

高锰酸钾氧化水中乙硫醇的动力学研究

刘尧¹, 张晓健¹, 戴吉胜², 许欢²

(1. 清华大学环境科学与工程系, 北京 100084; 2. 东莞市东江水务有限公司, 东莞 523112)

摘要:研究了高锰酸钾氧化水中乙硫醇的动力学规律, 并考察了高锰酸钾在纯水混凝条件下对纯水中乙硫醇的去除效果. 结果表明, 高锰酸钾对乙硫醇的氧化去除效果非常明显, 去除率可达到 90% 以上; 高锰酸钾对乙硫醇的氧化过程符合二级反应动力学模型; 在高锰酸钾过量的情况下, 氧化反应的伪一级动力学常数 $k' = 0.025 \cdot [\text{KMnO}_4] - 0.008$, 再根据所用初始高锰酸钾浓度, 得到了二级反应的动力学常数 $k = 0.025 \text{ L}/(\text{min} \cdot \text{mg})$. 高锰酸钾在纯水混凝条件下对乙硫醇的去除效果劣于纯水条件下的去除效果, 在水中其它有机物与高锰酸钾反应条件下高锰酸钾浓度变化的拟合结果与实际情况存在偏差, 是产生差异的主要原因.

关键词: 嗅味; 乙硫醇; 氧化; 高锰酸钾

中图分类号: X52 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2008)05-1261-05

Kinetics on Ethanethiol Oxidation by Potassium Permanganate in Drinking Water

LIU Yao¹, ZHANG Xiao-jian¹, DAI Ji-sheng², XU Huan²

(1. Department of Environmental Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China; 2. Dongjiang Water Affairs Co. Ltd., Dongguan 523112, China)

Abstract: Reaction kinetics of ethanethiol oxidation with potassium permanganate in water was studied, and the effect of ethanethiol oxidation in raw water under coagulation condition has been investigated. The results showed that the oxidation reaction of ethanethiol by potassium permanganate was very efficient, the removing effect could be more than 90%. The rate of ethanethiol decomposition by potassium permanganate in aqueous solution followed second-order kinetics. When potassium permanganate was excessive, pseudo-first-order rate and concentration of potassium permanganate followed the equation: $k' = 0.025 \cdot [\text{KMnO}_4] - 0.008$. And then, the second-order reaction rate constant was $k = 0.025 \text{ L}/(\text{min} \cdot \text{mg})$. The removal of ethanethiol in raw water by potassium permanganate under coagulation condition was poorer than in pure water condition. So predicted concentration of potassium permanganate was lower than real concentration.

Key words: taste and odor; ethanethiol; oxidation; potassium permanganate

水体嗅味不仅影响水的感官, 降低了水的可饮性, 而且表示了有机质对水的污染, 降低了水质的安全性^[1]. 由于早期的科学研究水平有限, 人们对嗅味的了解只停留在表观上, 世界上最早的有关饮用水嗅味的报道发表于 1855 年, 即 Horsford 等报道的 1854 年秋天美国波士顿的饮用水中有较严重的青草味. 1983 年, Wood^[2]发现藻类可以产生一系列化学物质, 从而导致水体产生嗅味. 二次世界大战以后, 随着相关学科(微生物学、生态学、生物化学、结构化学、湖沼学)的发展^[3], 气相色谱分析仪等各种精密仪器的不断改进和藻类、菌类分离方法及培养方法的进步, 人们逐渐认清了水体嗅味物质的种类及其结构. 研究表明, 产生嗅味的有机物质包括多硫化物、醛、脂环醇(土臭素、2-甲基异茨醇)等.

水体中产生的嗅味主要分为 3 类: 第 1 类是自然发生的嗅味, 主要由水中生物(如藻类)的生长或腐烂引起; 第 2 类是人为产生的嗅味, 由工业废水或生活污水直接排入水体引起; 第 3 类是由于水厂处理过程中的化学反应而导致嗅味物质产生.

