

高锰酸钾去除水中 TCE 的研究

田璐, 杨琦*, 尚海涛, 郝春博

(中国地质大学水资源与环境学院, 北京 100083)

摘要:以水中常见的氯代烃污染物三氯乙烯(TCE)为目标污染物,以自制的高锰酸钾溶液为氧化剂,探讨了不同条件下高锰酸钾对 TCE 的去除效果.结果表明,在 30℃、高锰酸钾浓度为 $0.276 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的条件下,反应时间为 30 min 时,TCE 的去除率就可达到 100%.高锰酸钾对 TCE 的去除符合一级反应动力学方程,速率常数为 0.1429 min^{-1} ,半衰期 $t_{1/2}$ 为 4.85 min.TCE 的去除速率随高锰酸钾浓度的增大而增大并呈线性关系,随反应温度的升高而增大,受 pH 值和离子强度的影响较小.

关键词:高锰酸钾;三氯乙烯(TCE);速率常数;影响因素;反应机制

中图分类号:X52 文献标识码:A 文章编号:0250-3301(2009)09-2570-05

Oxidation of Trichloroethylene in Water with Permanganate

TIAN Lu, YANG Qi, SHANG Hai-tao, HAO Chun-bo

(Department of Water Resources and Environment, China University of Geosciences, Beijing 100083, China)

Abstract: In order to investigate the removal ability of chlorinated hydrocarbons, the most widely existent pollutant trichloroethylene(TCE) was chosen as the aim pollutant, and the self-made permanganate solution was chosen as oxidant. When the oxidant concentration was $0.276 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, the removal rate of TCE reached 100% at 30℃ within 30 min. The removal of TCE with permanganate followed the pseudo-first order kinetics with the reaction rate constant K_{obs} was 0.1429 min^{-1} and the half-life $t_{1/2}$ was 4.85 min. The reaction rate constant of TCE was increased with increase of KMnO_4 concentration and temperature, and almost not affected by pH and ionic strength.

Key words: permanganate; tetrachloroethylene (TCE); reaction rate constant; influence factor; reaction mechanism

随着现代工农业生产的迅猛发展,氯代烃类化工产品的大量合成和使用,氯代烃的污染治理已成为研究的热门领域.目前国内外研究去除氯代烃的主要方法包括:微生物降解法、金属双金属还原法以及高级氧化法(AOPs),普遍存在去除不彻底、易生成引起二次污染的中间产物和应用成本高的缺点.近几年,国外很多学者对采用高锰酸钾作为氧化剂修复地下水和土壤有机污染进行了大量研究.研究发现,高锰酸钾去除氯代烃效率高、氧化剂在环境中存在稳定并且不易产生二次污染^[1~4],是有机污染修复最有前景的方法之一.国内对高锰酸钾去除有机污染的研究较少,大多停留在高锰酸钾改善水体物理指标、去除水中铁、锰离子以及给水的预处理研究上^[5~9].本实验采用自制的一定浓度的高锰酸钾溶液作为氧化剂,通过间歇反应试验,对目标污染物 1,1-二氯乙烯(1,1-DCE)、三氯乙烯(TCE)和四氯乙烯(PCE)进行了去除效果及动力学研究,并以 TCE 为代表,对高锰酸钾去除 TCE 效果的影响因素和热力学条件进行了研究和探讨,以期为将来的实际工程应用提供理论依据.

1 材料与方法

1.1 试剂与设备

试剂包括:高锰酸钾(>99.5%)、1,1-二氯乙烯(>99.5%)、三氯乙烯(>99.0%)、四氯乙烯(>99.0%)、硫代硫酸钠、无水乙醇,均为分析纯,正己烷为色谱纯.

设备包括:恒温水浴振荡箱(HZS-H)、气相色谱仪(美国惠普公司 HP6890)、离子色谱仪(美国戴安公司 DX-120)、超声波清洗器.

1.2 间歇反应实验

本实验所选取的反应条件均是参考文献并结合实际实验条件得出的.选择实验范围内去除效果比较好的温度条件来验证 pH 值、离子强度、氧化剂浓度对高锰酸钾去除氯代烃效果的影响.反应所选 pH 值适用于极端水文条件水体氯代烃污染的治理,表明在所选 pH 值范围内高锰酸钾对氯代烃均有很好的去除效果.

