

DOI:10.11918/j.issn.0367-6234.201802046

微波无极紫外在环境污染控制领域的研究进展

郑彤¹, 郑云丽¹, 孙彦龙¹, 刘蓓¹, 王鹏^{1,2}

(1. 哈尔滨工业大学 环境学院, 哈尔滨 150090; 2. 城市水资源与水环境国家重点实验室(哈尔滨工业大学), 哈尔滨 150090)

摘要: 目前, 紫外光解技术被看作是处理难降解有机物有效方法之一, 具有反应条件温和、氧化能力强等优势. 传统有极汞灯寿命短、波长单一、光效低的缺点导致其在实际工程中的应用受到局限. 而微波无极灯作为一种新型高效光源, 具有光氧化活性高、光谱范围选择性大、装置简单等特点, 同时实现了微波和紫外辐射的共同作用, 又具有微波的选择性加热、操作简单、设备体积小、无热媒和热惯性等优点, 大大提高污染物的降解效果. 本文对可解决传统紫外辐射技术在环境污染控制工程应用时存在问题的微波无极紫外技术的相关情况做了系统性阐述. 介绍了微波作用原理、微波激发无极紫外作用原理以及微波无极紫外光解技术原理; 并在此基础上对无极灯在废水、废气及吸附剂再生方面的应用和无极灯技术参数、微波功率、温度、介质特性等影响因素进行总结; 在现有研究成果基础上展望了微波无极紫外辐射的应用前景和需要进一步解决的问题.

关键词: 微波; 无极灯; 紫外; 光氧化降解; 有机污染物

中图分类号: X505

文献标志码: A

文章编号: 0367-6234(2019)02-0069-07

Research progress of microwave electrodeless ultraviolet lamp in the field of environmental pollution control

ZHENG Tong¹, ZHENG Yunli¹, SUN Yanlong¹, LIU Bei¹, WANG Peng^{1,2}

(1. School of Environment, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China;

2. State Key Laboratory of Urban Water Resource and Environment (Harbin Institute of Technology), Harbin 150090, China)

Abstract: Currently, UV photolysis technology is seen as an effective method to deal with refractory organic matter or other pollutants because of its mild reaction conditions, strong oxidizing capacity, and other advantages. The shortcomings of the traditional mercury lamps, such as short lifetime, single wavelength, and low luminous efficiency, have limited their application in practical engineering. Microwave electrodeless lamp is a new type of high efficiency light source. It has the characteristics of high photooxidation activity, large spectral range selectivity, and simple device. At the same time, microwave and ultraviolet radiation are combined to greatly enhance the degradation of pollutants. Besides, microwave has the advantages of fast heating, small space occupation, no variation in light intensity, no heat medium and thermal inertia. Firstly, the principle of microwave and microwave-assisted photooxidation were introduced. Secondly, the principle of luminescence of microwave electrodeless lamp was also introduced. The application of electrodeless lamp in the treatment of water and gas and its regeneration of adsorbent were explored. At the same time, its influence factors were summarized, including electrodeless lamp, microwave power, temperature, and dielectric properties. Moreover, suggestions for further studies were also put forward.

Keywords: microwave; electrodeless lamp; UV; photo oxidative degradation; organic pollutants

在污染控制领域, 紫外光(UV)因其紫外辐射强以及可产生活性氧化物质(如臭氧、羟基自由基)而在光化学氧化中备受关注^[1]. 紫外光解具有条件温和、氧化能力强、实用性强等优点^[2]. 但目前采用的紫外光源多为传统有极汞灯, 存在辐射波长单一、寿命短、发光物质选择范围小等问题, 极大地限制了其在污染控制中的应用^[3]. 因此, 寻求高效、低成本的光源日益迫切. 微波无极通过微波辐射激发内部填

充物产生电子跃迁从而产生紫外辐射, 逐渐被应用到污染控制领域. 这种利用微波无极灯作为光源的方法被称为微波无极紫外辐射, 具有启动快、光效高、稳定性好及发光物质选择性广等特点^[4]. 该方法既保留了紫外光解的优势, 又充分利用了微波在化学反应中的热效应和非热效应, 同时, 微波和紫外辐射的协同作用表现出高效的光催化氧化性, 显著提高了污染物降解效果. 因此, 对微波无极紫外辐射的系统总结有助于对无极紫外辐射及其应用的了解.

收稿日期: 2018-02-14

基金项目: 黑龙江省自然科学基金(B2016005)

作者简介: 郑彤(1967—), 男, 教授, 博士生导师

通信作者: 郑彤, zhengtong@hit.edu.cn

1 微波作用原理

微波 (MW) 是指频率在 300 MHz ~ 300 GHz 范围内的电磁波, 实际应用于加热的微波频率主要有 2 450 MHz 和 915 MHz 两个频段. 微波具有加热作用, 当其作用于极性介质时, 介质分子内部的偶极子会随电磁场方向的改变而形成有一定取向和规则排列的极化分子, 此过程中会伴有分子的剧烈振动和碰撞, 产生了“类摩擦”, 使极性分子获得能量, 并以热的形式表现出来^[5]. 由于微波功率是全封闭的状态, 可迅速渗透到物质内部并转化为热能, 对物质内外部同时加热^[6]. 与传统加热方式相比, 微波加热具有选择性强、加热效率高、加热均匀、设备体积小、易控制等显著优势^[7-8].

此外, 微波还具有非热效应. 有研究认为, 当微波作用于化学反应, 可以提高分子活性、降低活化能和改变化学反应途径等^[8-9].

