

大气污染物的非均相化学反应

苏维瀚

(中国科学院环境化学研究所)

最近十余年来非均相化学反应在大气化学中的地位日益显著,关于这方面的工作和文章甚多,唯常散载于化学、气象学、地球化学、化学工程杂志中,使用的名词也各异,如非均相(Heterogeneous)、多相(Multiphase)等,它们基本上是指反应体系中存在着两相以上的物质状态。以研究化学反应来看,为了与均相反应区别,似乎以用“非均相”这个词为宜。为改善大气质量,需要深入研究大气污染物的化学反应,有必要对大气污染物的非均相化学反应问题探讨。

最为人们所熟知的非均相反应过程是空气中的海盐微粒的氯化钠与酸性气体(SO_2 , NO_x)作用,形成硫酸钠或硝酸钠而放出氯化氢^[1]。Miller等人从海上大气气溶胶样品分析结果发现氯离子浓度低于能与钠离子匹配的氯离子浓度,是这个非均相反应可能发生的间接证明^[2],实际上大气中的非均相反应种类繁多而过程甚为复杂。

在 SO_2 转化为 SO_4^{2-} 、 NO_x 转化为 NO_3^- 和其它污染物的反应中非均相的反应占有一定的地位,而且反应的类型也很多。非均相反应可能发生于溶液中、金属氯化物颗粒表面或烟炱颗粒表面上。非均相反应过程可能包括气体的吸附或吸收、溶液在颗粒表面上或颗粒内部进行催化反应等物理-化学过程。这些过程组成的非均相反应具有热力学可行性。例如,铵离子浓度增加有利于促进 SO_2 液相氧化;硝酸铵随温度的升降而挥发分解或冷凝;酸性气体直接与颗粒物进行反应等,这些变化趋势都严格服从热力学规律。

七十年代初期曾有许多研究工作考察 SO_2 氧化的均相过程,对于硝酸盐的形成过程更是比较普遍地认为与均相反应关系密切。随着对于气溶胶体系认识的日益深入,逐渐感到只考虑均相反应不能对大气化学反应过程得到合理的认识,所以非均相反应在大气化学中的作用又重新被注意。

一、非均相过程的直接证明

在大气中污染物的非均相反应与均相反应、扩散、混合、沉降等过程同时存在,故长期难以取得单纯的非均相反应的直接证明。最近有人在云的外边进行测量和在云的前后左右收集云水,表明在云中形成 SO_4^{2-} 是非均相反应的证明。

Lazrus等人^[3]在俄亥俄河谷上空的研究工作证明,在云水中的非均相过程是一些 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 的主要形成过程。Hegg等人^[4]在洛杉矶上空和华盛顿州上空的对流层底部

的云内和附近取了样,他们发现有时在云中形成 SO_4^{2-} ,但在不是每次实验中都产生 SO_4^{2-} 。从表1结果可以看出,在云中生成一定量的 SO_4^{2-} 。计算的 SO_2 氧化速率与云的pH值有关。其中有两次实验的反应速率在短时间内很大(大于 $100\% \text{SO}_2 \cdot \text{h}^{-1}$),比现有模式的估算值要大得多,也许是 H_2O_2 氧化反应机理起了作用。在较长时间里反应速率明显地降低,显然是由于云的酸化限制了 SO_2 的吸收过程。Hegg得到的反应速率与pH值的关系见图1。图中的虚线表示两种不同的非均相氧化途径:(1)溶解了的氧和臭氧反应过程;(2)溶解了的氧和臭氧反应过程再加上溶解的 H_2O_2 氧化反应。 H_2O_2 在反应过程中对酸度的敏感性小于 O_2 和 O_3 。在云中测得产生的 SO_4^{2-} 比经上述二个途径估算产生的 SO_4^{2-} 多。原因何在?迄今尚未有解释。

表1 华盛顿州上空云中 SO_4^{2-} 生成速率及有关参数

日期	参数	温度 (°K)	周围 O_3 浓度 (ppb)	云中 SO_4^{2-} 的 生成时间(min)	周围 SO_2 浓度 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	云中的pH	云中 SO_4^{2-} 生 成量($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	SO_2 氧化速率 ($\% \text{h}^{-1}$)
1980.5.15		266	40	9	7.8	5.9	4.2	300
1979.7.13		263	未测出	5.8	7.0	4.4	0.46	70
1980.6.9		274	40	31	14.8	4.3	0.31	4
1980.9.3		258	30	3	5.8	5.1	0.63	200

大气污染物变化的非均相过程的另一个事实是 NH_4NO_3 与 HNO_3 、 NH_3 之间的关系^[6]。 NH_4NO_3 的平衡过程与温度关系密切。在 35°C 相对湿度低于潮解湿度($\sim 50\%$)时,大气中要有 $53 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ($\sim 21\text{ppb}$) HNO_3 才能维持 $\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{HNO}_3(\text{g}) + \text{NH}_3(\text{g})$ 固气平衡,因此在大气中若 HNO_3 低于 $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 则仅能形成少量 NH_4NO_3 。当湿度大于

