

УДК 621.365.55

МИКРОВОЛНОВЫЕ ТЕХНОЛОГИИ В ПРОЦЕССАХ ПЕРЕРАБОТКИ И УТИЛИЗАЦИИ БЫТОВЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ОТХОДОВ

© 2010 О.Г. Морозов, Р.Р. Самигуллин, А.Р. Насыбуллин

Казанский государственный технический университет им. А.Н. Туполева

Поступила в редакцию 27.11.2010

В статье рассматриваются вопросы эффективности использования энергии электромагнитного поля сверхвысокой частоты в процессах переработки бытовой полимерной тары. В основной части статьи излагаются теоретические аспекты интенсификации разложения полимера под действием микроволнового излучения, в экспериментальной части приводится эмпирическое обоснование рациональности применяемого метода.

Ключевые слова: *микроволновый нагрев, полиэтилентерефталат, переработка вторичных полимеров*

Важнейшей проблемой для современной полимерной промышленности является вторичная переработка (рециклинг) бывших в употреблении пластмасс. Данным материалам присуще свойство длительное время сохраняться в естественных условиях по причине высокой стойкости к воздействиям окружающей среды. Утилизацию полимерных отходов можно рассматривать не только как экологическое действие, но и как экономическое, поскольку материалы и энергия поступают в повторное использование. Это позволяет рациональнее использовать естественные ресурсы, снизить потребление энергии и сократить выбросы в окружающую среду. В настоящее время существуют и разрабатываются различные технологии рециклинга полимерных материалов. Наиболее перспективными направлениями считаются механическая и химическая переработка, каждое из которых характеризуется своими достоинствами и недостатками. Механическая переработка обеспечивает простое вторичное использование тех же самых материалов при определенных потерях в их свойствах. В основе химической переработки лежит получение конечного продукта в виде мономера или олигомера, который может быть использован для получения нового полимерного сырья. В связи с этим встает вопрос о разработке оптимальных методов переработки и утилизации отходов.

Наибольший вклад в общую массу полимерных отходов вносит полиэтилентерефталат (ПЭТФ) – примерно 25% и уже сейчас объемы его отходов только в России составляют 10,2 млн. т/год. ПЭТФ благодаря широкому спектру свойств нашел применение в различных областях производств, но основным остается использование при изготовлении упаковок пищевых продуктов (бутылок для газированных напитков, масел и т.д.). ПЭТФ перерабатывается всеми основными перечисленными выше способами. Механическая переработка ПЭТФ заключается в предварительном измельчении отходов с последующим литьем полученного порошкообразного материала под высоким давлением. Недостатками этого метода являются ограничение областей применения веществ, полученных в результате рециклинга, и повышенные требования к исходному ПЭТФ. Химический метод заключается в деполимеризации отходов ПЭТФ при взаимодействии с различными растворителями с целью получения мономеров или олигомеров, пригодных как для изготовления различных пластмасс, так и для повторного синтеза ПЭТФ. Данный метод требует значительных энергетических затрат, использование дорогостоящих химических реагентов, однако имеется возможность использовать сырье более низкого качества, так как химические процессы позволяют производить дополнительную очистку. Так сложилось, что в России основным способом переработки ПЭТФ является механический, требующий наименьших финансовых затрат, в то время как в США и других западных странах уже давно осваивают и применяют химический рециклинг [1]. Существенное улучшение качества протекающих реакций при химической

Морозов Олег Геннадьевич, доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой телевидения и мультимедийных систем. E-mail: micrcool@mail.ru
Насыбуллин Айдар Ревкатович, аспирант. E-mail: typhoon_masta@mail.ru

Самигуллин Рустем Разяпович, кандидат технических наук, доцент кафедры телевидения и мультимедийных систем. E-mail: nicpre@list.ru

переработке, снижение энергетических затрат и сокращение времени тепловой обработки можно обеспечить путем использования энергии электромагнитного излучения (ЭМИ) сверхвысокой частоты (СВЧ) в качестве источника тепла.

Применение микроволновых технологий (МВТ) позволяет достичь преимуществ по сравнению с традиционными методами термической обработки, к которым можно отнести: возможность объемного нагрева, и как следствие более быстрый и равномерный нагрев объёмных материалов, увеличение качества продукта, энергосбережение, сокращение стоимости производства и синтеза новых материалов, селективная обработка (нагрев) материалов – взаимодействие микроволновой энергии с материалами, обладающими разными диэлектрическими свойствами. Не вдаваясь в теоретические аспекты СВЧ нагрева приведем только некоторые отличительные особенности: если при обычном нагреве тепловая энергия передается поверхности материала излучением и/или конвекцией и вследствие теплопроводности материала всему его объему, то при диэлектрическом микроволновом нагреве энергия передается непосредственно материалу через молекулярное взаимодействие с ЭМИ.

