

环境科学与工程系列丛书

HUANJIINGKEXUE YU GONGCHENG XILIECONGSHU

环境微波化学技术

王 鹏 主编



化学工业出版社

环境科学与工程出版中心

环境科学与工程系列丛书

环境微波化学技术

王 鹏 主编

化学工业出版社

环境科学与工程出版中心

·北 京·

(京)新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

环境微波化学技术/王鹏主编. —北京: 化学工业出版社, 2003. 4
(环境科学与工程系列丛书)
ISBN 7-5025-4418-6

I. 环… II. 王… III. 微波技术-应用-环境化学
IV. X13

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2003)第 030857 号

环境科学与工程系列丛书

环境微波化学技术

王 鹏 主编

责任编辑: 管德存 陈 丽

文字编辑: 周 侗

责任校对: 洪雅姝 崔世芳

封面设计: 郑小红

*

化学工业出版社 出版发行

环境科学与工程出版中心

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

发行电话: (010)64982530

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

北京市管庄永胜印刷厂印刷

三河市宇新装订厂装订

开本 787 毫米×1092 毫米 1/16 印张 9¼ 字数 143 千字

2003 年 5 月第 1 版 2003 年 5 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-4418-6/X·276

定 价: 24.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

《环境科学与工程系列丛书》编辑委员会

主 任 王宝贞 任南琪

副主任 马 放 于秀娟 赵庆良

委 员 (按姓氏笔画为序)

于秀娟 马 放 王宝贞 王 鹏 冯玉杰

刘俊良 汪群慧 任南琪 祁佩时 姜安玺

赵庆良 黄君礼 杨基先

出版者的话

环境科学是在环境问题日益严重后产生和发展起来的一门新兴的综合性学科。近年来，其各分支学科如环境工程学、环境化学、环境生物学、环境经济学等发展异常迅速，国内各高等院校环境科学工程专业学生数量迅猛增长，为给高等院校环境科学与工程专业学生系统地提供一套环境科学与工程专业教学参考书，同时也为满足从事环保科研、设计及工程技术人员的需要，化学工业出版社委托哈尔滨工业大学环境工程学院环境科学与工程系组织有关专家编写了这套丛书，丛书具有以下特点。

(1) 系统性 紧紧围绕环境科学与环境工程专业的研究方向，系统介绍了相关学科的基本理论与应用。

(2) 实用性 紧紧围绕环境科学与环境工程的应用实际，突出了科研成果的转化，因而实用性很强。

(3) 前沿性 突出了环境科学与工程各学科当前的研究进展与应用现状，并预测了今后的发展趋势。

(4) 交叉性 环境科学与工程各学科多为新兴的边缘学科，是众多学科交叉与渗透产生的，因此在编写过程中突出了学科之间的交叉性与渗透性。

(5) 权威性 丛书的编写人员都是在各自的研究领域有较高声望和一定造诣的专家、学者，因此，对于从事相关领域的教学和科学研究人员具有较高的参考和实用价值。

多年来，化学工业出版社一直把环保图书作为主要出书方向之一。2000年6月、2001年6月、2002年6月化学工业出版社成功地在全国各大、中城市举办了三届化工版环保图书展，2003年6月化学工业出版社将在全国各大、中城市的新华书店举办第四届化工版环保图书展。本套丛书也会在众多专家、学者的支持下如期出版参展，希望能得到广大读者的认可，也希望广大读者对化学工业出版社环保图书出版多提宝贵建议与意见。

前 言

本书是在国家自然科学基金项目(50278023)、黑龙江省自然科学基金项目(E0211)和哈尔滨工业大学跨学科交叉性研究基金项目(HITMD 2000—28)的基础上,结合哈尔滨工业大学“环境微波化学与技术”课程有关内容及作者近年来从事该领域研究的实践和体会,并参考了大量国内外相关文献编写而成。

