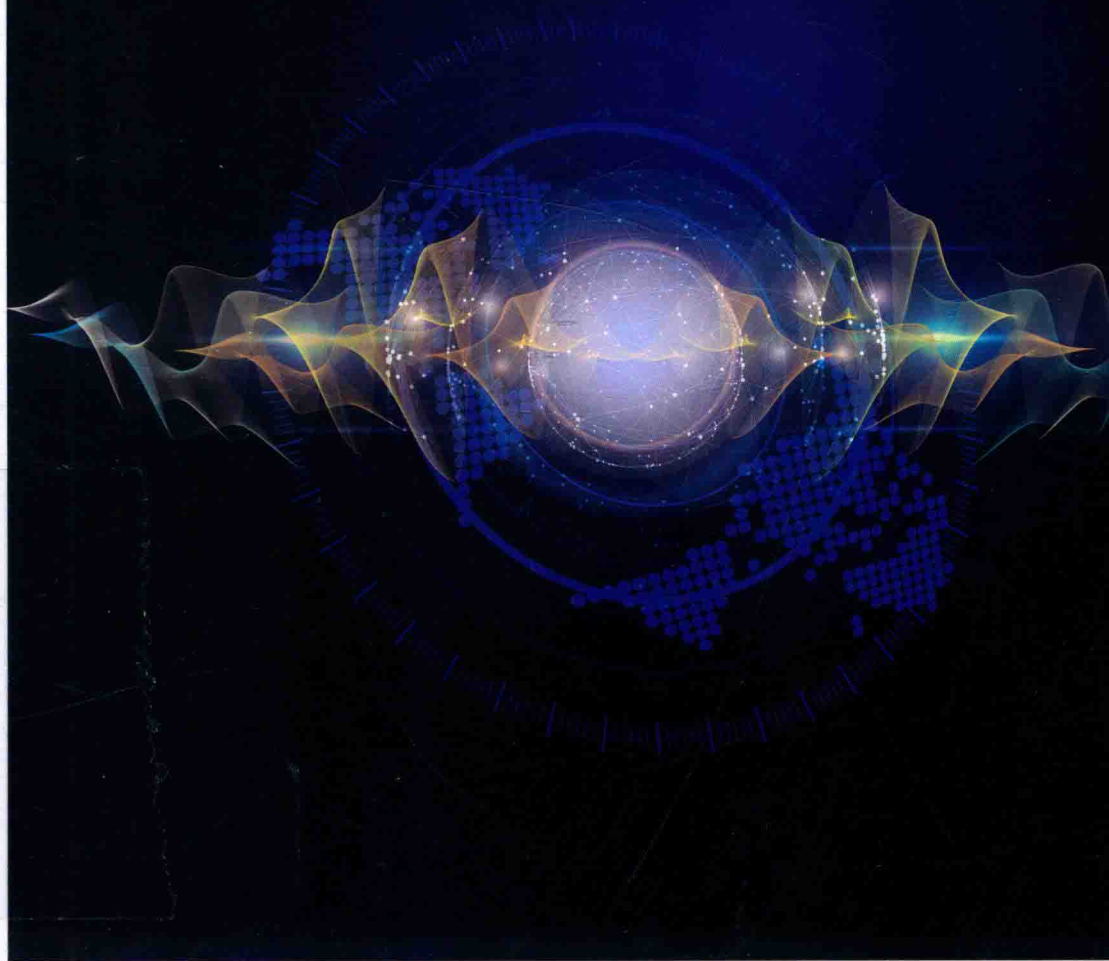


微波在能源环境中的应用研究

马春元 宋占龙 赵希强 毛岩鹏 孙静 等◎著



科学出版社

微波在能源环境中的应用研究

马春元 宋占龙 赵希强 毛岩鹏 孙 静 等 著

科学出版社

北 京

内 容 简 介

本书分类论述了微波热利用技术在能源环境领域中的国内外研究与应用进展,对微波与介质之间相互作用机制进行了阐释;介绍了以生物质、电子废弃物和废轮胎为代表的有机质的微波热解特性;以褐煤和煤泥为代表的低阶煤的微波干燥特性;以褐煤和菌糠为原料的微波热解气化特性;微波在污水处理中的应用。

