

MIKROVLNY V AKCI

Milan Hájek
Ústav chemických procesů AV ČR
165 02 Praha 6 – Suchbátka, Rozvojová 135, hajek@icpf.cas.cz

OSNOVA

- 1. Úvod do mikrovlnné problematiky**
 - Co jsou mikrovlny
 - Historie objevu mikrovln
 - Jak funguje mikrovlnná trouba
 - Jak vzniká mikrovlnný ohřev
 - Jsou mikrovlny zdraví škodlivé
- 2. Mikrovlnná zařízení**
 - S rozptýleným polem (multimode)
 - S fokusovaným polem (monomode)
- 3. Mikrovlnné efekty**
 - teplotní
 - neteplotní
- 4. Výhody mikrovlnného ohřevu**
- 5. Problémy mikrovlnného ohřevu**
- 6. Postavení Ústavu chemických procesů AV ČR v aplikaci mikrovln**
 - Projekty řešené a vyřešené v ÚCHP AV ČR
 - Nejvýznamnější výsledky ÚCHP AV ČR v aplikaci mikrovln mající světovou prioritu
- 7. Doporučená literatura**

1. Úvod do mikrovlnné problematiky

Co jsou mikrovlny

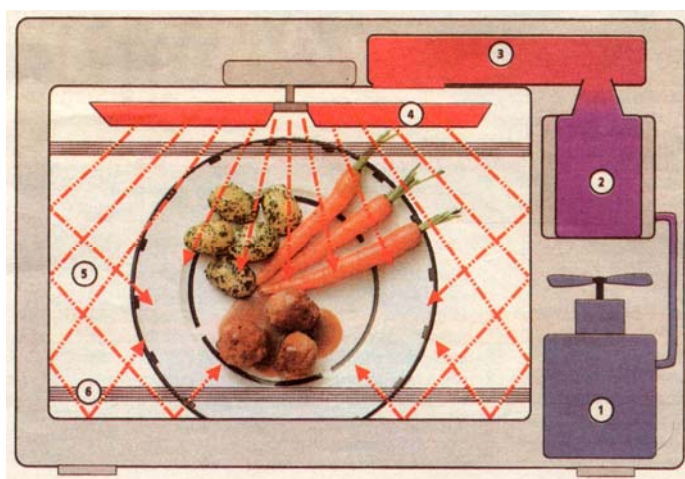
Mikrovlny jsou elektromagnetické vlny, používá se hlavně frekvence 2450 MHz. Je to neionizační nedestruktivní záření o nízké energii (10^{-3} eV), které není při nízkých výkonech pro živé organizmy nebezpečné. Většinou materiálů (vzduch, sklo, umělé hmoty, nepolární látky apod.) mikrovlny pronikají jako proniká světlo sklem. V materiálech, které mikrovlny pohlcují se mikrovlnná energie přeměňuje na teplo. Třetí případ je, když materiál mikrovlny nepohlcuje ani jím neproniká, tj. dochází k odrazu mikrovln jako je tomu např. u kovových materiálů. Na tomto principu je založena funkce radaru, který byl prvním využitím mikrovln po jejich objevu (viz Historie objevu mikrovln). Obdobným způsobem je zamezeno úniku mikrovln z kuchyňských mikrovlnek, které jsou v podstatě plechovými krabicemi. Vzhledem k vlnové délce 12,2 cm nemohou mikrovlny unikat malými otvory, jako je např. mřížka na dvířkách.

Historie objevu mikrovln

Z historického pohledu byly mikrovlny objeveny v počátku 40tých let v Anglii na univerzitě v Birminghamu. První využití mikrovln se uskutečnilo během 2. světové války ve formě radaru, což sehrálo významnou roli v bitvě o Britanii. V roce 1947 si všiml zaměstnanec americké firmy Raytheon (výrobce radaru), že se mu v blízkosti radaru roztavila teplem čokoláda. To ho přimělo k myšlence zkonstruovat mikrovlnnou troubu. První patent se objevil v r. 1952 a první mikrovlnná trouba (zatím dosti primitivní) se objevila v r. 1961. Byla velká jako skříň a stála 5 000 dolarů. O rok později byla v New Yorku otevřena první restaurace, kde se podávala jídla připravená v mikrovlnné troubě. Pro domácnosti se mikrovlnné trouby začaly rozšiřovat až v 80tých letech, v důsledku vyřešení japonské technologie sériové výroby magnetronů. Největšího uplatnění našly mikrovlny v komunikacích (radar, televize, mobilní telefony, satelitní vysílání atd.), dále při ohřevu a zpracování potravin (rozmrazování, pečení, ohřívání) a při sušení různých materiálů (keramika, dřevo, léčiva ap.). V chemii se uplatnění mikrovln rozvíjelo pomalu a dosáhlo výraznějšího rozvoje až v posledních letech.