微波技术在20世纪80年代得到迅猛的发展,其应用于化学化工各研究领域取得了令人鼓舞的成功,研究成果几乎覆盖了化学的各个学科。作为一门新兴的交叉学科——微波化学与技术,在广泛的实际应用中显示出强大的生命力。近年来,微波技术已被引入到环境科学与工程学科领域,在污染物治理工程、环境监测与分析、清洁生产与绿色工艺等研究方向上的新工艺、新方法、新技术开发方面取得了许多成功的范例,并获得了一定程度的技术创新和突破。新兴的环境微波化学技术学科正在形成,并日臻完善。

由于环境微波化学技术是一个新兴的多学科交叉性综合领域,相关的理论基础比较复杂,所用的研究方法比较分散,要深入理解和掌握这些技术具有一定的难度。目前系统介绍这方面资料的书籍不多,特别是适合大专院校学生学习理解的关于环境微波化学技术的参考书和教科书就更为缺少,但愿本书的出版能起到抛砖引玉的作用。

全书比较系统地介绍了环境微波化学技术的基本原理、技术设备及在环境科学与工程中的应用。全书由5章构成。第1章对微波的性质、微波技术、微波化学等作了初步的介绍;第2章分别从微波污染控制技术、微波诱导催化技术、微波环境分析技术和微波杀菌消毒技术等四个方面阐述了微波技术在环境污染防治中应用的基本原理、相关技术和应用实例;第3章和第4章结合我们在该领域开展的科研工作,较为详细地介绍了微波辅助提取技术和微波促进有机合成技术;第5章讨论了微波的生物效应与安全防护。在本书的最后列出了相关参考文献,以供读者深入学习时参考。

参加本书编写的有作者的学生郑彤、龙明策、陈传品、张国宇、姜思鹏、

闫杰、顾秋香、兰江、郭武洋、段天河等，他们参加了本书中相关文献的检索、收集和整理，相关研究数据提供和部分章节的编写，这本书的出版是我们研究小组师生共同努力的结晶。感谢吉林大学金钦汉教授、中科院长春应化所汪炳武研究员、日本东京工业大学阿部光雄教授、哈尔滨工业大学周定教授、香港大学方汉平教授的指导、关心和帮助。

在编写此书时参考了不少书籍和期刊，本书的出版与这些原作者的辛勤工作是分不开的，在此向他（她）们致谢。因篇幅有限，仅择其中主要书籍录入参考文献中。

由于编者水平所限，书中的缺点、错误与疏漏之处在所难免，欢迎读者批评指正。

编者

2003.02

内 容 提 要

本书系统地介绍了环境微波化学技术的基本原理、技术设备及在环境科学与工程中的应用。全书共分5章。第1章对微波与微波化学技术作了初步的介绍；第2章分别从微波污染控制技术、微波诱导催化技术、微波环境分析技术和微波杀菌消毒技术等四个方面阐述了微波技术在环境污染防治中应用的基本原理、相关技术和应用实例；第3章和第4章较为详细地介绍了微波辅助提取技术和微波促进有机合成技术；第5章讨论了微波的生物效应与安全防护。具知识性、科学性和前沿性。

本书可供环境科学与工程专业的科研人员、工程技术人员及高等院校的师生使用，对希望了解环境微波化学技术这一新兴学科的其他读者也有阅读价值。

目 录

第 1 章 微波与微波化学技术	1
1.1 微波的性质	1
1.1.1 微波的一般性质	1
1.1.2 微波与材料的相互作用	3
1.1.3 微波的加热作用	5
1.2 微波的产生与设备装置	7
1.2.1 微波磁控管的基本结构与参数	7
1.2.2 磁控管的工作原理	10
1.2.3 微波化学反应器	12
1.2.4 体系温度和压力的测量	14
1.2.5 工业微波设备选型	17
1.3 微波化学与技术	19
1.3.1 微波化学与技术的发展历程	19
1.3.2 影响微波化学反应速率的因素及规律	20
1.3.3 微波合成化学反应作用机制	25
1.3.4 微波等离子体化学与技术	29
1.3.5 微波化学技术目前存在的问题及研发趋势	33
第 2 章 用于污染防治的微波化学技术	37
2.1 微波污染控制技术	37
2.1.1 微波加热去除挥发性有机物与土壤净化	37
2.1.2 微波加速油水分离与污油回收	40
2.2 微波诱导催化技术	42
2.2.1 微波诱导催化反应基本原理	42
2.2.2 微波诱导催化反应用催化剂和载体	44
2.2.3 微波诱导催化技术在污染治理中的应用	45
2.3 微波环境分析技术	50
2.3.1 微波溶样技术	50
2.3.2 微波等离子体分析技术	62

