高锰酸钾对水中苯酚去除机制的研究

张 锦，李圭白
（哈尔滨工业大学 市政环境工程学院，黑龙江 哈尔滨 150090）

摘 要：通过高锰酸钾及其氧化中间产物——新生态水合二氧化锰对酚的去除研究，表明$KMnO_4$及新生态水合MnO_2对水中苯酚均有一定的去除作用，反映出在一定条件下，新生态水合二氧化锰在高锰酸钾去除有机污染物的过程中能起到一定的辅助作用，从而也从反应机理上论证了$KMnO_4$的除酚作用机制，即$KMnO_4$对酚的去除既有$KMnO_4$本身的氧化作用也有其氧化产物——水合二氧化锰的吸附及催化氧化作用。

关键词：高锰酸钾；新生态水合二氧化锰；苯酚；Mn^{2+}；氧化；吸附；催化氧化
中图分类号：TU991.2 文献标识码：A 文章编号：1006-6780(2002)01-0066-04

Removal of phenol from water by potassium permanganate

ZHANG Jin，LI Gui-bai
(School of Municipal & Environmental Engineering，Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China)

Abstract: Experimental results showed that both potassium permanganate and manganese dioxide can remove phenol from water and manganese dioxide can improve the efficiency of phenol removal in the process of potassium permanganate oxidation. The reaction of potassium permanganate with phenol is complex，and in some cases, both potassium permanganate oxidation and manganese dioxide adsorption and catalytic oxidation exist.

Key words: potassium permanganate; freshly formed hydrous manganese dioxide; phenol; Mn^{2+}; oxidation; absorption; catalytic oxidation

酚是水中的一类主要的有机污染物[1]。酚在结构上与一些除草剂及杀虫剂等非常相似，它们广泛存在于水体中，对水体的应用产生严重的影响。在有氯存在的情况下，酚能与氯结合形成氯酚，使水体产生强烈难闻的刺激性药味，因此，酚被美国国家环保局列为126种优先控制污染物黑名单中的一种[2]。

$KMnO_4$作为一种强氧化剂，对水中所含的酚具有较强的去除能力[3]。本文主要通过$KMnO_4$及其氧化中间产物——新生态水合MnO_2除酚效果的对比，试图从理论上对$KMnO_4$的除酚作用机理进行分析研究。

1 试验过程及方法

试验中苯酚试剂为分析纯苯酚重蒸制得精制苯酚，所用其它试剂均为分析纯试剂。

试验主要分两大部分进行。第一部分主要考察高锰酸钾对实际天然水中加入的定量苯酚的去除效能；第二部分主要以无酚纯水为本底，考察高锰酸钾及其氧化中间产物——水合二氧化锰对苯酚的去除效能，并通过二者的比较，分析高锰酸钾对苯酚的主要去除作用机制。试验流程见图1。

天然水体中苯酚含量一般很低，常为μg/L级，故实际水中主要以μg/L级苯酚进行研究。但在一些受工业废水污染的水中，苯酚含量通常较高，可达几甚至几十mg/L，另外μg/L级苯酚的化学测量误差较大，且纯水部分的试验旨在考察对苯酚的去除效果及作用机理，因而为了使结果更明显、提高结果的准确度、减少误差，故选用mg/L级苯酚进行研究。由于苯酚含量较高，故$KMnO_4$及MnO_2的投量也较大。另外为了验证结果的可靠性，每组试验都重复进行了多次，都获

收稿日期：2001-03-13
作者简介：国家自然科学基金资助项目(50008004)
作者简介：张 锦(1973-)，女，哈尔滨工业大学博士.