Jak funguje mikrovlnná trouba

Mikrovlny jsou generovány magnetronem[2] a poté se vedou vlnovodem[3] do prostoru trouby (kavity)[5]. Tam se mikrovlny rozptýlí[4], odrážejí se od stěn a vytvářejí zde mikrovlnné pole[5,6]. Mikrovlny se spotřebovávají pohlcením v absorpčních materiálech za vzniku tepla. Pokud se v mikrovlnném poli vyskytuje materiál s nízkou nebo žádnou absorpční schopností,



Schema mikrovlnné trouby

1 vysokofrekvenční zdroj; 2 magnetron; 3 vlnovod; 4 rozptylovač mikrovln; 5,6 varný prostor

mikrovlny se nemají kde pohltit, dochází k jejich zpětnému odrazu do magnetronu, což snižuje jeho životnost, případně hrozí jeho zničení. (Proto se nesmí trouba zapínat prázdná). Účinnost magnetronů při přeměně elektrické energie na mikrovlnnou je maximálně 65-70 %. Většina ztrát připadá na uvolněné teplo v magnetronu, který se proto musí intenzivně chladit. Při úpravě kuchyňské mikrovlnné trouby pro laboratorní použití (vyvrtání děr např. pro chladič či teploměr), je třeba pravidelně kontrolovat detektorem mikrovln zdali nedochází k úniku mikrovln do prostoru obsluhy.

Jak vzniká mikrovlnný ohřev (*tj. jak se přeměňuje mikrovlnná energie na teplo*).

Jak bylo uvedeno v úvodní části z hlediska materiálu a jeho interakce s mikrovlnami existují 3 možnosti:

- a) Transparentní (např. sklo, nepolární látky)
- b) Absorpční (např. voda, polární rozpouštědla)
- c) Odrážející (např. kovy)

Z obecného pohledu nás zajímá především případ b), tj. interakce mikrovln s látkami, které mikrovlny absorbují, např. látky polární. V normálním stavu jsou polární molekuly v neuspořádaném stavu. V elektrickém poli dojde k orientaci molekul podle polarity (kladná část k zápornému pólu, záporná ke kladnému pólu). Co se však stane s polární molekulou při vystavení elektromagnetickému, tj. mikrovlnnému poli? Polarita vysokofrekvenčního elektromagnetického pole se mění více než 10^9 krát za sekundu. Polární molekula je nucena se těmto rychlým změnám přizpůsobit, ale sotva se přizpůsobí, již se polarita opět změní. To

vyvolá oscilační vibrace, až rotace, kdy dochází ke tření a srážkám molekul (a k dielektrické ztrátě). To se projeví jako teplo, tj. dojde k přeměně mikrovlnné energie na tepelnou.

Mechanismus přeměny mikrovlnné energie na teplo je dán vztahem:

$$P = 2 \pi f \epsilon' \epsilon'' E^2$$

P = energie absorbovaná v jednotce objemu (W/m^3)

f = frekvence mikrovlnného pole (2450 MHz)

ϵ' = permitivita (F/m)

ϵ'' = dielektrický ztrátový faktor materiálu

E = intenzita elektrického pole uvnitř materiálu (V/m)

Rozhodující úlohu při přeměně mikrovlnné energie na teplo hraje ztrátový faktor (ostatní hodnoty jsou dány).

Jsou mikrovlny zdraví škodlivé?