本书可供从事微波热利用的专业技术人员使用,也可作为高等学校能源、环境、化工等专业师生的参考书。

图书在版编目(CIP)数据

微波在能源环境中的应用研究 / 马春元等著. —北京: 科学出版社, 2019.6

ISBN 978-7-03-061243-4

I. ①微… II. ①马… III. ①微波技术-应用-能源-研究 ②微波技术-应用-环境工程-研究 IV. ①TK01 ②X5

中国版本图书馆CIP数据核字(2019)第093625号

责任编辑: 张 析 付林林 / 责任校对: 杜子昂

责任印制: 吴兆东 / 封面设计: 东方人华

科学出版社 出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码: 100717

<http://www.sciencep.com>

北京中石油彩色印刷有限责任公司 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2019年6月第 一 版 开本: 720×1000 1/16

2019年6月第一次印刷 印张: 20 3/4

字数: 410 000

定价: 128.00 元

(如有印装质量问题, 我社负责调换)

前 言

微波最早于 20 世纪 30 年代发展起来并被首先应用于通信行业中。随着微波技术的不断发展和人们对微波认知的不断深入,微波加热技术不断向纵深发展,在改造传统加热,如干燥、杀菌、催化等工艺过程中发挥了重大作用,在提高产品质量、节省能源、降低消耗和改善环境污染等方面都取得了明显的经济和社会效益。作为一种新的加热手段,微波在日常生活、工农业、物理化学、食品、橡胶、木材、医疗以至高新科技领域中崭露巨大的应用潜力,在和平发展年代展现了广阔的应用前景。

能源与环境问题是当今世界所面临的两大课题,也是人们普遍关注的热点。目前,微波能已逐渐渗透到能源与环境领域,并发挥了独特的作用,其研究和应用逐渐拓展和深入。微波的穿透性形成微波场,把微波场协同于流场、温度场、物质浓度场等,进行能量激发、调节化学反应或物理过程,从而形成了在能源开发与利用、环境保护中的应用研究。目前,微波能在能源环境领域中的具体应用尚无系统著述。在这种形势下,结合我校微波应用课题组多年来的研究成果,出版一本微波技术研究著作,对于推进微波在能源环境中的应用和发展具有积极意义。

根据能源环境工程中的应用研究特点,本书通过在能源环境领域重点应用方向的专题研究,揭示微波物理和化学作用机理,为推动能源环境领域的技术进步提供新的途径和思路,力求达到科学性、针对性与实用性的统一。本书对从事微波应用方向的专业技术人员,以及高等学校能源、环境工程专业的师生具有重要参考作用。

本书共分为 8 章。第 1 章绪论,论述了微波性质及其在能源转换、环境保护领域的应用研究现状和进展。第 2 章生物质的微波热解特性研究,研究通过微波热化学作用将生物质大分子物质分解成较小分子的物质(固态炭、可燃气、生物油)的热化学转化技术方法。第 3 章电子废弃物的微波热解特性研究,研究微波金属放电的热效应和等离子体效应促进电子废弃物快速、高效热解。第 4 章废轮胎的微波热解特性研究,研究微波作用轮胎热解的方法和热解产物的调控。第 5 章褐煤微波干燥特性实验研究,研究褐煤微波干燥过程及褐煤微波干燥后特性。第 6 章煤泥微波干燥特性实验研究,针对煤泥微波干燥过程、机理进行了实验研究。第 7 章褐煤/生物质微波热解/气化特性实验研究,重点阐述微波作用下菌糠/褐煤的热解气化过程特性。第 8 章微波在污水处理中的应用研究,重点关注微波与纳米零价铁结合处理有机废水以及微波湿式催化氧化技术处理有机废水的实验研究。

本书由山东大学能源与环境研究所 / 山东大学燃煤污染物减排国家工程实验室多名教师和多届研究生(刘洪贞、刘振、姚连升、井传明、周龙、杨亚青、薛超、杨山秀、张苗苗、符伦菁、郭丙文等)基于多年的研究成果编写完成,体现了全体研究人员的智慧,同时也凝聚了撰写人员的心血。具体分工如下:马春元撰写了第1章,赵希强、王涛撰写了第2、7章,王文龙、孙静撰写了第3章,宋占龙撰写了第4~6章,并负责全书通稿,毛岩鹏撰写了第8章。在读研究生闫业成、吕旭、解梦梅、任文、吴振豪、陈科臻、王思宇、韩元凯等也参与了书稿的整理工作。

由于微波技术在能源环境中的应用研究时间短、技术涉及面广以及研究条件限制,系统性和完整性还有待进一步的研究工作补充,书中数据难免存在误差,撰写难免有差错之处,敬请广大读者批评指正,以期在本书再版时补充和修正。