2 微波无极灯发光原理

微波无极灯 (MDEL) 作为一种独特的光源在 40 年前就有文献报道^[10], 此灯将微波能转化为气体分子的内能, 使之激发、离解、电离以产生等离子体的一种气体放电形式. 其发光原理是微波激发无极灯内填充物产生紫外光, 可直接作用于污染物^[11]. 微波无极灯是由灯外壳 (材质一般为石英) 和填充物质组成, 其中填充物质包括 Hg、I₂、Cd 等易激发、电离的工作气体以及如 Ar、He、Kr、Xe 等作为缓冲气体的惰性气体^[12]. 微波无极灯内的填充物质不同, 其发射光谱范围也不同, 如 Hg 主要辐射带 185/254/365/405/436/546 nm^[13]. 在污染控制领域, 无极灯被认为是极具前景的高效紫外光源, 在工程应用方面具有独特的优势^[3, 14]: 1) 不存在电极老化问题, 寿命相对长; 2) 可瞬时启动, 光强受微波功率控制, 具有很大提升空间; 3) 制作和使用具有很大的灵活性, 无极的形式使其在工程安装与施用的环境条件方面具有极大的自由度; 4) 实现了微波和紫外辐射的耦合, 光催化氧化活性高. 常见的微波无极灯主要有无极汞灯和准分子灯两类.

2.1 无极汞灯

无极汞灯是以汞 (Hg) 和氩气 (Ar) 为填充物, 在微波辐照下, 高频电磁波耦合到灯管形成电场, 使自由电子被加速, 加速的电子与 Ar 原子碰撞、激发、电离形成等离子体, 等离子体放电产生热使 Hg 蒸发, 并与蒸发态 Hg 原子相碰撞, 使其由基态跃迁至激发态, 处于激发态的 Hg 不稳定, 又回到基态, 在这个过程中产生了紫外光辐射^[15]. 无极汞灯激发紫

外辐射如图 1 所示, 它可以同时辐射 185 和 254 nm 紫外光, 常被选作紫外光解的光源, 其中, 185 nm 真空紫外光子能量为 6.7 eV, 可使大部分化学键断裂, 并且可以在溶液中产生 O₂⁻· 和 ·OH, 且不会被水中溶解氧吸收而衰减^[14]. 同时, 其与空气中 O₂ 反应产生 O₃, 可氧化污染物, 但 254 nm 紫外光会分解 O₃^[16], 故如何充分利用 185 nm 真空紫外还需要进一步研究.

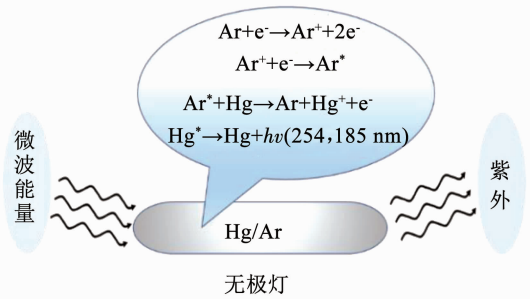
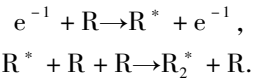


图 1 无极汞灯激发紫外辐射示意^[17]

Fig. 1 Electrodeless mercury lamp excitation radiation UV^[17]

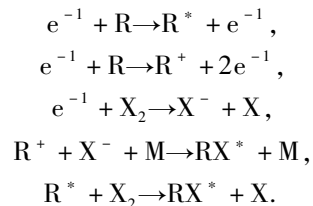
2.2 准分子灯

准分子是对具有束缚的高能态 (寿命为 10⁻⁶ ~ 10⁻⁷ s) 和排斥 (或弱束缚) 的基态分子 (寿命为 10⁻¹³ s) 的统称^[18]. 准分子灯的填充物主要有惰性气体、卤素气体或惰性气体-卤化物, 在微波辐照下原子被激发到高能级, 激发态原子与基态原子或分子碰撞产生一个分子, 并借助第三者转移部分能量使之从高的振动激发态弛豫到低的振动激发态, 成为相对稳定的分子^[3]. 惰性气体准分子形成如下^[19]:



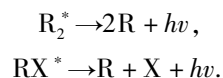
R 为惰性气体原子.

惰性气体-卤化物准分子形成过程^[19-21]:



X 为卤素原子, M 为三重碰撞离子.

准分子主要以激发态存在, 并在几纳秒内将能量以紫外光的形式辐射出来:



3 微波无极紫外辐射法降解污物的效能

微波无极灯作为光源用于污染物光解反应时,

微波和紫外可共同作用于污染物,降解效果较好,在水处理、废气处理及吸附剂再生等方面备受关注.在该体系中,污染物的降解主要包括以下几个过程^[3]:1)无极灯的发射光谱包括紫外和真空紫外,污染物可吸收直接能量发生化学键断裂;2)体系中的氧、水蒸气能吸收紫外辐射产生氧自由基($O\cdot$)和羟基自由基($\cdot OH$),这些自由基可使污染物氧化分解为 CO_2 、 H_2O 等小分子物质;3)真空紫外能被空气中的 O_2 吸收,产生臭氧(O_3),可进一步氧化污染物.