2.3.3 微波形态分析技术·····	64
2.4 微波杀菌消毒技术·····	65
2.4.1 微波杀菌机理·····	66
2.4.2 食品的微波杀菌及设备·····	67
2.4.3 微波脉冲杀菌技术·····	68
第3章 微波辅助提取技术 ·····	70
3.1 微波辅助提取的原理和特点·····	70
3.1.1 微波辅助提取的基本原理·····	70
3.1.2 微波辅助提取的特点·····	71
3.2 微波辅助提取工艺参数与技术·····	73
3.2.1 微波辅助提取工艺及参数选择·····	73
3.2.2 微波辅助提取装置与设备·····	74
3.2.3 微波辅助微量提取技术·····	75
3.3 微波辅助提取技术的应用·····	77
3.3.1 有机污染物的微波辅助提取·····	77
3.3.2 天然化合物及生物活性成分的微波辅助提取·····	83
3.4 微波辅助提取制备壳聚糖·····	86
3.4.1 工艺路线·····	88
3.4.2 研究方法·····	88
3.4.3 结果与讨论·····	89
3.4.4 结论·····	92
第4章 微波促进有机合成技术 ·····	94
4.1 微波加速化学反应的原理·····	94
4.2 微波促进有机合成的装置与技术·····	96
4.2.1 微波促进有机合成装置与设备·····	96
4.2.2 微波促进有机合成反应技术·····	97
4.3 微波促进有机合成技术的应用·····	107
4.3.1 在液相反应中的应用·····	107
4.3.2 在非溶剂干反应中的应用·····	109
4.3.3 在有机化学其他领域中的应用·····	111
4.4 微波促进接枝共聚反应合成纤维素基高吸水树脂·····	113
4.4.1 实验原理·····	113
4.4.2 实验方法·····	116

4.4.3 结果与讨论	116
4.4.4 结论	123
第5章 微波的生物效应与安全防护	124
5.1 微波的生物效应	125
5.1.1 微波生物效应的作用机制	125
5.1.2 微波的致畸作用	126
5.1.3 微波对人体的影响	127
5.2 微波的安全防护	129
5.2.1 职业辐射防护	129
5.2.2 环境微波防护	130
5.2.3 微波设备泄漏的防护	130
参考文献	134

第 1 章 微波与微波化学技术

1.1 微波的性质

1.1.1 微波的一般性质

微波是一种电磁波。微波包括的波长范围没有明确的界限,一般是指分米波、厘米波和毫米波三个波段,也就是波长从 1mm 到 1m 左右的电磁波。由于微波的频率很高,所以亦称为超高频电磁波。微波与工业用电和无线电中波广播的频率与波长范围比较如表 1-1 所示。

表 1-1 各系统所用频率与波长范围

项 目	频 率	波 长/m
工业用电	50Hz 或 60Hz	60 000 000 或 50 000 000
无线电中波广播	300~3 000kHz	1 000~100
微波	300~300 000MHz	1~0.001

因为微波的应用极为广泛,为了避免相互间的干扰,供工业、科学及医学使用的微波频段(如表 1-2 所示)是不同的。目前只有 915MHz 和 2 450MHz 被广泛使用,在较高的两个频率段还没有合适的大功率工业设备。

表 1-2 常用的微波频率范围

频率范围/MHz	波 段	中心波长/m	常用主频率/MHz	波长/m
890~940	L	0.330	915	0.328
2 400~2 500	S	0.122	2 450	0.122
5 725~5 875	C	0.052	5 800	0.052
22 000~22 250	K	0.014	22 125	0.014

