

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。

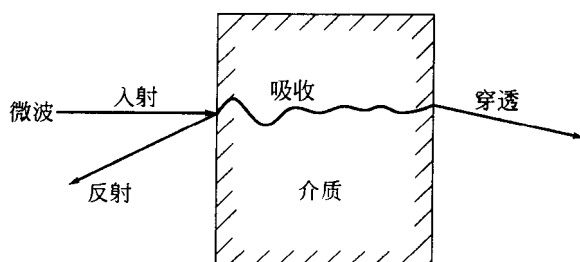


图 1-1 微波在介质中的传播

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

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° 。

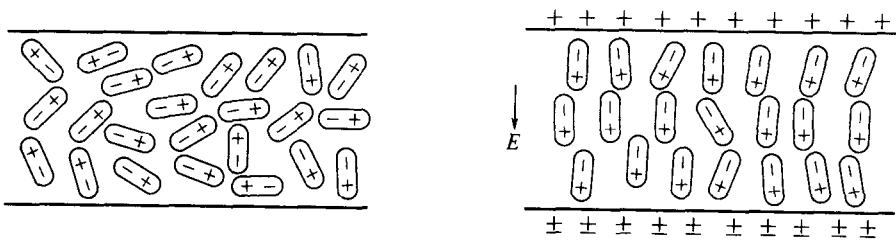


图 1-2 电场中介质被极化示意图

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

“变极”效应，产生了类似摩擦的作用，使极性的分子获得能量，并以热量形式表现出来，介质的温度也随之升高。当然，处于50Hz的交流电路中时，介质吸收的功率极小，低频电磁场的加热能力也较小。

随着电磁场变化频率的增加，电磁场中介质的极化取向和电磁场变化之间在时间上存在的差异就会越大。微波波段电磁场频率高达 10^8 数量级，所以极化过程中类似于“摩擦”的效果表现得极为激烈，因而产生的热量也很可观。

1.2 微波的产生与设备装置

1.2.1 微波磁控管的基本结构与参数

微波能量是由微波发生器产生的，微波发生器包括微波管和微波管电源两个部分。其中微波管电源（简称电源或微波源）的作用是把常用的交流电能变成直流电能，为微波管的工作创造条件。微波管是微波发生器的核心，它将直流电能转变成微波能。

微波管有微波晶体管（半导体器件）和微波电子管（电真空器件）两大类。微波晶体管输出功率较小，一般用于测量和通讯等领域。电真空器件是利用电子在真空中运动来完成能量变换的器件，或称之为电子管。在电真空器件中能产生大功率微波能量的有磁控管，多腔速调管，微波三、四极管，行波管等多种。半导体器件在获得微波大功率方面与电真空器件相比至少相差三个数量级。例如，单支915MHz磁控管可以获得30kW以至60kW的功率，而半导体雪崩二极管只能得到数十瓦或近百瓦的功率。2450MHz磁控管单管可以得到5kW功率，2450MHz速调管可以得到30kW的功率，而半导体器件只能得到几瓦的功率。因此，在目前或将来一定时期内，微波加热领域，特别是工业运用中，使用的主要是磁控管及速调管。

微波电子管种类很多，常用的有磁控管、速调管、行波管等。它们的工作原理不同、结构不同、性能各异，在雷达、导航、通讯、电子对抗和加热、科学研究等方面都得到广泛的应用。

磁控管是一种用来产生微波能的电真空器件。实质上是一个置于恒定磁场中的二极管。管内电子在相互垂直的恒定磁场和恒定电场的控制下，与高频电磁场发生相互作用，把从恒定电场中获得的能量转变成微波能量，从而达到产生微波能的目的。

用磁控管能方便地获得微波大功率，它可在1s内发出几百个至几千

个相互间隔的电波信号，称之为脉冲，也可以发射不间断的连续电磁波。因此，称前者为脉冲磁控管，主要用于雷达；后者称为连续波磁控管，主要用于工业。

由于磁控管的结构简单、效率高、工作电压低、电源简单和适应负载变化的能力强，因而特别适用于微波加热和微波能的其他应用。磁控管由于工作状态的不同分为脉冲磁控管和连续波磁控管两类。微波加热设备主要工作于连续波状态，所以多用连续波磁控管。