乙硫醇(ethanethiol)是硫醇的一种. 硫醇可看作是硫化氢(H_2S)分子中一个氢被烃基取代的化合物, 通式为 $\text{R}-\text{SH}$. 硫醇是一类恶臭味分子, 主要形成于含氨基酸和其他有机化合物的硫的厌氧代谢过程, 或由各种工业污染源, 如石油、化工、造纸工业进入水体^[4]. 乙硫醇是一种典型的有机硫恶臭气体, 嗅阈值低, 空气中的含量达到十亿分之一便可产生臭味. 这种气体短时间吸入, 会使人精神萎靡、厌食或呕吐; 长期吸入, 会使人的中枢神经和血液循环系统受到伤害.

高锰酸钾氧化法是去除水中有机还原性污染物较为普遍采用的方法, 其工艺相对简单, 可操作性较强, 易于在水厂中实施^[6].

近年来, 由于工业污染的不断加剧, 部分地区水源水中已检测出硫醇类化合物. 硫醇类化合物不仅

收稿日期: 2007-05-23; 修订日期: 2007-07-11

基金项目: 建设部 2006 年科学技术项目(06-K4-18)

作者简介: 刘尧(1983~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为给水处理理论和技术, E-mail: liuyao39@163.com

影响饮用水的感官,更间接影响人民群众的健康安全^[7~10].因此,本研究以乙硫醇为代表,结合某地实际水质,探讨高锰酸钾对水中硫醇类致嗅物质的去除特性.

1 材料与方法

1.1 试验装置

六联搅拌器,型号:ZR4-6(深圳中润有限公司);气相色谱仪,型号 6890(安捷伦公司),带 FPD 检测器.

1.2 试验试剂和用水

乙硫醇(纯度 97.0%,美国 FLUKA 公司);磷酸盐缓冲液,pH = 7.0;聚合氯化铝,(Al_2O_3 含量 30%,洛阳誉龙净水材料有限公司);其余实验室常用无机药剂均为分析纯.

将纯度 97.0%的乙硫醇溶于去离子水中配制成 0.1 mg/L 的母液,根据试验需要,用去离子水或某地原水稀释到试验所需浓度.

1.3 试验方法

1.3.1 反应级数和反应速率常数的确定

用蒸馏水配制一定浓度的乙硫醇水样,分别加入到 1 000 mL 的六联搅拌器烧杯中.向每个烧杯中加入一定量 pH 缓冲液,保持溶液反应前后的 pH 值在 7.0 左右.向烧杯中加入一定剂量的高锰酸钾后,立即启动六联搅拌器,以 300 r/min 的速度匀速搅拌.每隔一定时间取水样,用过量硫代硫酸钠终止反应,测定水样中乙硫醇浓度.

1.3.2 混凝条件下高锰酸钾对乙硫醇的去除特性

用某地原水配制一定浓度的乙硫醇水样,分别加入到 1 000 mL 的六联搅拌器烧杯中.向烧杯中加入一定剂量的高锰酸钾和聚合氯化铝(PAC)后,立即启动六联搅拌器.以 300 r/min 搅拌 1 min,60 r/min 搅拌 10 min,静沉 30 min 后,取水样,用过量硫代硫酸钠终止反应,测定水样中乙硫醇浓度.

1.4 分析项目及方法

乙硫醇浓度测定采用气相色谱法.色谱条件:色谱柱,HP-5(30 m × 0.32 mm × 0.25 μm),不分流进样,进样口温度,130℃,进样量 5 μL .载气为氮气,恒压 44.8 kPa,流速 4 mL/min.升温程序为从 60℃,保持 2 min.检测器为火焰光度检测器(FPD),250℃,氢气:75 mL/min,空气:100 mL/min.外标法定量.

其余无机离子浓度测定均按国家标准方法测定.

2 结果与讨论

2.1 高锰酸钾对乙硫醇去除的氧化动力学研究

2.1.1 高锰酸钾浓度对氧化反应的影响

采用蒸馏水配制初始浓度约为 200 $\mu\text{g/L}$ 的乙硫醇水样,向各烧杯中投加不同剂量的高锰酸钾,考察高锰酸钾浓度对乙硫醇氧化速率的影响.氧化效果见图 1.

