

高锰酸钾降解地下水中 PCE 的研究

田璐 杨琦* 尚海涛

(中国地质大学水资源与环境学院,北京 100083)

摘要 以氯代有机污染物中常见的 PCE 为目标污染物,以自制高锰酸钾溶液为氧化剂,采用批实验方法,探讨了高锰酸钾降解 PCE 的反应动力学、影响因素以及反应机理。反应结果表明,高锰酸钾降解 PCE 的反应符合一级动力学方程,反应活化能 E 为 57.119 kJ/mol,在 30℃ 条件下,反应速率常数为 0.0076 min^{-1} ,半衰期为 91.20 min。在 pH 在 3~10,离子强度在 0~0.1030 mol/L 之间变化时,反应速率不受明显影响。

关键词 高锰酸钾 四氯乙烯(PCE) 速率常数 影响因素

中图分类号 X703 文献标识码 A 文章编号 1673-9108(2009)08-1355-05

Oxidation of tetrachloroethylene in groundwater with permanganate

Tian Lu Yang Qi Shang Haitao

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

Abstract As one of the widely existent pollutant, tetrachloroethylene (PCE) was chosen as the aim pollutant, and the self-made permanganate solution was chosen as oxidant. The batch experiment method was used to investigate the reaction kinetics, influencing factors and dechlorination mechanism of PCE. Experimental results have shown that the reaction appears to be first order and has an activation energy of 57.119 kJ/mol. The reaction rate constant K_{obs} was 0.0076 min^{-1} and the half-life $t_{1/2}$ was 91.20 min at 30℃. The reaction rate constant of PCE was almost not affected by pH (3~10) and ionic strength (0~0.1030 mol/L).

Key words permanganate; tetrachloroethylene (PCE); reaction rate constant; influencing factors

随着人们生活水平的日益提高,大量有机化工产品的合成及使用,地下水的有机污染问题已成为众人关注的领域。其中氯代溶剂广泛应用于脱脂、干洗等现代工业中,对地下水质的威胁最大,普遍出现在城市的地下水中。最常检出的是氯代溶剂中的三氯乙烯(TCE)和四氯乙烯(PCE)^[1]。

因此,对氯代有机物治理的研究具有重要意义。高级氧化技术是20世纪80年代开始形成的处理有毒污染物的技术,它的特点是通过反应产生羟基自由基($\cdot\text{OH}$),该自由基具有极强的氧化性,通过自由基反应能够将难于生物降解的有机污染物有效地分解,甚至彻底转化为无害无机物,如二氧化碳和水等^[2~4]。近几年,国外很多学者对采用高级氧化法修复地下水和土壤有机污染进行了大量研究。研究发现,高级氧化技术处理效率高、氧化剂在环境中存在稳定并且不易产生二次污染^[5~8],是有机污染修复最有前景的方法之一。

高锰酸钾是一种氧化性极强的无机氧化剂,它运输方便存在稳定,在国外经常用于地下水和土壤

的有机污染修复。国内对高锰酸钾去除有机物污染的研究较少,大多停留在高锰酸钾改善水体物理指标、去除水中铁、锰离子以及水的预处理研究上^[9,10]。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,探讨了高锰酸钾对四氯乙烯(PCE)的去除程度以及降解速率,pH值和离子强度对降解效果的影响,并从热力学角度验证了高锰酸钾降解PCE优良特性。

1 实验方法与材料

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%)、四氯乙烯(>99%)、

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

收稿日期:2008-10-16; **修订日期:**2008-11-24

作者简介:田璐(1984~),女,硕士研究生,研究方向:水处理技术。

E-mail: tianlu_0613@126.com

* 通讯联系人, E-mail: yq@cugb.edu.cn

硫代硫酸钠、无水乙醇,均为分析纯,正己烷为色谱纯。

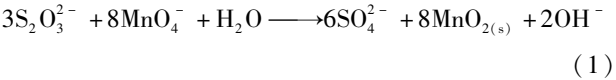
设备包括:恒温水浴振荡箱(HZS-H)、气相色谱仪(美国惠普公司 HP6890)、离子色谱仪(美国戴安公司 DX-120)、超声波清洗器。