著 者

2018年10月

目 录

前言

第 1 章 绪论	1
1.1 微波及其特性	1
1.1.1 微波的概念	1
1.1.2 微波的特性	2
1.2 微波与物质的相互作用	3
1.2.1 微波与物质的热效应	3
1.2.2 微波诱导催化反应	7
1.2.3 微波场下金属放电	7
1.3 微波在能源开发与利用中的应用研究	9
1.3.1 微波在煤炭加工中的应用研究进展	9
1.3.2 微波在石油化工领域的研究进展	14
1.3.3 微波在天然气开发中的应用	20
1.4 微波在环境保护中的应用研究	21
1.4.1 微波在废气处理中的应用研究进展	21
1.4.2 微波处理污水的研究进展	25
1.4.3 微波在固体废物处理中的应用	27
参考文献	32
第 2 章 生物质的微波热解特性研究	36
2.1 生物质热解特性研究进展	36
2.1.1 生物质的常规热解	36
2.1.2 生物质微波热解研究进展	39
2.2 生物质微波热解过程实验研究	43
2.2.1 生物质微波热解实验设计	43
2.2.2 生物质微波热解升温特性	47
2.2.3 生物质微波热解失重特性	52
2.2.4 小麦秸秆微波热重特性分析	60
2.3 生物质微波热解产物分析	63
2.3.1 生物质微波热解气相产物分析	64
2.3.2 生物质微波热解固相产物分析	72
2.3.3 温度对热解过程和产物的影响	75

2.3.4 产物形成途径和反应机理初探	81
2.4 整包秸秆微波热解实验研究与多联产应用途径	85
2.4.1 实验设计	85
2.4.2 整包秸秆微波升温失重特性	87
2.4.3 整包秸秆微波热解产物分析	96
2.4.4 生物质热解及其多联产综合利用展望	102
参考文献	103
第3章 电子废弃物的微波热解特性研究	108
3.1 微波金属放电作用解析	109
3.1.1 微波金属放电现象表征	109
3.1.2 微波金属放电作用的热效应机制	110
3.1.3 微波金属放电作用诱发的等离子体和光效应	114
3.2 电子废弃物的微波热解过程实验研究	126
3.2.1 电子废弃物微波热解实验设计	127
3.2.2 微波功率对电子废弃物热解过程的影响	129
3.2.3 添加物对电子废弃物微波热解过程的影响	134
3.2.4 微波诱导热解介质吸波和金属放电的耦合机制	140
3.3 电子废弃物的微波热解产物分析	147
3.3.1 气体产物分析及资源化途径	147
3.3.2 液体产物分析及资源化途径	149
3.3.3 固体产物分析及资源化途径	153
3.3.4 电子废弃物微波热解经济性分析	156
参考文献	159
第4章 废轮胎的微波热解特性研究	163
4.1 废轮胎热解研究进展	164
4.1.1 废轮胎的常规热解	164
4.1.2 废轮胎微波热解原理	166
4.1.3 废轮胎的微波热解	167
4.2 废轮胎的微波热解过程实验研究	168
4.2.1 实验系统设计	168
4.2.2 废轮胎微波热解过程特性	173
4.3 废轮胎的微波热解产物分析	182
4.3.1 热解产物分布特性	182
4.3.2 添加金属丝调节产物分布	191
4.3.3 柠檬烯的产出分析	200
参考文献	206

第 5 章 褐煤微波干燥特性实验研究	210
5.1 褐煤干燥技术概述	211
5.1.1 褐煤常规干燥技术	211
5.1.2 褐煤微波干燥技术	213
5.2 褐煤微波干燥过程实验研究	215
5.2.1 褐煤微波干燥实验系统	215
5.2.2 褐煤微波干燥的影响因素研究	217
5.2.3 褐煤微波干燥水分迁移特性	227
5.3 微波干燥对褐煤的影响	233
5.3.1 褐煤干燥提质效果分析	233
5.3.2 褐煤干燥后水分回吸特性	239
5.3.3 干燥后褐煤的燃烧特性	241
参考文献	248
第 6 章 煤泥微波干燥特性实验研究	251
6.1 煤泥干燥概述	252
6.1.1 煤泥常规干燥技术	252
6.1.2 煤泥微波干燥技术	252
6.2 煤泥微波干燥过程实验研究	253
6.2.1 微波干燥实验系统	253
6.2.2 单颗粒煤泥微波干燥特性	254
6.2.3 多颗粒煤泥微波干燥特性	259
6.2.4 煤泥微波干燥过程的能耗分析	263
6.3 微波干燥对煤泥的影响	267
6.3.1 产品性质及形貌变化	267
6.3.2 产品燃烧特性	268
6.3.3 产品水分复吸特性	270
参考文献	273
第 7 章 褐煤/生物质微波热解/气化特性实验研究	275
7.1 褐煤热解实验研究	275
7.1.1 实验装置和测试分析	275
7.1.2 宝日希勒褐煤的微波热解实验研究	277
7.1.3 大雁褐煤的微波热解实验研究	281
7.1.4 胜利褐煤的微波热解实验研究	284
7.2 菌糠/褐煤热解半焦微波气化特性研究	286
7.2.1 材料和方法	286
7.2.2 不同热解半焦对共气化的影响	289