В качестве деструкционной реакции полимера предлагается использовать взаимодействие с этиленгликолем (ЭГ) – гликолиз с получением олигомера бисгидроэтилтерефталат (БГЭТ). Данная реакция проводится при атмосферном давлении и температуре 210-250°C. Химическая формула реакции изображена на рис. 1. Полученный при расщеплении олигоэфир, в зависимости от его чистоты может быть повторно применен на втором этапе полимеризации для получения нового ПЭТФ или в различных химических процессах. Применение этиленгликоля при диэлектрическом нагреве целесообразнее по сравнению с другими растворителями по причине высокого тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg}\delta=1,35$ при комнатной температуре и частоте воздействия 2450 МГц (для воды $\text{tg}\delta=0,123$). Этот параметр определяет эффективность, с которой энергия ЭМИ преобразуется в тепло. Приблизительную оценку темпа микроволнового нагрева можно произвести по формуле [2]:

$$\frac{dT}{dt} = \frac{\varepsilon'' \cdot f \cdot E^2}{\rho \cdot C_p}$$

где f – частота излучения, E – напряженность поля, ρ – плотность вещества, C_p – теплоемкость вещества.

Используя выражение для ЭГ и приняв мощность излучения 700 Вт, получим, что для достижения температуры 200°C потребуется 5 минут.

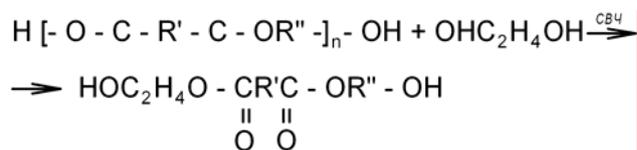


Рис. 1. Гликолиз ПЭТФ

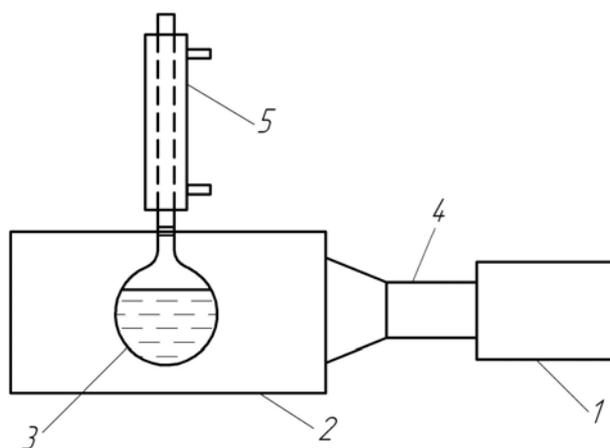


Рис. 2. Экспериментальная установка

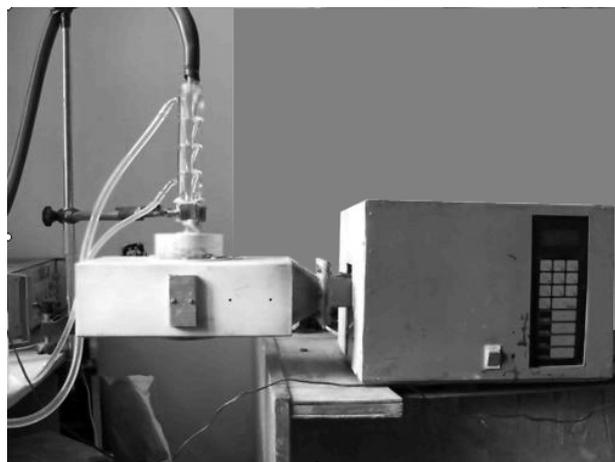


Рис. 3. Внешний вид экспериментальной установки

Результаты экспериментального исследования. Экспериментальная установка (рис. 2, 3) состояла из источника микроволнового излучения – магнетрона (1), генерирующего на частоте 2450 МГц с максимальной мощностью 700 Вт и резонаторной камеры (2), соединенного с магнетроном посредством отрезка прямоугольного волновода (4). Согласование многомодового резонатора для частоты 2450 МГц реализовано Е-секториальным рупором, выполненным сбоку от осевой линии корпуса на торцевой стенке. В камере располагался стеклянный сосуд с реагирующими