1.2 地下水主要水质指标

除验证离子强度对高锰酸钾降解 PCE 速率影响实验外,其余各组实验均选取地下水作为反应溶剂,模拟地下水受 PCE 污染的状态,对高锰酸钾去除水中的 PCE 进行探讨。实验室测得所用地下水主要水质指标如下: F^- 0.25 mg/L, Cl^- 8.05 mg/L, HCO_3^- 142.38 mg/L, K^+ 4.02 mg/L, SO_4^{2-} 30.65 mg/L, NO_3^- 6.21 mg/L, Na^+ 8.56 mg/L, Mg^{2+} 15.26 mg/L, Ca^{2+} 43.67 mg/L, Mn 51.69 $\mu g/L$, Zn 64.36 $\mu g/L$ 。

1.3 间歇反应实验

本实验所选反应条件及实验方法是通过参考大量文献并结合本实验室条件多次试验后得来,模拟地下水中 PCE 的封闭存在状态,整个反应过程基本不接触空气。反应器容积为 290 mL,先在反应瓶中加入适量地下水,再加入计算好的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 5 min 使氯代烃储备液与溶剂混合均匀,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。将反应瓶置于恒定转速的恒温水浴振荡箱中进行反应,定期用注射器取样,注入 5 mL 小瓶中,加入 1~2 滴硫代硫酸钠溶液(1 mol/L),防止高锰酸钾继续与氯代烃发生反应(公式(1)),加入正己烷,放入超声波清洗器进行萃取,后测定反应瓶内产物。每组实验均设有空白试验样,试验条件与降解样相同,只是不加氧化剂,目的是监测氯代烃由于挥发和吸附等因素而损失的比例。



1.4 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 μm ,内径为 0.2 mm);目标污染物进样条件为:进样口温度为 130 $^{\circ}C$,炉温为 35 $^{\circ}C$,柱流量为 4.5 mL/min,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 高锰酸钾降解 PCE 的动力学研究

假设高锰酸钾降解 PCE 的反应符合准一级反应动力学方程,以 $\ln(C/C_0) \sim t$ 作图(图 1)。由图 1 可知,在其他反应条件相同时,高锰酸钾对 PCE 的降解在不同温度情况下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 0.9。试验结果见表 1。

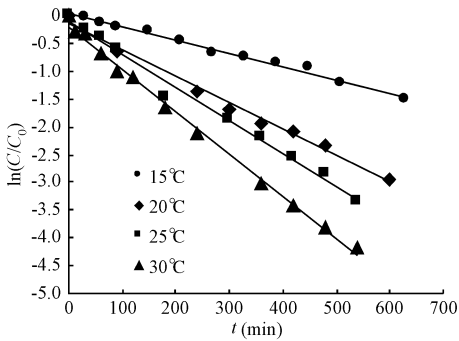


图 1 温度对高锰酸钾降解 PCE 反应速率的影响
Fig. 1 Effect of temperature on the reaction rate of the oxidation of PCE

表 1 高锰酸钾降解 PCE 动力学方程及速率常数
Table 1 Kinetic equation and reaction rate in dechlorination of PCE by $KMnO_4$

温度 ($^{\circ}C$)	反应动力学方程	R^2	K_{obs} (min^{-1})
15	$\ln(C/C_0) = -0.0024t$	0.9901	0.0024
20	$\ln(C/C_0) = -0.0047t$	0.9888	0.0047
25	$\ln(C/C_0) = -0.0059t$	0.9910	0.0059
30	$\ln(C/C_0) = -0.0076t$	0.9953	0.0076

注:PCE 初始浓度为 19.169 mg/L,氧化剂浓度为 0.276 g/L,pH 为 7

根据 Arrhenius 方程做不同温度下 $\ln K_{obs}$ 与 T^{-1} 关系曲线,可以求得表观活化能,如图 2 所示。据图求得,表观活化能 E 为 57.119 kJ/mol。一般化学反应的活化能在 60~250 kJ/mol 之间,而高锰酸钾降解 PCE 反应的活化能只有 57.119 kJ/mol,略低于一般化学反应,说明高锰酸钾降解 PCE 的反应很容易发生,反应速率比较快。