磁控管的结构如图 1-3 所示。磁控管由管芯和磁钢（或电磁铁）组成。管芯的结构包括阳极、阴极、能量输出器和磁路系统等四部分。管子内部保持高真空状态。连续波磁控管通常有一个高导电率无氧铜制成的阳极，腔体中间是一个发射电子的阴极，阳极上有许多小腔是产生高频率振荡的谐振回路，阴极及阳极中间为电子作用的空腔，在这一空腔内加有均匀的、与阴极轴线相平行的磁场。磁场通常由两种方式产生，在小功率磁控管里往往采用永久磁铁，而在大功率磁控管中普遍地使用电磁铁，将数千伏直流电压加在阴极与阳极之间。为了安全起见，通常将阳极接地，而将阴极接以负高压。微波能量的输出一般有三种形式：同轴输出型、波导输出型和天线辐射型。

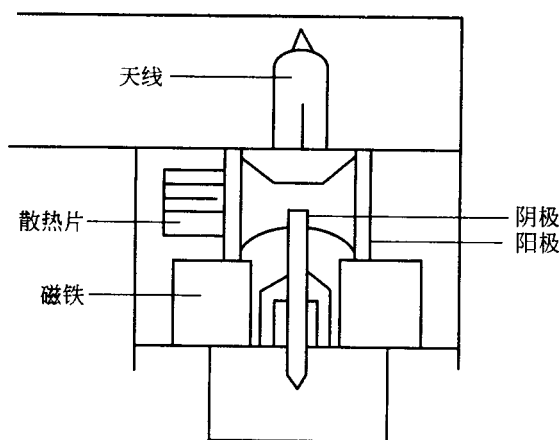


图 1-3 磁控管的结构

为了保证作用空间的磁场均匀及减少漏磁，在磁控管的两端带有软铁制成的磁极，并由其构成电子管外壳的一部分。磁控管阴极根据不同的设计，通常做成间热式和直热式两种。所谓间热式，即阴极由热源来加热，而热源就装在阴极管内；而直热式，即热源本身就是用电子发射材料制成的，它既是加热体又是阴极。

1.2.1.1 阳极

阳极是磁控管的主要组成之一，它与阴极一起构成电子与高频电磁场相互作用的空间。在恒定磁场和恒定电场的作用下，电子在此空间内完成能量转换的任务。磁控管的阳极除与普通的二极管的阳极一样收集电子外，还对高频电磁场的振荡频率起着决定性的作用。

阳极由导电良好的金属材料（如无氧铜）制成，并设有多个谐振腔，谐振腔耦合在一起，形成一个复杂的谐振系统。这个系统的谐振腔频率主要决定于每个小谐振腔的谐振频率，可以根据小谐振腔的大小来估计磁控管的工作频段。谐振腔的数目必须是偶数，管子的工作频率越高腔数越多。阳极谐振腔的形式常为孔槽形、扇形和槽扇形，阳极上的每一个小谐振腔相当于一个并联的 $2C$ 振荡回路。以槽扇形腔为例，可以认为腔的槽部分主要构成振荡回路的电容，而其扇形部分主要构成振荡回路的电感。由微波技术理论可知，谐振腔的谐振频率与腔体的几何尺寸成反比，腔体越大其工作频率越低。于是，可以根据腔体的尺寸来估计它的工作频段。

磁控管的阳极谐振系统除能产生所需要的电磁振荡外，还能产生不同特性的多种电磁振荡。为使磁控管稳定地工作在所需的模式上，常用“隔型带”来隔离干扰模式。“隔型带”把阳极翼片一个间隔一个地连接起来，以增加工作模式与相邻干扰模式之间的频率间隔。

另外，由于经能量交换后的电子还具有一定的能量，这些电子打上阳极使阳极温度升高，阳极收集的电子越多（即电流越大），或电子的能量越大（能量转换率越低），阳极温度越高，因此，阳极需有良好的散热能力。一般情况下功率管采用强迫风冷，阳极带有散热片。大功率管则多用水冷，阳极上有冷却水套。

1.2.1.2 阴极及其引线

磁控管的阴极即是电子的发射体，又是相互作用空间的一个组成部分。阴极的性能对管子的工作特性和寿命影响极大，被视为整个管子的核心。

阴极的种类很多，性能各异。连续波磁控管中常用直热式阴极，它由钨丝或纯钨丝绕成螺旋形状，通电流加热到规定温度后就具有发射电子的能力。这种阴极具有加热时间短和抗电子轰击能力强等优点，在连续波磁控管中得到广泛的应用。此种阴极加热电流大，要求阴极引线要短而粗，连接部分要接触良好。大功率管的阴极引线工作时温度很高，常用强迫风冷散热。磁控管工作时