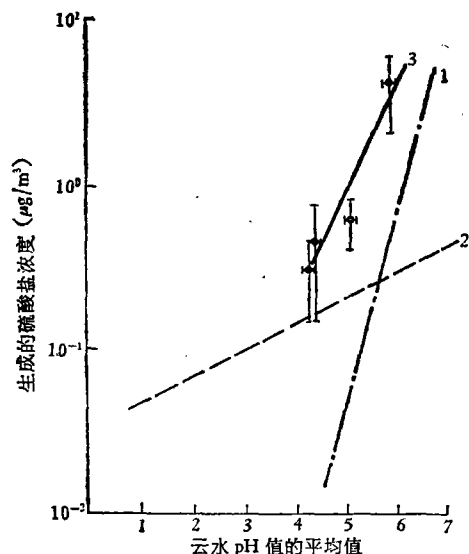


图1 华盛顿州上空空中形成 SO_4^{2-} 与 pH 值的关系

1. 液滴中 O_2 和 O_3 氧化的理论计算结果
2. 液滴中 O_2 、 O_3 和 H_2O_2 氧化的理论计算结果
3. 实验结果

NH_4NO_3 的潮解点时固气平衡不再存在,而需研究 NH_4NO_3 水溶液化学。 NH_4NO_3 在溶液滴中的稳定性与温度的关系还是个未知数。在实际测量结果中约有 1/3 数据能处于平衡状态,而且都是夜间或黎明时的数据,此时温度较低(约 $14-22^\circ\text{C}$),测量 HNO_3 浓度为 $9-30 \mu\text{g}/\text{m}^3$, NO_3^- 浓度为 $6-28 \mu\text{g}/\text{m}^3$,白天的数据均未达到平衡, NO_3^- 浓度低于 $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。

至于间接证明非均相反应在大气化学中的重要性材料,则为数甚广,如颗粒中的 SO_4^{2-} 含量和 SO_2 转化速率与湿度的高低相关较好,说明大气中液滴的存在或颗粒物表面湿润程度对 SO_2 转化非均相过程的贡献。

二、在金属化合物表面上的非均相反应

气溶胶颗粒中有相当多的金属氧化物和盐, 其中某些金属离子参与大气污染物的化学反应进行中和或置换反应, 另一些金属化合物则起催化剂的作用。在云中、雾中、雨滴中和空气较湿润时, 颗粒物的表面上存在着液膜, 或者完全淹没于水中。湿润颗粒物的示意状况可以图 2 表示。

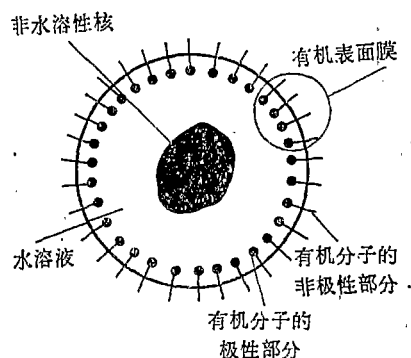


图 2 大气气溶胶结构示意图

有一层液膜的气溶胶颗粒或水滴大致可以按图 2 描述: (1) 有一个不溶解的核, 过渡金属的化合物可能存在于此核的表面上^[6];

(2) 此核被水溶液所包围。此水溶液约为总重量的 30%, 其中含有可溶性无机物和有机化合物^[7]; (3) 在水溶液的表面上常常有一层有机物的膜^[8], 这些有机物的有极性的一端向着核, 当颗粒物存在于大气中时这层有机膜会聚结和变厚。这种情况适合于气溶胶颗粒物和雨滴, 飞灰颗粒物初离污染源不久还来不及

形成水层或有机物薄膜。

Weschler^[9]认为过渡金属的非均相催化过程是指催化剂与反应物存在于不同的相中的催化过程, 是指过渡金属化合物存在于核的表面上, 而反应物(气体、液体或固体)溶于包围在核外面的液体之中, 不考虑溶于液相中的过渡金属的作用而考虑非均相的液相催化氧化问题。若非均相反应按这种机制进行, 则应考虑以下几个问题:

1. 大气气溶胶中过渡金属的储量

化学元素周期表中第一列过渡金属在气溶胶中的含量相当大, 具体数字见表 2。按浓度数值大小可再分为四组, 每一组的浓度值相差一个数量级。钴、钨、汞、银的浓度甚低, 不可能对非均相反应有什么催化作用。在有飞灰的地方, 飞灰在烟气中的浓度比

表 2 过渡金属在大气体系中的浓度

元素	气溶胶颗粒物浓度范围 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)			飞灰浓度范围 (ppm)		降水浓度范围 ($\mu\text{g}/\text{l}$)	
	城市	非城市	全球	燃油	燃煤	城市	野外
Fe	1.1—2.1	0.19—0.51	0.5—2.0	—	$(4 \times 14) \times 10^4$	12—1800	1—2800
Cu	0.15—0.26	0.16—0.36	0.01—0.80	~500	30—400	8—120	0.4—150
Zn	—*	—	0.10—0.80	40—400	20—1200	18—180	1—310
Ti	0.03—0.05	0.009—0.028	0.10—0.08	300—400	100—7000	36	—
Mn	0.04—0.08	0.004—0.018	0.01—0.12	200—500	50—500	1.9—26	0.2—84
V	0.016—0.052	0.004—0.008	0.01—0.10	$(1-3) \times 10^4$	200—500	16—68	0.13—23
Ni	0.014—0.018	0.002—0.011	0.008—0.05	$(4-23) \times 10^3$	200—600	2.4—110	0.1—48
Cr	0.006—0.009	0.002—0.003	0.005—0.02	100—1000	100—1000	0.15—15	0.01—30
Cd	0.001—0.004	0.0001—0.0005	0.001—0.010	1—4	2—2200	0.5—2.3	0.08—46
Co	0.001	0.0002	0.0003—0.003	50—500	5—70	1.8	0.01
Se	—	—	0.0001	< 1—5	10—50	—	—
Hg	—	—	0.0002—0.002	< 1	< 1	—	—
Ag	—	—	0.001—0.003	< 1	< 20	—	—