反应在容积为 290 mL 的反应瓶中进行.先在反应瓶中加入适量去离子水,再加入定量的氯代烃储备液,用带聚四氟乙烯膜的橡胶塞密封.手摇振荡约

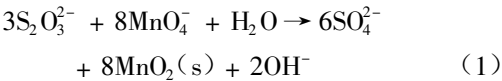
收稿日期:2008-09-11;修订日期:2009-03-23

基金项目:国家自然科学基金项目(40102027, 50578151);北京市自然科学基金项目(8052017, 8092025);北京市教委校企合作项目(51900265005)

作者简介:田璐(1984~),女,硕士研究生,主要研究方向为水处理技术, E-mail: tianlu_0613@126.com

* 通讯联系人, E-mail: yq@cugb.edu.cn

5 min 使氯代烃储备液与去离子水混合均匀,后用注射器取定量高锰酸钾溶液注入反应瓶中,反应即开始.室温下,将反应瓶置于恒定转速的恒温水浴振荡箱中进行反应,定时用注射器取样,注入 5 mL 小瓶中,加入 1~2 滴硫代硫酸钠溶液($1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$),防止高锰酸钾继续与氯代烃发生反应[公式(1)].加入正己烷,放入超声清洗器进行萃取,测定反应瓶内产物.



1.3 分析方法

采用 HP6890 自动进样气相色谱仪测定产物中的有机组分,柱子型号为 HP-5(厚度为 $0.25\text{ }\mu\text{m}$,内径为 0.2 mm);目标污染物进样条件:进样口温度为 $130\text{ }^{\circ}\text{C}$,炉温为 $35\text{ }^{\circ}\text{C}$,柱流量为 $4.5\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$,停留时间为 5 min .溶液中的氯离子用离子色谱进行测定.

2 结果与讨论

2.1 高锰酸钾对不同氯代烃的去除效果及其动力学

图 1 为高锰酸钾氧化剂对不同氯代烃的去除效果.反应 30 min 后,1,1-DCE 和 TCE 的去除率为 100%;PCE 的去除率约为 30%,反应继续进行至 10 h,PCE 的去除率可达 100%.从图 1 可以明显看出,去除速率 $1,1\text{-DCE} > \text{TCE} > \text{PCE}$,即随着目标污染物结构中氯原子取代基的增多,去除速率下降.推断其原因是,高锰酸根打开氯代烯烃双键形成次锰酸环酯是决定反应速率的步骤^[10],随着氯原子取代基的增多,其双键极性减弱,即稳定性增强,打开双键的难度越大,因此去除速率下降.

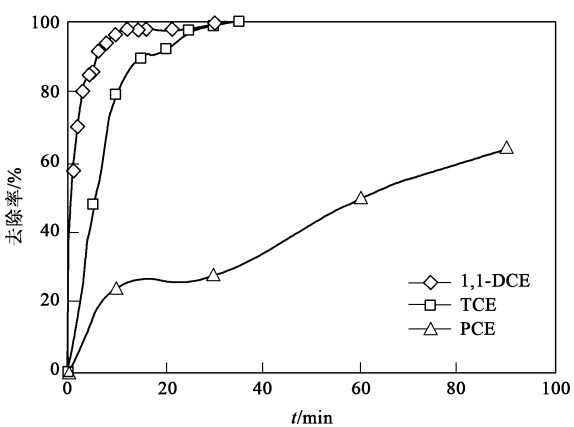
假设高锰酸钾去除氯代烃的反应符合一级反应动力学方程,以 $\ln(c/c_0)$ - t 作图.由图 2 可知,在该反应条件下,高锰酸钾对 1,1-DCE、TCE 和 PCE 的去除均符合一级反应动力学方程,模拟结果直线的相关性良好, R^2 均大于 0.95,一级动力学方程分别为:

$$\ln(c/c_0) = -0.2889t \quad R^2 = 0.9595$$
$$\ln(c/c_0) = -0.1429t \quad R^2 = 0.9900$$
$$\ln(c/c_0) = -0.0076t \quad R^2 = 0.9953$$

