・ 试验研究・

利用填埋气体去除渗滤液中成垢离子的化学机理研究

任 旭,刘 丹,贺艳娟,钟绍卓,王 飞

(西南交通大学地球科学与环境工程学院,成都 610031)

摘要:为防治渗滤液输送管道结垢,本文提出了在渗滤液进入输送管道前,利用填埋气体预先去除其中成垢离子后再进行输送的思路。本文采取室内模拟实验的方式,研究渗滤液中成垢离子(钙、镁离子)去除率的控制因子,如:模 拟填埋气体(N₂:CO₂比例=1:1)的进气速率、渗滤液 pH 及系统温度,并分析了各因子引起去除率发生变化的化学 机理。研究发现,进气速率越小,渗滤液 pH 越高,系统温度越低,渗滤液中成垢离子的去除率越高。该研究为工程 上利用填埋气体去除渗滤液中成垢离子提供了理论依据,具有一定现实意义。

关 键 词:渗滤液;成垢离子;结垢;化学机理

中图分类号:X705 文献标识码:A 文章编号:1001-3644(2013)04-0037-08

Study of the Chemical Mechanism of Landfill Gas Removing Scale - forming Ion in Leachate

REN Xu , LIU Dan , HE Yan-juan , ZHONG Shao-zhuo , WANG Fei

(Faculty of Geosciences & Environmental Engineering, Southwest Jiaotong University, Chengdu 610031, China)

Abstract: In order to prevent scaling of the Leachate pipeline, this paper proposed that scale-forming ions could be removed in leachate by Landfill gas before it's transported. The paper studied the control factors of the removal rate of scale-forming ions (calcium and magnesium ions) such as system temperature, pH of leachate and simulated landfill gas inlet rate (the proportion of Nitrogen and Carbon dioxide is 50% to 50%), and analyzed the chemical mechanism of these changes. The research indicates that the removal rate of scaling-forming ion goes up with a lower tempeture and a smaller amount of gas input combined with a higher pH of leachate. This research can provide a theoretaical foundation for the application of landfill gas removing scale-forming ion in engineering.

Keywords: Leachate; scaling-forming ion; scale; chemical mechanism

1 概 述

卫生填埋法是我国目前城市生活垃圾处理应用 的最多的一种方法^[1],而卫生填埋场的污染源主 要来自于垃圾渗滤液。垃圾渗滤液根据 2008 年出 台的《生活垃圾填埋场污染控制标准》(GB16889 - 2008)要求,2011 年 7 月 1 日后,所有在建和 新建填埋场渗滤液需就地处理达标排放^[2],但国 内仍有大部分正在使用的填埋场渗滤液需输送净化 处理,渗滤液在输送过程中常会发生输送管道结垢 堵塞现象,严重时甚至出现管道爆裂的情况,易造

收稿日期:2013-02-18

作者简介:任 旭(1988-),女 四川米易人,西南交通大学地球科 学与环境工程学院环境工程专业2010级在读硕士研究 生。研究方向为固体废弃物处理与资源化。 成大量渗滤液浸入周围土壤、河沟等,从而污染地 表水和地下水,对周围环境造成严重污染,同时还 会影响群众居住的卫生条件。因此,防止渗滤液输 送管道和设备结垢势在必行。

目前,国内外对渗滤液输送管道和设备结垢的 研究报道不多。加拿大的 Reagan Mclsaac^[3]通过对 渗滤液收集系统的堵塞情况进行分析研究发现,在 填埋场内部的砾石导排层和垃圾堆体之间采用渗透 系数较高的无纺土工布作为过滤分离层,有利于减 少砾石层结垢堵塞的情况; Fleming I R 等^[4]通过 一系列的室内实验,发现渗滤液溶液 pH 值增大, 导致 CaCO₃ 沉淀析出; Jamie F VanGulck 等^[5]通过 室内实验,研究渗滤液中的悬浮物对渗滤液收集系 统堵塞的影响,发现堵塞是由生物、化学和物理过 程综合作用造成的。国内陈石、满瑞林等人均对深 圳市下坪垃圾填埋场渗滤液排污管道结垢现象进行 了研究,确定垢物的主要成分为 CaCO₃,含量为 90% 左右,并指出结垢的主要原因是渗滤液总硬度 过高^[6] 和垃圾所含水溶液的 pH 值的变化^[7]。