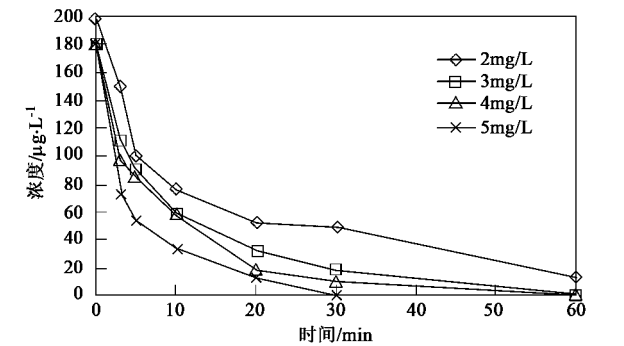


图 1 不同剂量高锰酸钾氧化乙硫醇
Fig.1 Oxidation reaction of ethanethiol under different dosage of potassium permanganate

如图 1 所示,高锰酸钾对乙硫醇的氧化去除效果非常明显.在高锰酸钾剂量 2.0 mg/L 条件下,氧化 60 min 后,乙硫醇的浓度由 198.12 $\mu\text{g/L}$ 下降到 13.44 $\mu\text{g/L}$,去除率为 93.2%.

随着高锰酸钾剂量的增加,乙硫醇的氧化降解速率加快.当高锰酸钾剂量 3.0 mg/L 时,氧化 60 min 后,乙硫醇浓度已经低于检出限(检出限为 10 $\mu\text{g/L}$).当高锰酸钾剂量达到 5.0 mg/L 时,氧化 30 min 后,乙硫醇浓度低于检出限.

不同高锰酸钾剂量条件下,乙硫醇的氧化降解曲线呈现一级反应动力学的特征.不同高锰酸钾剂量下,乙硫醇氧化降解的一级反应动力学方程拟合结果如图 2 和表 1 所示.

表 1 不同剂量高锰酸钾氧化乙硫醇反应动力学参数
Table 1 Kinetics parameters of ethanethiol under different dosage of potassium permanganate

高锰酸钾剂 量/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	拟合方程	k/min^{-1}	R^2	$t_{1/2}/\text{min}$
2.0	$\ln c = -0.040t + 4.986$	0.040	0.942	17.33
3.0	$\ln c = -0.071t + 4.952$	0.071	0.967	9.76
4.0	$\ln c = -0.093t + 4.980$	0.093	0.978	7.45
5.0	$\ln c = -0.117t + 4.805$	0.117	0.927	5.92

2.1.2 乙硫醇初始浓度对氧化反应的影响

用蒸馏水配制不同浓度的乙硫醇溶液,初始浓

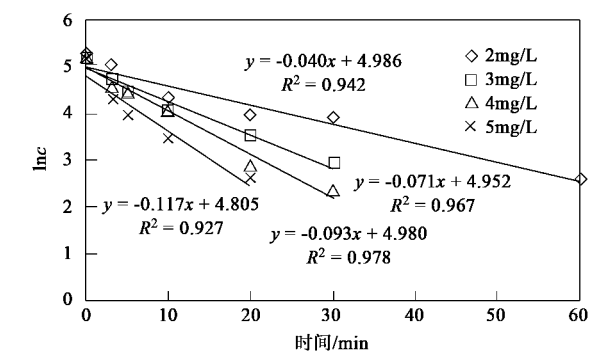


图2 不同剂量高锰酸钾氧化乙硫醇拟合曲线

Fig.2 Oxidation fit curves of ethanethiol under different dosage of potassium permanganate

度分别为 178、254、289 和 407 $\mu\text{g/L}$,在相同的反应条件下,分别投加剂量为 5 mg/L 的高锰酸钾溶液,考察乙硫醇初始浓度对氧化反应的影响.对试验数据进行一级反应动力学拟合,结果如图 3 所示.

