

第二章：大气环境化学

Chapter 2 Atmospheric Environmental Chemistry

第九节 二氧化硫的转化

本节要点：二氧化硫的气相氧化、液相氧化、在颗粒物表面上的氧化等。

1) 光化学氧化



2) 均相氧化



3) 液相氧化

SO₂溶于水



3) 液相氧化 ---被O₂非催化氧化



$$R_{O_2} = d[SO_4^{2-}]/dt = k_{O_2}[S(IV)]$$

3) 液相氧化 --- 被 O_3 氧化

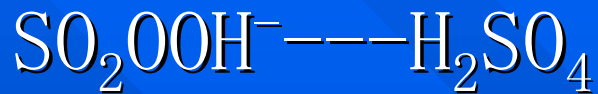
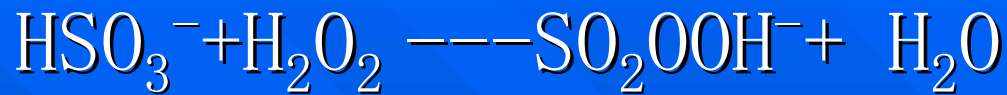
- ● 被 O_3 氧化

其反应式可表示如下：



3) 液相氧化 --- 被H₂O₂氧化

■ ● 被H₂O₂氧化



其氧化反应速率为：

$$R_{\text{H}_2\text{O}_2} = k_{\text{H}_2\text{O}_2} [\text{S(IV)}] [\text{H}_2\text{O}_2] \quad (k_{\text{H}_2\text{O}_2} \text{单位: } \text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1})$$

4) 在金属离子存在下的催化氧化

■ SO₂的催化氧化可用下式表示：



4) 在金属离子存在下的催化氧化

表2-9 催化剂对SO₂氧化的影响

催化剂	重量	平均停留 时间	SO ₂ 浓度/ mL · m ⁻³	转化分数	有效因子
NaCl	0.36	1.7	14.4	0.069	1.0
CuSO ₄	0.15	1.7	14.4	0.068	2.4
MnCl ₂	0.255	0.52	3.3	0.052	3.5
MnSO ₄	0.51	0.52	3.3	0.365	12.2

4) 在金属离子存在下的催化氧化

● 三价铁的催化氧化

其氧化反应速率为：

$$R_{\text{Fe}} = k_{\text{Fe}} [\text{Fe}(\text{III})] [\text{S}(\text{IV})]^n \quad (k: \text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1})$$

4) 在金属离子存在下的催化氧化

■ ● 二价锰的催化氧化

当 $[S(IV)] < 5 \times 10^{-5} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时，其氧化反应速率为：

$$R_{\text{Mn}} = k_{\text{Mn}} [\text{Mn}^{2+}] [\text{S(IV)}]^{3/2}$$

4) 在金属离子存在下的催化氧化

- 综上所述， SO_2 的液相氧化有多种途径。各种氧化途径的速率也有较大的差别，由估算可得
 $R_{\text{H}_2\text{O}_2} \approx 10R_{\text{O}_3} \approx 100R_{\text{催}} \approx 1000R_{\text{O}_2}$ (pH 5, 25°C)

- 若用 f 表示液相中 SO_2 占全部 SO_2 的分数，则：
 $(-d[\text{SO}_2]/dt)_{\text{水}} = f \cdot \sum R_i$

其中 $\sum R_i$ 表示各种液相速率的总和，典型的 f 值约为 $(1-10) \times 10^{-8}$ ，若取 $f=2 \times 10^{-8}$ ，则：

$$(-d[\text{SO}_2]/dt)_{\text{水}} \approx 5 \times 10^{-5} [\text{SO}_4] (\text{s}^{-1}) \approx 18\% [\text{SO}_2] (\text{h}^{-1})$$

即液相中每小时有18%的 SO_2 被氧化。

5) 在颗粒物表面上的氧化

- 被吸附在颗粒物表面上的SO₂也可以发生反应，如SO₂与吸附颗粒物表面上的·OH反应，最后生成SO₄²⁻；其反应速率与颗粒物的组成有关。从实验数据估计其反应速率约为：

$$(-d[SO_2]/dt)_{\text{颗粒物}} \approx 0.1 \phi [SO_2]$$

其中 ϕ 为SO₂分子与颗粒物碰撞以后，被吸附在颗粒物上或发生反应的分数，其值与颗粒物组成有关(表2-10)。

因此， $(-d[SO_2]/dt)_{\text{颗粒物}} \approx (0.1-100) \times 10^{-5} [SO_2] (s^{-1})$ 由于颗粒物对SO₂的吸附容量有限，一般说来， $[SO_2]_{\text{吸附/颗粒物}} \approx 10^{-4}$ 。因此，在颗粒物表面受到氧化的SO₂数量是有限的。

表2-10 不同颗粒物的 ϕ 值

颗粒物	MgO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	MnO ₂	PbO	NaCl	石灰
105 · ϕ	100	55	40	30	7	0.3	0.1~50

小 结

- 综上所述，大气中 SO_2 的氧化有多种途径。其主要途径是 SO_2 的均相气相氧化和液相氧化。 SO_2 氧化转化机制视具体环境条件而异。

例如，白天低湿度条件下，以光氧化为主；而在高湿度条件下，催化氧化则可能是主要的，往往生成 H_2SO_4 （气溶胶），若有 NH_3 吸收，在液滴中就会生成硫酸铵。