

# 微波技术在吸附分离中的应用研究进展

钱志强<sup>1,2,3</sup> 张慧芳<sup>1,2\*</sup> 王世栋<sup>1,2</sup> 吴志坚<sup>1,2\*</sup> 郭 敏<sup>1,2</sup> 李 权<sup>1,2</sup> 李明珍<sup>1,2</sup>

(1.中国科学院青海盐湖研究所,西宁 810008;2.青海省盐湖资源化学重点实验室,  
西宁 810008;3.中国科学院大学,北京 100049)

**摘 要** 在吸附分离过程中,微波技术主要应用于吸附材料的合成和吸/脱附过程的强化。采用微波合成吸附材料可提高能量利用率、大幅度缩短反应时间、产物均匀且吸附性能更优异。在吸附过程中,微波场通过促使极性分子转动加速体系传质过程,加快吸附;在脱附再生过程中,被吸附物质在微波场中被加热而发生挥发或者分解。微波强化的作用机理以及微波场中体系温度的准确测量和控制有待进一步研究。

**关键词** 微波强化,吸附材料合成,热效应与非热效应,吸/脱附过程

## Research progress of microwave technology in the applications of adsorption separation

Qian Zhiqiang<sup>1,2,3</sup> Zhang Huifang<sup>1,2</sup> Wang Shidong<sup>1,2</sup> Wu Zhijian<sup>1,2</sup>  
Guo Min<sup>1,2</sup> Li Quan<sup>1,2</sup> Li Mingzhen<sup>1,2</sup>

(1.Qinghai Institute of Salt Lakes,Chinese Academy of Sciences,Xining 810008;  
2.Key Laboratory of Salt Lake Resources Chemistry of Qinghai Province,Xining 810008;  
3.University of Chinese Academy of Sciences,Beijing 100049)

**Abstract** In the process of adsorption and separation,microwave technology is mainly used in the synthesis of adsorption material and the enhancement of absorption and desorption process.Synthesis of adsorbent material by microwave technology can improve the energy efficiency,significantly shorten the reaction time,further product uniformity and increase the adsorption performance.In the adsorption process,the microwave field accelerates the mass transfer process by promoting the rotation of polar molecules and it speeds up the adsorption process.In the desorption and regeneration process,the adsorbed species are heated in the microwave field to volatilize or decompose.The mechanism of microwave strengthening and the accurate measurement and control of system temperature in the microwave field need to be further studied.

**Key words** microwave strengthening,adsorption material synthesis,thermal and non-thermal effect,adsorption and separation process

微波是频率范围在 0.3~300GHz 之间的电磁波,对应波长范围为 1mm~1m<sup>[1]</sup>。利用电磁波会被反射的特点,微波已广泛应用于探测和信息传播领域。在微波场中,极性分子(电偶极子)随电磁场的震荡发生转动、摩擦而发热,宏观表现为微波能在极性分子中储存和转化<sup>[2-3]</sup>。与传统的热能传导相比,微波能具有加热即时性、整体性、选择性和高效性的特点,被广泛应用于传质、反应等多个化工过程

的强化<sup>[4-5]</sup>。在吸附分离过程中,微波技术主要应用于吸附材料的合成<sup>[6-7]</sup>和吸/脱附过程的强化<sup>[8-9]</sup>。

### 1 微波合成吸附材料

微波能量可替代传统热能。微波技术已用于化学气相沉积法、溶剂(水)热法、高温/低温固相法和溶胶-凝胶法等,适用的材料体系众多,主要有碳材料<sup>[10-11]</sup>、有机材料<sup>[12-13]</sup>、陶瓷材料<sup>[6]</sup>、纳米材料和无