7.2.3	微波功率对共气化的影响	290
7.2.4	共气化过程中蒸汽流量的影响	291
7.2.5	反应时间对共气化的影响	292
7.2.6	共气化过程中协同效应的机理	292
7.2.7	结论	295
	参考文献	296
第8章	微波在污水处理中的应用研究	298
8.1	引言	298
8.2	研究进展	298
8.3	微波与纳米零价铁结合处理有机废水的实验研究	300
8.3.1	实验材料、设备与方法	301
8.3.2	微波与纳米零价铁结合处理染料废水	302
8.3.3	微波与纳米零价铁结合处理氯代有机物	309
8.4	微波湿式催化氧化技术处理有机废水的实验研究	313
8.4.1	微波湿式催化氧化技术原理介绍及工艺优势	314
8.4.2	实验材料、设备及方法	314
8.4.3	微波湿式催化氧化降解对硝基苯酚	316
8.5	微波辅助水处理工艺展望	321
8.5.1	微波辅助水处理技术的自身特点与优势	321
8.5.2	微波辅助水处理技术的展望	321
	参考文献	322

第1章 绪 论

1.1 微波及其特性

1.1.1 微波的概念

微波是频率在 300 MHz~300 GHz，即波长在 1 m~1 mm 范围内的高频电磁波，位于电磁波谱的红外辐射(光波)和无线电波之间(图 1-1)^[1]。

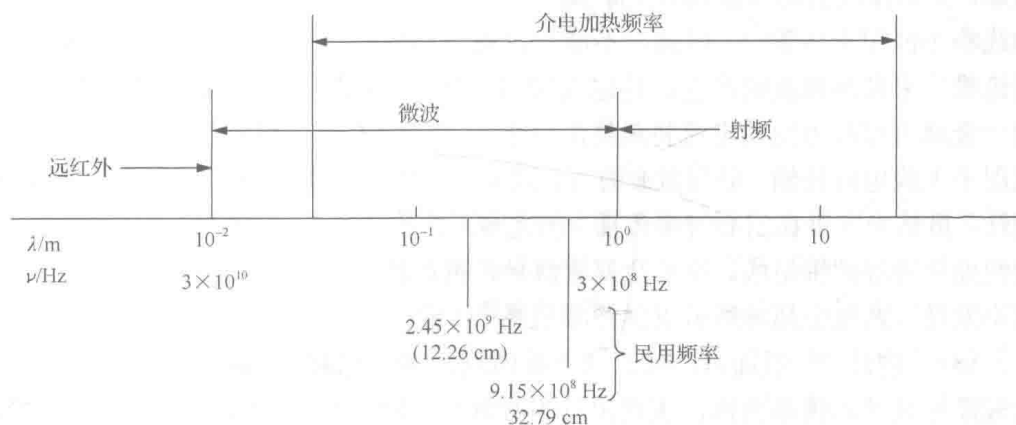


图 1-1 微波在电磁波谱中的位置^[1]

微波的应用领域非常广泛，如食品加工业、药物制造业、冶金业、医疗设备、环境保护等领域。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是不同的，见表 1-1。目前，中国规定工业上用于加热设备的微波专用频率是 915 MHz 和 2450 MHz。

表 1-1 常用微波频率范围和参数^[1]

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±25	0.328
2400~2500	S	0.122	2450±50	0.122
5725~5875	C	0.052	5800±75	0.052
22000~22250	K	0.014	22125±125	0.014

1.1.2 微波的特性

微波具有以下特性:

(1)波动性:微波是一种频率很高的电磁波,波动呈直线传播,遇到金属表面会发生类似光的反射;当反射波与入射波叠加会形成干涉现象(包括驻波现象),这种现象常用于改善电磁场分布的均匀性;微波能量传输方向上空间某点,电磁场总能量是该点电场能量和磁场能量叠加的总和^[2]。