* 表示尚未测准。

气溶胶中颗粒物的浓度大,且在这两个体系中各元素的相对量也不同,在飞灰中钼和镍的相对含量较高。降水中按各元素含量大小排列的次序基本上与在气溶胶中的相似,云水的密度约为 $1\text{g}/\text{m}^3$ ^[10]。将降水中各元素的浓度转算为气体中的数值,则各元素在大气中和在降水中的浓度比例相似。这个现象说明大气颗粒物在形成液滴时起核的作用和可能参加污染物转化过程而起催化剂的作用。

2. 过渡金属的化学状态

许多文献报导了大气中金属元素的浓度,但是不能说明各种元素的化学状态,过渡金属在颗粒中的化学状态与其来源有关。在表3中把八个过渡金属分为富集了的、中等的和未富集三类。富集了的元素主要来自冶炼业、燃烧、焚烧等污染源,常以氧化物、氢氧化物和碳酸盐等化合物出现。Cu、Zn化合物常来自附近的污染源,也许那些未富集的化合物更活泼。未富集的元素基本上来自自然源。

表3 常见过渡金属的化学状态

元 素	化 学 状 态
Cu, Zn	富集了的——氧化物、氢氧化物、碳酸盐
Fe, Mn, V, Ni, Cr	中等的——氧化物、氢氧化物、碳酸盐
Ti	未富集的—— TiO_2 , FeTiO_3

3. 常见过渡金属的价态

常见过渡金属的价态可在元素周期表查出。一个良好的氧化-还原催化剂的条件是在其表面上具有能发生阳离子改变价态($\text{Mn}^{2+} \rightleftharpoons \text{Mn}^{3+}$)的位置(中心)。这个氧化-还原中心具有相当大的电子交换活性。按固态化学的概念,控制电子交换的氧化还原系统的作用可以被认为是固态表面上的费密能(Fermi energy)在控制未成对电子的交换^[11]。因此,具有一种价态的Zn大约不是一个有效的氧化-还原催化剂。Mn、V、Cr、Ni、Fe、Cu、Ti具有相差几个电子的数种价态。因此,它们可能有较好的电子交换活性,促进氧化-还原反应。

4. 成键趋势

一个含有过渡金属的化合物若有催化作用,它可能具有与反应物形成弱键的作用。1950年Dowden注意到:在d电子轨道部分被充满的过渡金属化合物上有利于非均相催化过程中所需的配位键的形成。这种观点为Giordano的工作所验证^[12]。如图3所示,在 NH_3 氧化过程中过渡金属表现出了催化作用。但是这只是一种宏观现象。实际上过渡金属表面键的强度既依赖于反应物和反应生成物的性质,也依赖于过渡金属化合物的性质,周围的气氛和反应条件也有影响,是各个因素的综合作用的表现。事实上在催化剂和反应物之间不一定必须形成化学键才有催化作用,外层电子的传递也可以引起催化作用。

依照对前面四个因素讨论的结果,可以认为在大气气溶胶中可能是非均相反应催化剂的过渡金属为铁、锰、铜、钛、钒、镍、铬、锌。在它们中间铁在大气中的含量较大,虽然一部分铁以硅酸铁、硅铝酸铁、硫化铁的形式存在,但氧化铁和氢氧化铁是主要成

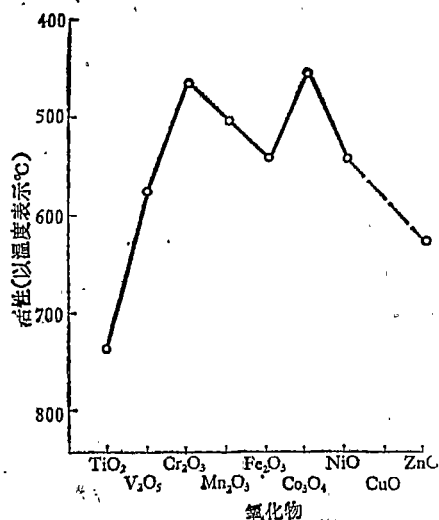


图 3 过渡金属氧化物对氨氧化的催化作用
(以氧化 5% 的氨所需的温度表示)

步骤:

- (1) 污染气体由气相转到气液界面上;
- (2) 污染气体经过界面穿过液体转到核表面;
- (3) 污染气体被吸附在核表面;
- (4) 在核表面上发生化学反应;
- (5) 反应产物从核表面上脱附或留下;
- (6) 反应产物 (气体) 经过液体并穿过气液界面;
- (7) 反应产物 (气体) 离开气液界面进入大气。