© 1994-2008 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

得相似结果，这里仅选其中的一组结果作代表进行分析研究。

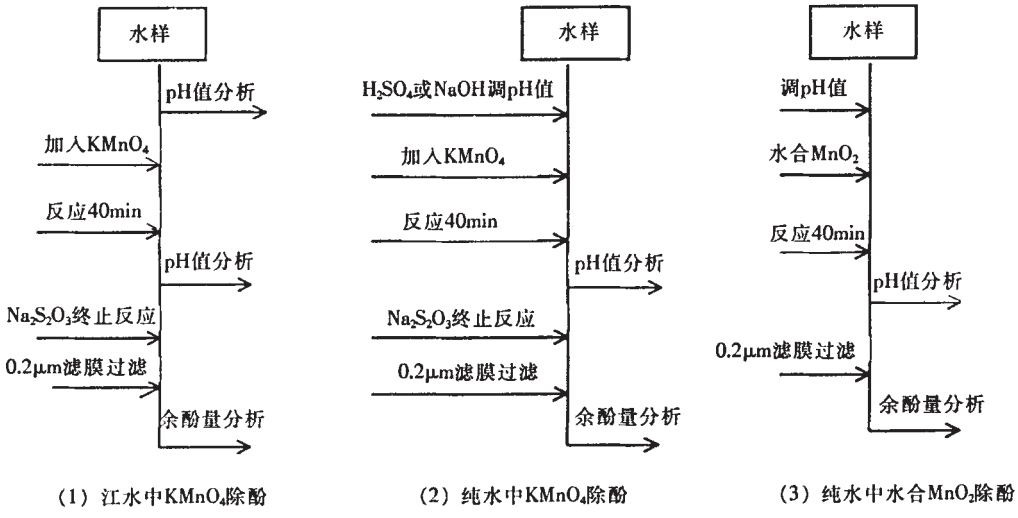

图1　试验流程图

Fig.1　Schematic diagram of experiment

2 结果及讨论

2.1 $KMnO_4$对天然江水中苯酚的去除效能

以松花江水中加入的定量苯酚为研究对象，分析不同量$KMnO_4$对天然水中苯酚的去除效果，结果见图2。

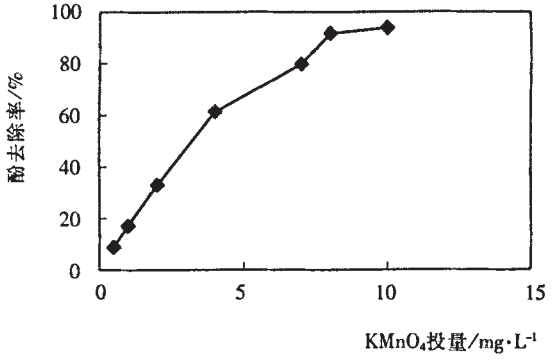

图2　江水中$KMnO_4$对苯酚的去除效能

Fig.2　Removal of phenol by potassium permanganate in natural water

（原水酚100μg/L，pH7.46，反应后pH变化不大）

从图2中可以看出，$KMnO_4$对天然水体中苯酚具有较高的去除效果，且随着$KMnO_4$投量的增加，苯酚的去除率逐渐增加，当$KMnO_4$投量达一定值时，酚可达到较高的去除。

由于江水本底成分复杂，其内会含有许多还原性物质，而在投加$KMnO_4$时，这些还原性物质会与$KMnO_4$作用，同时生成一些中间产物，如水合二氧化锰等，会对$KMnO_4$的除酚作用产生一定的影响。但由于江水成分复杂，难于对其组分进行详细分析，因而又进行了纯水中$KMnO_4$的除酚试验研究，并以Mn^{2+}为代表，研究其对$KMnO_4$除酚的影响，并从机理上推断$KMnO_4$的主要除酚机制。

2.2　$KMnO_4$对纯水中苯酚的去除效能

于系列含苯酚水样中加入不同量的$KMnO_4$进行氧化处理，考察$KMnO_4$对苯酚的去除情况。考虑到水样pH值对$KMnO_4$的氧化作用有很大影响，试验中同时控制水样的pH值。试验结果见图3。

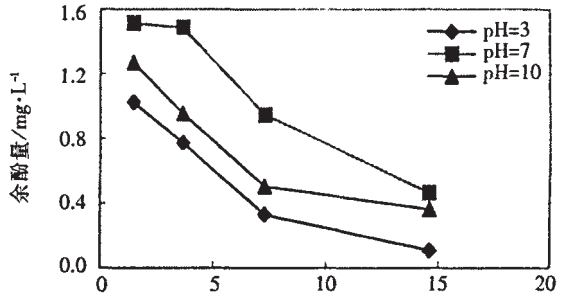

图3　$KMnO_4$对纯水中苯酚的去除效能

Fig.3　Removal of phenol by potassium permanganate in purified water

（原水酚2mg/L，反应后pH变化不大）

从图3中可以看出，在不同pH条件下，$KMnO_4$对苯酚均有一定的去除效果。随着$KMnO_4$投量的增加，$KMnO_4$对苯酚的去除效果也增加。从图中的3条曲线的对比还可以看出，水样的pH值对$KMnO_4$除酚有很大影响。在酸性及碱性条件下，$KMnO_4$对苯酚的去除效果高于中性条件，这与Spicher等人的研究结果是一致的[4]。这可能与苯酚水溶液的性质及高锰酸钾复杂的氧化还原