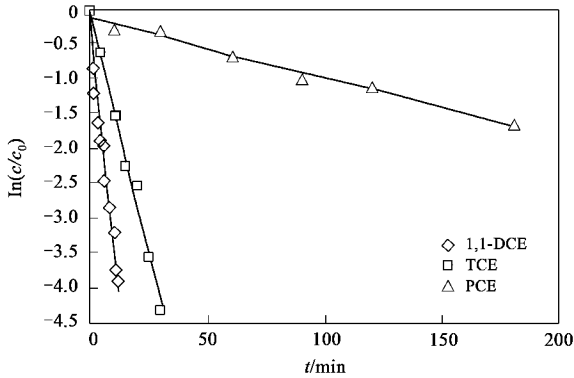
式中,高锰酸钾去除 1,1-DCE、TCE 和 PCE 的反应速率常数 K_{obs} 分别为 0.288 9、0.142 9 和 0.007 6 min^{-1} ;反应半衰期 $t_{1/2}$ 分别为 2.40、4.85 和 91.20 min.

2.2 高锰酸钾去除 TCE 反应的影响因素

2.2.1 高锰酸钾初始浓度



KMnO₄ 的用量为 $0.276\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$,温度为 $30\text{ }^{\circ}\text{C}$,pH 为 7
图 1 高锰酸钾对几种氯代烃的去除效果
Fig.1 Dechlorination efficiency of different chlorinated hydrocarbons by KMnO₄

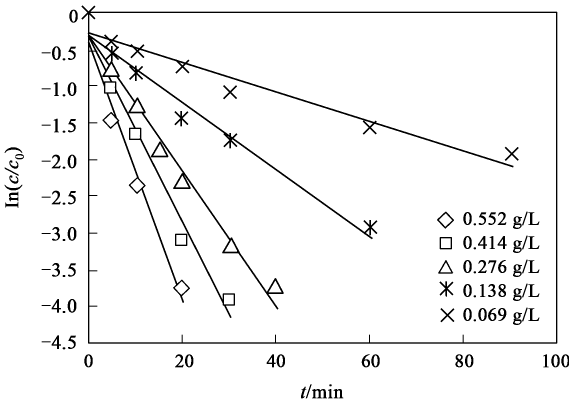


KMnO₄ 的用量为 $0.276\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$,温度为 $30\text{ }^{\circ}\text{C}$,pH 为 7
图 2 几种氯代烃的降解动力学
Fig.2 Dechlorination kinetics for different chlorinated hydrocarbons

本实验选取 5 种浓度的高锰酸钾,研究不同高锰酸钾浓度对 TCE 去除效果的影响(图 3).结果表明,随着高锰酸钾浓度的增高,去除速率也随之增大,反应时间随之缩短.氧化剂浓度分别为 0.069、0.138、0.276、0.414 和 $0.552\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时去除 TCE 的一级动力学方程如下:

$$\ln(c/c_0) = -0.0199t \quad R^2 = 0.9420$$
$$\ln(c/c_0) = -0.0460t \quad R^2 = 0.9692$$
$$\ln(c/c_0) = -0.0923t \quad R^2 = 0.9777$$
$$\ln(c/c_0) = -0.1290t \quad R^2 = 0.9761$$
$$\ln(c/c_0) = -0.1805t \quad R^2 = 0.9659$$

根据在相同温度下对反应速率常数与高锰酸钾浓度关系的探讨,反应速率常数随氧化剂浓度的增大而线性增加(图 4).线性方程为 $K_{\text{obs}} = 0.3247c -$



温度为 30℃, pH 为 7, TCE 初始浓度为 21.327 mg·L⁻¹
图 3 高锰酸钾浓度对 TCE 降解效果的影响
Fig.3 Dechlorination efficiency with the concentration of KMnO₄