比较催化反应和非催化反应的速率才能看出过渡金属的催化作用。因此需要估算出催化反应速率的上限。在非均相催化反应过程中起控制作用的可能步骤是 (1)、(2)、(4)。因为核表面上有足够的反应中心和反应产物在液相中不易饱和, 其它步骤的速率足够快。

(1) 碰撞速率 = $0.11[G]/s$, $[G]$ 为反应物在气相的浓度。

(2) 传质速率 = $3.2 \times 10^{-4}[G]/s$

(4) 在过渡金属表面上的反应速率 $\cong 10^{13} \text{ mol/s} \cdot \text{m}^3$

当反应浓度为 0.01、1、100 ppb 时, 这三个步骤的上限速率数值列于表 4。

表 4 主要控制步骤的上限速率 ($\text{mol/s} \cdot \text{m}^3$)

气体浓度 (ppb)	(1)	(2)	(4)
0.01	3×10^{13}	9×10^{10}	1×10^{13}
1	3×10^{15}	9×10^{12}	1×10^{13}
100	3×10^{17}	9×10^{14}	1×10^{13}

当大气中反应物的浓度低 ($\leq 1 \text{ ppb}$) 时, 经过有机界面膜和液体 (第二步) 可能是

份, 所以铁可能是活性较大的催化剂。锌只有一个价态, 钛可能不易与反应物成键, 钛的浓度也稍低。锰和铜比锌和钛更具备作为催化剂的条件。铜在冶炼废气中可能较多, 但是大流量采样器的电机部分也许会散出一些铜颗粒而造成样品中的铜偏高。至于铬、镍、钒则在大气中的含量较少, 既使有催化作用也不一定显著。因此, 可以把它们按照在大气中能起催化作用的可能性由大到小依次排列: 铁 > 锰、铜 (?) > 钛 > 钒、镍、铬 > 锌。

5. 非均相催化反应速率与非催化反应速率的比较

大气污染物在一个不可溶解的表面上被过渡金属催化转化的途径可能有七个

速率的决定步骤,使总的反应速率不超过 $9 \times 10^{10} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-3}$ 。反应物的浓度高 ($> 10 \text{ ppb}$) 时,在过渡金属化合物的表面上的反应 (第四步) 可能是决定速率的步骤,把总的反应速率控制在 $1 \times 10^{13} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-3}$ 以内。在中等浓度 ($\sim 1 \text{ ppb}$) 时,第二步或第四步起控制作用,第一步不可能成为控制步骤。所以估计在非均相催化反应速率不可能超过 $1 \times 10^{13} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-3}$ 。

将某一反应物的化学反应的均相反应速率与非均相过渡金属催化反应速率做比较,就可以了解非均相过渡金属催化过程在整个总包反应中所占的地位。例如在大气对流层中 NO 的浓度约为 0.1 ppb , 非均相过渡金属催化反应速率的上限大约 $10^{12} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-3}$ 。而在同样大气条件下 O_3 氧化 NO 的反应速率为 $4 \times 10^{13} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-3}$ 。这就说明过渡金属催化反应对 NO 的氧化过程的贡献不大。表 5 中列出了常见的某些大气污染气体均相最初反应速率的数值。这些数值与表 4 的数值相比较可以证明:在一部分污染物的化学反应中以气相均相反应过程为主,如 NO、 NO_2 的反应;而对另一大部分污染物来说非均相催化作用具有较大的贡献,如 H_2S 、 SO_2 、HCHO、 CH_4 和 CO 的反应,以及 H_2O_2 的分解等。非均相过程显得在野外比在城市更重要,尤其是对某些有机物的反应更是明显。不过,尚应注意表 4 的数据是非均相反应速率的上限。由于颗粒外表面水层上的有机膜可能比单分子层更厚,气体在膜上的渗透系数更小,核的表面性质等因素的影响,非均相催化反应速率上限可能低一些,如不是 10^{13} 而是 $10^{12} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-3}$ 。可能使某些估计不十分确切。即使如此,仍可认为在某些气相反应速率较慢的反应 (如 SO_2 或 H_2S 的氧化) 中非均相过渡金属催化作用仍是可以肯定的。

表 5 某些大气污染气体的气相最初反应速率^[17]

反 应 物	引 发 剂	城市反应速率 ($\text{mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-3}$)	野外反应速率 ($\text{mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-3}$)
H_2O_2	$h\nu$	5×10^{12}	2×10^{11}
CO	HO	3×10^{13}	4×10^{11}
NO	O_3	4×10^{15}	4×10^{13}
NO_2	$h\nu$	1×10^{16}	2×10^{13}
H_2S	HO	1×10^{11}	5×10^4
SO_2	HO	6×10^{11}	1×10^{11}
CH_4	HIO	3×10^{11}	1×10^{11}
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$	HIO	2×10^{12}	2×10^{11}
CH_3CHCH_3	HIO	2×10^{13}	3×10^{11}
$\text{CH}_3\text{CHCH}_2\text{CH}_3$	HO	2×10^{12}	3×10^{11}
HCHO	$h\nu$	1×10^{13}	4×10^{11}
CH_3CHO	$h\nu$	3×10^{12}	6×10^{10}

Altweicher et al 研究了水滴降落时在一米的行程中, 0.3 s 的反应时间内, S(IV) 的氧化问题并求得氧化率 (%)^[13]。催化剂和抑制剂对 S(IV) 转化率的影响见表 6。无催化