3.1 水相污染物的降解

微波无极紫外辐射法在水处理中应用广泛,目前主要有微波无极灯直接光解(MW/UV)、微波无极灯光催化氧化(MW/UV/ TiO_2)、微波无极灯/ H_2O_2 (MW/UV/ H_2O_2)和微波无极灯/臭氧氧化(MW/UV/ O_3)等方法处理水中污染物,尤其是处理难降解有机污染物,在污染物降解效果、降解动力学及中间产物分析等方面获得了较多成果.

微波无极灯可以对有机物进行有效的降解. Církva等^[17]利用微波无极紫外汞灯在序批式和连续流微波反应器中对一氯乙酸进行光解,发现微波紫外耦合对一氯乙酸光解有强化作用,且在低压序批式反应中光解效果较好:反应时间120 min,温度80℃,光解转化率46%.朱骏等^[22]利用微波无极灯处理难降解硝基苯模拟废水,处理8 min后硝基苯去除率达99.2%,反应半衰期为1.14 min,与单独紫外或微波技术相比,反应速率更快,污染物的降解率更高.

微波无极灯能实现微波和紫外的协同作用,在催化剂的存在下,具有较高的光催化活性.日本研究者Horikoshi等^[23]于2002年利用MW/UV/ TiO_2 降解罗丹明,发现微波强化光催化对罗丹明B的脱色效率和TOC去除速率分别是单独光催化的3倍和2.3倍,同时,增强微波辐射后,催化剂表面 $\cdot OH$ 数量增加了20%.此后,开发了新型颗粒式微波无极灯,并用其辅助光催化降解三氟乙酸(TFA)、七氟丁酸(HFBA)和全氟辛酸(PFOA),脱氟率可在短时间达到100%,指出微波无极灯小型化可增强紫外光辐射面积.潘维倩等^[24]以微波无极灯为光源,研究了微波辅助光催化氧化(MW/PC)对硝基苯酚(PNP),结果表明,与单独光催化氧化相比,MW/PC体系将PNP去除率由48%提高至95%.廖文超等^[25]也采用MW/PC体系处理难降解物阿特拉津,结果表明,在微波功率400 W、紫外光波长254 nm条件下,辐照60 min后阿特拉津去除率达94%.因此,说明微波无极灯所提供的微波和紫外协同作用

可高效催化氧化难降解有机物.

根据反应条件不同,微波无极紫外与氧化剂的复合体系具有不同的反应过程.Chen等^[26]研究了MW/UV/ H_2O_2 反应体系氧化去除废水中的阿特拉津,结果表明,阿特拉津最佳降解条件为:温度53℃, H_2O_2 质量浓度300 mg/L,微波功率(30 ± 0.3)W.分析其动力学过程表明 H_2O_2 的质量浓度低于200 mg/L时,阿特拉津与 $\cdot OH$ 间接反应占主导,质量浓度高于200 mg/L,与 H_2O_2 的直接反应占主导.

微波可辅助激活氧化剂产生活性物质,且MW/UV/ O_3 / H_2O_2 / TiO_2 具有协同作用.Kim等^[27]研究了MW/UV/ O_3 / H_2O_2 / TiO_2 工艺对亚甲蓝、溴百里酚蓝、罗丹明B及其混合物的光催化分解特性,结果表明,单组分的降解率均高于混合物,提高 O_3 和 H_2O_2 的浓度可促进光解;当单独使用微波辐射或氧化剂辅助光催化时降解效果不显著;当微波辐射与氧化剂(O_3 和 H_2O_2)一起使用时,降解率大大提高.

此外,微波无机紫外辐射可与芬顿反应联合处理污染物.Wang^[28]和Cheng等^[29]采用MDEL/Fenton工艺分别处理抗生素类(环丙沙星)和农药类(如乐果)废水,发现MDEL/Fenton工艺的氧化性比单独芬顿反应强,且可基本去除难降解有机污染物.同时,微波无极灯也可应用于水处理中的消毒,Zhang等^[30]采用自制微波无极紫外连续式消毒反应器对二沉池出水进行消毒,发现微波可使细胞膜结构破坏,内容物质大量渗出,导致微生物不可逆失活,可以有效弥补紫外光复活问题.

3.2 气相污染物的降解

目前,微波无极灯在污染控制领域的应用主要集中在水中污染物处理,在气相污染物方面的研究相对少.复旦大学侯惠奇教授研究团队采用外置式微波无极汞灯和碘灯进行了 H_2S 和 CS_2 废气降解研究,结果表明,光解的主要机理为紫外直接光解和 $\cdot OH$ 自由基氧化的共同作用^[31-32].张婷婷等^[33]采用微波无极灯光解甲硫醚气体,在最佳条件下降解率高达94.3%,通过中间产物及光解机理分析认为,反应系统中主要由直接光解、光诱导产生的激发态氧原子 $O(^1D)$ 和羟基自由基的氧化共同作用将甲硫醚降解转化为硫酸盐、二氧化碳和水等无机化合物.马兴冠等^[34]用微波无极碘灯对挥发性有机物(VOCs)乙酸丁酯进行连续动态处理,结果表明,其降解率在78%以上,且微波功率的增大及停留时间的延长,均能提高乙酸丁酯的降解效率.Bae^[35]和Lee等^[36]利用MW/UV/ TiO_2 催化光解丙烯,结果均表明,丙烯最终可被矿化成 CO_2 、 H_2O 等简单物质,

同时,微波功率的增加有助于丙烯的降解.