(2)高频性:微波处于一个十分特殊的电磁波段,高频使辐射效应、趋肤效应和相位滞后现象更为明显。微波在金属上传播时,随着能量向周围空间辐射而迅速衰减。在传输线中,导体的电阻随微波频率的增加而增加,致使线路功率损耗增加,如果微波的功率损耗大到不被允许的程度时(一般频率进入 GHz 范围),传输线将不能用于传输^[3]。因此,不能仅仅通过将低频无线电波和高频红外辐射的理论推广来理解微波的产生、传输及应用。例如,按照低频无线电波的原理,在同一金属内相反方向的电流将最终汇成单一方向的电流,因而空心金属管波导不能用于无线电波传输。但对微波而言,同一导体中可以测到相反方向的电流流动。同样,虽然光可以在空心管中传播,但光却不能如微波般沿同轴电缆传播。然而,微波能够通过同轴电缆、空心金属管波导、谐振腔、速调管和磁控管^[4]进行传输,而不能通过两根金属导线或普通视频电缆^[2]传输。

(3)热物性:一般而言,对于电介质(如水、炭、橡胶、食品、木材和湿纸等),微波能穿透深入物质内部,表现出被吸收特性,物料吸收微波能量,微波以热的形式实现对物料的加热;微波可穿透诸如玻璃、陶瓷及某些塑料(如聚四氟乙烯)等材料,因此可以利用这些材料做微波内受热物件的定型支架^[2]。

(4)非热效应:“非热效应”指除了对物质的加热作用以外,微波辐射对物质还有其他特殊的影响,这些影响在用别的手段提供均匀加热时不会出现。这些不能用热效应来解释的现象统称“非热效应”。微波电磁场不但可加热微生物,而且对微生物具有电磁辐射作用。改变细胞在生命活动过程所必需的物质、能量及正常的信息交换条件和环境,使处在微波电磁场环境中的生物体出现应答性反应。当微波辐射量过高时,微波会抑制该生物体的细胞生命活动,反之,可能会激活生物体的细胞生命活动。这也是微波用来杀菌、杀虫、纯化酶活性、育种及改变遗传基因的原因^[2]。

微波辐射有机合成中饱受争议的问题之一就是微波“非热效应”是否存在。“非热效应”的支持者认为微波对极性物质的选择性加热,能够降低反应所需活化能。电磁场中电场部分能够稳定反应极性过渡态,降低反应所需活化能,提高反应速率。“热效应”支持者则认为微波加速反应,仅仅是因为迅速提高了反应温

度。高温高压下,反应速率也有较大幅度的提高。实验发现,微波不仅能加速反应的进行,对有些反应还能抑制其进行。Whittaker 和 Mingo^[5]报道,在 α -D-葡萄糖转化为 β -D-葡萄糖的过程中应用微波产生了奇特的现象。他们在 50℃ 下采用微波辐射和回流的方式,对不同比例的 $D_2O:EtOH$ 混合物进行了考察,发现在微波作用下,对于 1:1 的 $D_2O:EtOH$, α/β 随时间而增加,而采用通常池浴加热方式 α/β 却随时间而减小。他们认为这是一种在微波作用下,葡萄糖及周围溶剂被特殊活化的效应,从而引起两种构象间的平衡发生变化。目前关于微波对化学反应的特殊作用或非热作用仍存在较多的争论,这方面的研究尚有待于进一步的研究。

1.2 微波与物质的相互作用

1.2.1 微波与物质的热效应

1. 微波加热三种机理

微波是一种能量形式,在适当介质中被吸收耗散可转化为热能。微波加热是指吸波材料吸收微波能并最终将其转换成热能,引起温度升高的加热方式。传统加热物质的方式是根据热传导、热对流和热辐射原理,热量从物料表面逐步传至内部来加热物料。而微波加热原理却与之不同,它是通过某种物理作用机制将微波能转化为其他运动形式的能量,并通过该运动的耗散作用最终转化为热能。微波激发的一切形式的有耗运动皆可成为加热机制,主要包括磁介质型损耗、电介质型损耗和电阻型损耗^[6]。

(1) 磁介质型损耗:与铁磁性介质的动态磁化过程有关的磁损耗,此类损耗可以细化为:磁滞损耗,旋磁涡流、阻尼损耗及磁后效应等,主要来源包括与磁滞机制相似的磁畴转向、磁畴壁位移及磁畴自然共振等。多晶铁纤维、铁氧体、羰基铁粉等属于这类材料。

(2) 电介质型损耗:与电极矩有关的介质损耗吸收机制,即通过介质反复极化产生的“摩擦”作用将电磁能转化成热能耗散掉。电介质极化过程包括:电子云位移极化、极性介质电矩转向极化、电铁体的电畴转向极化及壁位移等。钛酸钡类属于电介质型。