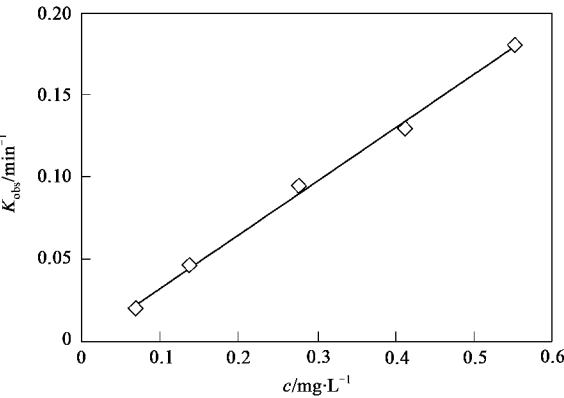


图 4 氧化剂浓度与反应速率常数 K_{obs} 的关系
Fig.4 Relationship between KMnO₄ concentration
and K_{obs} in TCE removal

0.000 5, 相关性 $R^2 = 0.997\ 3$.

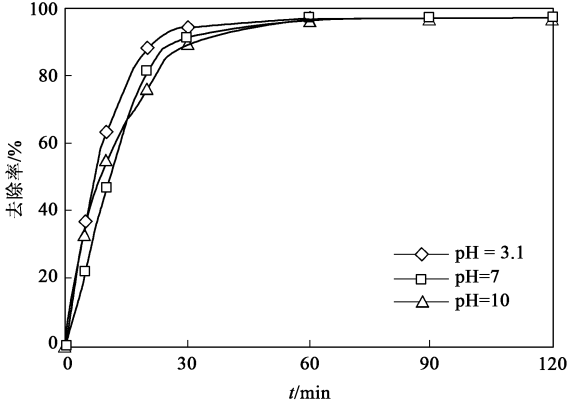
2.2.2 溶液初始 pH 值

由图 5 可知,在本实验所选不同初始 pH 值条件下, TCE 的去除效果和反应速率没有明显变化. 不同初始 pH 值条件下,高锰酸钾对 TCE 的去除均是先生成次锰酸环酯,这也是决定反应速率的一步,之后依据酸碱环境的不同,反应路径也会不同,但后续反应速度均较快,对反应整体没有明显影响^[10, 12],因此 pH 值在 3~10 之间时,反应速率没有明显变化.

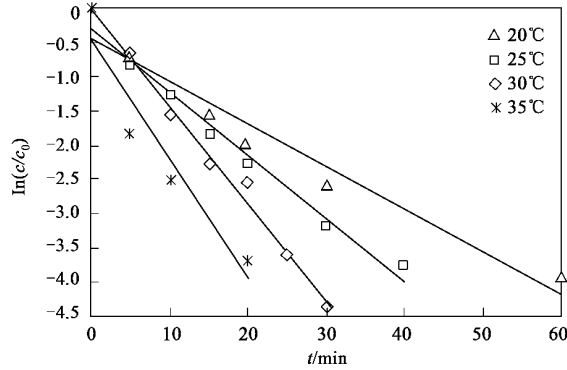
2.2.3 反应温度

反应温度对高锰酸钾去除 TCE 效果的影响见图 6. 不同反应温度下, $\ln(c/c_0)$ 与 t 的关系曲线经拟合得到表观速率常数 K_{obs} 值. 由图 6 可知,温度为 20、25、30 和 35℃ 的一级反应动力学方程分别为:

$$\ln(c/c_0) = -0.061\ 9\ t \quad R^2 = 0.954\ 5$$



温度为 25℃, TCE 初始浓度为 8.842 mg·L⁻¹,
氧化剂浓度为 0.276 g·L⁻¹
图 5 不同初始 pH 值对 TCE 降解效果的影响
Fig.5 Dechlorination efficiency of TCE with different initial pH



温度为 25℃, 氧化剂浓度为 0.276 g·L⁻¹, pH 为 7
图 6 温度对高锰酸钾降解 TCE 的影响
Fig.6 Dechlorination efficiency of TCE with different temperatures

$$\ln(c/c_0) = -0.092\ 3\ t \quad R^2 = 0.977\ 7$$

$$\ln(c/c_0) = -0.142\ 9\ t \quad R^2 = 0.990\ 0$$

$$\ln(c/c_0) = -0.171\ 8\ t \quad R^2 = 0.914\ 2$$

其中反应速率常数 K_{obs} 分别为 0.061 9、0.092 3、0.142 9 和 0.171 8 min⁻¹.

