

酸雨形成条件的实验室模拟

洪 盛 茂

(浙江省上虞县大气本底监测站)

提 要

本文用实验室模拟酸雨形成条件的方法来研究 SO_2 在不同系统($\text{SO}_2-\text{H}_2\text{O}$ 系统、 $\text{NH}_3-\text{SO}_2-\text{H}_2\text{O}$ 系统)中的氧化情况。研究表明, SO_2 的氧化与其在不同系统中的暴露时间有关,与系统中水滴的表面积大小有关。

一、实验装置及方法

本实验的实验装置如图1所示。实验前,将水滴喷挂在一个直径 10μ 左右石英纤维丝缠制的方形格网上,然后对喷挂的水滴进行显微照相。在进行显微照相时,水滴样品的周围应保持相当高的相对湿度($>95\%$),防止水滴在显微照相时有蒸发现象产生。显微照相后将样品放入反应腔内取样,取样时间为5min和15min,取样后再进行显微照相。

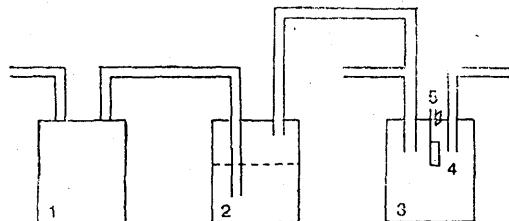


图 1 酸雨形成条件实验室模拟装置
1. 抽气泵, 2. 盛水瓶(蒸馏水), 3. 反应腔,
4. 石英纤维丝方形格网, 5. 出气孔

用抽气泵抽取空气经过水后产生水汽,同时除去了杂质,成为比较纯洁的空气,它以流量 $30000\text{ml}/\text{min}$ 流入反应腔,然后根据实验要求输进 SO_2 或同时输进 SO_2 和 NH_3 , SO_2 的流量控制在 $30\text{ml}/\text{min}$, NH_3 的流量控制在 $4\text{ml}/\text{min}$ 。

二、实验结果与分析

实验中水滴取样是对两种取样时间(即水滴在反应腔内充满水汽时的暴露时间)5min和15min及三种不同类型(I, 不通 NH_3 、不通 SO_2 、通水汽。II, 不通 NH_3 、通 SO_2 、通水汽。III, 通 NH_3 、通 SO_2 、通水汽。)进行的,水滴取样前后都要进行显微照相,冲洗后的照片上的水滴用读数测微镜*读出直径大小,通过观察水滴在取样过程中的大小变化可以在一定程度上了解 SO_2 在水滴中的液相氧化和液相催化氧化作用。通过比较这两种氧化速率,可了解 NH_3 对 SO_2 氧化的作用。

为确定生成的硫酸或硫酸铵的质量与水滴大小、水滴表面积、水滴取样时间的关系,先必须了解水滴在水汽中的变化及不同取样时间水滴在水汽中的变化情况(见图2)。

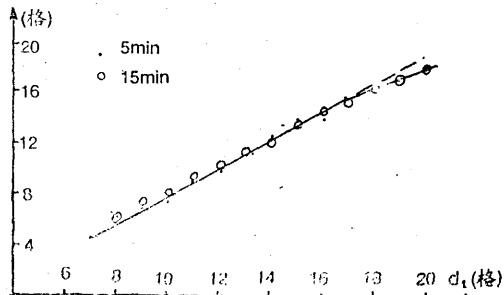


图 2 5分钟和15分钟 I类(不通 NH_3 , SO_2 ,只通水汽)水滴变化情况

*读数测微镜的读数单位是格,经标定,每格=20.8 μm 。为方便起见,以下图中水滴直径单位用“格”。

图2为不同取样时间(5min和15min)时不通NH₃、不通SO₂、通水汽时水滴的变化状况。由图可见,水滴取样后减小得比较有规律,图中的点趋于一直线,该直线的斜率小于1,表明水滴在取样过程中有蒸发现象,而且水滴在很短的时间内(不超过5min)就蒸发减小到一定大小,当取样时间再延长时,水滴大小几乎无变化。5min和15min两种取样时间的水滴变化相差不大,取样后它们的点相互交错,趋于同一直线。这是因为取样时,水滴表面的水汽压比周围水汽(即反应腔内的水汽,相对湿度为90%)的水汽压稍高一些,水滴表面出现蒸发。当水滴表面的水汽压与周围水汽的水汽压相同时,水滴不再减小,这种过程比较迅速。

从图中还发现,当水滴直径>350μ时,水滴取样后的点偏离虚直线,出现一个小折线,折线斜率更小,这表明较大的水滴由于表面水汽压较大,水滴蒸发减小较多。

以上分析表明,水滴在相对湿度为90%的水汽中能在较短的时间内就减小到一定大小,当取样时间再延长时,水滴不再继续减小。如果充入其它气体(如本模拟实验中的SO₂和NH₃),水滴若发生减小现象,就表明水滴已经吸收所充入的气体,并且在水滴中这些气体也已经发生化学反应,产生新物质。这是因为当水滴吸收气体并出现新物质后,水滴表面的水汽压会出现一定程度的增加,水滴由于蒸发再度减小。

图3是取样时间为15min时三种不同类型的取样结果。图中I是不通NH₃、不通SO₂、通水汽时的水滴变化,II是不通NH₃、通SO₂、通水汽时的水滴变化,III是通NH₃、通SO₂、通水汽时水滴的变化状况。