3.3 吸附剂再生

利用微波无极灯产生的微波紫外辐射在吸附剂再生方面具有前景,可实现吸附剂资源化与无害化再生,具有再生效果好、再生时间短、能耗相对低、无二次污染等优点.再生过程中,以微波炉、无极灯和石英反应器为主体,将吸附剂和无极灯置于石英反应器中一并放入微波炉,对吸附剂进行微波加热以解吸污染物,同时,微波激发无极灯产生紫外辐射将解吸的污染物转化为 CO_2 和 H_2O 等简单无机物^[37].微波紫外耦合辐射再生系统示意图如图 2 所示,与其他再生方法相比,该方法兼有再生吸附剂和彻底矿化污染物的优势.

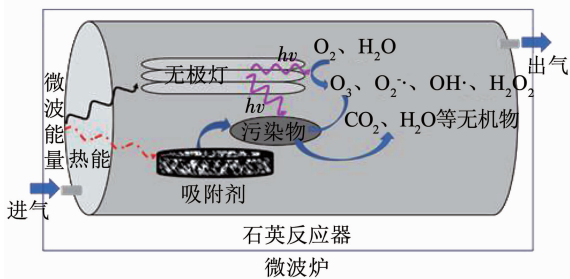


图 2 微波紫外耦合辐射再生系统

Fig. 2 Microwave coupled UV radiation regeneration system

微波紫外耦合辐射作为基于微波脱附技术的再生方法,大大提高了吸附剂的再生效果.哈尔滨工业大学王鹏与郑彤教授研究团队关于微波紫外耦合辐射再生吸附剂方面的相关研究取得了一定的成果,并对微波紫外耦合辐射降解吸附态有机污染物应用于吸附剂再生方面开发出一套可行方法^[38].

首先,微波紫外耦合辐射再生法的再生率高、再生时间短且可多次再生,实现了吸附剂的循环利用.郑双等^[39]采用微波紫外耦合辐射再生吸附有硝基苯磺酸钠的活性炭,结果表明,在微波功率 500 W、微波辐照 10 min、空气流量 0.024 m^3/h 条件下,活性炭再生效果为 99.62%,而单独微波再生效果仅为 86.51%.郭雅静^[40]和张博等^[41]采用微波紫外耦合辐射法分别对吸附有苯酚和氯霉素的活性炭进行再生,再生 5 次以内,活性炭再生率均可稳定在 90% 以上,进一步说明该体系再生后的吸附剂具有较高的重复利用价值.

其次,微波紫外耦合辐射再生法中的紫外辐射可促进污染物的矿化,有利于减少二次污染.Sun 等^[42]用微波紫外耦合辐射再生吸附有氯霉素的活性炭,与单独微波相比,紫外的加入使得污染物矿化率由 5% 提高到 37%,脱氯率由 64% 提高到 83%,主要是因为紫外能够促进有机物中的难断化学键断

裂,同时微波功率为 400 W 时,无极灯辐射的 185 nm 紫外能将空气中氧转化为 O_3 ,质量浓度可达 321.43 mg/m^3 ,并进一步与水蒸汽反应产生 $\text{O}_2\cdot^-$ 和 $\cdot\text{OH}$ 等自由基,对有机物具有很强的氧化能力.同时,Sun 等^[43]通过考察微波紫外耦合辐射体系下微波功率、再生时间、空气流量和湿度对四环素矿化的影响,并结合不同条件下臭氧量和紫外强度变化情况分析了四环素的矿化过程,指出四环素矿化过程包括热解、臭氧氧化和自由基氧化,在 5 min 内超过 50% 的四环素被矿化为 CO_2 和 H_2O .

制备具有吸附、吸波和催化氧化性能的功能材料,并结合微波紫外耦合辐射再生及降解脱附污染物具有巨大的潜力.林永东等^[44]采用掺混煅烧法制备 $\text{MnO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 吸附材料,对草甘膦进行吸附,将吸附饱和的 $\text{MnO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 置于微波紫外耦合系统中进行再生,结果表明,在微波功率 500 W、时间 25 min、空气量 0.06 m^3/h 条件下, $\text{MnO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 的再生率达到 85%;脱附产物草甘膦则最终被降解为 CO_2 、 NO_x 、 H_2O 和 H_3PO_4 等物质,矿化率为 65%.因此,微波紫外耦合辐射再生吸附剂是值得进一步研究的方向.

4 微波无极灯降解效能的影响因素

4.1 无极灯的影响

无极灯作为微波无极紫外辐射的核心作用组件,对污染物的降解效果有很大影响,因此,对无极灯结构的设计与如何高效地利用进行深入的研究有助于提高降解效能.

无极灯辐射的紫外光可使平均键能小于紫外辐射光子能量(如 185 nm 下光子能量约 6.7 eV)的化学键断裂,但主要还是依靠产生具有强氧化性的自由基降解污染物,而自由基的产生受无极灯辐射光谱影响.Hong 等^[45]考察了石英和玻璃无极汞灯对罗丹明 B 的降解效果,结果表明,石英材质无极汞灯的降解效果要比玻璃材质无极汞灯高 3~6 倍,主要是因为前者的光谱是从真空紫外到可见光范围,其中 300 nm 以下的紫外作用产生了大量 $\cdot\text{OH}$ 以及真空紫外产生 O_3 ,使得约 76.9% 的罗丹明 B 降解,而后者的光谱范围在 315 nm 以上,产生的自由基少.由于不同元素的原子能级结构不同,而原子辐射的波长是由发生跃迁的两个能级之间的能级差决定,不同原子有各自的共振激发电位和相应的共振辐射波长,因此,不同填充物的无极灯发射的辐射光谱变化很大,如汞的共振辐射波长为 254 和 185 nm,对应的共振电位为 4.86 和 6.7 eV.Horikoshi 等^[46]利用 Xe、 N_2 、He、 O_2 、 H_2 及 Ar 作为填充气,并对其中

