/\text{mg 粒子}$)	310.3	80.5	87.8	17.4	31.5	67.8	2.27
SO_2 转化率 (%/ mg 粒子)	0.33	0.20	0.15	0.14	0.074	0.064	0.003

用。

3.2 污染源样品对 SO_2 的氧化作用

冶金工业、建材、民用燃煤和工业燃煤飞灰对 SO_2 的氧化作用如图 3 所示。从图中可以看出，它们与单一组分颗粒具有相似的特性。反应初期，吸附及反应速率大， SO_2 损耗多，出口 SO_2 浓度很低；随着时间增加，氧化反应达到平衡，出口 SO_2 浓度几乎不变。

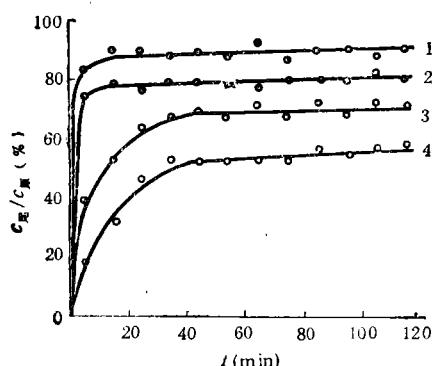


图 3 污染源尘样尾气中 SO_2 浓度变化

(温度 22°C, 相对湿度 78%)

1. 建材飞灰 58.0mg, SO_2 54.15 ppm
2. 民用燃煤
飞灰 11.1 mg, SO_2 18.99 ppm
3. 冶金工业飞灰
22.4mg, SO_2 24.22 ppm
4. 工业燃煤飞灰 22.8
mg, SO_2 12.15 ppm

污染源样品对 SO_2 的反应速率常数列于表 6，由表 6 可以看出，各尘样对 SO_2 的氧化能力顺序为：冶金工业飞灰 > 民用燃煤飞灰 > 建材飞灰 > 工业燃煤飞灰。

上述结果可以由单组分试验结果来解释。由前述研究知道， MnO_2 、 Fe_2O_3 和碱性成分

表 6 不同污染源飞灰的平均 k 值

样品来源	冶金工业	民用燃煤	建材	工业燃煤
k ($\mu\text{g SO}_4^{2-}/(\text{ppm SO}_2 \cdot \text{mg 粒子} \cdot \text{h})$)	0.6626	0.5479	0.2761	0.1805

($\text{MgO} + \text{CaO}$) 对 SO_2 的氧化作用大。在冶金工业样品中， $[\text{MnO}_2 + \text{MgO} + \text{CaO} + \text{Fe}_2\text{O}_3]$ 为 $617.48 \mu\text{g}/\text{mg}$ 尘，民用燃煤 $238.09 \mu\text{g}/\text{mg}$ 尘，建材 $584.9 \mu\text{g}/\text{mg}$ 尘，工业燃煤 $199.58 \mu\text{g}/\text{mg}$ 尘，故冶金工业样品的氧化能力最强，工业燃煤飞灰最弱。值得注意的是，民用燃煤飞灰中 $[\text{MnO}_2 + \text{CaO} + \text{MgO} + \text{Fe}_2\text{O}_3]$ 含量并不高，然而其氧化作用仅次于冶金飞灰，其原因可能是民用燃煤飞灰的比表面积大（为建材和工业燃煤飞灰的 5—6 倍），吸附 SO_2 的能力强。该结果对研究广大农村出现酸雨有重要意义。

3.3 实际大气颗粒物对 SO_2 的氧化作用

通过测定不同反应时间内颗粒物上的 SO_4^{2-} 生成量，可以得到实际大气颗粒物上 SO_4^{2-} 生成量随时间的变化曲线，见图 4。

由图 4 得到的不同城市大气颗粒物平均氧化速率常数列于表 7。从表 7 可以明显看出，

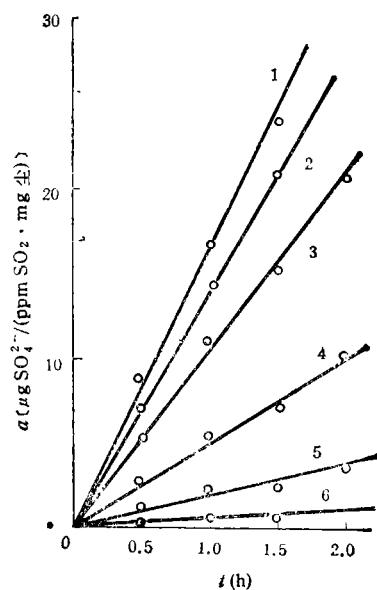


图 4 不同地区大气颗粒物对 SO_2 的氧化曲线

1. 宜宾 2. 自贡 3. 重庆 4. 峨眉 5. 乐山 6. 成都

表 7 不同地区大气颗粒物的平均 k 值

城市	成都	重庆	自贡	乐山	宜宾	峨眉山市
k ($\mu\text{g SO}_4^{2-}/(\text{ppm SO}_2 \cdot \text{mg 粒子} \cdot \text{h})$)	0.5	10.8	14.4	2.1	17.3	4.9