2.2 pH 值对高锰酸钾降解 PCE 反应速率的影响

不同初始 pH 值条件下,高锰酸钾对 PCE 的降解反应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

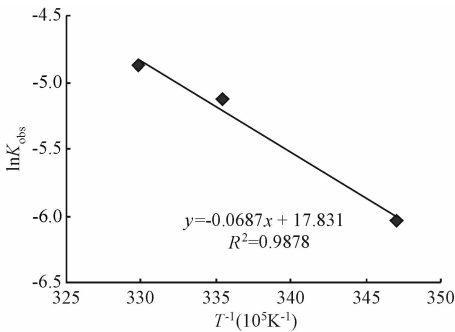


图 2 高锰酸钾降解 PCE 反应的 $\ln K_{\text{obs}}$ 与 T^{-1} 的关系

Fig. 2 Relationship between $\ln K_{\text{obs}}$ and T^{-1} in dechlorination of PEC by KMnO_4

不同,但后续反应速度均较快,对整体反应速度没有明显影响^[11,12]。

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

(2)在中性条件(如 $\text{pH} = 7$)和碱性条件(如 $\text{pH} = 10$)下,进一步主要为羟基化作用,碳碳双键 $\text{C}=\text{C}$ 不完全断裂,PCE 被水解为小分子物质,如羰基化合物,乙二醇,酮或羧酸, KMnO_4 则被还原为 MnO_2 。

本次实验所选 pH 变化范围为 $3 \sim 10$,由于反应器中投加的是一定温度下 PCE 的饱和溶液,然后再加水稀释到指定体积,所以 pH 的变化不会影响反应时 PCE 的初始浓度。试验结果充分证实了在不同初始 pH 值条件下,PCE 的降解效果和降解速率没有明显变化(如图 3 所示),因此可以证实 pH 的变化对高锰酸钾的氧化性没有明显影响。

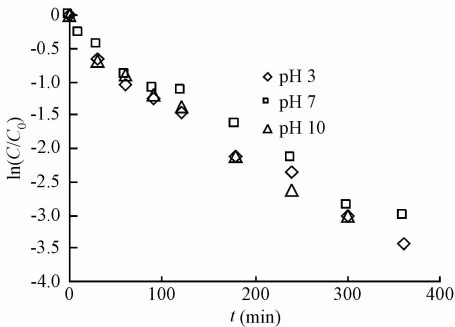


图 3 不同初始 pH 值对 PCE 降解效果的影响 (温度为 $30\text{ }^{\circ}\text{C}$,PCE 初始浓度为 19.169 mg/L ,氧化剂浓度为 0.276 g/L)

Fig. 3 Dechlorination efficiency of PCE by KMnO_4 at different initial pH

2.3 离子强度对高锰酸钾降解 PCE 反应速率的影响

溶液离子强度对高锰酸钾降解 PCE 的影响见图 4。本试验选用 $1\text{ mol/L Na}_2\text{SO}_4$ 溶液来改变反应的初始离子强度。

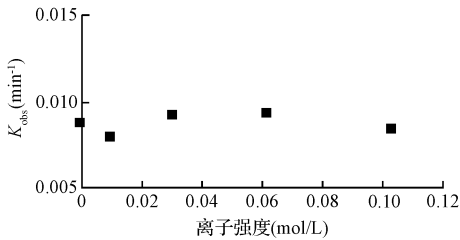


图 4 离子强度对高锰酸钾降解 PCE 的影响 (温度为 $35\text{ }^{\circ}\text{C}$,氧化剂浓度为 0.276 g/L , pH 为 7)

Fig. 4 Dechlorination efficiency of PCE by KMnO_4 with different ionic strength

据图 4 可知,PCE 的降解效果与不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,PCE 的去除效果不受离子强度的影响,具体结果见表 2。

表 2 离子强度对高锰酸钾降解 PCE 速率的影响
Table 2 Dechlorination rate of PCE by KMnO_4 with different ionic strength