几种气体进行组合,通过调节灯管中气体的组成及配比,发现 N_2 和Ar的比例在2:8、气压在700 Pa时无极灯在300~400 nm内的紫外辐射强度最强。惰性气体的气压也会影响无极灯的发光特性, Barkhudarov等^[11]建立了碰撞辐射模型计算汞灯辐射强度,其模拟结果与实验一致,指出汞灯的辐射强度随Ar气压的减小而增加,因为气压的变化间接影响了电子碰撞激发、电离等过程的激发态原子数目。张贵新等^[47]考察了Ar气压在10~80 Pa范围内变化时汞254 nm共振谱线的相对强度,结果表明,随着气压的增加其强度变化趋势是先增加后减小,在40 Pa时相对强度达到最大峰值,表明适当的气压下,汞原子碰撞激发几率增加,使254 nm辐射效率提高。但是随着气压增加,电子与惰性气体原子的反复碰撞会导致能量损失严重,降低了254 nm的辐射效率。

综上,在实际应用中应综合考虑无极紫外灯的外壳材质、填充物、填充量等因素,以提高灯的辐射强度,促进污染物的降解。

4.2 微波功率的影响

微波无极灯的光强可通过调控微波功率来控制,不同的微波功率对应不同的光强,进而对污染物产生不同的降解效果。Horikoshi等^[48]考察了无极灯340 nm谱线的光强随微波功率(60~110 W)的变化情况,结果表明,光强随微波功率的增加而增加,微波功率每增加1 W,光强就增加 $0.36 \mu W/cm^2$ 。PARK等^[49]研究了微波功率对MW/UV/O₃/TiO₂降解溴酚蓝的影响,发现降解率随着微波功率的增加而增加。此外,微波无极灯应用于吸附剂再生时,微波功率还会影响吸附剂升温情况,进而影响再生效果。Cui等^[50]考察不同微波功率负载Fe₃O₄磁性碳纳米管的升温及再生后吸附能力的变化情况,结果表明,磁性碳纳米管在200,400,600 W下辐照180 s后温度分别为254,400和837 °C,在850 W下仅1220 s温度就达到1100 °C,同时对应功率下再生后吸附容量为1.5,3.3,13.1和19.7 mg/g。

4.3 温度的影响

温度作为光解反应的一个重要参数,对微波无极灯光强和污染物降解效果均有影响。MDEL发光时部分能量会以热的形式释放而使灯温上升,同时,溶液温度也影响灯温。有研究表明无极汞灯的最佳工作温度为45~50 °C(254 nm, $6^1S_0 - 6^3P_1$),超出此温度范围会减弱^[51]。Cirkva等^[52]利用MW/UV体系光解单氯乙酸时考察了无极汞灯254 nm谱线强度随着温度(36~98 °C)的变化情况,发现光强随温度升高逐渐下降,60 °C后急剧下降,这是因为温度

过高出现自吸收现象;另一方面,单氯乙酸光解速率是由量子产率确定的,量子产率随温度升高而升高($\Phi(25\text{ °C})=0.31$; $\Phi(60\text{ °C})=0.69$),这与光强变化正相反,因此,综合考虑最佳光化学反应温度约50 °C。Ferrari等^[53]对比了无极汞灯在温度为17和54 °C条件下的填充物Hg和Ar原子的辐射光谱,结果表明,在温度为54 °C时,Hg原子辐射的紫外光谱强度显著增强,而Ar原子的辐射光谱主要为可见光,强度明显减弱。

4.4 介质的影响

介质性质是微波无极灯应用在光解污染物方面的一个不可忽略的影响因素,光效及降解效果都与其有密切关系。根据微波加热原理,极性溶剂会吸收微波能量转化为热量升温,导致无极灯激发需要更多的微波能量,同时,污染物转化效率降低^[48,54]。Cirkva等^[55]研究了微波无极灯辐射下邻叔丁基苯酚在不同溶剂中的降解效率,发现邻叔丁基苯酚在极性溶液中的转化效率明显低于非极性溶液,如在乙烷溶剂中转化率为27%,但在乙腈溶剂中仅为10%。

5 结论与展望

目前微波无极紫外辐射处理污染物已获得了一些的研究成果,大部分研究将微波和紫外结合后,表明该技术具有更良好的应用前景,但这一新型污染物处理方式仍有许多问题有待解决并需要开展深入的研究。今后可从以下几方面进行:1)现在的大多研究集中在考虑微波功率、辐照时间等因素对再生效果的影响,却忽略了无极紫外灯的影响,应充分考虑其有关因素(如填充物、填充量等)对污染物降解、转化的影响;2)对微波无极紫外辐射过程中污染物降解过程及中间污染物的转化情况进行全面、系统地研究,以确认是否产生有害物质;3)研发兼具吸附、吸波和催化氧化功能的复合吸附催化材料。这些问题的解决将为该系统早日应用于实际中提供一定的理论基础。