© 1994-2008 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

性质有关。在酸性时，$KMnO_4$的氧化还原电位较高，氧化能力较强，因而对酚的去除作用效果明显。在碱性时，MnO_4^-与OH^-作用生成OH·自由基，使得反应速度加快，同时pH值升高，苯氧负离子增多，有利于$KMnO_4$对苯氧负离子的进攻，也使得反应能较快地进行，这样就使得$KMnO_4$在碱性条件下的除酚效果也较高[5]。

2.3 纯水中Mn^{2+}对$KMnO_4$除酚效果的影响

高锰酸钾作为一种氧化剂，能氧化去除水中的苯酚。但曾有人提出高锰酸钾的氧化中间产物——水合二氧化锰对有机物也有很好的吸附氧化作用。为了探讨水合二氧化锰在$KMnO_4$除酚过程中是否起到一定作用，先向水中加入一定量的还原性组分Mn^{2+}，Mn^{2+}会与$KMnO_4$作用生成水合二氧化锰

$$2KMnO_4+3Mn^{2+}\rightarrow 5MnO_2 \quad (1)$$

这样，Mn^{2+}对$KMnO_4$除酚效果的影响就能在一定程度上反映出水合二氧化锰在高锰酸钾除酚过程中是否起到一定的作用。结果见图4。

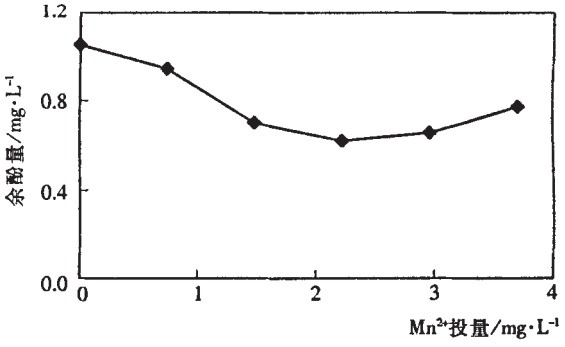

图4 Mn^{2+}对高锰酸钾除酚效果的影响

Fig.4 Effect of Mn^{2+} on removal of phenol by potassium permanganate

（原水酚2mg/L，pH7.0，$KMnO_4$投量7.3mg/L，反应后pH变化不大）

从图4中可以看出，在$KMnO_4$投量一定时，Mn^{2+}的存在在一定程度上提高了$KMnO_4$对苯酚的去除效果。Mn^{2+}虽然会消耗一部分$KMnO_4$，使得与苯酚反应的$KMnO_4$量减少了，但结果却是对酚的去除效果增加了。这是由于中性时$KMnO_4$与Mn^{2+}的作用产物水合二氧化锰的作用所致。二氧化锰不仅能吸附氧化水中的酚，而且具有一定的催化作用，因而对酚的去除也起到一定的作用。而从图3的结果可知，$KMnO_4$在中性时的除酚效果最差，因而可推知在酸性和碱性时，添加Mn^{2+}的促进作用效果与中性时相比会相对变弱。但同时由于水合二氧化锰本身在不同pH值时的作用效果也不同（见2.4），因而对不同pH值时Mn^{2+}对$KMnO_4$除酚效果的影响规律还很难确定，有待于进一步的深入研究。

2.4 水合二氧化锰对纯水中苯酚的去除效能

由2.2和2.3结果可知，不仅$KMnO_4$，而且$KMnO_4$的作用产物——水合二氧化锰对酚也能起到一定的去除作用。下面又进行了单纯水合二氧化锰除酚效果试验。试验中的二氧化锰由$KMnO_4$与Mn^{2+}反应制得（见式(1)）。实验在电磁搅拌器上进行，将一定浓度的Mn^{2+}溶液漫漫滴加至等当量的$KMnO_4$溶液中，使定量生成新生态水合二氧化锰悬浊液。实验结果见图5。