根据西南交大刘丹课题组薛丹丹等^[8]的研究, 渗滤液输送管道的堵塞与渗滤液水质(硬度、碱 度)、环境条件(温度)的变化、时间以及水流状 态和管材有关,并提出了一系列在输送过程中的防 垢方法。本研究组在前期研究的基础上对成都市长 安生活垃圾卫生填埋场渗滤液的水质、管道结垢物 的组分等进行了分析,判断引起渗滤液输送管道结 垢的主要原因是渗滤液中含有大量的钙离子和少量 镁离子,在碱性条件下,易生成 CaCO₃和 MgCO₃ 沉淀。研究组认为在渗滤液进入输送管道前,可利 用填埋气体中的 CO。对其进行预处理,将成垢离 子转化沉淀析出,并过滤后再进行输送,尽可能避 免渗滤液在管道中发生结垢,从而减少爆管频率。 在提出利用填埋气体去除渗滤液中的成垢离子的思 路后,本研究组采用模拟填埋气体,进行了一系列 室内模拟实验,通过对渗滤液的 pH 及其中钙、镁 离子浓度的变化(钙镁离子生成沉淀析出后,游 离的钙镁离子浓度会变少)进行全面分析测定, 对利用填埋气体去除渗滤液中成垢离子的化学原理 进行了探究。

2 渗滤液水质及管道结垢物组分的分析

2.1 渗滤液水质分析

2012年7月~11月,本研究组对成都市长安

生活垃圾卫生填埋场的渗滤液水质进行了采样分 析,分析结果见表1。

表1 渗滤液水质情况分析

Tab. 1 Water quality of leachate

日期 测试指标	2012. 8	2012. 9	2012. 10	2012. 11
pH	8.54	8.60	8.76	8.78
$\rm COD_{Cr}$ (mg/L)	8403.56	8587.76	10500. 5	10238.45
[Ca ²⁺] (mg/L)	454.49	307.22	317.33	317.16
[Mg ²⁺] (mg/L)	79.17	94.89	94.15	100.7

根据分析结果,长安生活垃圾卫生填埋场 pH 在 8.5 ~ 8.8 之间,COD_{cr}在 10000mg/L 上下; Ca²⁺离子含量在 300mg/L 左右、Mg²⁺离子含量约 90~100 mg/L,含量均较高。

该填埋场渗滤液的 pH 实测值高于一般垃圾渗 滤液的 pH 值 (5.0~8.0 之间),这是由于该填埋 场的稳定进程正处于在产甲烷阶段。该阶段中,有 机酸的形成速率减慢,同时被降解生成甲烷,因此 渗滤液的 pH 上升;加之冬季微生物活动减慢,有 机酸的产量明显减少,因此在 11 月份时,渗滤液 pH 达到了较高值。

2.2 管道结垢物组分分析

研究组采用 X 射线荧光光谱分析仪 (PANalytical Axios)、XRD 分析仪 (吉林丹东方圆仪器有限 公司 DX - 2700) 对填埋场渗滤液输送管道结垢物 进行了分析,分析结果见表 2、表 3 和图 1、图 2。

Tab. 2 Scaling composition by X-ray fluorescence spectrometric							
编号	组分	含量(%)	绝对误差(%)	编号	组分	含量(%)	绝对误差(%)
1	0	54. 2085	2.0	11	Κ	0.1360	0.01
2	Ca	41.4121	0. 1	12	Sr	0.0874	0.009
3	Mg	1.1508	0.03	13	Cl	0.0482	0.007
4	S	0. 5478	0.02	14	Pb	0.0430	0.006
5	Fe	0. 5103	0.02	15	Ba	0.0342	0.006
6	Р	0. 4305	0.02	16	As	0.0230	0.005
7	Si	0. 3762	0.02	17	Ni	0.0084	0.003
8	Mn	0.3710	0.02	18	Zn	0.0035	0.002
9	Na	0. 3379	0.02	19	Cu	0.0030	0.002
10	Al	0. 2669	0.02	20	Bi	0.0011	0.001

表 2 结垢物 X 射线荧光光谱分析仪分析	f结果
-----------------------	-----



(布拉格公式: $2dsin\theta = n\lambda$; d 为晶面间距) 图 1 结垢物 XRD 分析图 Fig. 1 XRD analysis diagram of the scaling