重庆、自贡、宜宾的大气颗粒物对 SO_2 的氧化能力较强,乐山、峨眉山市次之,成都最弱。这一结果,从 SO_2 在颗粒物表面氧化的角度能解释四川酸雨的实际情况,即:重庆、宜宾、自贡酸雨最严重,乐山、峨眉山市次之,成都最弱。

这一结果也可以从各城市大气颗粒物组成来分析。从表 3 中可以明显看出,宜宾、自贡、重庆大气颗粒物中催化剂和碱性氧化物含量明显比其它城市高,而乐山、峨眉山次之,成都最低。

把实际大气颗粒物与污染源样品和单组分颗粒物的氧化能力进行比较可以发现, $k_{\text{实际大气}} > k_{\text{污染源}} > k_{\text{单组分}}$ 。出现这种状况可能是以下原因造成的:①实际大气颗粒物和污染源颗粒含有多种元素和化合物,它们的氧化能力并不只是这些元素和化合物的氧化能力的迭加,可能还存在协同效应。②比表面积差异,实际大气颗粒物粒径小,比表面积最大,吸附、氧化能力较强;单组分颗粒粒径最大,比表面积最小,故吸附、氧化能力也较低。

按照 1990 年四川各城市大气中 SO_2 和 TSP 的年日均值,根据表 7 中的数据,可以计算出大气中 SO_2 固相氧化成酸的转化速率,见表 8。从表 8 中可以看出, SO_2 的固相氧化率与该地区 1990 年雨水酸度的顺序较为吻合。

大气颗粒物与 SO_2 相互作用的实验表明,在大气中的颗粒物会吸着 SO_2 ,成为浓缩、传递 SO_2 的载体,构成对人体的危害;吸着的 SO_2 进一步氧化,可形成硫酸、硫酸盐,导致酸沉降。

表 8 1990 年不同城市 SO_2 的固相氧化率及雨水 pH

城市	$\text{SO}_2^{\text{(1)}}$ (mg/m^3)	TSP ⁽¹⁾ (mg/m^3)	转化率 α (%/h)	pH ⁽¹⁾
成都	0.07	0.32	0.004	4.86
重庆	0.35	0.49	0.123	4.22
自贡	0.13	0.30	0.101	4.61
乐山	0.22	1.08	0.053	4.55
宜宾	0.12	0.29	0.117	4.35

¹⁾ 引自成都科技大学,四川省七·五重点科研“四川酸雨成因及防治对策”研究报告,1992

因此,控制污染源的颗粒物排放量,降低大气中颗粒物浓度,对缓解四川酸雨危害,消除大气污染有着十分重要的作用。

4 结论

本文结合四川的实际情况,研究了单组分颗粒、污染源飞灰及实际大气颗粒物样品与 ppm 级 SO_2 之间的相互作用过程,取得了以下结果:

(1) 对单组分颗粒而言,像 MnO_2 、 Fe_2O_3 、 MgO 、 CaO 这类强氧化剂或碱性氧化物对 SO_2 的氧化能力最强,基本上是以化学吸附和化学反应为主; Al_2O_3 对 SO_2 主要是物理吸附; V_2O_5 在大气环境条件下氧化性不显著; SiO_2 则对 SO_2 几乎不起作用。7 种氧化物对 SO_2 的氧化能力顺序为: $\text{MnO}_2 > \text{MgO} > \text{CaO} > \text{Fe}_2\text{O}_3 > \text{Al}_2\text{O}_3 > \text{V}_2\text{O}_5 > \text{SiO}_2$

(2) 对污染源飞灰的研究表明,尘粒中强氧化剂及碱性成分对 SO_2 的氧化起主导作用。4 种污染源飞灰对 SO_2 氧化能力的大小顺序为:冶金工业飞灰>民用燃煤飞灰>建材飞灰>工业燃煤飞灰

(3) 对不同城市大气颗粒物的研究表明:宜宾、自贡、重庆三地的大气颗粒物对 SO_2 的氧化能力最强,峨眉山、乐山次之,成都最弱,这和四川酸雨的分布较为吻合。它从 SO_2 固相氧化成酸的角度为解释四川酸雨成因和研究防治对策提供了科学依据。