离子强度 (mol/L)	$K_{\text{obs}} (\text{min}^{-1})$
0	0.0087
0.0103	0.0079
0.0309	0.0092
0.0618	0.0093
0.1030	0.0084

2.4 高锰酸钾对不同氯代烃的去除效果及其动力学

图 5 为高锰酸钾氧化剂对不同氯代烃的去除效果图。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% 。通过分析每组试验的控制样所得数据,可知在整个反应过程中由于挥发和吸附所造成的有机污染物的损失均不超过总量的 10% ,可以忽略不计,从而认为有机物的去除主要是由于高锰酸钾的降解而引起的。

从图 5 可以明显看出,降解速率 $1,1\text{-DCE} > \text{TCE} > \text{PCE}$,即随着目标污染物结构中氯原子取代基的增多,降解速率下降。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^[11],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,因此降

解速率下降。

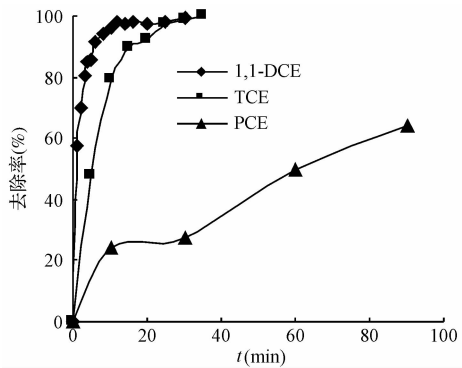


图 5 高锰酸钾对几种氯代烃的去除效果
(KMnO_4 的用量为 0.276 g/L,温度为 30℃,pH 为 7)

Fig. 5 Dechlorination efficiency of different chlorinated hydrocarbons by KMnO_4

由图 6 可知,在该反应条件下,高锰酸钾对 1,1-DCE、TCE 和 PCE 的降解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 0.9,具体结果见表 3。

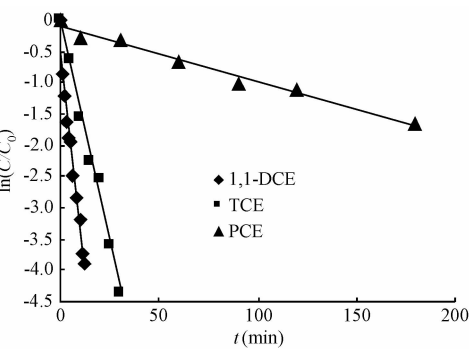


图 6 几种氯代烃的降解动力学图
(KMnO_4 的用量为 0.276 g/L,温度为 30℃,pH 为 7)

Fig. 6 Dechlorination kinetics for different chlorinated hydrocarbons

表 3 高锰酸钾降解不同氯代烃降的动力学参数
Table 3 Dechlorination kinetics for different chlorinated hydrocarbons by KMnO_4

氯代烃 种类	反应动力学方程	R^2	K_{obs} (min^{-1})	半衰期 $t_{1/2}$ (min)
1,1-DCE	$\ln(C/C_0) = -0.2889t$	0.9595	0.2889	2.40
TCE	$\ln(C/C_0) = -0.1429t$	0.9900	0.1429	4.85
PCE	$\ln(C/C_0) = -0.0076t$	0.9953	0.0076	91.20

2.5 反应机理探讨

高锰酸钾氧化有机物的途径有以下几种:电子

捕获、氢原子捕获、氢离子捕获和供氧。实际的反应路径很大程度上取决于所去除有机物的结构以及溶液的酸度。目前大多数的研究认为高锰酸钾是通过供氧的途径氧化烯烃。曾有试验证实,在强碱性环境中,烯烃通过得到高锰酸钾产生的 2 个氧原子而转化为顺式二醇^[7]。

高锰酸钾氧化 PCE 的第一步是生成次锰酸环酯中间产物,也是决定反应速率的一步,并且与 pH 值无关^[11,13]。接下来高锰酸钾和羟基离子对中间产物发生竞争,竞争的结果是反应以氧化的途径或是以羟基化的途径进一步进行。根据反应条件的不同(主要是 pH 和氧化剂浓度),反应可能会生成羰基化合物、乙醛酸、酮和草酸等^[6,12]。详见图 7。