表 3 结垢物 XRD 分析结果

Tab. 3 The results of XRD analysis of the scaling

成分	石英	方解石
含量	2%	98%

从 X 射线荧光光谱检测结果可以看出,长安 填埋场渗滤液输送管道结垢物的主要元素成分是 O、Ca、Mg, 而从 XRD 分析可知, 结垢物样品中

98%的成份为方解石(CaCO₃),因此,结合前期 研究的成果及本次检测的结论可推断,结垢物的主 要成分为 CaCO₃,并含有少量 MgCO₃。

3 实验及分析

3.1 实验装置 实验装置图如图2所示。



注: 1. N2 罐; 2. CO2 罐; 3. 气表; 4. 气体流量计; 5. 气体缓冲罐; 6. 气体分流器; 7. 阀门; 8. 进气管; 9. 反应柱; 10. 恒温水箱; 11. 排水箱; 12. 气体收集装置。

图 2 实验装置图

Fig. 2 Figure of experimental set-up

如图 2 所示,实验装置由反应柱为两层中空圆 柱, 内柱内径 10cm, 柱高 2m, 有效水深 1.8m, 内柱 160cm 处(距顶部 40cm)设置一取样口,顶 端用橡胶塞封口,在橡胶塞上开设量孔,分别插入

进气管和排气取样管,孔径均为3mm,底端设泄 水管;外柱为恒温水浴装置,外柱内径 20cm,外 柱高195cm,下端封口;恒温水用加热棒进行加 热,并使用温控仪保持恒温。

3.2 实验原理及目的

渗滤液输送管道的结垢物主要成分为 CaCO₃ 和 MgCO₃, 其堵塞的原因与渗滤液的水质有密切 的关系,其中渗滤液的硬度(钙、镁离子的含量) 是至关重要的原因^[8]。本研究拟利用填埋气体中 的 CO, 与渗滤液中的钙、镁离子进行化学反应, 以达到防治渗滤液输送管道结垢的目的。

实验在模拟填埋气体选取的过程中,考虑了一 般城市垃圾填埋场在稳定进程中所产生的填埋气体 的成分 (如图3所示)。 厌氧型填埋场的稳定进程 需经历5个阶段,分别为^[9]:初始调整阶段(I)、 过程转移阶段(Ⅱ)、酸性阶段(Ⅲ)、产甲烷阶 段(IV) 和稳定化阶段(V)。CO, 的产生贯穿整

个稳定进程,在其产生高峰的比例可达到80%~ 90%,稳定进程进入 IV 阶段后, CO,产量趋于稳 定,其比例占填埋气体的40%~60%,此时,CH4 成分含量在 40% ~ 50%。 IV 阶段为填埋场稳定进 程用时最长的阶段,这期间 CO,比例保持相对稳 定,并大量产生,因此,模拟填埋气体比例确定 时,重点考虑此阶段中 CO,所占填埋气体的比例, 并选取比例的中间值: 50%。为保证实验的安全 性,不考虑采用 CH₄(具有爆炸性)作为模拟填 埋气体的成分;同时, CH_4 和 N₂作为填埋气体的 成分,均不会与渗滤液中的成垢离子发生化学反 应,因此,实验采用的模拟填埋气体为 N_2 与 CO_2 的混合气体,比例为1:1。



图 3 填埋气体产量与时间关系曲线示意图



3.3 实验方案

实验利用模拟填埋气体(N₂: CO₂ = 1:1),以 不同流量通入反应柱中与调节 pH 后的渗滤液反 应,在反应过程中,控制不同条件(温度,进气 方式),并采样对各项指标进行分析测试。实验监 测指标及监测方法见表4。

表4 实验监测指标及监测方法

Tab. 4 The monitoring index and monitoring methods of experiment				
项目	监测指标	监测方法		
液相	pH 值			
	总硬度、Ca ²⁺ 、Mg ²⁺	EDTA 滴定法(GBT 7476 – 1987、GB/T 15452 – 2009)		
	MLSS	110℃烘干称重法		
固相	化学组成	X 射线荧光光谱法		
	主要成分	XRD		
气相	气体流量	气体流量计		
	CO ₂ 浓度 (去除率)	${ m CO}_2$ 在线监测仪、气相色谱仪		

