研究生论文摘要

有毒有机污染物光化学降解及机理研究

博士研究生 陶 霞 导师 赵进才
(学位授予单位 中国科学院 化学所, 北京 100080)

水环境污染已成为全球性普遍关注的重要课题. Fenton 氧化法和 Fenton 光化学氧化法由于它在处理废水中的有毒有机污染物方面呈现了其它处理方式不能取代的特点而具有广阔的应用前景. 虽然 Fenton 氧化法是一种非常有效的废水处理方法, 但是由于体系中大量的铁离子的存在, 使得处理后的体系带有颜色, 且沉降铁泥的处理大大增加了运行成本. 此外, Fenton 反应一般需要在 pH 小于 3 的酸性介质中进行及在反应过程中过氧化氢的利用率不高等不足都限制了该方法的广泛应用. 在本文中, 我们用铁络合物代替 Fenton 反应中的铁离子并首次把可见光引入到反应体系中氧化降解有机污染物, 着重研究了铁络合物在可见光照射下在均相和异相反应体系中对有毒有机污染物的光催化降解动力学、光化学反应机理、微环境的影响、活性自由基的形成以及光降解产物等方面内容, 并得出以下几个重要结论:

1. 在水均相铁络合物/双氧水体系, 可见光的照射大大加速了在水环境中很难用自然方法除掉的有机污染物的降解. 在整个光反应过程中, 铁络合物的浓度几乎保持不变, 说明其具有很好的光催化活性. 和(photo-)Fenton 反应相比, 该方法具有以下优点: (1)铁络合物可以固定在载体上, 避免了沉降铁泥处理流程, 降低了成本; (2)扩大了反应介质的适用范围, 使反应不仅可在酸性介质中进行, 而且可在中性甚至碱性介质中进行; (3) 拓宽了被降解底物的适用范围, 不仅有效地利用可见光来降解在可见区有吸收的染料污染物, 还可分解在可见区没有吸收的小分子有机污染物.

2. 固定在载体上的铁络合物在可见光照射下能选择性地氧化降解在固定相表面吸附能力强的有机污染物. 利用该异相光反应体系处理废水中的有机污染物, 免除了 Fenton 反应体系中铁离子的复杂的去除工序, 降低了运行成本. 另外, 和铁络合物/双氧水暗反应相比, 该光反应在水相溶液中呈现好的光催化特性, 从而避免了暗反应中必须加入有机溶剂(如乙腈等)而给环境造成的二次污染.

3. 借助于现代实验技术(如紫外-可见光谱仪和自旋共振波谱仪等)对在光降解过程中产生的短寿命自由基中间体进行了原位测定, 辅助其它实验结果, 证明了光反应过程涉及羟基自由基的产生和反应, 这完全不同于暗反应中过氧铁物种参与反应的机理. 根据大量的实验结果, 一个不同于暗反应的光反应机理被揭示.

4. 通过 TOC 分析仪和气质联用技术检测了负载在载体上的铁络合物在可见光照射下催化氧化降解有机污染物的降解动力学、降解中间体及产物, 得出在异相光反应体系中有机污染物在可见光照射下能够被降解成小分子有机物, 部分矿化为 CO_2 的结论. 该研究结果为在温和条件下利用廉价的可见光实现在固定床上降解有机污染物提供了可靠的实验依据.

本研究体系可以有效地利用可见光或太阳光降解有机污染物, 且所使用的氧化剂双氧水是环境安全的氧化剂, 它的副产物只有水, 因此该方法有望成为一种有效处理和预处理水环境中有毒有机污染物的新方法, 具有很好的开发价值和应用前景.

2002 年 5 月 22 日通过学位论文答辩