微波是电磁波,它具有电磁波的诸如反射、透射、干涉、衍射、偏振以及伴随着电磁波进行能量传输等波动特性,这就决定了微波的产生、传输、放大、辐射等问题都不同于普通的无线电、交流电。在微波系统中没有导线式电路,交、直流电的传输特性参数以及电容和电感等概念亦失去了其确切的意义。在微波领域中,通常应用所谓“场”的概念来分析系统内电磁波的结构,并采用功率、频率、阻抗、驻波等作为微波测量的基本量。具体说来有以下

几点。

① 在研究微波问题时，应使用电磁场的概念，许多高频交变电磁场的效应不能忽略。例如微波的波长和电路的直径尺寸已是同一数量级，位相滞后现象已十分明显，这一点必须加以考虑。

② 微波传播时是直线传播，遇到金属表面将发生反射，其反射方向符合光的反射规律。

③ 微波的频率很高，因此其辐射效应更为明显，它意味着微波在普通的导线上传输时，伴随着能量不断地向周围空间辐射，波动传输将很快地衰减，所以对传输元器件有特殊要求。

④ 当入射波与反射波相遇叠加时能形成波的干涉现象，其中包括驻波现象。在微波波导或谐振腔中，微波电磁场的驻波分布现象就很常见。在微波设备中，也可利用多种模式的电磁场的分布、叠加来改善总电磁场分布的均匀性。

⑤ 微波能量的空间分布同一般电磁场能量一样，具有空间分布性质。哪里存在电磁场，哪里就存在能量。例如微波能量传输方向上的空间某点，其电场能量的数值大小与该处空间的电场强度的平方有关，微波电磁场总能量为空间点的电磁场能量的总和。

微波电磁波具有两种传送状态。一种是由天线定向向空间传播，与光线一样是直线传播；另一种是由人为设置的导行传输状态，也就是制约电磁波在空心管道中传送，这种空心管道称为波导管，一般是矩形或圆形，由铜或铝等良导体制成。波导管采用的截面尺寸与所用微波的频率有关。

在空心波导管中传播的微波电磁波，是将能量封闭起来传送。可以远距离传送，能量损失极小。若在波导管中充以非金属物质，造成传输功率的损耗，传送的距离就有限。这是由于产生了电磁场和物质的相互作用，已将电磁波的部分能量转变为物质分子的能量，其转换比例与电磁波的频率及该物质的损耗因子有关。从原理上说，可以把引入波导管中封闭传送的电磁波能量全部转变为物质分子的能量。温度的升高是物质分子增加能量的主要标志。

电磁波是以光的速度传播的，电磁波透入物质的速度也是与光的传播速度相接近的；而将电磁波的能量转变为物质分子的能量时间近似是即时的，在微波频段转换时间快于千万分之一秒。这就是微波可构成内外同时快速加热的原理。

1.1.2 微波与材料的相互作用

当微波在传输过程中遇到不同材料时，会产生反射、吸收和穿透现象，见图 1-1。这些作用及其程度、效果取决于材料本身的几个主要的固有特性：相对介电常数 (ϵ_r)、介质损耗角正切 ($\tan\delta$ ，简称介质损耗)、比热容、形状、含水量的大小等。

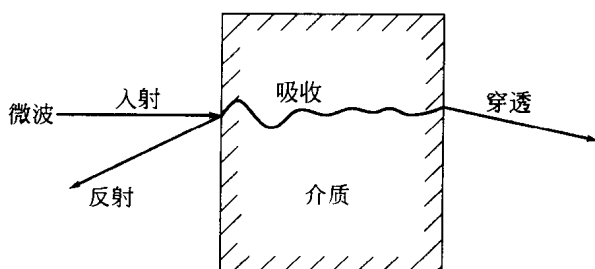


图 1-1 微波在介质中的传播

1.1.2.1 微波与常用材料的相互作用

在微波加工系统中，常用的材料有导体、绝缘体、介质、极性和磁性化合物几类。

(1) 导体

一定厚度以上的导体，如铜、银、铝之类的金属，能够反射微波，因此在微波系统中，常利用导体反射微波的这种特殊的形式来传播微波能量。例如微波装置中常用的波导管，就是矩形或圆形的金属管，通常由铝或黄铜制成。它们像光纤传导光线一样，是微波的通路。