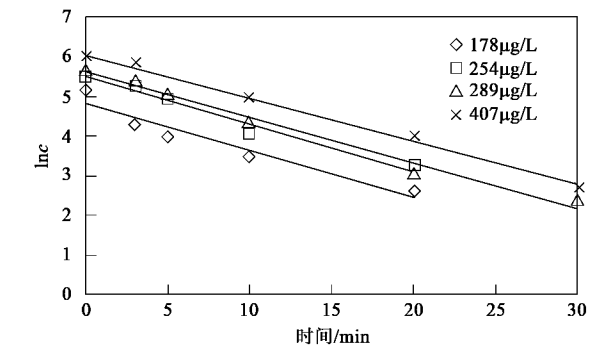


图3 不同乙硫醇初始浓度氧化过程拟合曲线

Fig.3 Oxidation fit curves of ethanethiol under different initial concentration

4 组不同初始浓度乙硫醇的氧化反应,均很好地符合一级反应动力学模型.表 2 列出了在不同乙硫醇初始浓度条件下,一级氧化反应动力学方程拟合结果.

表 2 不同乙硫醇初始浓度氧化反应一级动力学参数				
Table 2 Kinetics parameters of ethanethiol under different initial concentration				
乙硫醇浓度 / $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	拟合方程	K/min^{-1}	R^2	$t_{1/2}/\text{min}$
178	$\ln c = -0.117t + 4.805$	0.117	0.927	5.92
254	$\ln c = -0.119t + 5.511$	0.119	0.975	5.82
289	$\ln c = -0.113t + 5.609$	0.113	0.982	6.13
407	$\ln c = -0.108t + 60.53$	0.108	0.987	6.42

从表 2 可知,不同乙硫醇初始浓度的一级反应

速率常数基本相同.因此在试验误差范围内,可以认为乙硫醇初始浓度对氧化反应没有影响.说明氧化反应过程在高锰酸钾过量的条件下对乙硫醇也是一级反应.

2.1.3 氧化反应速率常数 k 的确定

根据以上试验结果,可以知道高锰酸钾氧化乙硫醇的反应为二级反应.反应速率方程式可以写为:

$$\frac{d[\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}]}{dt} = -k \cdot [\text{KMnO}_4] \cdot [\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}] \quad (1)$$

式中, k 为二级反应速率常数(min^{-1}); $[\text{KMnO}_4]$ 为高锰酸钾浓度 (mg/L); $[\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}]$ 为乙硫醇浓度 (mg/L).

当高锰酸钾的浓度相对于乙硫醇完全过量的情况下,可以认为在反应过程中高锰酸钾的浓度基本不变,因此可得:

$$\frac{d[\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}]}{dt} = -k \cdot [\text{KMnO}_4] \cdot [\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}]$$
$$= -k' \cdot [\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}] \quad (2)$$

式中, k' 为伪一级反应速率常数(min^{-1}).

将原有的二级反应整理得到了关于乙硫醇的伪一级反应, k' 为伪速率常数.将之前不同高锰酸钾剂量下的伪一级反应速率常数进行拟合,得到图 4.

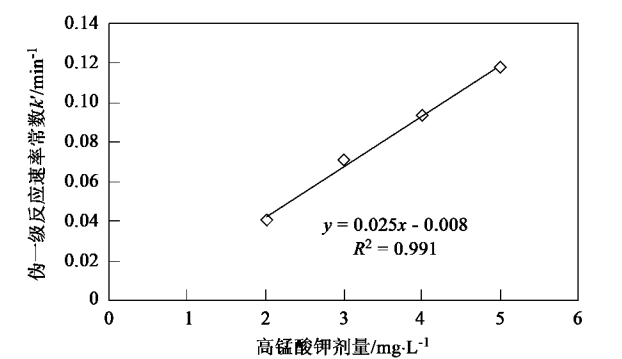


图4 高锰酸钾剂量与反应速率常数的关系曲线

Fig.4 Relation curve of reaction rate constant and concentration of potassium permanganate