- 4 结果与讨论
- 4.1 渗滤液 pH 对成垢离子去除率的影响分析 实验在模拟填埋气体进气速率为 0.3L/min、

0.5L/min、0.8L/min、1.2L/min、1.5L/min 的条 件下开展,成垢离子的去除率与pH的关系如图4、 图5所示。



图 5 陕南于去际举 与 诊 滤 液 pH 的 大系

Fig. 5 Diagram of Magnesium ions removal rate with the pH of leachate

由图 4、图 5 可知,在同一进气速率下,pH 越高,成垢离子的去除率越高,pH 在 11.0~12.0 与较小 pH 值范围相比,钙镁离子的最大去除率升 高得尤为明显。

这是由于 CO_2 -H₂O 体系中, CO_2 的溶解反应 为可逆反应^[10]:

$CO_2 + H_2O \rightleftharpoons H$	$_2CO_3$	$K = 10^{-1}$	- 2. 54	(1)
$H_2CO_3 \rightleftharpoons HCO_3^-$	$+H^+$	$K = 10^{-1}$	- 3. 77	(2)
$HCO_3^- \rightleftharpoons CO_3^{2-}$	$+H^+$	$K = 10^{-1}$	- 10. 33	(3)
渗滤液的 pH	越高,	其中的	[OH ⁻]	越多,
[OH ⁻] 与 [H ⁺]	不断反	应, [H	*] 减少	〉,打破
了上述反应的平衡	,促使	(2), (3) 两百	「逆反应

均向正反应方向发生,生成更多的 $[CO_3^{2^-}]$,从而 使渗滤液中的成垢离子 $(Ca^{2^+} \ Mg^{2^+})$ 能充分与 $CO_3^{2^-}$ 反应,生成沉淀析出。因此,在同一进气速 率下,pH 越高,成垢离子的去除率越高。

溶度积常数 K_{sp}是表示难溶物质电离能力的特 性常数。若要生成沉淀,溶液中各离子浓度幂的乘 积应小于其溶度积常数。Ca (OH)₂ 和 CaCO₃ 的离 子积常数可表示为:

$$J_1 = [Ca^{2+}] [CO_3^{2-}]$$
(4)

$$J_2 = [Ca^{2+}] [OH^{-}]^2$$
(5)

假设通入的 CO₂ 全部溶于水,根据亨利定律可 求得,[CO₂] = [CO₃²⁻] = 0.0170mol/L,pH = 12.0 时(最大),[OH⁻]=10⁻²。另根据对新鲜渗滤液中 Ca²⁺的浓度的监测,发现[Ca²⁺]=0.0125mol/L。 因此可推知:

 $J_1 = 0.0125 \times 0.0170 = 2.125 \times 10^{-4} > K_{sp1} =$ 2.8 × 10⁻⁹

 $J_2 = 0.0125 \times (10^{-2})^2 = 1.25 \times 10^{-6} < K_{sp2} = 5.5 \times 10^{-6}$

根据溶度积原理 此时无 Ca(OH)2 生成。

由于经调节后的渗滤液呈强碱性,在通入 CO₂ 之前或进气的初始阶段,溶液中沉淀中可能混有 Ca(OH)₂,但是,Ca(OH)₂的溶度积远大于 CaCO₃ 的溶度积,易发生沉淀的转化:

$$Ca(OH)_2 + CO_3^2 \rightleftharpoons CaCO_3 + 2OH^-$$
(6)

由于 $CaCO_3$ 的溶度积更小 .使 Ca^{2+} 结合生成溶 度积更小的 $CaCO_3$ 从而降低了溶液中 Ca^{2+} 的浓度 *破* 坏了 $Ca(OH)_2$ 的平衡。反应(6)的平衡常数为: $K = K_{sp2} / K_{sp1} = 1.96 \times 10^4$ (7)

计算表明,沉淀反应(6)向右进行的趋势较大。 与此同时,上述沉淀转化反应的前提条件均为假设 的最不利条件,而实验中,最高 pH 范围仅位于 11.5 ~12.0 之间,通入 CO₂ 后,pH 下降,J₂ 远远小于 K_{sp2} ,不会生成 Ca(OH)₂ 沉淀。相对于钙离子来 说, 镁离子的含量很少,同理也可推知,其产生的 Mg (OH)₂ 含量极少,因此,实验所产生的沉淀几乎或 全部为 CaCO₃。