根据反应速率常数与温度关系的 Arrhenius 方程,作不同温度下 $\ln K_{\text{obs}}$ 与 T^{-1} 关系曲线,可以求得表观活化能,如图 7 所示.表观活化能 E 为 52.963 kJ·mol⁻¹. 一般化学反应的活化能在 60~250 kJ·mol⁻¹ 之间,而高锰酸钾去除 TCE 反应的活化能只有 52.963 kJ·mol⁻¹,略低于一般化学反应,说明该反应比较容易发生,反应速率比较快.

2.2.4 离子强度

溶液离子强度对高锰酸钾去除 TCE 的影响见图 8. 本试验选用 1 mol·L⁻¹ Na₂SO₄ 溶液来改变反应的初始离子强度. 据图 8 可知, TCE 的去除效果与不

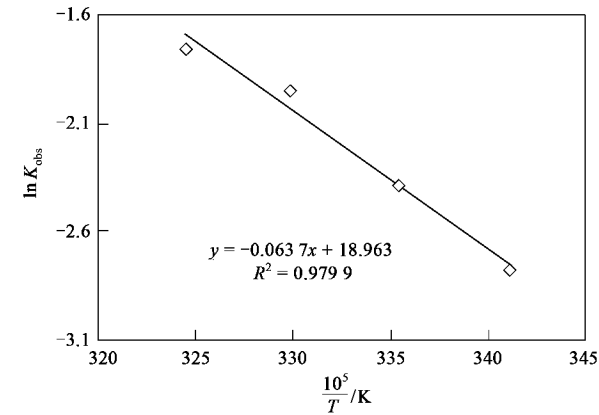
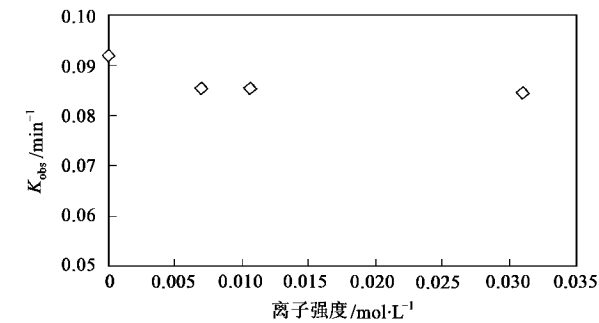


图 7 高锰酸钾降解 TCE 反应的 $\ln K_{obs}$ 与 T^{-1} 的关系

Fig.7 Relationship between $\ln K_{obs}$ and T^{-1} in dechlorination of TEC by $KMnO_4$

添加任何阴离子时的效果没有明显变化,说明在本次试验所选择的离子强度范围内,TCE 的去除效果不受离子强度的影响.本次试验所选离子强度 I 分别为 0、0.006 9、0.010 3和0.030 9 $mol \cdot L^{-1}$,依次对应的反应速率常数 K_{obs} 为0.092 3、0.085 7、0.085 3和0.084 7 min^{-1} .



温度为 25℃,氧化剂浓度为 0.276 $g \cdot L^{-1}$,
TCE 初始浓度为 23.200 $mg \cdot L^{-1}$ pH 为 7

图 8 离子强度对高锰酸钾降解 TCE 的影响

Fig.8 Dechlorination efficiency of TCE with different ionic strength

3 反应机制

目前普遍认同的高锰酸钾氧化氯代烯烃的机制为:高锰酸钾与碳碳双键 $C=C$ 生成(2+3)次锰酸环酯中间产物.进一步的反应发生对中间产物的竞争,受酸度的影响,反应路径为进一步氧化或是羟基化作用.依据反应条件的不同产物可能为羰基化合物、乙醛酸、酮和草酸等^[2,12].(2+3)次锰酸环酯中间产物的形成被认为是高锰酸钾氧化氯代烯烃的第一步,也是决定反应速率的一步,并且与 pH 值无

关^[10,11].