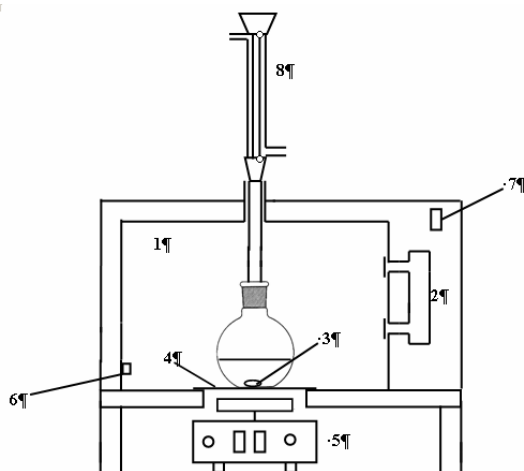
Odpověď není jednoznačná. Z teoretického hlediska je energie mikrovln příliš nízká, aby mohlo dojít k narušení chemických vazeb a tím i k destrukci struktury, např. buněk. Pokud k tomu dojde, tak je to důsledek vyvinutého tepla vyvolaného mikrovlnami. Časopisy často přehánějí účinky mikrovln na živý organizmus, zřejmě z důvodu, že používají termín „záření“, zatímco se jedná spíše o vlnění (např. časopis Blesk z 22.03.2006 v článku Elektrosmog útočí se snažil vyvolat paniku a primitivně varoval před účinkem mikrovln). Dosud však nebyl vědecky prokázán přímý negativní vliv mikrovln na živý organizmus. Za určitých podmínek lze však využít mikrovlnnou energii jako zbraň pro vojenské účely.

2. Mikrovlnná zařízení

Existují 2 základní druhy mikrovlnných zařízení, buď s rozptýleným polem nebo s fokusovaným polem.

S rozptýleným polem (multimode)

- Kuchyňská trouba – úprava pro chemické pokusy
- Laboratorní zařízení MILESTONE, (Itálie)
- Laboratorní zařízení PLAZMATRONIKA, (Polsko)



Úpravená kuchyňská trouba pro chemické pokusy

1 kavita; 2 magnetron; 3 magnetické míchadlo; 4 hliníkové dno; 5 magnetická míchačka;
6 IČ teploměr; 7 vypínač; 8 vodní chladič

S fokusovaným polem (monomode)

- PowerMax (CEM, USA)

Většinou se používají jak v laboratoři, tak v průmyslovém měřítku zařízení s rozptýleným polem. Fokusované pole je výhodnější pro výzkum v malém měřítku (vzorek se umísťuje do vlnovodu).

3. Mikrovlnné efekty

Mikrovlnný ohřev má některé vlastnosti, které neexistují u klasického ohřevu.

Projevují se jako mikrovlnné efekty:

Mikrovlnné efekty jsou takové efekty, které nelze dosáhnout klasickým ohřevem. Jsou 2 druhy mikrovlnných efektů:

- teplotní
- neteplotní

Teplotní efekty

Teplotní efekty jsou vyvolány přeměnou mikrovlnné energie na teplo. Rozoznáváme následující druhy teplotních efektů.

- Přehřátí

- *Horké a studené zóny (tzv. hot spots)*
- *Objemový ohřev*

- *Selektivní ohřev*

- *Teplotní úlet*

- *Simultánní chlazení* (při mikrovlnném ohřevu)

- *Ostatní efekty* (i zábavného charakteru, např. jiskření tužky, vypalování CDéčka, rozsvícení výbojky a další, ref. 8).

Přehřátí – může být celkové či lokální. Například polární rozpouštědla (aceton, propanol) vřou za atmosférického tlaku až o 30 až 50 °C nad bodem varu neboť dodaná mikrovlnná energie je mnohem vyšší, než odebraná energie reprezentovaná výparným teplem. Nejčastěji k přehřátí dochází v důsledku nehomogenity mikrovlnného pole. Mikrovlnné pole rozptýlené v prostoru trouby není nikdy zcela homogenní, tj. existují místa s vyšší a nižší intenzitou (tzv. "**hot spots**"), která mohou způsobit až místní přepálení zejména tuhých materiálů. V kuchyňských mikrovlnných troubách se tento jev potlačuje rotačním talířem, u průmyslových zařízení běžícím pásem.

Objemový ohřev – k ohřevu materiálu dochází v celém objemu, tj. zevnitř k povrchu a nikoliv přestupem tepla od povrchu dovnitř, jak je tomu u klasického ohřevu. To může přispívat k rovnoměrnosti ohřevu, avšak záleží na tvaru, velikosti a složení materiálu. Teplotní profil je opačný než u ohřevu klasického. Nejvyšší teplota je uvnitř a klesá směrem k povrchu. Vzhledem k objemovému ohřevu je mikrovlnný ohřev **několika násobně rychlejší** než ohřev klasický a nezávisí na tepelné vodivosti materiálu. To znamená, že materiály s nízkou tepelnou vodivostí lze velmi rychle ohřát v celém objemu, což klasickým ohřevem není možné.