4.2 进气流量对成垢离子去除率的影响分析

本研究组采用 pH 值为 8.5~9.0(原液)、9.5~ 10.0、10.5~11.0、11.0~11.5 以及 11.5~12.05 个不同范围的渗滤液,在不同的进气速率下进行实验 模拟填埋气体进气流量与成垢离子去除率的关 系见图 6、图 7。



由图 6、图 7 可看出,在同一 pH 范围下,进 气速率越小,成垢离子的去除率越高。

4 期

根据扩散定律可知,气液反应是伴随气体吸收 进行的,气体吸收要借助扩散才能进行。而扩散有 两种基本方式:一种是完全由物质分子热运动造成 的,即分子扩散;另一种是由于流体的湍流造成 的,即湍流扩散;一般把两者统称为对流扩散。传 质速率可表示为^[10]:

$$N = r_d V = \frac{D_K S}{\delta} \left(C_A - C_A^* \right)$$
(8)

式中: N - 传质速度, mol/min; r_{d} 一反应速率 mol/(L•min); V-体系液体体积,L; D_{k} 一扩散系数; S-反应界面面积,m²; δ 一扩散层厚度,m; C_{A} , C_{A}^{*} 一分别为液相中二氧化碳的浓 度和平衡浓度。 假设气液充分混合、根据双膜理论、西相界面

假设气液充分混合,根据双膜理论,两相界面 在气膜和液膜之间,可推导出气体速率与反应速率 的公式^[11,12]:

$$r_d = D_k C_A \left[\frac{Q}{V}\right]^{\frac{2}{3}} \tag{9}$$

从式中可知,Q(进气速率)越大,N越大, 即传质速率越大。在同一 pH下,渗滤液中的二氧 化碳浓度 C_A 相当,进气流量 Q越小,传质速率 N 越小,气液两相接触的时间越充分,成垢离子的去 除率越高。

根据晶体形成理论,构晶离子通过成核作用形 成晶核,晶核不断长大方能形成沉淀。CaCO₃为晶 形沉淀,在其形成的过程中,形成晶核后,溶液中 的构晶离子向晶核表面扩散,并沉积在晶核上,使 晶核逐渐长大,到一定程度时,成为沉淀微粒。在 进气过程中,气体速率Q越大,对渗滤液的扰动 就越大,构晶离子受到不规则扰动,难以沉积在晶 核上,从而造成沉淀量的减少,这也可以解释进气 速率越大,成垢离子去除率越小的原因。

4.3 温度的变化对成垢离子去除率的影响

本研究组研究了在模拟填埋气体采用同一进气 速率,渗滤液调节至同一 pH 下,温度的变化对成 垢离子去除率的影响,以气体速率为 0.8L/min, pH 初始值为 11.0~11.5 的工况为例,温度与成垢 离子去除率的关系如图 8、图9 所示。





从图 8 和图 9 可看出,在同一进气速率、同一 pH 初始值条件下,温度越高,钙镁离子的最大去 除率越低。

虽有研究表明, CaCO₃和 MgCO₃在纯水的溶 度积随温度的升高而降低^[13,14],但在 25° C ~40^{\circ}C 时,其降低的幅度并不大(如: CaCO₃的溶度积 仅从 3.0×10^{-9} 降低至 2.2×10^{-9}),与纯水不同的 是,渗滤液是一种成分复杂的溶液,其中含有大量 金属离子,金属离子之间易发生盐效应,导致 Ca-CO₃和 MgCO₃的溶解度增大;与此同时,由于 HCO₃²⁻等弱电解质的存在,也会发生同离子效应, 导致 CaCO₃和 MgCO₃的沉淀量增多。

综合各种理论及渗滤液的特点进行分析,认为 在实验的反应体系中,CO₂ 溶于水的反应是整个实 验的关键所在,只有这一反应顺利进行,才能进行 后续反应,而温度对 CO₂ 溶于水的影响程度非常 之大,这便是导致实验现象的原因。

根据阿伦尼乌斯方程^[15], CO₂ 溶于水的平衡 常数 K 与温度存在密切关系:

$$k = Ae^{-\frac{Lu}{RT}} \tag{10}$$

式中: k一反应速度常数;