参 考 文 献

- 1 Judeikis H S, Siegel S. *Atmos. Environ.*, 1973, 7:619
- 2 指宿光嗣. 大气污染学会誌. 1987, 22(1): 1
- 3 张秋彭等. 环境科学. 1982, 3(5): 6
- 4 树尾直人. 大气污染学会誌. 1983, 18(3): 195
- 5 污染源统一监测分析方法编写组编. 污染源统一监测分析方法(废气部分). 北京: 中国标准出版社, 1983: 25—28
- 6 中国预防医学中心卫生研究所编. 大气污染监测方法. 北京: 化学工业出版社, 1984: 823—825
- 7 朱联锡等. 城乡生态环境. 1991, (3—4): 20

Abstracts

HUAN JING KEXUE Vol. 14 No. 2, 1993

Chinese Journal of Environmental Science

Chin. J. Environ. Sci., 14(2), 1993, pp

16—19

Because of too many unknown factors in the propagation of noise, the prediction of noise distribution by using conventional physical model is not very accurate at distant observation-points from sound source. A gray system model for the prediction of noise propagation given in this paper was proposed. At first the general GM(1,1) model describing one-dimentional distribution of physical parameters in non-intrinsic grey system is given, then the initial data are produced by computer simulation in the effective scope of he model, finally, the pridecture data of gray model are obtained. The predicted results of GM(1,1) method at distant observation points are more accordant with measured data than those obtained with by computer simulation.

Key words: traffic noise, noise distribution, gray system model.

Oxidation of SO₂ on the Surface of Particles in the Atmosphere. Zhu Lianxi, Jiang Wenju et al. (Dep. of Environ. Sci. and Eng. Chengdu University of Science and Technology, Chengdu 610065): *Chin. J. Environ. Sci.*, 14(2), 1993, pp. 20—24

The oxidation of SO₂ on the surface of seven kinds of single particles, four kinds of fly ashes from different sources and six air particle samples from different cities were studied. The ability of the oxidants to accelerate the oxidation of SO₂ is in the following order: MnO₂>Mgo>CaO>Fe₂O₃>Al₂O₃>V₂O₅>SiO₂. The oxidation ability of fly ashes is closely related to the content of strong oxidants and alkaline compounds in the particles. The order of the sources of particles in their ability to accelerate the oxidation of SO₂ is metallurgical fly ash>civilian use coal fly ash>building material fly ash>industry use coal fly ash. For air particle samples at different cities in Sichuan, the order is: Yibin>Zigong>Chongqing>Emeshan >Leshan >Chengdu. This results provide scientific basis for understanding the causes of Sichuan acid rain and countermeasure for acid rain control.

Key words: SO₂, acid rain, surface oxida-

tion, SO₂.

Study on Combined Effects of High Dosages of Selenium and Cadmium Fed to Rats on GSH-px Activities in Blood and Tissues. Lu Wenqing, Yang Chengfeng et al. (Dept. of Environ. Health, Tongji Medical University, Wuhan 430030): *Chin. J. Environ. Sci.*, 14(2), 1993, pp. 25—27

The artificial synthesis diets were fed to SD rats for 12 weeks to examine the combined effects of high dosages of selenium(5.5mg/kg) and cadmium (20.4 mg/kg) on GSH-px activities in blood and tissues (heart, liver, kidney, lung, brain and spleen). The results showed that the blood GSH-px activities of rats fed orally with high dosages of selenium and cadmium together increased significantly, and the decrease in blood GSH-px activities in rats fed orally with a high dosage of selenium or cadmium alone was antagonized. The decreases in GSH-px activiries of liver, kidney, lung and spleen due to feeding orally with a high dosage of selenium or cadmium alone were antagonized by feeding orally with high dosages of selenium and cadmium simultaneously. But the administering orally with high dosages of selenium and cadmium led to a significant decrease in GSH-px activites in rats brain.

Key words: selenium, cadmium, GSH-px activity, rat toxicological experiment.

Study on Sodium Alginate and Polyvinyl Alcohol as Entrapping Agents. Wu Xiaolei, Liu Jianguang et al. (Dept. of Environ. Eng. Tsinghua University, Beijing 100084): *Chin. J. Environ. Sci.*, 14(2), 1993, pp. 28—31

In this study, two materials, namely, sodium alginate and polyvinyl alcohol (PVA) were used as entrapping agents to produce immobilized microbial beads. Through orthogonal test, the optimal conditions of entrapping were determined for the two agents by using TOC removal efficiency as the primary criterion and bead strength as the auxiliay criterion. Comparisons were also made ber-