Selektivní ohřev – k ohřevu u více složkového materiálu dochází jen u složky, která absorbuje mikrovlny. Neabsorbující složka se neohřívá nebo jen vedením od ohřáté složky (např. směsi voda-tuk, voda-olej, voda-chlorid uhličitý atp.). V těchto případech se ohřívá jen voda. To má dalekosáhlý význam pro provádění chemických reakcí a v dalších procesech (sušení, katalýza).

Teplotní úlet – dochází k němu jen ve výjimečných případech, kdy schopnost absorpce mikrovln prudce stoupá s teplotou (např. u práškových kovů, či oxidů). U vody tento případ nehrozí, neboť absorpce mikrovln vodou s teplotou naopak klesá. Může však dojít k přehřátí vody nad 100 °C.

Neteplotní efekty

Neteplotní efekty jsou efekty vyvolané přímým účinkem mikrovlnné energie na chemickou vazbu, tj. které se nedají vysvětlit žádným z výše uvedených teplotních efektů. Jejich existence však nebyla dosud vědecky plně prokázána.

4. Výhody mikrovlnného ohřevu v chemických reakcích

Vysoká rychlost ohřevu v celém objemu.

Urychlení chemických reakcí přehřátím reakční směsi.

Umožnění provedení reakce při vyšší teplotě bez použití tlaku.

Možnost zvýšení selektivity chemických reakcí.

Provedení reakcí, které probíhají obtížně za klasických podmínek.

Úspory energie.

5. Problémy mikrovlnného ohřevu

Homogenita, přesněji. nehomogenita mikrovlnného pole.

Kvantitativní detekce nehomogenity mikrovlnného pole.

Měření teploty (IČ pyrometr, optická vlákna).

Reprodukovatelnost výsledků.

6. Postavení Ústavu chemických procesů AV ČR v aplikaci mikrovln

Ústav chemických procesů je jedním ze šesti ústavů Akademie věd České republiky zabývajících se výzkumem v oblasti chemie. Výzkum je zaměřen na chemické, biochemické, katalytické a environmentální inženýrství. Od svého založení v roce 1960 si získal světové uznání v různých procesech a technologiích.

V posledních čtrnácti letech byl výzkum rozšířen o mikrovlnnou tematiku se zaměřením na využití nové techniky mikrovlnného ohřevu v různých chemických a příbuzných procesech.

V základním výzkumu je studován vliv mikrovln na heterogenně katalytické a fotochemické reakce se zaměřením na reakční mechanismus a vysvětlení neobvyklého účinku mikrovln na průběh studovaných reakcí.

Aplikovaný výzkum mikrovlnného pracoviště je soustředěn na vývoj nových technologií a uplatňování mikrovlnné techniky v nových technologických procesech jako je např. tavení skla, čediče, sušení archiválií a v poslední době tavení čistého křemíku pro solární panely a recyklace PET lahví.

Kromě toho ÚCHP pořádá řadu konferencí a vědeckých setkání např. uspořádal v roce 1998 první velmi úspěšnou mezinárodní konferenci o Mikrovlnné chemii, které se zúčastnila

většina mikrovlnných chemiků z celého světa. V letošním roce 2006 uspořádal ÚCHP spolu s Masarykovou univerzitou v Brně třetí velmi úspěšnou mezinárodní konferenci o Mikrovlnné chemii. Je v kontaktu s předními světovými mikrovlnnými specialisty prostřednictvím členství v Evropské mikrovlnné asociaci AMPERE (Association of Microwave Power in Europe for Research and Education). Světového uznání se pracovišti dostalo u příležitosti vydání první komplexní monografie o využití mikrovln v organické syntéze (Microwaves in Organic Synthesis, 2002 a již 2. vydání 2006)[1], kde bylo pracoviště nakladatelem požádáno a přispělo 2 kapitolami a sice „Microwave Catalysis in Organic Synthesis“ a „Microwave Photochemistry“. Pracoviště rovněž testuje nová laboratorní zařízení pro zahraniční firmy (MILESTONE, Itálie) a poskytuje odborné konzultace o možnostech využití mikrovln tuzemským i zahraničním zájemcům.