**基金项目:**国家自然科学基金(21401209,51403229);青海省自然科学基金青年项目(ZJ-947Q)

**作者简介:**钱志强(1988-),男,博士,主要研究方向为材料表面改性。

**联系人:**吴志坚(1965-),男,研究员,博士生导师,主要研究方向为无机材料与无机分离。

张慧芳(1985-),女,博士,副研究员,主要研究方向为无机材料与无机分离。

机盐晶体<sup>[14]</sup>等。王升高等<sup>[15]</sup>采用自制的微波等离子体化学气相沉积装置在610℃条件下,制得缺陷少的直碳纳米管及碳纳米膜(常规化学气相沉积的合成温度为820℃左右)。曹玉红等<sup>[16]</sup>采用微波溶剂(乙醇)热法制备的钠基蒙脱石比传统水热法制得的交换容量更高,且反应时间从360min缩短到3min。王慧娟等<sup>[17]</sup>采用微波加热制备无机柱撑蒙脱石,较常规制备的时间缩短了近96h,制备效率大大提高。程志林等<sup>[18-19]</sup>采用微波辅助制备分子筛膜,合成快速,同时避免了传统加热导致的团聚,使得膜层均匀、膜分离效率更高,并证明加热方式对膜层厚度有显著影响。陈改荣等<sup>[20]</sup>采用微波技术制备了ZrO<sub>2</sub>纳米粉体,由于微波加热为体相加热,能量传导效率高,所以制备反应快且晶粒较细。由此可见,采用微波合成吸附材料可提高能量利用率、大幅度缩短反应时间以及吸附性能更优异等。

## 2 微波强化吸/脱附(再生)过程

在吸附过程中,微波场通过促使极性分子转动、摩擦发热的方式加速体系传质过程,从而加快吸附。吴慧英等<sup>[8]</sup>发现,在微波辐射下,活性炭去除苯酚的效率明显高于未微波辐射的活性炭,温度越高,吸附反应速度越快,采用常规(如电炉)加热方法同样能加速活性炭吸附苯酚的速率,只是其能耗要比高效的微波加热高得多。由于微波场与分子的耦合作用与分子的极性成正相关,其对分子的作用具有选择性。Legras等<sup>[21]</sup>研究了微波场对水/二氧化碳(H<sub>2</sub>O/CO<sub>2</sub>)和水/甲苯(H<sub>2</sub>O/C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>3</sub>)在分子筛上的吸附,并指出微波促进了H<sub>2</sub>O的吸附,即使在疏水性的分子筛(DAY)上,其吸附选择性也优于二氧化碳(CO<sub>2</sub>)。

另外,微波场也可用于强化脱附(再生)过程。Nigar等<sup>[22]</sup>采用微波场强化正己烷从分子筛上的解吸过程。分子筛上被吸附的水分子、骨架中可移动的阳离子以及表面的羟基吸收微波能,导致分子筛被加热,促使正己烷分子从分子筛中解吸。Feng等<sup>[23]</sup>采用微波对吸附了苯、乙醚和二硫化碳等有机气体的疏水性分子筛进行了再生,研究结果显示,被吸附的有机物在微波场中分解成了水、CO<sub>2</sub>和SO<sub>2</sub>等气体,实现了分子筛的再生。张志辉等<sup>[9]</sup>采用活性炭吸附处理锂电池厂含酯废水,并用微波对活性炭进行再生。当微波功率为420W、辐照时间为6min时,活性炭被有效地再生,再生效率高达98.0%,活性炭损失率约5.2%。再生前后活性炭

的红外光谱图表明,活性炭表面官能团发生了变化,促进活性炭对污染物质的吸附。张志勇等<sup>[24-25]</sup>指出,微波再生活性炭通常是由被吸附的有机质在微波场中被加热而发生挥发或者分解。