阴极接负高压，因此引线部分应有良好的绝缘性能并能满足真空密封的要求。为防止因电子回轰而使阳极过热，磁控管工作稳定后应按规定降低阴极电流以延长使用寿命。

1.2.1.3 能量输出器

能量输出器是把相互作用空间中所产生的微波能输送到负载去的装置。能量输出装置的作用是无损耗、无击穿地通过微波，保证管子的真空密封，同时还要做到便于与外部系统相连接。小功率连续波磁控管大多采用同轴输出。在阳极谐振腔高频磁场最强的地方，放置一个耦合环，当穿过环面的磁通量变化时，将在环上产生高频感应电流，从而将高频功率引到环外。耦合环面积越大耦合越强。

大功率连续波磁控管常用轴向能量输出器，输出天线通过极靴孔洞连接到阳极翼片上。天线一般做成条状或圆棒，也可为锥体。整个天线被输出窗密封。输出窗常用低损耗特性的玻璃或陶瓷制成，它必须保证微波能量无损耗地通过和具有良好的真空气密性。大功率管的输出窗常用强迫风冷来降低由于介质损耗所产生的热量。

1.2.1.4 磁路系统

磁控管正常工作时要求有很强的恒定磁场，其磁场感应强度一般为数千高斯（ $1\text{Gs}=10^{-4}\text{T}$ ）。工作频率越高，所加磁场越强。磁控管的磁路系统就是产生恒定磁场的装置。磁路系统分永磁和电磁两大类。永磁系统一般用于小功率管，磁钢与管芯牢固合为一体构成所谓包装式。大功率管多用电磁铁产生磁场，管芯和电磁铁配合使用，管芯内有上、下极靴，以固定磁隙的距离。磁控管工作时，可以很方便地靠改变磁场强度的大小来调整输出功率和工作频率。另外，还可以将阳极电流馈入电磁线包以提高管子工作的稳定性。

1.2.2 磁控管的工作原理

当磁控管阴极与阳极间存在着一定的直流电场时，从阴极发射的电子受阳极上正电位的影响加速而向阳极移动，空间交叉存在着磁场，磁场方向与电场方向垂直，同时也与电子运动方向垂直。众所周知，当带电体在垂直磁场中运动时，将受到磁场的作用力，该作用力与磁场及电子运动的方向垂直。因此，当电子离开阴极向阳极移动时受到磁场力的作用，结果使电子偏离原来的方向而呈圆周状运动。不同的磁场与电场比值使电子具有不同的圆周运动半径。在某一特定的电压及磁场值下，正好电子能绕阴极旋转。在这种情况下，虽然在

阴极与阳极间加有直流电压，但是在外电路将不出现阴极电流。只有阳极电压超过某一电压值时，在外电路里才会出现电流。这一状态称之为临界状态。

如果阳极电压继续升高，那么电子运动的半径会超过阳极的内径，电子在作用空间做一定状态的圆周运动并最终打到阳极。磁控管的功能就是能产生一定圆周运动状态的电子，把电子由电场中获得的能量在到达阳极的过程中不断地转换为谐振腔中高频振荡所需的能量，并以一定频率发射。能进行能量交换的高频圆周运动状态的电子，要靠阳极上谐振腔的作用。阳极有偶数个谐振腔，或称“槽路”。在磁控管工作时，相邻谐振腔上的磁场方向相反（见图 1-4），其翼片上的电场方向也相反（见图 1-5），即在两相邻谐振腔间有 180° 的相位差，通常称之为磁控管的 π 模振荡。

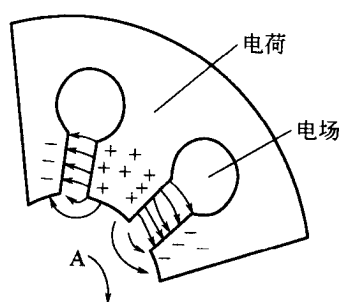
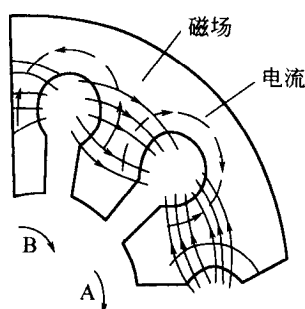