Projekty řešené a vyřešené v ÚCHP AV ČR

- Organická a anorganická syntéza
- Katalýza (simultánní chlazení heterogenně katalytických reakcí)*
- Fotochemie, fotokatalýza*
- Tavení skla, čediče a dalších nerostů*
- Příprava nových druhů skel pro umělecké účely
- Sintrace aluminy
- Tavení křemíku pro solární panely*
- Sušení archiválií*, papíru, dřeva, textilu, keramiky a farmaceutik
- Hubení kůrovce, příp. červotoče
- Recyklace asfaltu při opravě silnic
- Recyklace odpadní litiny
- Recyklace PET lahví*

*světová priorita ÚCHP AV ČR (uděleno 16 tuzemských a zahraničních patentů)

Nejvýznamnější výsledky ÚCHP AV ČR v aplikaci mikrovln mající světovou prioritu

Mikrovlnná katalýza

V mikrovlnné katalýze lze považovat za nejcennější vyvinutí metody simultánního chlazení při mikrovlnném ohřevu heterogenně katalytických reakcí. Bylo využito selektivního ohřevu heterogenních částic katalyzátoru umožňující dosažení vysokých teplot (až o 2 řády) na povrchu katalyzátoru, přičemž teplota reakční směsi je nízká. Byly takto provedeny reakce, které za klasických podmínek neprobíhají nebo jen velmi obtížně.

Mikrovlnná fotochemie

Založit novou oblast fotochemie umožnil nápad využít schopnosti mikrovln generovat UV záření v UV výbojce působením mikrovlnného pole. Byl vyvinut mikrovlnný vsádkový i průtokový fotochemický reaktor a zkonstruována jednoduchá bezelektrodová lampa, která

může být takto umístěna přímo do baňky s reakční směsí, která je v přímém styku s UV zářením. Zatímco klasická rtuťová výbojka generuje jen spektrum o určité vlnové délce, umožňuje tato nová metoda generovat optimální vlnové délky pro danou reakci neboť kromě rtuti lze použít řadu dalších prvků, což v klasické elektrodové výbojce není možné.



Mikrovlnný fotoreaktor

Využití mikrovln ve sklářství (mikrovlnná technologie tavení skla)

Aplikovaný výzkum v oblasti sklářství byl zahájen na popud severočeských uměleckých sklářů, kteří se zabývali konstrukcí jednoduché sklářské pece pro sklářská studia. Bohužel klasické pece vyhřívané plynem či elektřinou nespĺňovaly požadavky na rychlost a hospodárnost tavení. O mikrovlnách je všeobecně známo, že mikrovlnný ohřev je rychlý a energeticky úsporný. Ohřívá pouze materiál vložený do mikrovlnného pole a nikoliv prostor nebo těleso pece. Problémem však byla skutečnost, že sklo mikrovlny neabsorbují, tedy se neohřívá, natož taví. Tento problém se však podařilo úspěšně a přitom jednoduše vyřešit zkoncentrováním mikrovlnné energie do jednoho místa, kde dojde k lokálnímu natavení, které se rychle rozšíří do celého objemu. Horké sklo již mikrovlny absorbují a není problém dosáhnout požadovaných vysokých teplot (až 1500 °C). Tato nová metoda mikrovlnného tavení byla proto přihlášena k patentové ochraně ve většině průmyslově vyspělých zemích. A vyvolala značný ohlas v zahraničí (USA, Anglie, Holandsko, Japonsko, Skandinávie aj).

Nejdříve byly zkonstruovány mikrovlnné tavící pece s kapacitou 10 kg skloviny (1999) a později byla kapacita zvýšena na 75 kg (2003). Pec byla živě předváděna skláři z Nového Boru při různých příležitostech v tuzemsku i v zahraničí, kde se setkala s velkým ohlasem (výstavy Silicium Bohemica, Praha; Velikonoce, Staroměstské náměstí, Praha; Amsterdam, Holandsko; Düsseldorf, Norimberg, SRN aj.).