由图可知,当水汽中加入SO₂时,水滴有一定的减小。这表明SO₂在水汽中被水滴吸收并发生液相氧化。当水汽中同时通入NH₃和SO₂时,水滴的减小程度增大。这是

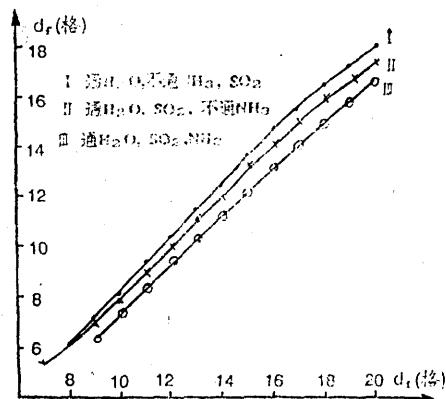
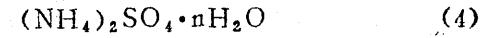
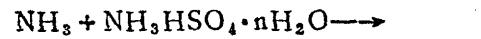
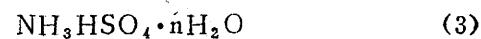
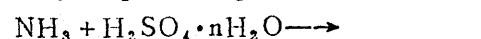
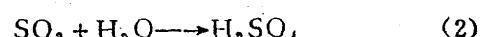


图3 15分钟时三种不同类型的变化情况

因为NH₃和SO₂在水汽中形成一个NH₃—SO₂—H₂O系统, NH₃和SO₂被水滴或水汽吸收后, SO₂在以NH₃作为催化剂时发生液相催化氧化, 这种氧化机制为:



(3)、(4)中的产物是含盐的胚胞,是产生催化氧化的中间体。只要固定了NH₃, 胚胞粒子的产生是连续的, 能中和催化氧化产生的酸, 同时由粒子固定SO₂, 加速了SO₂的氧化过程。

比较图中的II、III两条线可知, SO₂的液相催化氧化速率比液相氧化速率要快, 从曲线变化可知, 两者速率相差值随水滴直径增大而增加。两种氧化速率皆随水滴直径的增大而增加, 氧化产生的硫酸和硫酸铵的质量随直径增大而增加。

图4是通入NH₃、通入SO₂、通入水汽时经过不同取样时间(5min和15min)的d_f²-d_f³的关系曲线, 图中d_f²代表取样前水滴的表面积, 而d_f³则代表取样后水滴的体积, 表征着SO₂经过液相催化氧化产生的硫

酸铵质量（据前面的分析， d_f 越大，产生的硫酸铵的质量越大）。图中上面一条是取样时间为5min时水滴体积变化，下面一条则是取样时间15min的情形。

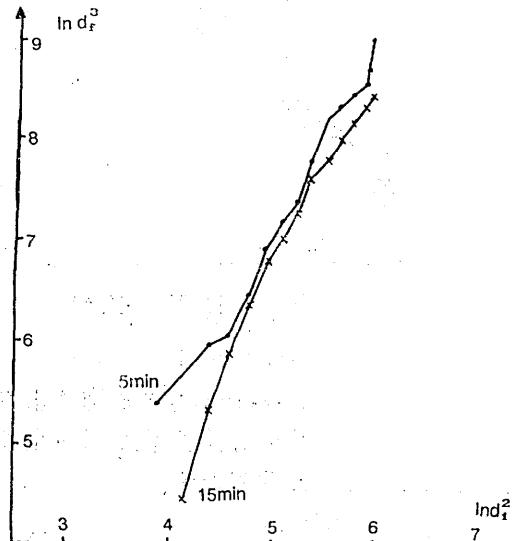


图 4 5分钟和15分钟通NH₃、通SO₂、通水汽时的水滴表面积对比图

由图4可见，SO₂液相催化氧化产生的硫酸铵量随水滴表面积的增大而增加，也随着取样时间的延长（从5min增加到15min）而增加。水滴直径<200μ时，随着水滴表面积的增加，当取样时间延长时，SO₂液相催化氧化产生的硫酸铵的增加量由大变小。而水滴直径在200—300μ之间时，随着取样时间的延长，氧化产生的硫酸铵量有一定的增

加，但增加的值与表面积关系不大。水滴直径>300μ时，随着取样时间的延长，氧化产生的硫酸铵量随水滴表面积增大而迅速增加。这表明SO₂液相催化氧化速率与水滴表面积和取样时间有关。

由于水滴和扩散气体(NH₃和SO₂)间的反应速率可以由气相扩散、表面的物理化学作用速度及液相中的扩散等其中任何一种控制。SO₂的液相催化氧化速度是由NH₃扩散到水滴表面的速度和每个NH₃分子撞击液滴转化成硫酸铵的速率而决定。当表面积增大时，NH₃在水滴表面附近的分散程度增高，催化效率随之增高。至于不同表面积（如前面分析的<200μ、200—300μ、>300μ）SO₂的催化氧化速率不同，其中原因尚有待研究。

三、小结

由前面的分析可知，SO₂在不同系统中的氧化效益不同，SO₂的液相催化氧化速率快于液相氧化速率，氧化产生的硫酸和硫酸铵随取样时间的延长而增加，随着水滴表面积的增大而增加。SO₂在NH₃—SO₂—H₂O系统中的液相催化氧化速率，大于在SO₂—H₂O系统中的液相氧化速率。表明当NH₃作为催化剂存在时，SO₂的氧化过程加快。