通过图 4 可知,高锰酸钾初始剂量和伪一级反应速率常数存在线性关系,具体为:

$$k' = 0.025 \cdot [\text{KMnO}_4] - 0.008 \quad (3)$$

$(R^2 = 0.991)$

这表明一级反应速率常数随高锰酸钾投加剂量的增加而线性增加.高锰酸钾氧化乙硫醇的本质是在液相中,高锰酸钾分子和乙硫醇分子发生有效碰撞,发生氧化反应,将乙硫醇氧化成其他物质,进而达到去除水中乙硫醇的目的.增加高锰酸钾投加剂

量实质上提高了单位反应体积内的高锰酸钾分子数量,高锰酸钾分子数量的增加会使单位时间内高锰酸钾分子和乙硫醇分子发生有效碰撞的几率增加,反应速率也会随之提高.

由 $k' = k \cdot [\text{KMnO}_4]$,得到高锰酸钾氧化乙硫醇的二级反应动力学常数:

$$k = 0.025 \text{L}/(\text{min} \cdot \text{mg})$$

即高锰酸钾氧化乙硫醇的二级反应动力学公式为:

$$\frac{d[\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}]}{dt} = -k \cdot [\text{KMnO}_4] \cdot [\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}]$$
$$= -0.025[\text{KMnO}_4] \cdot [\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}] \quad (4)$$

2.2 原水混凝条件下高锰酸钾对乙硫醇去除特性的研究

通过高锰酸钾对乙硫醇的氧化动力学研究,可以发现在去离子水条件下,高锰酸钾能够将乙硫醇有效去除.为了验证高锰酸钾在原水中对乙硫醇的去除特性和去离子水条件是否一致,考察乙硫醇初始浓度为 $56.1 \mu\text{g/L}$ 时,混凝条件下高锰酸钾对乙硫醇的去除特性.

反应前后,水中高锰酸钾浓度变化情况如表 3 所示.在计算乙硫醇理论去除效果时,高锰酸钾的浓度衰减过程按照直线计算.将反应时间以 3 min 为单位进行分段,每段用插值法按照二级反应公式 $\Delta[\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}] = -k \cdot [\text{KMnO}_4] \cdot [\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}] \cdot \Delta t$ 计算乙硫醇浓度的衰减量,最终得到乙硫醇的纯水条件模拟终点浓度.

表 3 溶液中高锰酸钾浓度在反应前后的变化/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$

Table 3 Changes of concentration of potassium permanganate through reaction/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$

反应前	反应后	衰减量
0.5	0.1	0.4
1.0	0.3	0.7
1.5	0.7	0.8
2.0	1.0	1.0
2.5	1.3	1.2
3.0	1.8	1.2

图 5、图 6 为原水混凝条件下高锰酸钾对乙硫醇的实际和理论去除情况的比较.从中可以看出,原水中高锰酸钾对乙硫醇的去除效果与理论去除效果有一定的偏差.原水混凝条件下,高锰酸钾剂量达到 3.0 mg/L 时才能将乙硫醇出水浓度控制到检出限以下.

原水中高锰酸钾对乙硫醇的实际去除效果和模拟去除效果存在偏差,这主要是由于在计算理论去除效果时,对高锰酸钾的浓度计算和溶液中高锰酸

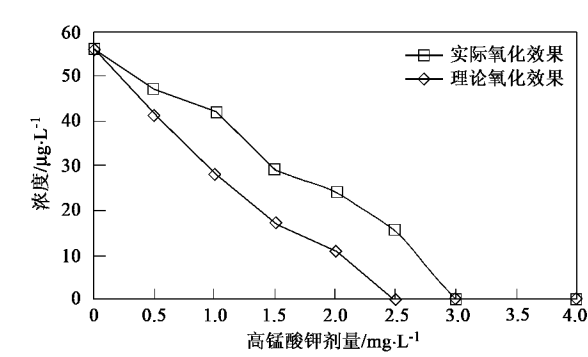


图 5 不同条件下高锰酸钾对乙硫醇的去除效果比较
Fig.5 Compact of ethanethiol removing effect by potassium permanganate under different condition