参考文献

- [1] ZOSCHKE K, BORNICK H, WORCH E. Vacuum-UV radiation at 185 nm in water treatment: A review[J]. Water Research, 2014, 52: 131. DOI:10.1016/j.watres.2013.12.034
- [2] ALHAKIMI G, STUDNICKI L H, AIGHAZALI M. Photocatalytic destruction of potassium hydrogen phthalate using TiO₂ and sunlight: Application for the treatment of industrial wastewater[J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2003, 154(2/3): 219. DOI:10.1016/S1010-6030(02)00329-5
- [3] 夏兰艳, 顾丁红, 董文博, 等. 无极紫外灯及其在环境污染治理中的应用[J]. 四川环境, 2007, 26(4): 107

- XIA Lanyan, GU Dinghong, DONG Wenbo, et al. Electrodeless UV lamp and its application in pollution control [J]. *Sichuan Environment*, 2007, 26(4): 107
- [4] HORIKOSHI S, SATO T, SAKAMOTO K, et al. Microwave discharge electrodeless lamps (MDEL): Part VII. Photoisomerization of trans-uurocanic acid in aqueous media driven by UV light from a novel Hg-free Dewar-like microwave discharge thermally-insulated electrodeless lamp (MDTIEL). Performance evaluation [J]. *Photochemical & Photobiological Sciences*, 2011, 10(7): 1239. DOI:10.1039/c1pp05059a
- [5] WANG Nan, WANG Peng. Study and application status of microwave in organic wastewater treatment: A review [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 283: 193. DOI:10.1016/j.cej.2015.07.046
- [6] 王鹏. 环境微波化学技术 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2003: 144
WANG Peng. Environmental microwave chemistry technology [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2003: 144
- [7] SHARIATY P, JAHANDAR L M, HASHISHO Z, et al. Effect of ETS-10 ion exchange on its dielectric properties and adsorption/microwave regeneration [J]. *Separation and Purification Technology*, 2017, 179: 420. DOI:10.1016/j.seppur.2017.02.016
- [8] FAYAZ M, SHARIATY P, ATKINSON J D, et al. Using microwave heating to improve the desorption efficiency of high molecular weight VOC from beaded activated carbon [J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49(7): 4536. DOI:10.1021/es505953c
- [9] 刘运胜, 刘继先, 孙华章. 微波技术应用于污水处理领域的研究及展望 [J]. *绿色科技*, 2016(6): 36
LIU Yunsheng, LIU Jixian, SUN Huazhang. Research and prospect of application of microwave technology in sewage treatment [J]. *Green Technology*, 2016(6): 36
- [10] KLAN P, LITERAK J I, HAJEK M. The electrodeless discharge lamp: A prospective tool for photochemistry [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A-Chemistry*, 1999, 128: 145
- [11] BARKHUDAROV E M, DENISOVA N V, KOSSYI I A, et al. Resonance microwave discharge as a source of UV radiation [J]. *Plasma Physics Reports*, 2009, 7(35): 559. DOI: 10.1134/S1063780X09070046
- [12] 张西旺, 王怡中. 微波无极灯: 一种具有前景的高效光催化光源 [J]. *环境污染治理技术与设备*, 2005, 6(10): 62
ZHANG Xiwang, WANG Yizhong. Microwave electrodeless discharge lamp: A prospective light source for photocatalysis [J]. *Techniques and Equipment for Environmental Pollution Control*, 2005, 6(10): 62
- [13] REVALDE G, SILINSH J, SKUDRA A, et al. Electrodeless HF-lamps as UV and VUV light sources [C]//International Conference on Atomic and Molecular Pulsed Lasers IV. International Society for Optics and Photonics, 2002
- [14] HORIKOSHI S, TSUCHIDA A, SAKAI H, et al. Microwave discharge electrodeless lamps (MDEL). Part IV. Novel self-ignition system incorporating metallic microwave condensing cones to activate MDELs in photochemical reactions [J]. *Photochemical & Photobiological Sciences: Official Journal of the European Photochemistry Association and the European Society for Photobiology*, 2009, 8(11): 1618. DOI:10.1039/b9pp00031c
- [15] 安仁军, 韩秋漪, 张善端. 汞蒸气放电紫外光源的现状和前景综述 [J]. *中国照明电器*, 2015(11): 9