表 6 催化剂及抑制剂 (浓度为 mol/l) 对 S(Ⅳ) 氧化的影响^[13]

催 化 剂	抑 制 剂	氧化率 (%)
—	—	26
—	DEHA (100) (二乙基羟胺)	~0
Mn ²⁺ (10)	—	77.1
Mn ²⁺ (50)	—	50.3
Mn ²⁺ (100)	—	38
Mn ²⁺ (100)	DEHA (100) (二乙基羟胺)	30
Co ²⁺ (10)	—	41.5
Ca ²⁺ (10)	维生素 C (10)	0
Fe ³⁺ (10)	—	68.2

剂而有抑制剂时转化率约为 0。在有催化剂时氧化率增加。抑制剂和催化剂的作用互相抵消。催化剂浓度为 10 $\mu\text{mol/l}$ 时, Mn²⁺、Fe³⁺、Co²⁺ 的作用依次递减, 氧化率分别为 77.1%、68.3%、41.5%。随着 Mn²⁺ 的浓度增大氧化率逐渐降低, Mn²⁺ 浓度由 10 $\mu\text{mol/l}$ 增大到 100 $\mu\text{mol/l}$, 既增大一个数量级, 氧化率由 77.1% 降到 38%, 降低一倍。

三、碳黑在非均相反应中的作用

早在五十年代初期发生伦敦烟雾时, 人们就注意到烟炱是大气污染物之一。但是关于烟炱的研究工作在七十年代才开始。Novakov 等^[14] 以电子能谱仪研究了大气颗粒物中含碳物质的结构, 证明这种含碳物质基本上是燃烧过程产生的烟炱。因为含碳的二次污染物必然有含氧的官能团造成的谱峰的化学偏移, 但是实际上, 大气样品的碳的谱峰只有极少的化学偏移。在真空中样品加热到 350℃ 的电子能谱数据证明大气颗粒物的含碳物质中有可挥发成分和碳黑。因此需要研究大气颗粒物中的含碳化合物中的可挥发成分 (或称为有机碳) 和碳黑的成分各有多少。Tanner et al^[15] 和 Novakov et al^[16] 的数据表明: 颗粒物中的含碳化合物的成分因地而异, 一般有机碳的成分约为总含碳化合物的 60—80%, 碳黑约占 20—40%。

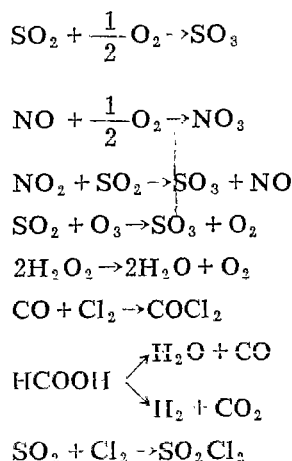
由于在形成碳黑时的气氛不同, 它可呈酸性或碱性^[17], 在 O₂ 气氛中经 200—400℃ 热处理后的碳黑呈酸性, 在 CO₂ 气氛或真空中经高温处理的碳黑呈碱性。碳黑表面上的羰基官能团遇水可能显酸性, 较易理解酸性的来源。至于呈碱性的现象则是一个一直在被研究讨论的问题。

Garten 等^[18] 认为是在表面形成了 C⁺ 离子 (Carboniumion) 而吸附酸性物, Frumkin 等则认为是在碳黑与液体的界面上形成双层结构以及界面上的电位差而吸附酸性物质。Steenberg 认为可能在表面上先发生物理吸附质子, 然后扩散层中的阴离子再被吸附^[19]。总之, 碳表面上的物理-化学性质可能对某些物质的化学反应过程有影响。

Rogowski 等^[20] 研究了悬浮在水中的炭粉对于 SO₂ 被空气氧化为 SO₄²⁻ 的催化作用及 NO₂ 对这个过程的影响。若水中无炭粉, SO₂ 没有什么明显的转化。有炭粉存在则 SO₂ 被显著氧化为 SO₄²⁻, 在此反应系统中三小时可产生 3 mg SO₄²⁻, 说明炭粉对 SO₂

转化起催化作用; NO_2 对 SO_2 的氧化作用类似于氧气。实验连续进行 20 小时可得 SO_4^{2-} 约 30mg, 说明 SO_2 转化率并未衰减。此时的 pH 约为 1.5, 即在氢离子浓度高时反应仍能进行, 且无饱和现象。这一点与在干颗粒物上 SO_2 的转化反应易于达到饱和的情况不同。即如有相当大的湿度或水存在时, SO_2 在炭上的反应可连续进行相当长的时间。

碳黑在化学反应过程中的催化作用可以表现为能催化氧化—还原反应、卤化反应、加氢与脱氢反应、脱水反应、聚合反应和异构化反应等。对大气化学有关的碳黑催化的反应如下:



SO_2 在炭上的催化氧化过程有干反应机理和湿反应机理。

Yamamoto 等研究了在氧和水蒸气存在时的 SO_2 在活性炭上的干反应机理^[21]。在 SO_2 分压小于 10^{-4} atm 时, SO_2 的反应速率对 SO_2 为一级反应; 而与 O_2 和 H_2O 浓度的平方根成正比, 在 70—150℃ 时活化能为 $-4 \sim -7$ kcal/mol, 即随着温度的增高反应速率下降。在反应的第一阶段在活性炭的大孔和小孔中都进行反应, 直到生成的 H_2SO_4 为活性炭重量的 1/10。在第二阶段反应速率因小孔逐渐被 H_2SO_4 充满而降低。最后小孔全部被充满后反应只在大孔中进行, 但反应速率甚慢。Yamamoto 等得到第一阶段的反应速率表达式为。

$$\frac{d(\text{H}_2\text{SO}_4)}{dt} = [C] P_{\text{SO}_2} P_{\text{O}_2}^{1/2} P_{\text{H}_2\text{O}}^{1/2} (k_{\text{微}} + k_{\text{大}}) e^{-E_a/RT}$$

其中 E_a 为活化能, R 为气体常数, T 为绝对温度, t 为时间(s), $[C]$ 和 $[\text{H}_2\text{SO}_4]$ 为浓度 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$), P_{SO_2} 、 P_{O_2} 、 $P_{\text{H}_2\text{O}}$ 为部分压力 (atm), $k_{\text{微}}$ 和 $k_{\text{大}}$ 是在微孔和大孔表面上的速率常数 ($\text{atm}^{-2}\text{s}^{-1}$)。某种活性炭的 $k_{\text{微}} = 4.2 \times 10^2 \text{atm}^{-2}\text{s}^{-1}$, $k_{\text{大}} = 22.9 \text{atm}^{-2}\text{s}^{-1}$ 。

干反应机理的适用性较差, 因为留在炭表面上的反应物质是催化剂致毒物。

Chang 等^[22]、Brodzinsky 等^[23] 研究了 SO_2 在活性炭上和烟炱上的湿反应机理。图 4 表示在水中悬浮烟炱体系中 S(IV) 氧化时 S(IV) 的浓度随时间变化曲线。这个反应分两步进行, 第一步最初 S(IV) 浓度降低甚快。第二步随后 S(IV) 以较慢的速率消耗, 烟炱的来源和用量不同, S(IV) 的消耗速率也不同。图 4 表示在同一实验中 S(IV) 浓度和 S(VI) 浓度的变化情况, 同时也可看到 S(IV) 和 S(VI) 的物料平衡状况。在温度恒定时 S(IV) 在第一阶段快反应中的消耗量与炭颗粒的浓度成正比。

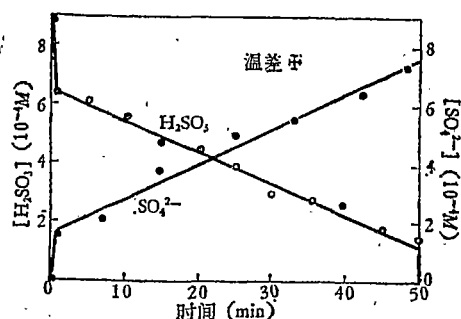
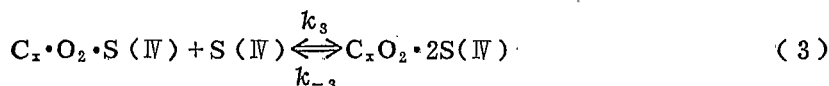
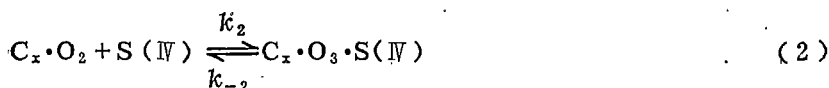


图 4 0.16% 活性炭悬浮于水中时对 S(IV) 转化为 SO_4^{2-} 的影响

反应级数在二级至零级间变化。

5. 反应速率对溶解氧的浓度也有较复杂的依赖关系, 反应级数在零级和一级间变化。

在实验的基础上 Chang 等提出如下反应机理:



其中 C_x ——烟炱, O_2 (液相)——溶解氧。反应 (1) 是溶解氧吸附在炭颗粒表面上形成活化络合物。然后按反应 (2)——(4) 活化络合物将 S(IV) 氧化为 S(VI)。若这个反应体系能适合 Langmuir 吸附平衡条件则 H_2SO_4 形成速率为:

$$\frac{d[\text{S}(\text{VI})]}{dt} = 2k_4[\text{C}_x] \left(\frac{K_1[\text{O}_2]}{1 + K_1[\text{O}_2]} \right) \left(\frac{K_2[\text{S}(\text{IV})]}{1 + K_2[\text{S}(\text{IV})]} \right) \left(\frac{K_3[\text{S}(\text{IV})]}{1 + K_3[\text{S}(\text{IV})]} \right)$$

其中 K_1 、 K_2 、 K_3 为反应 (1)、(2)、(3) 的平衡常数。

实验结果得到的反应速率表达式为:

$$\frac{d[\text{S}(\text{VI})]}{dt} = k[\text{C}_x] \left(\frac{K_1[\text{O}_2]}{1 + K_1[\text{O}_2]} \right) f[\text{S}(\text{IV})]$$

其中 $f[\text{S}(\text{IV})] = 2[\text{S}(\text{IV})]^2 / (1 + \beta[\text{S}(\text{IV})] + \alpha[\text{S}(\text{IV})]^2)$

$$k = Ae^{-E_a/RT}$$

$[\text{C}_x]$: 克炭颗粒/升; $[\text{O}_2]$: 克分子溶解氧/升; $[\text{S}(\text{IV})]$: 克分子总 S(IV)/升。各常数数值见表 7。