веществами объемом 500 мл, сопряженный с обратным холодильником через отверстие в верхней стенке резонаторной камеры. Конструкция резонатора оптимально соответствует равномерному температурному полю в пространстве нахождения нагреваемого сосуда. Катализаторами реакции выступали обычные лабораторные химикаты, такие как углекислый натрий, двууглекислый натрий, едкий барий и ацетат цинка. Диапазон изменения соотношения исходного количества ПЭТФ к этиленгликоли составлял от 1:4 до 1:10, концентрация катализаторов находилась постоянной 1% от общей смеси. В качестве ПЭТФ применялись бутылки для газированных напитков, предварительно очищенные, промытые и измельченные до размеров 5x5 мм. Продукт гликолиза был получен как остаток после фильтрации, содержащий этиленгликоль, БГЭТ и небольшое количество некоторых олигомеров.

Сравнение результатов проводилось в соответствии с полученным в результате реакции БГЭТ и времени, затраченного на разложение. На рис. 4 показана зависимость выхода БГЭТ от времени деполимеризации для случаев использования трех катализаторов и максимальной мощности излучения генератора. Наибольший выход БГЭТ (67%) в случае использования ацетата цинка наблюдался при длительности реакции 30-40 минут. Количество БГЭТ увеличивается в течение этого времени, после этого наблюдается уменьшение доли олигомера. Это объясняется тем, что гликолиз – обратимая реакция равновесия, обратная реакция является поликонденсацией. В случае нагревания классическим способом при прочих равных условиях время деполимеризации составляет 6-7 часов [3].

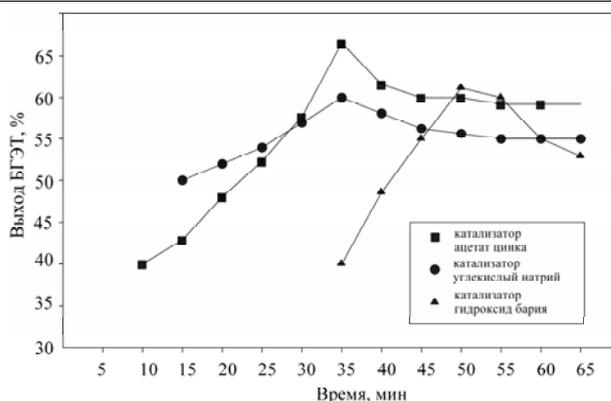


Рис. 4. Результаты экспериментального исследования воздействия ЭМИ СВЧ на реакцию гликолиза ПЭТФ

Выводы: представленные в статье результаты исследования подтвердили положительный эффект применения МВТ в химической деструкции ПЭТФ, которое приводит к значительному сокращению времени деполимеризации (в 15 раз) и уменьшению энергозатрат по сравнению с обычным термическим нагревом при приблизительно равном количестве полученного БГЭТ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. *Tukker, Dr.A. Chemical Recycling of Plastics Waste (PVC and other resins) / Dr. A. Tukker, Ing. H. de Groot, Ir. L. Simons, Ir. S. Wiegersma // CE report, Delft, The Netherlands, 1999. 132 p.*
2. *Рахманкулов, Д.Л. Микроволновое излучение и интенсификация химических процессов / Д.Л. Рахманкулов, И.Х. Бикбулатов, Н.С. Шулаев, С.Ю. Шавиукова. – М.: Химия, 2003. 220 с.*
3. *Морозов, О.Г. Микроволновые методы переработки отходов ПЭТ-бутылок / О.Г. Морозов, А.Р. Насыбуллин, Р.Р. Самигуллин // Физика волновых процессов и радиотехнические системы. 2010. Т. 7., № 1. С. 233-234.*

MICROWAVE TECHNOLOGIES IN PROCESSES OF PROCESSING AND RECYCLING HOUSEHOLD POLYMERIC WASTE

© 2010 O.G. Morozov R.R. Samigullin, A.R. Nasybullin

Kazan State Technical University named after A.N. Tupolev

In article questions of efficiency the using energy of electromagnetic field of ultrahigh frequency in processes of processing the household polymeric container are examined. In the basic part of article theoretical aspects of intensification the polymer decomposition under action of microwave radiation are stated, in experimental part the empirical substantiation of applied method rationality is brought.

Key words: *microwave heating, polyethylene terephthalate, secondary polymers processing*

Oleg Morozov, Doctor of Technical Sciences, Professor, Head of the Television and Multimedia Systems Department. E-mail: microoil@mail.ru

Aider Nasybullin, Post-graduate Student. E-mail: typhoon_masta@mail.ru

Rustem Samigullin, Candidate of Technical Sciences, Associate Professor at the Television and Multimedia Systems Department. E-mail: nicpre@list.ru