AN Renjun, HAN Qiuyi, ZHANG Shanduan. Review on the present situation and prospect of mercury vapor discharge ultraviolet light sources [J]. *China Light & Lighting*, 2015(11): 9
- [16] FANG Jingyun, GAO Yuehua, LIU Huiling, et al. Efficiency and mechanism of ozone generation from a low-pressure ultraviolet lamp [J]. *Journal of Natural Science of Heilongjiang University*, 2013, 30(6): 762
- [17] CIRKVA V, RELIC S. Microwave photochemistry and photocatalysis. Part 1: Principles and overview [J]. *Current Organic Chemistry*, 2011, 15: 248. DOI:10.2174/138527211793979844
- [18] 徐金洲, 梁荣庆, 任兆杏. 一种新型的紫外光源——准分子紫外灯 [J]. *真空科学与技术*, 2001, 21(4): 298
XU Jinzhou, LIANG Rongqing, REN Zhaoxing. New type of ultraviolet light source-excimer lamp [J]. *Journal of Vacuum Science and Technology*, 2001, 21(4): 298
- [19] GELLERT B, KOGELSCHATZ U. Generation of excimer emission in dielectric barrier discharges [J]. *Applied Physics B: Lasers and Optics*, 1991, 52: 14. DOI:10.1007/BF00405680
- [20] ZHANG Junying, BOYD I W. Efficient excimer ultraviolet sources from a dielectric barrier discharge in rare-gas/halogen mixtures [J]. *Journal of Applied Physics*, 1996, 80(2): 633
- [21] ZHAO Yongjun, CHEN Qi, GU Dinghong, et al. Photolysis of dimethyl phthalate via microwave discharge electrodeless iodine lamp: Parameters, feasibility and mechanism [J]. *Asian Journal of Chemistry*, 2013, 25(14): 7892
- [22] 朱骏, 陆雪梅, 胡俊, 等. 微波无极紫外技术处理硝基苯模拟废水 [J]. *南京航空航天大学学报*, 2010(4): 510
ZHU Jun, LU Xuemei, HU Jun, et al. Electrodeless discharge lamp-assisted microwave catalytic degradation on nitrobenzene in simulated wastewater [J]. *Journal of Nanjing University of Aeronautics & Astronautics*, 2010(4): 510
- [23] HORIKOSHI S, HIDAKA H, SERPONE N. Environmental remediation by an integrated microwave/UV-illumination method. 1. Microwave-assisted degradation of rhodamine-B dye in aqueous TiO₂ dispersions [J]. *Environmental Science & Technology*, 2002, 36(6): 1357. DOI:10.1016/S1010-6030(03)00312-5
- [24] 潘维倩, 张广山, 郑彤, 等. 微波辅助 Pb/ZnOx 光催化降解水中的对硝基苯酚 [J]. *环境工程学报*, 2017(2): 748
PAN Weiqian, ZHANG Guangshan, ZHENG Tong, et al. Microwave-assisted photocatalytic degradation of PNP over Pb/ZrOx [J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2017(2): 748
- [25] 廖文超, 王鹏, 屠思思, 等. 微波辅助 ZrOx-ZnO/γ-Al₂O₃ 光催化动态降解阿特拉津 [J]. *水处理技术*, 2010, 36(9): 97
LIAO Wenchao, WANG Peng, TU Sisi, et al. Microwave-assisted photocatalytic continuous flow degradation of atrazine by ZrOx-ZnO/γ-Al₂O₃ catalyst [J]. *Technology of Water Treatment*, 2010, 36(9): 97
- [26] CHEN Huilin, BRAMANTI E, LONGO I, et al. Oxidative decomposition of atrazine in water in the presence of hydrogen peroxide using an innovative microwave photochemical reactor [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 186(2/3): 1808
- [27] KIM S, KIM S, SEO S, et al. Photocatalyzed destruction of organic dyes using microwave/UV/O₃/H₂O₂/TiO₂ oxidation system [J]. *Catalysis Today*, 2011, 164(1): 384. DOI: 10.1016/j.cattod.2010.10.025
- [28] WANG Aimin, ZHANG Yanyu, ZHONG Huihui, et al. Efficient mineralization of antibiotic ciprofloxacin in acid aqueous medium by a novel photoelectro-Fenton process using a microwave discharge electrodeless lamp irradiation [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2018, 342: 364. DOI:10.1016/j.jhazmat.2017.08.050
- [29] CHENG Gong, LIN Jing, LU Jian, et al. Advanced treatment of pesticide-containing wastewater using fenton reagent enhanced by microwave electrodeless ultraviolet [J]. *BioMed Research International*, 2015, 2015: 1. DOI:10.1155/2015/205903