从图5中可以看出，水合二氧化锰对水中苯酚具有一定的去除效能。随着MnO_2投量的增加，苯酚的去除率也有明显增加。而且从图5中还可以看出，水样pH值对MnO_2除酚具有一定的影响，pH值越高，苯酚的去除效果越低，越不利于酚的去除。这是因为MnO_2(s)的零电位点在pH2.3[6]，因而pH值大于2.3时，随着pH值的升高，MnO_2的表面负电荷升高；而同时随着碱性的增强，苯酚的表面负电荷也增加，这样二者的静电排斥作用就会随着pH值的升高而增强，因而就不利于MnO_2对苯酚的吸附去除。

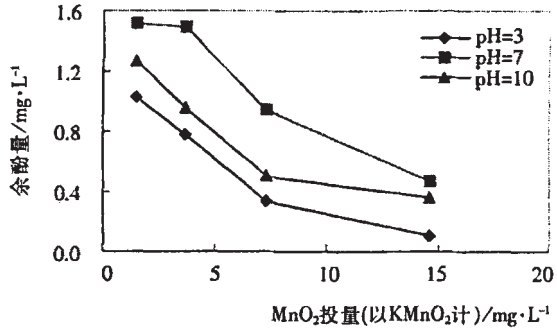

图5 水合MnO_2对苯酚的去除效能

Fig.5 Removal of phenol by freshly formed manganese dioxide

（原水酚2mg/L，反应后pH变化不大）

3 结论

本文从高锰酸钾及水合二氧化锰对水中酚的去除效能的分析研究中，探讨高锰酸钾的除酚作用机制。通过对试验结果的分析讨论，可得出如下试验结论：

(1)$KMnO_4$作为一种强氧化剂，对天然水及纯水中苯酚均具有较好的去除效能，且酚的去除随着$KMnO_4$投量的增加而增加。

© 1994-2008 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

(2)还原性介质Mn^{2+}的存在在一定程度上能提高$KMnO_4$的除酚效能，表明Mn^{2+}与$KMnO_4$的作用产物——水合MnO_2对$KMnO_4$除酚具有一定的促进作用。

(3)pH值对$KMnO_4$及MnO_2的除酚效果影响很大。$KMnO_4$在酸性条件下的除酚效果高于碱性及中性条件，碱性条件时的除酚效果稍高于中性条件；MnO_2的除酚效果随着碱性的增强而降低，即水样的pH值越高，越不利于MnO_2对酚的去除。

(4)水合二氧化锰具有一定的吸附及氧化性。作为一种中间产物，它在$KMnO_4$的除酚过程中起到重要作用。因此，高锰酸钾对水中酚的去除主要是其本身的氧化作用及其中间产物——水合二氧化锰的吸附及催化氧化的综合作用引起的。

参　考　文　献：

[1] DAIFULIAH A A M. Removal of some substituted phenols by activated carbon obtained from agricultural waste[J]. Water Research, 1998, 32(10): 1169–1177.

[2] BETTY M, WU J Y S. Removal of organic precursors by permanganate oxidation and alum coagulation [J]. Water Research, 1985, 19(3): 309–314.

[3] 马军. 高锰酸钾去除与控制饮用水中有机污染物的效能与机理[D]. 哈尔滨：哈尔滨建筑大学, 1990.

[4] SPICHER R G，SKRINDE R T. Effect of potassium permanganate on pure organic compounds[J]. JAWWA，1965(4): 472–484.

[5] LADBURY J W，CULLIS C F. Kinetics and mechanism of oxidation by permanganate [J]. Chemical Review, 1958, 58(4): 403–438.

[6] MCKENZIE R M. The surface charge on manganese dioxides[J]. Aust. J. Soil. Res., 1981(19): 41–50.

待　发　论　文　摘　要

三角形空间格构式刚架平面外稳定的实用算法

摘　要：截面为三角形的轻型空间格构式刚架的平面外整体稳定性是设计中必须考虑的问题。本文从结构的全过程分析着手，考虑了几何非线性，经过大量的计算机分析，对这种结构体系的整体稳定性能进行了研究，并通过对所得数据的归纳和与等效实腹式刚架的比较，提出了一个简便可行的稳定验算方法，且通过算例演示了该实用算法。

© 1994-2008 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net