## 3 微波在吸附分离过程中的作用机理

通常认为,微波场内的化学反应速率提高是由于极性分子吸收微波能后发生场致转动、分子间摩擦发热,导致体系温度升高,反应速率加快。此外,很多学者认为,除热效应以外,微波存在非热效应<sup>[26-28]</sup>。黄卡玛等<sup>[29]</sup>对学术界就微波有无非热效应的争论进行了综述,介绍了针对微波对加快化学反应的非热效应的研究手段以及物理化学理论,但未能确定是否存在非热效应。王绍林<sup>[27]</sup>设计了一种在恒温状态下测定细菌致死率的装置,研究巴氏加热与微波加热相同温度下细菌的致死率。研究结果显示,微波的细菌致死率高于巴氏加热,说明微波热效应与非热效应同时起作用。笔者也认为,化学反应体系在微波场中受微波热效应和非热效应同时作用,非热效应能否明显体现取决于具体的反应体系。对比吸附了正己烷的分子筛与吸附了苯等(二硫化碳、乙醚)的分子筛在微波场中再生的情况,发现前者解吸(氮气氛)后者氧化分解(空气气氛)。如果单考虑热效应,被吸附的吸附质首先均应发生挥发解吸(标准状态下,正己烷的沸点、燃点分别为69℃、244℃,苯的沸点、燃点分别为80℃、562℃)。如果说苯等(二硫化碳、乙醚)的氧化分解是由于热点现象,那么正己烷也会因热点现象而发生碳化,而不是挥发解吸。由此可见,对微波能吸收较弱的易挥发性有机质来说,出现热点现象引发苯等(二硫化碳、乙醚)氧化分解的推理并不成立。笔者认为,这个现象可用微波的非热效应解释。被吸附分子吸收微波能后跃迁至更高的分子转动能级,分子活性提高,体系中反应活性分子比例增加、有效碰撞几率增加,反应活化能降低。宏观表现为微波场在低于传统加热温度下催化被吸附的有机质发生氧化分解<sup>[30-31]</sup>。

## 4 展望

微波技术受到广泛重视,被应用于吸附分离过程的强化,但仍有很多重要问题有待进一步研究:(1)加热过程中被辐射照射的含碳物质的外部和内部的温度测量及温度控制;(2)微波作用的机理仍需要深入地研究,研究微波热效应和非热效应与微波