原则上反应速率与炭颗粒上的活性中心的浓度成正比, 而不是与炭颗粒浓度成正比。相同重量的不同类的炭并不具有同样多的活性中心, 它也不与表面积的大小成正比。

第二步反应的特征是:

1. 在 $\text{pH} > 7.6$ 时, 反应速率与 pH 值无关, 所以在炭表面上 $\text{SO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, SO_3^{2-} 的氧化行为没有什么区别。

2. S(IV) 氧化反应对炭颗粒的浓度为一级反应。

3. 反应活化能约为 8.5 kcal/mol, 对不同种类的炭稍有波动。

4. 反应速率对 S(IV) 的浓度有较复杂的依赖关系, 当 S(IV) 浓度增加时, 反

表 7 SO_2 被悬浮在水中的炭颗粒催化氧化的动力学数据

数据 \ 炭	Nuchar C-190 (WESVACO)	Nuchar SN (WESVACO)	Aktivkohle (MERCK)
$A(\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{S}^{-1})$	0.88	0.16	2.5
$E_a(\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1})$	8.8	8.1	8.8
$k_1(\text{M}^{-1})$	2.1×10^3	7.4×10^3	4.4×10^3
$\alpha(\text{M}^{-2})$	2.4×10^{12}	4.9×10^8	9.5×10^{11}
$\beta(\text{M}^{-1})$	1.2×10^7	3.0×10^5	3.7×10^7

Siedlewski 用电子顺磁共振方法证明：在炭颗粒表面上的自由电子能够做为吸附氧分子和 SO_2 氧化的活性中心，自由电子的浓度与炭颗粒的来源和使用前的热处理历程有关^[24]。

为了比较 SO_2 液相氧化时各种反应机理的贡献，Chang 等做过箱模式计算。计算结果表示于图 5。计算时使用的初始条件为： $P_{\text{SO}_2} = 0.01 \text{ ppm}$, $P_{\text{CO}_2} = 311 \text{ ppm}$, $P_{\text{NH}_3} = 5 \text{ ppb}$, $P_{\text{O}_2} = 0.05 \text{ ppm}$, $P_{\text{HNO}_2} = 8 \text{ ppb}$; $[\text{Fe}^{3+}] = 1.2 \times 10^{-7} \text{ M}$, $[\text{Mn}^{2+}] = 1.8 \times 10^{-8} \text{ M}$,

烟炱 $= 10 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, $\text{H}_2\text{O}(\text{l}) = 0.05 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}$ 。

由此图可见： O_2 、烟炱和 HNO_2 对形成硫酸盐气溶胶的作用较大。一般地，在高 pH 和有光化学作用时 O_3 的作用显著。而在云雾寿命较长或 pH 低时烟炱和 HNO_2 的作用突出。在污染较严重的城市地区烟炱和 NO_x 浓度大，水滴的 pH 低，烟炱和 HNO_2 的作用显得重要。

四、非均相光催化

非均相光催化可能包括许多不同的内容：（1）一个重复地被光激发的固体表面把它所吸附的分子 A 转化为分子 B；（2）一个光活化的固体表面与被吸附物质间的非催化反应；（3）被固体表面吸

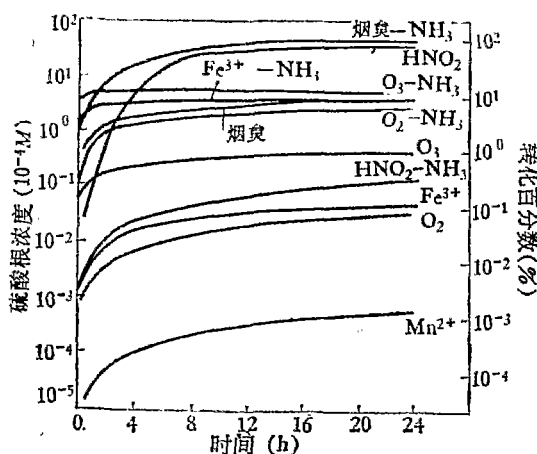


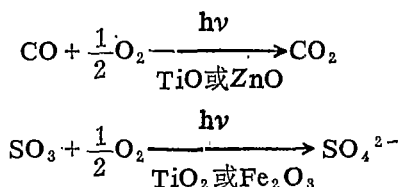
图 5 不同反应机制条件下 $\text{SO}_2 \rightarrow \text{SO}_4$ 液相氧化的箱模式计算结果

附的物质的直接光活化；（4）来源于气相或液相的由光的作用产生的物质在固体表面上的反应。

按非均相光催化的含义来说，只有第一类反应是属于非均相光催化过程，尽管其余三类也可能很重要，严格地说它们都只是光化学过程。

区别（1）类与（2）类的简单指标是能够重复产生反应产物的若干单分子当量，有人建议定 100 为指标因子^[21]。按这个标准确定 TiO₂ 是 CN^- 转化为 CNO^- ，异丁烷转化为丙酮和 CO_2 ，醋酸转化为甲烷和 CO_2 等光催化反应的催化剂，光解水反应中的 Pt-Ti 系催化剂也属这一类。