Mikrovlnná sklářská pec

Za nejdůležitější výsledek mikrovlnné tavící technologie lze kromě zmíněné rychlosti či hospodárnosti považovat příznivý vliv mikrovln na kvalitu skla (vyšší brilance, potlačení vzniku šlír, rovnoměrné zbarvení skla pro technické i umělecké účely). Tyto výsledky, které se začaly ověřovat i v zahraničí, mohou významně ovlivnit sklářský průmysl v blízké budoucnosti. Obdobná technologie byla vypracována pro tavení čediče na vlákna za účelem výroby žáruvzdorných textilií a výrobků nahrazujících azbest.

Využití mikrovln při sušení archiválií

Vzhledem k tíživé situaci řady knihoven po povodních v letě 2002, byl na výzvu vedení AV ČR zahájen intenzivní výzkum možnosti mikrovlnného vysoušení knih a archiválií. Výzkum navázal na dosavadní zkušenosti mikrovlnného pracoviště ÚCHP získané při sušení anorganických materiálů. Sušení papírových materiálů vzhledem k obsahu různorodých složek se však ukázalo mnohem náročnější neboť by mohlo dojít k poškození cenných dokumentů v důsledku různě intenzivní interakce mikrovln s těmito složkami. Tyto problémy spočívající v náchylnosti k přesušení až propálení, rozžhavení či vypálení kovových částí, poškození barevných reprodukcí atd, byly všechny úspěšně vyřešeny a odzkoušeny nejen v laboratorním měřítku, ale i na průmyslových zařízeních. Ty byly vyrobeny pro sušení knih, vybaveny dodatečným příslušenstvím, zejména patentově chráněnými absorpčními filtry a opatřeny kontrolními čidly zaručující bezpečné a kvalitní vysušení.



Mikrovlnná kontinuální sušička

Tato nová sušicí technologie využívá kontinuálního sušicího procesu na běžícím pásu procházejícího sušicí komorou. Sušicí kapacity se pohybují v množství 100-200 kg denně podle obsahu vody. Z dosavadních výsledků a zkušeností vyplynulo, že mikrovlnné sušení knih a archiválií se plně osvědčilo zejména co se týká rychlosti a kvality sušení. Kromě toho byla prováděna současná dezinfekce účinkem UV záření generovaným mikrovlnami. Vyvráceny byly tak zastaralé názory rozšířené mezi restaurátory, že mikrovlny jsou pro sušení knih riskantní a škodlivé. Výsledky při vysušení cca 5 000 svazků potvrdily, že tato metoda je nejen bezkonkurenčně nejrychlejší, ale i bezpečná při zachování vysoké kvality a hospodárnosti sušicího procesu. Že se jedná o unikátní, rychlou a bezpečnou sušicí technologii potvrdil v září 2005 Národní archiv ČR po 5ti měsíčním vyhodnocení testů na průmyslovém kontinuálním sušicím zařízení se současnou dezinfekcí vysoušených papírových materiálů.

7. Doporučená literatura

1. A Loupy: *Microwaves in Organic Synthesis*, Wiley-VCH, Weinheim, 2006, 2nd edition.
2. J.P. Tierney, P. Lindström: *Microwave Assisted Organic Synthesis*, Blackwell Publishing, Oxford, 2005.
3. D. Bogdal: *Microwave-assisted Organic Synthesis, One Hundred Reaction Procedure*, Elsevier, Amsterdam, 2005.
4. C.O. Kappe, A. Stadler: *Microwaves in Organic and Medicinal Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, 2005.
5. D.E. Clark, D. Folz: *Microwave Solution for Engineers*, American Ceramic Society, 2004.

6. J. Šauliová: Užitečné mikrovlny, CHEMagazín XV, 8-10, 2005, Biologie a chemie na základních a středních školách, roč. 15, 183, 4/2006, Mikrovlny v laboratorních cvičeních z organické chemie, 2003.
7. H. Shubert, M. Regier: The Microwave Processing of Foods, Woodhead Publishing, Cambridge, England, 2005.
8. Web sites:
 - www.ed.ac.uk/~ah05/microwave.html (mikrovlenná chemie)
 - www.ieee.org/museum (historie)
 - www.microwaveglass.com (tavení skla)
 - www.maos.net (organická syntéza)
 - www.eskimo.com/~billb/weird/microexp.html (zábavné efekty)
9. M. Hájek: Mikrovlny v akci, 15 min. videopořad lze bezplatně obdržet na CD i videokazetě v češtině i angličtině na adrese: hajek@icpf.cas.cz.