- [30] ZHANG Yue, ZHANG Guangshan, WANG Peng, et al. Disinfection of municipal secondary effluents with microwave-induced electrodeless ultraviolet irradiation for water reuse [J]. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 2017, 92(5): 1017
- [31] 邵春雷, 夏兰艳, 顾丁红, 等. 微波无极灯光解模拟 CS₂ 废气 [J]. *环境科学*, 2007(7): 1627
SHAO Chunlei, XIA Lanyan, GU Dinghong, et al. Photolysis of simulating CS₂ malodorous gas using microwave electrodeless lamps [J]. *Environmental Science*, 2007(7): 1627
- [32] XIA Lanyan, GU Dinghong, TIAN Jing, et al. Photolysis of low concentration H₂S under UV/VUV irradiation emitted from microwave discharge electrodeless lamps [J]. *Chemosphere*, 2008, 71(9): 1774
- [33] 张婷婷, 祁蕾, 于洋, 等. 微波无极光降解甲硫醚 [J]. *化工学报*, 2014(11): 4579
ZHANG Tingting, QI Lei, YU Yang, et al. Photolysis of dimethyl sulfide by microwave electrodeless discharge lamp [J]. *Journal of Chemical Industry and Engineering(China)*, 2014(11): 4579
- [34] 马兴冠, 马莹, 陈琪, 等. 微波无极紫外碘灯净化低浓度挥发性有机物的研究 [J]. *环境污染与防治*, 2011(7): 54
MA Xingguan, MA Ying, CHEN Qi, et al. Photolysis of trace volatile organic compound by microwave discharge electrodeless lamps-I₂ [J]. *Environmental Pollution and Prevention*, 2011(7): 54
- [35] BAE Y S, JUNG S C. A study of the photocatalytic destruction of propylene using microwave discharge electrodeless lamp [J]. *Journal of Industrial & Engineering Chemistry*, 2010, 16(6): 947. DOI:0.1016/j.jiec.2010.05.015
- [36] LEE D, PARK Y, KIM S, et al. Photo-catalytic destruction of ethylene using microwave discharge electrodeless lamp [J]. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 2015, 32(6): 1188. DOI:10.1007/s11814-014-0326-6
- [37] ZHENG Tong, SUN Yanlong, LIN Yongdong, et al. Study on preparation of microwave absorbing MnO_x/Al₂O₃ adsorbent and degradation of adsorbed glyphosate in MW-UV system [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 298: 68. DOI:10.1016/j.cej.2016.03.143
- [38] 徐鑫, 王鹏, 郑彤, 等. 微波紫外耦合辐射催化降解吸附态有机污染物的方法: CN 102701310 A [P]. 2012
- [39] 郑双, 郑彤, 王鹏. 微波紫外耦合辐射降解间硝基苯磺酸钠及活性炭再生 [J]. *环境工程学报*, 2015(3): 1238
ZHENG Shuang, ZHENG Tong, WANG Peng, Degradation of 3-nitrobenzenesulfonic acid and regeneration of activated carbon under coupled irradiation of microwave and ultraviolet [J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2015, 9(3): 1238
- [40] 郭雅静. 微波紫外耦合辐射降解吸附态苯酚的研究 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2011
GUO Yajing. Study on degradation of adsorbed phenol under irradiation of microwave coupled with ultraviolet [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2011
- [41] 张博. 吸附法/微波紫外辐射深度处理氯霉素工业废水的研究 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2015
ZHANG Bo. Advanced treatment of chloramphenicol wastewater by adsorption/microwave ultraviolet radiation [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2015
- [42] SUN Yanlong, ZHANG Bo, ZHENG Tong, et al. Regeneration of activated carbon saturated with chloramphenicol by microwave and ultraviolet irradiation [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 320: 264. DOI:10.1016/j.cej.2017.03.007
- [43] SUN Yanlong, ZHENG Tong, ZHANG Guangshan, et al. Effect and mechanism of microwave-activated ultraviolet-advanced oxidation technology for adsorbent regeneration [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2018, 25(1): 290. DOI:10.1007/s11356-017-0320-8
- [44] 林永东, 孙彦龙, 郑彤, 等. MnO₂/Al₂O₃ 吸附草甘膦及微波紫外耦合降解再生工艺 [J]. *环境工程学报*, 2015(4): 1815
LIN Yongdong, SUN Yanlong, ZHENG Tong, et al. MnO₂/Al₂O₃ adsorption of glyphosate and microwave UV coupling degradation and regeneration process [J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2015(4): 1815
- [45] HONG Jun, HAN Bo, YUAN Nannan, et al. The roles of active species in photo-decomposition of organic compounds by microwave powered electrodeless discharge lamps [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2015, 33: 60
- [46] HORIKOSHI S, ABEB M, SERPONEC N. Novel designs of microwave discharge electrodeless lamps (MDEL) in photochemical applications. Use in advanced oxidation processes [J]. *Photochemical & Photobiological Sciences*, 2009(8): 1087
- [47] 张贵新, 董晋阳, 王长全. 放电参数对无极灯发光特性的影响 [J]. *高电压技术*, 2011, 37(3): 770
ZHANG Guixin, DONG Jinyang, Wang Changquan. Influence of discharge parameters on the luminescence characteristics of electrodeless discharge lamps [J]. *High Voltage Engineering*, 2011, 37(3): 770
- [48] HORIKOSHI S, TSUCHIDA A, SHINOMIYA T, et al. Microwave discharge electrodeless lamps (MDELS). Part IX. A novel MDEL photoreactor for the photolytic and chemical oxidation treatment of contaminated wastewaters [J]. *Photochemical & Photobiological Sciences*, 2015, 14(12): 2187. DOI:10.1039/C5PP00297D
- [49] PARK S H, KIM S, SEO S, et al. Assessment of microwave/UV/O₃ in the photo-catalytic degradation of bromothymol blue in aqueous nano TiO₂ particles dispersions [J]. *Nanoscale Research Letters*, 2010, 5(10): 1627. DOI:10.1007/s11671-010-9686
- [50] CUI Chunyue, ZHENG Qingzhu, HAN Yanhe, et al. Rapid microwave-assisted regeneration of magnetic carbon nanotubes loaded with p-nitrophenol [J]. *Applied Surface Science*, 2015, 346: 99. DOI:10.1016/j.apsusc.2015.03.212
- [51] PATEL B M, BROWNER R F, WINEFORDNER J D. Design and operation of temperature-controlled multiple element electrodeless discharge lamps for atomic fluorescence spectrometry [J]. *Analytical Chemistry*, 1972, 44(14): 2272
- [52] CIRKVA V, RELICH S, HAJEK M. Microwave photochemistry V: Low-pressure batch and continuous-flow microwave photoreactors with quartz mercury electrodeless discharge lamps. photohydrolysis of mono-chloroacetic acid [J]. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 2010, 85(2): 185. DOI:10.1002/jctb.2281
- [53] FERRARI C, CHEN H, LANEZZA R, et al. Photodegradation of rhodamine B using the microwave/UV/H₂O₂: Effect of temperature [J]. *International Journal of Photoenergy*, 2013, 1. DOI:10.1155/2013/854857
- [54] KLAN P, LITERAK J, HAJEK M. The electrodeless discharge lamp: A prospective tool for photochemistry [J]. *Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 1999, 128: 145. DOI:10.1016/S1010-6030(99)00165-3
- [55] CIRKVA V. Microwave photochemistry: II. Photochemistry of 2-tert-butylphenol [J]. *Journal of Photochemistry & Photobiology A Chemistry*, 2004, 168(3): 197. DOI:10.1016/j.jphotochem.2004.05.028