(3) 电阻型损耗:加热机制与材料的电导率有关,即电导率越大,载流子导致的宏观电流(包括电场变化带来的电流及磁场变化带来的涡流)越大,从而有利于将电磁能转化成热能。此类材料主要包括石墨、碳化硅等材料。

微波加热的基本理论在很多教科书中都有很好的描述。通常,把吸收微波的材料称为介电体,因此微波加热又称介电加热。当电磁波辐照至电介质时,会产生介电响应以实现电磁能与热能之间的相互转化。常见的介电响应主要有偶极子极化、界面极化和离子传导三种。

(1)偶极子极化。通常所涉及的微波加热基本上都属于偶极子极化加热方式。偶极子极化也被认为是在微波频率段能量转化最重要的机理,其基本原理为:当介质中的极性分子或可极性化分子在交变电场中发生极化时,电介质内部形成偶极矩,偶极矩顺着电场方向转向^[7]。如果电场的频率很低,介质分子的极化转向完全跟得上电场变化,则几乎不消耗电场的能量。但当交变电场的频率提高时,如处于微波频段,其电磁场以每秒数亿次甚至数十亿次的频率转换方向,由于介质分子的热运动及相邻分子之间的相互作用,转向受到摩擦阻力的影响,介质分子的极化转向运动滞后于外电场^[8]。这种时间滞后又称为弛豫,微波加热就是这种介电松弛的结果。实质上,微波能量在材料内部以热量耗散的形式引起温度升高。

(2)界面极化。界面极化同偶极子极化被认为是微波频率段最主要的极化方式,介质在微波场中的加热也多数是靠这两种极化方式实现的。在复合材料中,两种物质界面处,两种物质分子的极性存在差异,因而会产生相互作用,电荷有所偏移,在电磁波的作用下产生电荷的极化。磁性物质在微波场的作用下会发生变化,这种变化的迟滞作用产生热能^[7]。目前,以德拜(Debye)的极化分子理论和麦克斯韦-瓦格纳(Maxwell-Wagner)的界面极化理论构成现行的主要介电理论,前者主要解释如分子溶液等单一物质体系的偶极子极化问题,后者讨论的是非均匀体系内因相界面上电荷积累产生的空间电荷极化问题。

(3)离子传导。离子在溶液中没有偶极矩,这些带电荷的物种同振荡的微波电场相连接。离子传导效率或离子溶液的微波加热率与溶液中的离子浓度有关。微波的这种原位能量转化加热模式具有的独特之处在于微波与分子的耦合能力依赖于分子的性质,这就有可能控制材料的性质和产生反应的选择性,也就是说一种反应物或达到决定反应速率的过渡态络合物或中间体能有选择地吸收微波能,从而引起大的速率增加^[9]。

2. 微波加热能力计算

微波的热效应主要与物质本身在特定频率和温度下将电磁能转化为热能的能力有关,用该物质的损耗因子 δ 来衡量:

$$\tan \delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \quad (1-1)$$

式中, ε'' 为物质的介电损耗, 表示物质将电磁能转换为热能的效率; ε' 为物质的介电常数, 表示物质被极化的能力, 也可以说是反应物质阻止微波穿透的能力, 物质的 ε' 值越大, 对微波的耦合作用越强, 升温越快^[10]。根据与微波间的相互作用, 可以将材料分为微波透过体、微波反射体、微波吸收体和两种以上介电性质不同的材料组成的混合体四大类^[11]。

单位体积材料吸收的微波能为^[12]

$$P = \sigma E^2 = 2\pi f \varepsilon_0 \varepsilon''_{\text{eff}} E^2 = 2\pi f \varepsilon_0 \varepsilon'_r \tan \delta \cdot E^2 \quad (1-2)$$

式中, E 为腔体中的电场强度; $\varepsilon''_{\text{eff}}$ 为介质在微波场中的有效损耗因子; ε_0 为无外电场时材料的介电常数; f 为微波频率; σ 为整个材料体系的有效电导率; ε'_r 为相对介电常数; $\tan \delta$ 为介质损耗角正切值。

可见, 材料的介电性质 ($\varepsilon''_{\text{eff}}$ 、 ε'_r 、 $\tan \delta$) 在很大程度上反映了其对微波的吸收能力^[13]。对高磁敏感性材料, 必须考虑磁场的影响, 式(1-2)需校正为

$$P = 2\pi f \varepsilon_0 \varepsilon''_{\text{eff}} E^2 + 2\pi \mu_0 \mu''_{\text{eff}} H^2 \quad (1-3)$$