图 1-4 磁控管磁场分布 图 1-5 磁控管电场分布

由于腔内存在着高频电磁场，因此在高频电场为负的翼片附近，高频电场与直流电场方向相反而部分抵消，因此，在阴极上发射的电子，如果是处于阳极的翼片为负的位置，电子运动速度就比没有高频场时慢。当电子受磁场的作用力而反时针方向旋转时，处于正高频场附近的电子的运动速度将大于处于负高频场附近的电子的运动速度，其结果是，在两极之间的腔中做圆周运动的电子将出现“集聚”现象，均匀的电子分布变成了像图 1-6 样的“翼状电子云”，绕着阴极轴心旋转。

当然，使电子从这一翼片到下一翼片时，翼片上的高频场正好要改变一次方向，所要加的阳极电压称之为同步电压。

电子的这种旋转产生了高频电磁场的谐振，解释如下，阴极以一定的速度发射电子，当电子旋转到谐振腔翼片附近时，如果外加电场正好使翼片处电场为负，那么它将对电子有排斥作用，使电子速度降低，电子速度降低而所损失的能量不会消失，而是将能量交换给了高频电磁场，电子在绕阴极旋转的过程

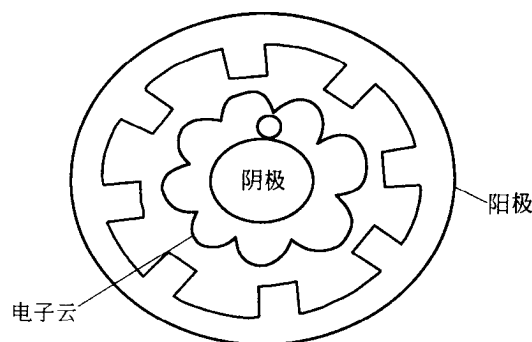


图 1-6 磁控管的电子运动

中，每经过一个腔体翼片，均受到一次减速而失去一部分能量，直到其到达阳极为止。电子在这一过程中损失的能量变成了高频场的能量，再由无线辐射出去。没撞到阳极上的磁控管中的电子，由于受场作用力而重新返回到阴极附近，当电子返回到阴极附近时，它又受到电压的加速而飞向阳极，进行第二次能量交换，循环往复直到最后落到阳极上。在阳极上，电子将其剩余的能量最终变成了热能。

由此可见，电子是微波产生的客体，磁控管是电子云的“工作间”。在磁控管工作时，整机设备上设有防止励磁电流突然消失的装置，以免正在工作的磁控管在失去磁场时，管内强大的电子云打上阳极使磁控管烧毁。

1.2.3 微波化学反应器

一般来说，微波反应器是这样一套装置或终端互作用系统，它将由微波功率源经微波传输系统传输而来的微波功率，以最佳的匹配或最小的反射耦合至该装置，并在其中形成特定的电场分布，使之能与被加工物质产生最佳的互作用效果，包括最佳的互作用效率和互作用均匀性。因此，微波反应器的主要功能归结起来有两条：一是最佳的功率传输和耦合；二是最佳的互作用效果。微波反应器的主要作用是充分利用有限的微波功率，实现多种物质的最佳化学反应，获得所希望的实验反应或加工结果。从国外发展趋势看，这部分无论是实验研究还是生产加工都是获得专利技术保护最多的领域。

微波化学反应器的类型千变万化，多种多样，但从应用角度可归纳为两类：①适用于多种块状材料或化学溶液作批次间歇处理的谐振腔式反应器；②带输入、输出端口作连续加工处理的谐振腔式反应器系统，适用材料形式包括块状、薄带、丝条状等。从微波反应腔的特点则可以分为：多模腔式反应

器、单模腔式反应器、波导型反应器以及特种形式的微波反应器。

多模腔式微波化学反应器是微波能应用领域应用最为广泛、理论和实践最为成熟的一种反应器。大家熟知的家用微波炉即属于此种类型。由此而引申出的大小不同、形式多样的工业、商用微波炉，化学消解炉，高温陶瓷烧结炉等。它特别适合多种块状材料或化学溶液作批次间歇处理的实验室或中试规模的应用。多模腔式微波反应器的基本结构见图 1-7。