(2) 绝缘体

在微波系统中，绝缘体有其完全不同于普通电路中的地位。绝缘体可透过微波，并且它吸收的微波功率很小。微波与绝缘体间的相互作用，就像光线和玻璃的关系一样，玻璃使光线部分地反射，但大部分则透过，只有很少部分被吸收。在微波系统中，根据不同情况使用玻璃、陶瓷、聚四氟乙烯、聚丙烯之类的绝缘体，它们常作为反应器的材料。由于这种“透明”特性，在微波工程中也常用绝缘体材料来防止污物进入某些要害部位，这时的绝缘体就成为有效的屏障。

(3) 介质

对微波而言，介质具有吸收、穿透和反射的性能。介质通常就是被加工的物料，它们不同程度地吸收微波的能量，这类物料也称为有耗介质。特别是含

水和含脂肪的物料，它们不同程度地吸收微波能量并将其转变为热量。

(4) 极性和磁性化合物

这类材料的一般性能非常像介质材料，也反射、吸收和穿透微波。应当指出，由于微波能量具有能对介质材料和有极性、磁性的材料产生影响的电场和磁场，因此许多极性化合物、磁性材料同介质材料一样，也易于作微波加工材料。

1.1.2.2 微波对介质的穿透性质

微波进入物料后，物料吸收微波能并将其转变为热能，微波的场强和功率就不断地被衰减，即微波透入物料后将进入衰减状态。不同的物料对微波能的吸收衰减能力是不同的，这随物料的介电特性而定。衰减状态决定着微波对介质的穿透能力。

(1) 渗透深度（穿透深度）

当微波进入物料时，物料表面的能量密度是最大的，随着微波向物料内部的渗透，其能量呈指数衰减，同时微波的能量释放给了物料。

渗透深度可表示物料对微波能的衰减能力的大小。一般它有两种定义。

I. 渗透深度为微波场强从物料表面衰减至表面值的 $1/e$ (36.8%) 时的距离，用 D 表示， e 为自然对数底值。

$$D = \lambda_0 / \pi \sqrt{\epsilon_r} \tan \delta$$

式中 λ_0 ——自由空间波长；

ϵ_r ——相对介电常数；

$\tan \delta$ ——介质损耗。

II. 微波功率从物料表面衰减到表面值的 $1/2$ 时的距离，即所谓半功率渗透深度 $D_{1/2}$ ，其数学表达式为：

$$D_{1/2} = \frac{3\lambda_0}{8.686\pi \sqrt{\epsilon_r} \tan \delta}$$

渗透深度随波长的增大而深入。换言之，它与频率有关，频率越高波长越短，其穿透力也越弱。在 2450MHz 时，微波对水的渗透深度为 2.3cm，在 915MHz 时增加到 20cm；在 2450MHz 时，微波在空气中的渗透深度为 12.2cm，915MHz 时为 33.0cm。

由于一般物体的 $\pi \sqrt{\epsilon_r} \tan \delta \approx 1$ ，微波渗透深度与所使用的波长是同一数量级的，这些结论也揭示了一个电磁场穿透能力的物理特性。由此可知，目前远

红外线加热常用的波长仅为十几个纳米 (nm)，因此，与红外线、远红外线加热相比，微波对介质材料的穿透能力要强得多。

穿透能力差的加热方式，对物料只能进行表层加热，从整个物料的加热情况来看，属热传导加热范畴。而微波依靠其穿透能力较强的特点，能深入物料内部加热，使物料表里几乎同时吸热升温形成体热状态加热，其加热方式显然有别于热传导加热。由此，微波加工工艺带来一系列不同的加热效果。