式中, μ_0 为自由空间中的磁损耗因子; μ''_{eff} 为有效磁损耗因子; H 为磁场强度。而材料吸收微波能转化成热能后的升温速率为

$$\frac{\Delta T}{\Delta t} = \frac{2\pi f \varepsilon_0 \varepsilon''_{\text{eff}} E^2}{\rho C_p} \quad (1-4)$$

式中, T 、 ρ 、 C_p 和 t 分别为材料的温度、密度、恒压质量热容和升温时间。

当微波进入物料时, 物料表面的能量密度是最大的, 随着微波向物料的渗透, 其能量呈指数衰减, 同时微波的能量释放给了物料。材料的介电性质对微波在其内部的穿透深度有重要影响, 即

$$D = 3\lambda_0 / 8.686\pi \tan \delta (\varepsilon'_r / \varepsilon_0)^{1/2} \quad (1-5)$$

式中, λ_0 为入射微波的波长; D 为入射微波能减少一半时的材料深度, 其大小将决定材料加热和熟化的均匀性。可见, 低频率微波能和低介电损耗材料将导体加热, 而高频率微波能和高介电损耗材料只能加热材料表面。

3. 微波加热的特点

微波加热与传统加热不同, 它是一种体加热方式, 具有一系列传统加热所不具备的优点^[14]。

1) 即时性

加热时,微波直接穿透介质,介质内外分子同时发生剧烈热运动,使物料本身成为加热源,省略了热传导的过程。当微波接触到物料时,物料便开始加热升温,在极短的时间内使得物料温度升高,将微波撤离,物料便停止加热,便于对物料的温度进行控制。

2) 均匀性

传统的加热方式如蒸汽、电热、火焰等是通过热传导方式将热量从物体表面传递到物体的中心区域,要使中心区域的温度升到要求的温度,需要一定的时间,并且若想短时间内升高物体的温度,则要升高外部的温度使得物体内外的温度梯度变大,从而加快热传导的速率,但这样容易产生内冷外焦的现象。而微波加热是一种体加热方式,物体内外分子同时运动,将机械能转变为热能,可短时间内将材料加热均匀。

3) 能源利用率高

微波对物料加热时不需要任何介质,而是通过电磁场直接作用在物料上,并且微波腔体是由金属材料制成的,金属直接将微波反射而不吸收微波,腔体中的空气对微波的损耗也极少,腔体是封闭的,微波泄漏也可以忽略不计,故微波能绝大部分都转变成物料的热能,能源利用率高。

4) 选择性

由于不同物料具有不同的介电特性,对微波的吸收能力便不同,如水、食物等对微波的吸收能力较强,放置在微波下则能被迅速加热;而对于陶瓷、玻璃和塑料等物质能被微波穿透,且吸波性较差,因此可以用来制作微波容器;金属则反射微波,用于制作微波腔壁以防微波泄漏。此外,将极性较大的物料放于微波腔体中,物料能够快速升温,升温速率明显高于极性较小物质的升温速率。

5) 易于控制

常规的加热方式主要使用热传导的方式传递热量,由于存在温度梯度,物料升温到均匀需要一定的时间,这样停止加热时,物料内部的温度还会升高,出现了温控滞后的现象,控制困难。而微波加热时只对物料本身进行加热,谐振腔内的空气基本不被加热,完全可以忽略,故其热惯性较小,基本可实现即用即停,易于控制。

6) 环保卫生

传统的加热方式一般使用矿物燃料作为能源,燃烧所释放的气体对环境带来了危害,且生产环境比较恶劣,而微波加热时使用的是电能,不污染环境,且微

波加热设备本身不吸收微波,耗能低,工作环境较好。设计微波设备时,严格按照国家安全标准进行,有效控制微波泄漏,便能保证对人体无害。

1.2.2 微波诱导催化反应

选用强烈吸收微波的“敏化剂”作为催化剂或载体,在微波辐照下发生的催化反应称为微波诱导催化反应^[15]。其基本原理可简述如下:催化剂表面在微波场的作用下由于弱键和缺陷位与微波发生局域共振耦合传能而形成“微波热点”,反应器中的有机试剂与“微波热点”接触时发生催化反应。