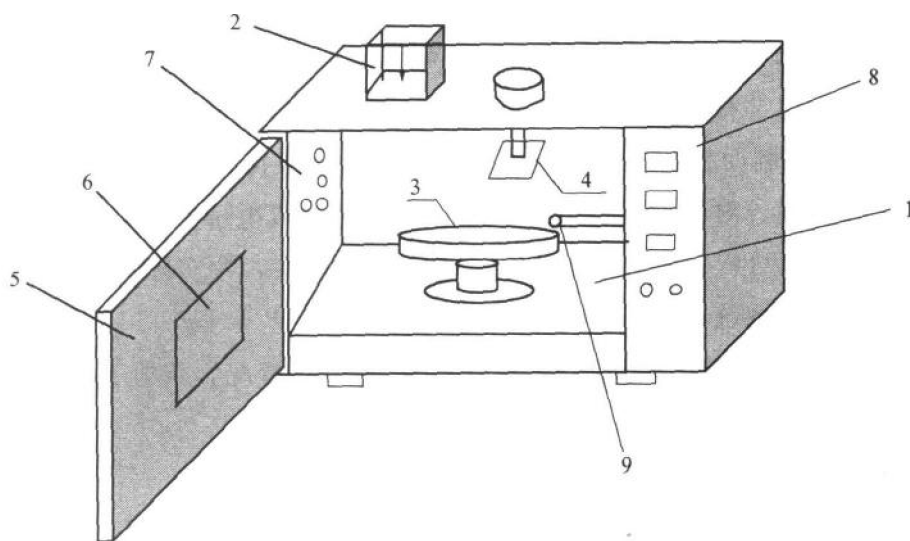


图 1-7 多模腔式微波反应器的基本结构

- 1—谐振腔；2—微波馈能口；3—盛物转盘；4—模式搅拌器或旋转天线；
5—微波炉门；6—观察窗；7—排气孔；8—控制面板和电气控制线路系统；
9—测温和其他传感探头

由图 1-7 可见，该反应器的主体是由金属壁封闭的矩形多模箱体谐振腔 1，其三维尺寸主要由被处理材料的大小、功率密度的高低（决定了处理效率的高低）和腔内模式的多少及分布（决定了电场分布的均匀性）来确定，小至一般家用微波炉 23~45L，大至 915MHz 频率段、数十千瓦功率量级、数个立方米的工业微波炉。2 是微波馈能口，通过该激励腔孔，将微波源产生的微波功率，经传输系统引入谐振腔中，并激励起需要的振荡模式。3 是盛物转盘，为了改善处理均匀性，它通常以 5~10r/min 的速率绕轴转动，被处理材料可直接放在上面或盛于一只低损耗容器中，再放在上面。在微波化学消解炉中，在它上面一般放置 1~8 个高压聚四氟乙烯容器。4 是模式搅拌器或旋转天线，置于反应器顶部，它由几片对称呈不同反射角度的金属片组成，用马达带动，

以 5~10r/min 或变速旋转，不断改变微波功率的反射路径和腔中模式分布，以进一步提高材料处理的均匀性。5 是微波炉门，为被处理物料放进和取出所必需。工作时它必须严格关上，精确的结构设计，保证从炉门的微波泄漏符合国际标准，以确保安全使用；同时在电气设计上，还附加有安全闭锁保护装置，确保只能在炉门关上时，才输入微波功率，当炉门在任何情况下被打开之瞬间，微波功率都可及时关闭。一般在微波炉门前面设有一网状观察窗 6，通过它能看到炉内物料处理情况，微波又不至向外泄漏。7 为排气孔，通过炉外安置的排气风机将炉内材料处理过程中可能释放出的水汽或其他气体排出炉外。在工业和化学特殊应用场合，排气孔以及相关排气系统尚需专业设计以满足需要。8 是控制面板和电气控制线路系统，为确保微波反应器的各种功能实现，可单独外置。对于如家用微波炉这种简单机械或电子控制装置，也可如图置于炉体右侧部分。9 是测温和其他需要的传感探头，按实际需要设置传感头和外部线路控制系统。

有关具体的微波化学实验与生产装置与设备情况，将在后续各章详细介绍。

1.2.4 体系温度和压力的测量

1.2.4.1 温度测量

温度是任何化学化工过程中最需要了解和控制的参数之一。在开口烧杯中，温度受物质沸点或混合物共沸点的限制，在所有的物质都完全挥发之前一直会保持在一最高温度下。如果容器中有多种物质共存，则挥发性大的物质先挥发，除非形成了某种共沸混合物。在开口容器中，反应在物质混合物的沸点进行。然而，在密闭容器中，溶液的温度并不受该物质在常压下的沸点限制，且许多物质的沸点可升高至明显高于开口容器操作时的沸点。