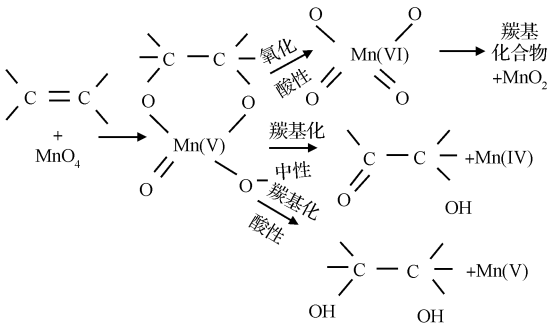


图 7 高锰酸钾氧化 PCE 反应路径
Fig. 7 Reaction pathways of oxidation of PCE with permanganate

3 结 论

通过高锰酸钾对挥发性氯代烃的去除实验及结果分析,得出以下结论:

- (1) 高锰酸钾能够彻底并且较快地降解 1,1-DCE、TCE 和 PCE;
- (2) 高锰酸钾对 1,1-DCE、TCE 和 PCE 的降解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 0.2889、0.1429 和 0.0076 min^{-1} 。反应半衰期 $t_{1/2}$ 分别为 2.40、4.85 和 91.20 min;
- (3) 高锰酸钾对 PCE 反应影响因素的研究表明:pH 值在 3 到 10 之间变化时,脱氯速率没有明显变化;随着反应温度的升高,反应速率常数 K_{obs} 增大,反应的表现活化能 E 为 57.119 kJ/mol;离子强度在 0~0.1030 mol/L 之间变化时,降解速率变化不大。

参 考 文 献

- [1] 杨凤林,全燮,薛大明,等. 水中氯代有机化合物处理方法及研究进展. 环境科学进展,1996,4(6):36~39
- [2] 罗亚田,增勇辉,张列宇,等. 我国水处理高级氧化技术发展战略的探讨. 环境技术,2006,37(4):21~22
- [3] 沈钰琳. 浅谈我国水处理中的高级氧化技术. 科教文汇,2007,(下旬刊):210~211
- [4] 冯涛,刘洪波,陈姗姗. 高级氧化技术在有机废水处理中的研究与应用. 环境保护科学,2007,33(3):29~30
- [5] Chenju Liang A., Zih-Sin Wang, Clifford J. Bruell. Influence of pH on persulfate oxidation of TCE at ambient temperatures. Chemosphere,2007,66(1):106~113
- [6] Kun-Chang Huang, Zhiqiang Zhao, George E. Hoag, *et al.* Degradation of volatile organic compounds with thermally activated persulfate oxidation. Chemosphere,2005,61(4):551~560
- [7] Kun-Chang Huang, George E. Hoag, Pradeep Chheda, *et al.* Kinetics and mechanism of oxidation of tetrachloroethylene with permanganate. Chemosphere,2002,46(4):815~825
- [8] Ge Chena, George E. Hoag, Pradeep Chedda. The mechanism and applicability of in situ oxidation of trichloroethylene with Fenton's reagent. Journal of Hazardous Materials,2001,87(1~3):171~186
- [9] 孙士权,马军,黄晓东. 高锰酸盐预氧化去除太湖原水中稳定性铁、锰. 中国给排水,2006,22(21):6~7
- [10] 马军,翟学东,刘娟,等. 高锰酸盐、预臭氧化低温低浊水的效能. 中国给排水,2004,20(5):9~10
- [11] Yan Y. Eugene, Schwartz Franklin W. Kinetics and mechanisms for TCE oxidation by permanganate. Environ. Sci. Technol., 2000, 34(12):2535~2541
- [12] Kun-Chang Huang, George E. Hoag, Pradeep Chheda, *et al.* Oxidation of chlorinated ethenes by potassium permanganate: A kinetics study. Journal of Hazardous Materials,2001, 87(1~3):155~169
- [13] Allen M. B., Ruben S. J. Tracer studies with radioactive carbon and hydrogen. Chem. Soc., 1942, 64(4):948~950