微波诱导催化反应中,微波主要是与催化剂或其载体发生作用将其激活,随后被激活的催化剂再催化相应反应的进行。由此可见,微波诱导催化反应中所用的催化剂或其载体必须能与微波发生作用并被激活。对于金属催化剂,能与微波发生强相互作用的主要是铁磁性金属,如镍、钴、铁等。对于金属氧化物,则视组分和结构不同而有很大差别:对于s区金属的氧化物,不存在变价情况,则对微波是透明的;对于p区金属的氧化物和过渡金属的氧化物,存在变价现象,则它们对微波是不透明的,即吸收微波的能力随组分和结构而不同。有人曾对过渡金属和p区金属的氧化物与微波之间的相互作用作过较深入的研究^[16]。把金属氧化物分成三类:第一类是高损耗物质,它们是一些含有变价元素的金属氧化物,如 Ni_2O_3 、 MnO_2 、 Co_3O_4 等,在微波场中有很高的活性;第二类是在微波场中辐射一段时间后才开始急剧升温,如 Fe_2O_3 、 CdO 、 V_2O_5 等;第三类是低损耗物质,如 Al_2O_3 、 TiO_2 、 ZnO 、 PbO 、 La_2O_3 、 Y_2O_3 、 ZrO_2 、 Nb_2O_5 等。显然,第一类金属氧化物最适宜作微波诱导催化反应的催化剂,第三类金属氧化物宜作载体。

1.2.3 微波场下金属放电

微波放电等离子体是通过微波击穿气体放电生成等离子体,其基本原理主要是将微波馈入已经充满工质气体的放电腔内,微波能量逐渐增大会形成很强的电场,达到一定阈值就会击穿气体放电,产生大量的微波等离子体。整个微波放电过程可归纳为:微波源提供一定功率的微波能量,经过微波传输线及微波转换器将微波能量耦合到充满工质气体的放电腔内,气体中的电子吸收外来的电磁能量从而加速运动与其他气体分子发生非弹性碰撞,不断地转移交换自身能量,使得气体分子发生激发、解离并电离产生大量的自由电子和离子,随着放电腔内自由电子的不断增多,电场作用逐渐加强,到一定程度就会击穿工质气体,产生大量非平衡等离子体。

并非所有的金属在微波场下都会产生放电现象,二者之间的作用机制比较复杂。金属的形态和种类不同,表现各有差异。对于表面光滑的大块金属,由于交变电磁场的存在,金属表面产生涡旋电流,并在趋肤效应的作用下集中于金属表面,微波在金属材料中的穿透深度仅能达到微米级别,微波源的频率越高,趋肤效应越明显,透射深度也就越小,这时微波与金属的作用主要表现为反射。虽然微波在金属材料中的透射深度很小,但是当金属的尺度与微波透射深度相当时,感应涡旋电流即扩展到金属内部,由于电阻的存在产生焦耳热,此时金属表现为被加热;而当金属形状不规则,有曲率很小的突起或尖端时,这些突起的存在很容易对微波场产生的电磁场进行干扰并富集,达到一定的强度即可导致环境气体的击穿从而产生金属放电现象。构成分子的原子的外层电子将摆脱原子核的束缚而成为自由电子,气体分子发生电离,变成正离子和自由电子相互作用的混合物,即物质的第四态——等离子体^[17]。等离子体的许多性质明显地与固体、气体、液体不同,有着独特的行为和运动规律。

微波场中金属触发的放电现象的本质也是气体介质在电场的作用下被击穿,形成导电的电离气体,电子会随着微波场振荡而不断获得电场能量的同时伴随扩散、复合和附着而消失的过程。当产生的高能电子数大于或等于因扩散、复合和附着过程而损失的电子数时,则发生气体介质的击穿。换言之,微波放电是将微波能量转换为气体分子的内能,使之激发电离以产生等离子体的一种气体放电形式。击穿场强度 E_b 是气体分子电离势 U 、电子平均自由程 L 、容器特征扩散长度 Z 和激励电场波长 λ 的函数,即

$$E_b = E(U, L, Z, \lambda) \quad (1-6)$$

在开始放电时,电子复合与附着损失很小,故击穿特征主要由电离-扩散机制确定。Herlin 等导出气体在高频电场作用下的击穿条件的数学表达式:

$$\nabla^2 \Psi + \xi E^2 \Psi = 0 \quad (1-7)$$

式中, $\Psi = D_e n_e$, 称为电流密度势函数,其中 n_e 为电子密度, D_e 为电子扩散系数;

$\xi = \frac{\nu_c}{D_e E^2}$, 称为高频电离系数,其中 ν_c 为碰撞频率, E 为腔内电场强度。考虑到

边界条件后,可解出满足式(1-7)的电流密度势函数,从而得到击穿电场 E_b 。

在击穿刚发生时,电子扩散占主导地位,故忽略了空间电荷效应的影响。但是,在稳定态等离子体中,双极扩散系数远远小于电子扩散系数,所以,维持等离子体所需的电场小于击穿电场,它与等离子体密度和放电条件有关^[15]。