为了掌握反应器中的温度参数，需要进行温度测定。但是，在微波化工操作中，微波腔内的高能微波场使温度的测量复杂化。这种环境下不能使用传统的温度测量器。现在已开发出三种用于微波场中的测温系统。最早的一种是屏蔽热敏电阻，普通微波设备的热敏电阻探头的温度上限为 100℃。热敏电阻的屏蔽是导电的不锈钢管，再把钢管连接到炉壁的接地铜网上。但要在微波场中进行成功的测量，需要把探头置于基本上不受微波场影响的介质中。这种传统的屏蔽方法已被证实不适合在大多数的操作中应用，因为探头暴露在没有介质充分保护的微波场中将会积累起大量的电荷，而产生打火现象。

此后曾用热电偶实现对微波场中反应温度的测量。对于大多数反应容器中的有机混合物，铜-康铜热电偶应用良好。在待测的温度范围内可选用各类这种热电偶，以获得准确的温度测量值。尽管这种热电偶在微波场中并不会影响其工作性能，但要想在微波场中使用，其金属探头和部件都必须被完全加以屏蔽。这样的测量器在对少量的物料（如 10mL 以下）进行测量时，其探头几乎完全暴露于强的微波场中，在这种情况下，探头屏蔽和接地对于准确的温度测量是十分重要的。因此，在操作中必须再将探头和屏蔽网接地于设备外壳上，接地电阻应当尽可能小。自制适合于微波腔的屏蔽热电偶传感器的方法可参考有关文献。

将光纤器件用于微波场中的温度测量是最新的技术手段。与金属屏蔽的热敏电阻和热电偶不同，光纤器件并不与微波能相互作用，它在微波场中是“透明”的。虽然现在这种光纤器件相对来说贵一些，但它既可靠又准确。这种测量器件的主要问题是光纤探头的耐用性。光纤探头不能直接置于强酸和某些碱性体系中，否则探头上灵敏的荧光物质和保护层会被腐蚀。因此探头前部（约 12cm）要套入一段一头封闭的薄聚四氟乙烯管中，然后把这个装有光纤探头的套管插入容器中。密封容器中产生的压力和扭矩可直接使玻璃纤维碎裂，为使玻璃纤维得到保护，应避免直接压迫探头。图 1-8 所示为一种可保护易碎探头不受高压影响和避免酸、碱化学腐蚀，从而提供可靠的温度测量的一种容器结构。

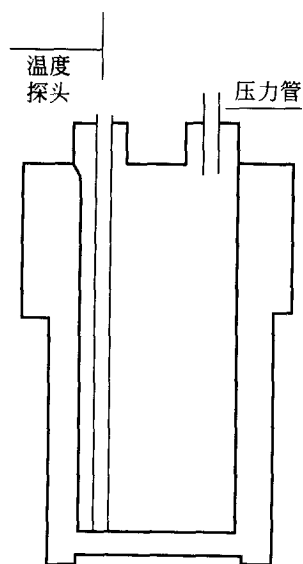


图 1-8 具有光纤温度探头和压力测量管线的聚四氟乙烯容器结构

薄聚四氟乙烯套不能在酸溶液中长期使用，蒸汽的腐蚀也会使探头套渐渐损坏，直至失效。电子显微镜观察结果表明，化学腐蚀是探头失效的原因。为了避免酸蒸气在探头表面、保护套膜上残留，使用完毕后应把探头从套管内取出，并用水或稀氨水溶液清洗。清洗可延长探头的有效使用寿命。另外，还应避免探头折断。

在国外，有许多采用光测和远距离荧光扫描技术的实验探头正在研究之中。一种用安装在反应容器外部的荧光体进行温度遥测的技术已被应用。这种技术不必将实物探头插入容器中，但是，由于容器外部空气的冷却效应，读

存在一定的偏差。采用这种装置，测得的是反应容器表面的温度，而不是容器内部样品的温度。由于塑料、陶瓷具有很好的绝热性能，这种遥测技术要加以经验性的修正才适合在各类容器中应用。