在酸性条件下(如 pH = 3),进一步的反应主要为氧化作用, $C=C$ 完全断裂,TCE 或 DCE 可立即被分解为 CO_2 , $KMnO_4$ 多被还原成 Mn^{2+} .

在中性条件(如 pH = 7)和碱性条件(如 pH = 10)下,进一步的反应主要为羟基化作用,碳碳双键 $C=C$ 不完全断裂,TCE 或 DCE 被水解为小分子物质,如羰基化合物,乙二醇,酮或者是羧酸, $KMnO_4$ 则被还原为 MnO_2 .

4 结论

(1)高锰酸钾能够彻底去除 1, 1-DCE、TCE 和 PCE,并且反应速率较快.

(2)高锰酸钾对 1, 1-DCE、TCE 和 PCE 的去除反应均符合准一级反应动力学方程,反应速率常数 K_{obs} 分别为0.288 9、0.142 9和0.007 6 min^{-1} .反应半衰期 $t_{1/2}$ 分别为 2.40、4.85 和 91.20 min.

(3)高锰酸钾去除 TCE 反应影响因素的研究表明:反应速率随着高锰酸钾初始浓度的增大而增大,并且反应速率常数与高锰酸钾浓度呈线性相关;pH 值在 3~10 之间变化时,反应速率没有明显变化;随着反应温度的升高,反应速率常数 K_{obs} 增大,反应的表观活化能 E 为 52.963 $kJ \cdot mol^{-1}$;离子强度在 0.006 9~0.030 9 $mol \cdot L^{-1}$ 之间变化时,反应速率变化不大.

参考文献:

[1] Liang C J, Wang Z S, Bruell C J. Influence of pH on persulfate oxidation of TCE at ambient temperatures[J]. Chemosphere, 2007, **66** (1): 106-113.

[2] Huang K C, Zhao Z Q, Hoag G E, *et al.* Degradation of volatile organic compounds with thermally activated persulfate oxidation[J]. Chemosphere, 2005, **61** (4): 551-560.

[3] Huang K C, Hoag G E, Chheda P, *et al.* Kinetics and mechanism of oxidation of tetrachloroethylene with permanganate[J]. Chemosphere, 2002, **46**(6): 815-825.

[4] Chena G, Hoag G E, Chedda P, *et al.* The mechanism and applicability of in situ oxidation of trichloroethylene with Fenton's reagent[J]. J Hazard Mater, 2001, **87** (1-3): 171-186.

[5] 孙士权,马军,黄晓东,等. 高锰酸盐预氧化去除太湖原水中稳定性铁、锰[J]. 中国给水排水, 2006, **22**(21): 6-13.

[6] 马军,翟学东,刘娟,等. 高锰酸盐、预臭氧氧化低温低浊水的效能[J]. 中国给水排水, 2004, **20**(5): 9-12.

[7] 张永吉,南军,周玲玲,等. 高锰酸钾对水中天然有机物氯化活性的影响[J]. 环境科学, 2006, **27**(9): 1798-1801.

[8] 孙永威,赵文军,熊云. 高锰酸钾氧化助凝在给水处理中的应用研究[J]. 黑龙江水专学报, 2007, **34**(2): 109-111.

-
- [9] 杨蕾,张瑞芹,燕启社. 高锰酸钾与颗粒活性炭联用去除水微量有机污染物[J]. 郑州大学学报(理学版),2007,**39**(4): 164-169.
- [10] Yan Y E, Schwartz F W. Kinetics and Mechanisms for TCE Oxidation by Permanganate[J]. Environ Sci Technol,2000, **34**(12): 2535-2541.
- [11] Allen M B, Ruben S J. Tracer studies with radioactive carbon and hydrogen. The synthesis and oxidation of fumaric acid[J]. J Am Chem Soc,1942,**64**(4):948-950.
- [12] Huang K C, Hoaga G E, Pradeep C, *et al* . Oxidation of chlorinated ethenes by potassium permanganate: a kinetics study[J]. J Hazard Mater,2001, **87** (1-3):155-169.