A─指前因子,也称频率因子,单位与速度常 数单位相同;

Ea一反应物的活化能,单位为J/mol;

R-通用气体常数;

T-热力学温度。

对同一化学反应,活化能 Ea 和 A 均为定值; 对于可逆反应,频率因子 A 不随温度的变化而变 化。CO₂ 溶于水的反应为可逆反应,也就是说,此 反应的的频率因子 A 是一个定值,而反应的平衡 常数与正、逆反应的速度常速存在密切联系:

$$K = \frac{k_2}{k_1} = e^{-\frac{(Ea_{\overline{L}} - Ea_{\overline{Z}})}{RT}} = e^{-\frac{\Delta H}{RT}}$$
(11)

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right)$$
(12)

式中: K₁、K₂一不同温度下的平衡常数。

CO₂ 溶于水的反应为放热反应,正反应的活化 能 E_{a(正)} < 逆反应活化能 E_{a(逆)}。由式(11)和 (12)可看出:

$$\Delta H < 0 \ , \ln \frac{K_2}{K_1} < 0$$
 (13)

由此可推出 $K_2 < K_1$ 。所以,随着反应平衡常数 K 的减小,溶液中存在的游离 CO_3^{2-} 就越少,反应消耗的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 越少,导致去除率降低。

5 结 论

(1) 在相同进气速率下,渗滤液的 pH 值越高,成垢离子的去除率越高。

(2) 在渗滤液相同 pH 范围内,模拟填埋气体的进气速率越小,渗滤液中成垢离子的去除率越高;但随着 pH 的升高,气体进气速率对成垢离子的去除率的影响减小。

(3) 在相同进气速率及相同渗滤液 pH 范围的

条件下,系统温度越低,成垢离子的去除率越高, 但差别不大。

参考文献:

- [1] 郝善高.简析我国城市生活垃圾主要处理方式[J].环境卫 生工程 2009,10(17):73-74.
- [2] GB16889-2008 ,生活垃圾填埋场污染控制标准[S].
- [3] Reagan McIsaac ,R Kerry Rowe. Effect of filter-separators on the clogging of leachate collection system [J]. Canadian Geoteehnieal Journal 2006 ,(43):674 ~ 693.
- [4] Fleming I R ,Rowe R K. Laboratory studies of clogging of landfill leachate collection and drainage systems [J]. Canadian Geotechnical Journal 2004 A1(1):134-147.
- [5] Jamie F VanGulck ,Kerry Rowe R. Influence of landfill leachate suspended solids on clog(biorock) formation [J]. Waste Management 2004 24:723-738.
- [6] 陈 石,黄凯兴,王克虹,冯向明,等.垃圾渗滤液排污管结 垢原因分析及防治对策[J].工业安全与防尘 2000,(9):29-32.
- [7] 满瑞林,白鸽玲,陈 石.垃圾填埋渗沥液输送管道结垢物 剖析[J].贵州环保科技 2002 8(2):4-7.
- [8] 薛丹丹 刘 丹 李 军 等. 垃圾渗滤液输送管道结垢原因 分析[J]. 四川环境 2008 27(6):9-12.
- [9] 聂永丰. 三废处理工程技术手册-固体废物卷[M]. 北京:化 学工业出版社 2000.655-659.
- [10] 朱 佳 杜 红,王佳音. 气液反应理论在臭氧接触反应器 中的应用[J]. 哈尔滨建筑大学学报,1997,30(6):63-67.
- [11] 陈 滨,李小斌,刘桂华,等.CO₂(气)-NaOH(液)气液反应 速率[J]. 广东有色金属学报 2006,16(3):168-172.
- [12] 王忠民,黄国祥,朱冬生,等.层流液柱吸收法测定气体在液 相中的扩散系数[J].华南理工大学学报,1994,22(2):18-25.
- [13] 古 昕. 二氧化碳驱采出水中结垢机理研究[D]. 武汉:华 中科技大学 2011.26-27.
- [14] 董 梅.三水碳酸镁在电解质溶液中的溶解度和稳定性研究[D].北京:北京化工大学 2009.18-44.
- [15] 李淑芝, ト平宇.用阿累尼乌斯方程推导温度对化学平衡常数的影响[J].辽宁教育学院学报,1997,14(5):87-88.