1.2.4.2 压力测量

在敞口的反应容器中进行微波化学反应，反应物的量越少其反应温度上升越快，反应的速度提高也越快。而在密闭的容器中进行微波化学反应时，其反应速度与容器的体积成反比。因为容器的体积越小，反应形成的压力越大，反应的温度则越高。考虑到安全和产量两方面的因素，反应容器的体积不能太小，一般以反应物料与反应容器之体积比小于 $1/2$ 为好。

在液相反应中，溶液的微波功率吸收与液相中溶液的组分、离子强度及分子种类有关。在任何温度下，密封容器中产生的压力都取决于溶剂分压（在非平衡条件下）及分解期间形成的气态分解产物。因为这些情况都很复杂（见表 1-4 所示），所以，反应期间产生的压力的测量有助于微波及其他电磁波同分子间相互作用的研究和预测反应。压力的测量可提供有关反应的有价值信息各种压力曲线。通过反应期间对这些参数的实时测定，可推导反应的机理，获得控制快速反应的某些参数，并了解某些复杂的相互作用情况。

表 1-4 微波加热时不同溶剂中小分子有机酸保留率

溶 剂	小分子有机酸保留率/%				
	乙酸	丙酸	丁酸	戊酸	己酸
油	77	89	100	100	100
油：水(90：10)乳液	20	38	56	74	83
水	80	71	63	55	27

在进行密封容器中的化学反应时，最多将液体原料装到容器容积的一半，所以几乎 50% 的容器体积将充满气相。在液体吸收微波能时，只有 50% 的体积实际上被加热，而气相并未与液相处于热平衡。这种现象使我们不能用在平衡条件下的分压数据去预测给定温度时容器内的压力。给定容器内的实际压力与容器的大小和材质、溶液的组成和体积、体系的温度及微波腔内的温度等有关。微波反应容器中的这种不平衡状况，使直接压力测量成为惟一能将压力与温度联系起来的准确方法。

密封容器内的压力可通过一个连接于反应容器盖上的传感器进行监控，传感器外部要加保护套管加以监控。一个反应结束时，容器内的热蒸气可能在压

力管上冷凝并回落到容器中，所以每次更换反应原料时都要对压力管进行清洗和更换，以防止样品的交叉污染。测量元件通过谐振壁的一个孔和一个直接固定在开孔处的衰减器引出微波腔以防止微波能泄漏。在压力传感器前安装压敏调节阀，这种传感器和调节阀的工作范围均应适合于所有容器及其压力范围。对于塑料容器，压力释放阀的工作范围应在 $500\sim 1\,000\text{kPa}$ 。因此，传感器的压力范围应在常压 ($101.325\text{kPa}\sim 1.7\text{MPa}$) 之间。

鉴于容器和耐压管线通常都采用聚四氟乙烯材料制作，而压力测量器件和安全阀都用不锈钢材料制作，所以钢铁部件必须与容器内反应物和管线隔开，以防止样品污染和金属部件的生锈变质。可用蒸馏水套把压力传感器隔离开。水具有不可压缩性，它既可传递压力又可防止酸蒸气与压力遥测系统的金属部件接触。但是由于它会不断吸收从容器中挥发出来的腐蚀性物质，故必须经常加以更换。

1.2.4.3 温度和压力数据的处理

温度和压力的数据可通过数据处理系统处理。随着计算机应用的普及，这一任务已比较容易实现。用实验室计算机系统内的模数转换卡，可直接记录下压力和温度数据。光纤仪器可配备一个能直接与计算机连接的输出接口。配在热电偶上用的可以直接读数和打印或显示数据的小型温度测量器件已可以买到。用于绘制可说明反应期间真实情况的温度和压力随时间变化的关系图的软件系统也已建立，绘出这些参数对时间或它们相互间的关系曲线，对于了解反应与微波能之间的相互作用及样品的反应情况都是很有用的。温度和压力的数据可用于实验研究，也可用于常规的质量控制。

数据探测仪器有许多不同的安装方法，以便记录和显示微波反应中的温度和压力数据，所用形式在很大程度上取决于监控中所用的传感器和分析精度的要求。如果不需要记录这些数据，则只需要安装能提供温度和压力的数字显示的直读器件。

温度和时间的预测经常被用于安全使用密闭容器微波合成技术。通过计算预期会达到的最高温度或达到某一给定温度所需最短时间的办法，可以防止不安全情况的发生。

1.2.5 工业微波设备选型

1.2.5.1 工作频率的选定

工作频率的选定主要取决于以下四个因素。