(2) 渗透深度与体系温度

微波的渗透深度与物质的温度有关。实验结果（见表 1-3）表明，随物质温度的升高，微波的渗透深度加大。

表 1-3 微波对不同温度物质的渗透深度

物 质	温度/℃	渗 透 深 度/cm	
		915MHz	2 450MHz
冰 水	-12.0	180	70
	1.5	4.1	0.6
	5.0	4.8	0.7
	15.0	6.6	0.9
	25.0	9.0	1.3
	35.0	12.0	1.8
	45.0	13.8	2.0
	55.0	16.3	2.3
	65.0	19.0	2.8
	75.0	21.5	3.2
	85.0	25.0	4.0
	95.0	29.5	4.8

1.1.3 微波的加热作用

微波有物理、化学、生物学效应，可用于各种目的，但应用最广泛的是微波加热。

微波加热具有自己独特的优点。采用传统方法加热固体物料，必须使之处于一个加热的环境中，先加热物体表面，然后热量由表面传到内部，获得热平衡的条件，这就需要较长的时间。加热环境一般不可能很严格的绝热封闭，用很长的加热时间，就可能对环境散发了很多的热量。而微波功率是全部封闭状态，以光速渗入物体内部，即时转变为热量，节省了长时间加热过程中的热散失，可对物体内外部进行“整体”加热，这就是微波加热的节能原理。微波加热和射频加热相比，具有场能转变为热能的比例高和容易将电磁波屏蔽起来、

不逸散等优点。

另外，传统加热主要利用的是传导和对流方式，此时，传统传导加热中所用的容器常常是热的不良导体，假如容器内是溶液，容器把热传向溶液需要时间；由于液体表面出现蒸发，对流建立了热梯度来传导热能，这种方式下只有在热源附近的少部分液体的温度可达到容器外部的加热温度。所以，使用传统加热方式，只有少量的液体的温度在溶液的沸点温度之上或是在体系温度之上。相反，微波同时加热所有的介质和物料而不十分加热容器，所以，应用微波加热时，溶液温度能很快达到沸点，固体可很快升温。由于“热点”效应，在加热介质中出现多个“热源”，由此产生的快速加热效果是传导和对流方式所达不到的。但由于加热速度太快和电磁场的空间分布，用微波加热可能会出现局部过热现象。

下面从物质的微观结构来认识微波加热的基本原理。

自然界中的物质是由大量一端带正电，另一端带负电的分子（或偶极子）组成，我们称之为介质。在自然状态下，介质内的偶极子做杂乱无章的运动和排列。

当介质处于电场之中（见图 1-2）时，其内部的偶极子就重新进行排列，即带正电的一端趋向负极，带负电的一端趋向正极。这样一来，就使杂乱运动着的和毫无规则排列的偶极子，变成了有一定取向的、有规则排列的极化分子，同时，外加电场给予偶极子“位能”。介质的极化现象越明显，材料中储存的能量也就越多。如果将电源的正负极调换一下，则平板间电场的方向相应地反向，介质中偶极子的取向也随之旋转 180° 。

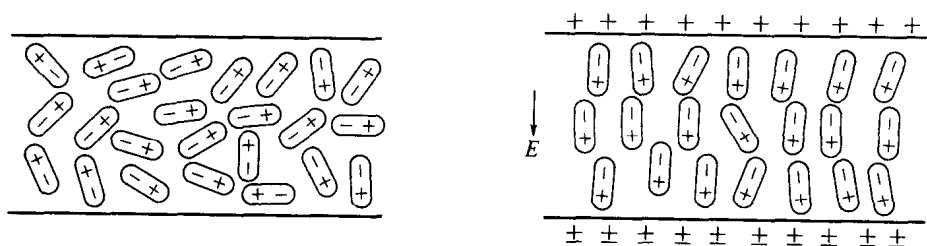


图 1-2 电场中介质被极化示意图

如果把直流电源换成 50Hz 的交流电，则加到两金属平板上的电场就会 50 次/s 地交替变化着方向，介质中偶极子的极化取向也同样 50 次/s 地进行着转变。在转变过程中，由于分子的热运动，相邻分子间的相互作用和极性分子的