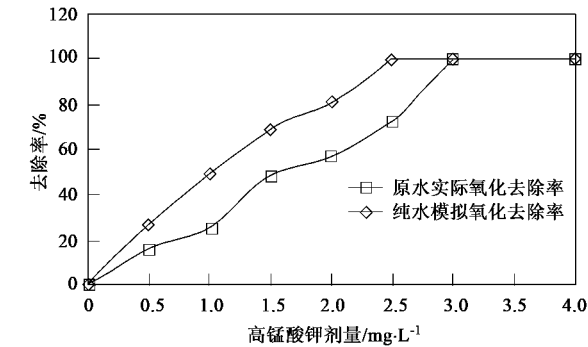


图 6 不同条件下高锰酸钾对乙硫醇的去除率比较
Fig.6 Compact of ethanethiol removing efficiency by potassium permanganate under different condition

钾的真实衰减情况存在偏差.溶液中,高锰酸钾浓度的衰减曲线应符合下凸型函数.在本研究计算中,高锰酸钾浓度的衰减按照直线进行拟合.显然,高锰酸钾在反应过程中的浓度被高估.因此,每个时间段的乙硫醇的衰减量也相应提高,导致乙硫醇的终点浓度较低.此外,原水中存在的其它物质,也在一定程度上干扰了氧化反应的速率.

3 结论

(1) 高锰酸钾对乙硫醇的氧化去除效果非常明显,氧化过程符合二级反应动力学模型.

(2) 在高锰酸钾过量的情况下,反应为伪一级动力学反应.伪一级反应动力学常数 k' 和高锰酸钾剂量 c 的关系式为: $k' = 0.025 \cdot [\text{KMnO}_4] - 0.008$ ($R^2 = 0.991$);高锰酸钾氧化乙硫醇的二级反应动力学公式为 $\frac{d[\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}]}{dt} = -k \cdot [\text{KMnO}_4] \cdot [\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}]$,其中的二级反应动力学常数为 $k = 0.025 \text{ L}/(\text{min} \cdot \text{mg})$.

(3) 高锰酸钾在原水混凝条件下对乙硫醇的去

除效果和理论去除效果有一定偏差,这主要是由于原水中其它有机物与高锰酸钾反应,使在反应过程中的高锰酸钾浓度拟合和实际过程存在差异.

参考文献:

[1] 沈培明,陈正夫,张东平,等. 恶臭的评价与分析[M]. 北京: 化学工业出版社,2005. 9-16.

[2] van der Jagt H. Evaluation of public health related quality aspects of materials, coming into contact with drinking water[J]. Wat Sci Tech, 1999, **40**(6): 239-244.

[3] Persson P E. A summary of problem in research[J]. Wat Sci Tech, 1992, **25**(2): 335-339.

[4] 王令,丁忠浩. 恶臭污染分析及防治技术[J]. 工业安全与环保, 2005, **31**(3): 28-30.

[5] Peter A, Von Gunten U. Oxidation kinetics of selected taste and odor compounds during ozonation of drinking water[J]. Environ Sci

Technol, 2007, **41**(2):626-631.

[6] 李镜明,蒋海涛. 富营养化水源的给水除臭技术[J]. 中国给水排水, 1994, **10**(1): 33-37.

[7] 罗晓鸿,王占生,王衡,等. 富营养化湖泊水生物预处理研究[J]. 给水排水, 1996, **22**(7): 12-14.

[8] Thiel S U, Wiltshire R J, Davies L J. Automated object recognition of blue-green algae for measuring water quality-A preliminary study [J]. Water Research, 1995, **29**(10): 2398-2404.

[9] 刘伟,蔡国庆,李永民,等. 高锰酸盐预氧化除藻工艺对含藻水中溶解性有机物的影响[J]. 哈尔滨工业大学学报, 2002, **34**(2): 220-224.

[10] Lopez R, Lapena A C, Cacho J, *et al.* Quantitative determination of wine highly volatile sulfur compounds by using automated headspace solid-phase microextraction and gas chromatography-pulsed flame photometricdetection—Critical study and optimization of a new procedure[J]. Journal of Chromatography, 2007, **1143**(1):8-15.