在大气化学中的反应如：

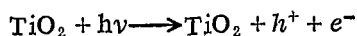


也属于这一类反应。其单分子当量数约为0.1—10。在大气化学中固-气、固-液、固-气-液体系的反应都可能发生。其中的可能发生的非均相光催化过程或光化学反应过程值得探讨。

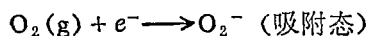
异丁烷氧化为 CO_2 和丙酮、氯仿脱氯、三氯乙烯脱氯等反应与光化学烟雾的形成和富利昂的出路有关：

以异丁烷的部分氧化为例，其机理大约是：

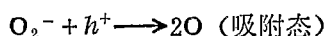
(1) 光激发产生空穴(h^+)和电子(e^-)



(2) 氧在表面上活化



(3) O_2^- 分解



(4) O与吸附的碳氢化物反应

文献中常见的光化学反应催化剂为 TiO_2 、 ZnO 和 Fe_2O_3 ，关于 Ga_2O_3 和 SnO_2 也有些报导。少量文献提及 Al_2O_3 、 SiO_2 和 MgO ，但它们可能已不是催化剂，而是属于前面提的(2)、(3)、(4)类反应。

电厂烟中的颗粒物主要是 SiO_2 、 MgO 、 CaO 、 FeO 、 Al_2O_3 、 Na_2O 、 P_2O_5 等，另有少量Mn、V、Cr、Zn、Co、Ag、La和Se。在大气颗粒物中常有氧化铁，氧化铁也可能与颗粒物中的其它成分形成半导体。某些浓度较低的金属氧化物由于具有较大的挥发性，可能冷凝在颗粒物的表面上，而这种少量成分却可能控制了颗粒物的表面性质。例如 ZnO 可能分布在颗粒表面上，当有近紫外线辐射时可能促进碳氢化合物的光催化氧化反应。实际上的确发现炼铜厂的飞灰表面上附着 ZnO 的微粒。 ZnO 作为有效的光反应催化剂，所以，在燃煤电厂上空存在着 SO_4^{2-} 可能与光催化剂的存在有关。

既然在有OH参加反应时 SO_2 可氧化为 SO_3 ，则可产生OH的催化剂(如 ZnO 、 TiO_2 、其它半导体氧化物)表面与 SO_2 的作用值得研究。

上面的讨论涉及大气污染物非均相反应的基本内容，还不能概括其全部，因为污染物的非均相反应的内容复杂而研究工作尚处于初级阶段。由于在大气污染物的归宿、对环境的影响、对建筑物的腐蚀、干湿沉降以及全球环境的酸化等方面都涉及包括气-固-液的非均相物理化学过程，非均相化学反应的研究工作面临着许多实际任务的需要和尚待解决的理论问题。它与表面化学、催化反应、反应工程学有着密切关系，是大气污染化学的一个值得注意和深入研究的方面。

参 考 文 献

- [1] Robbins, R.C. et al., *J. Meteorol.*, 16, 53 (1959).
- [2] Miller, M.S. et al., *Aerosols and Atmospheric Chemistry*, p301, Academic Press, N.Y., 1972.
- [3] Lazrus, A.E., Report On Canadian Meteorological and Oceanographic Society Conference Albany, N.Y., 1981.
- [4] Hegg, D.A., *Atmos. Environ.*, 15, 1597 (1981).
- [5] Stelson, A.W. et al., *Atmos. Environ.*, 13, 369 (1979).
- [6] Lintor, R.W. et al., *Science*, 191, 852 (1976).
- [7] Graedel, T.E., *Chemical Compounds in the Atmosphere* Academic Press, New York, 1978.
- [8] Husar, R.B., *J. Appl. Met.*, 14, 1558 (1975).
- [9] Weschler, C.J., *Heterogeneous Atmos. Chem.*, p196, Ed. by D.V. Schryer American Geophysical Union, Washington D.C., 1982.
- [10] Mason, B.J., *The Physics of Cloud* 2nd, Ed. Clarendon Press, Oxford, 1971.
- [11] Morrison, S.R., *The Chemical Physics of Surfaces*, Plenum Press, New York, 1977.
- [12] Giordano, N. et al., *L'Industria*, 51, 1189 (1969).
- [13] Altwicker, et al., *Hetero. Atmos. Chem.*, p178, 1982.
- [14] Medalia, A.I. et al., *The Science of Total Environment*, 31, 1 (1983).
- [15] Tanner, L. et al., *BNL Report*, 31, 225 (1982).
- [16] Novakov, T. et al., *Hetero. Atmos. Chem.*, p215, 1982.
- [17] Chang, S.G., *LBL Report*, 4446 (1977).
- [18] Garten, et al., *Rev. Pure Appl. Chem.*, 7, 69 (1957).
- [19] Steenberg, B., *Adsorption and Exchange of Ions On Activated Charcoal* Almquist and Wiksells, Uppsala, 1944.
- [20] Regowski, R.S. et al., *Hetero. Atmos. Chem.*, p174, 1982.
- [21] Yamamoto, K. et al., *Nippon Kagaku*, 1046 (1972).
- [22] Chang, S.G. et al., *LBL Report*, 9037 (1979).
- [23] Brodzinsky, R. et al., *J. Phys. Chem.*, 84, 3354 (1980).
- [24] Siedlewski, J., *International Chem. Eng.*, 5, 297 (1965).

1984年10月9日收到。