反应器结构的关系;(3)微波加热使吸附质脱附过程中是否有其他的中间产物产生,再生过程中的动力学特征、水蒸汽存在时对吸附材料再生的影响等。

随着对微波作用机理的不断探究,微波技术将应用于更多的领域。

### 参考文献

- [1] 马双忱,姚娟娟,金鑫,等.微波化学中微波的热与非热效应研究进展[J].化学通报,2011,74(1):41-46.
- [2] 朱学文,廖列文,崔英德,等.微波在化学中的应用及其进展[J].精细化工,2001,18(5):295-299.
- [3] 谢复青.微波技术在分析化学中的应用进展[J].广东化工,2005,32(5):32-38.
- [4] 牟群英,李贤军.微波加热技术的应用与研究进展[J].物理学和高新技术,2004,33(6):438-442.
- [5] 孙宏伟,陈建峰.我国化工过程强化技术理论与应用研究进展[J].化工进展,2011,30(1):1-15.
- [6] Rosa R, Veronesi P, Leonelli C. A review on combustion synthesis intensification by means of microwave energy [J]. Chemical Engineering & Processing (Process Intensification), 2013, 71(1): 2-18.
- [7] Ahmed M J. Application of agricultural based activated carbons by microwave and conventional activations for basic dye adsorption; review [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2016, 4(1): 89-99.
- [8] 吴慧英,施周,陈积义,等.活性炭-微波辐射法去除苯酚的机理研究[J].环境工程学报,2009,3(1):67-71.
- [9] 张志辉,郑天龙,王孝强,等.活性炭吸附处理锂电池厂含酯废水及微波再生实验[J].中国环境科学,2014,34(3):644-649.
- [10] Njoku V O, Foo K Y, Asif M, et al. Preparation of activated carbons from rambutan (Nephelium lappaceum) peel by microwave-induced KOH activation for acid yellow 17 dye adsorption [J]. Chemical Engineering Journal, 2014, 250(6): 198-204.
- [11] Zhang F S, Zhao Q, Yan X, et al. Rapid preparation of expanded graphite by microwave irradiation for the extraction of triazine herbicides in milk samples [J]. Food Chemistry, 2016, 197(A): 943-949.
- [12] Deng S, Zhang G S, Wang X, et al. Preparation and performance of polyacrylonitrile fiber functionalized with iminodiacetic acid under microwave irradiation for adsorption of Cu(II) and Hg(II) [J]. Chemical Engineering Journal, 2015, 276: 349-357.
- [13] Yadav G D, Hude M P, Talpade A D. Microwave assisted process intensification of lipase catalyzed transesterification of 1,2 propanediol with dimethyl carbonate for the green synthesis of propylene carbonate: novelties of kinetics and mechanism of consecutive reactions [J]. Chemical Engineering Journal, 2015, 281: 199-208.
- [14] 祁敏佳.微波强化水合碱式碳酸镁反应结晶过程研究[D].上海:华东理工大学,2012.
- [15] 王升高,汪建华,张保华,等.微波等离子体化学气相沉积法低温制备直纳米碳管膜[J].无机化学学报,2003,19(3):329-332.
- [16] 曹玉红,韦藤幼,吴旋,等.微波辐射干法制备钠基蒙脱土[J].化工矿物与加工,2004,33(6):10-12.
- [17] 王慧娟,曹明礼,余永富.无机柱撑蒙脱石的微波制备及吸附作用研究[J].化工矿物与加工,2003,32(11):9-11.
- [18] 程志林,晁自胜,万维平,等.微波场中 NA 分子筛膜合成规律的研究[J].无机材料学报,2003,18(6):1306-1312.
- [19] 刘晓红.微波辅助二次生长合成 SAPO-34 分子筛膜及其 CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 分离性能研究[D].天津:天津大学,2014.
- [20] 陈改荣,徐绍红,苗郁.溶胶凝胶——微波加热技术制备 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 稳定 ZrO<sub>2</sub> 纳米粉体的研究[J].功能材料,2003,34(2):160-161,169.
- [21] Legras B, Polaert I, Thomas M, et al. About using microwave irradiation in competitive adsorption processes [J]. Applied Thermal Engineering, 2013, 57(1/2): 164-171.
- [22] Nigar H, Navascués N, Iglesia O D L, et al. Removal of VOCs at trace concentration levels from humid air by microwave swing adsorption, kinetics and proper sorbent selection [J]. Separation & Purification Technology, 2015, 151: 193-200.
- [23] Feng Z, Chao Y. Microwave regeneration of hydrophobic zeolite used for removal of volatile organic compounds from waste gas [J]. Natural Science Journal of Xiangtan University, 2005, 27(4): 90-93.
- [24] 张志勇,彭金辉,张利波,等.废活性炭微波加热法再生研究进展[J].化学工业与工程技术,2008,29(1):25-29.
- [25] Liu X, Quan X, Bo L, et al. Simultaneous pentachlorophenol decomposition and granular activated carbon regeneration assisted by microwave irradiation [J]. Carbon, 2004, 42(2): 415-422.
- [26] 冯文煊,施文健,刘剑青,等.微波技术在污水处理中的研究进展和应用[J].环境污染与防治,2004,36(1):73-79.
- [27] 王绍林.微波加热原理及其应用[J].物理,1997,26(4):232-237.
- [28] Roy I, Gupta M N. Non-thermal effects of microwaves on protease-catalyzed esterification and transesterification [J]. Tetrahedron, 2003, 59(29): 5431-5436.
- [29] 黄卡玛,杨晓庆.微波加快化学反应中非热效应研究的新进展[J].自然科学进展,2006,16(3):273-279.
- [30] 连明磊,冯权莉,宁平.活性炭吸附-微波再生技术研究进展[J].贵州化工,2007,32(1):4-7.
- [31] 林亲铁,刘国光,刘千钧.微波强化氧化处理难降解有机废水研究进展[J].工业水处理,2012,32(2):1-4.

收稿日期:2016-10-27

修稿日期:2017-11-10