

マイクロ波環境浄化技術

Microwave Environmental Purification Technology

堀越 智*

環境浄化技術分野におけるマイクロ波の利用事例を、土壌、水質、気相の環境改善（浄化）や、放射能汚染物質処理に分けて解説する。また、電磁波の効果（非熱的效果）を、マイクロ波光触媒環境浄化法やマイクロ波励起無電極ランプを例に説明する。

1. はじめに

よく、マイクロ波と聞くと物理や電気の分野と思われがちで敬遠する方も多いと思われる。また、電波は「見たり、聞いたり、触れたり」できないため、環境や化学の研究者にとって、マイクロ波は遠い存在に聞こえるようだ。しかし、マイクロ波は光と同じ電磁波の一種であり、その違いは波長（周波数）だけである。なぜ、環境や化学の研究者は光とは異なり、マイクロ波を遠い存在に感じるのであろうか？すべての生物は太陽光の恩恵を受けながら進化しており、大昔の科学者は「光の物理的特性」を解明し、「光エネルギーの制御・利用」を実践してきた。一方、マイクロ波は自然界に無い電磁波であり、これを人工的に作り出し、それを利用する実験が始まってから、まだ150年も経過していない。また、人々は、マイクロ波という名前が放射線のような印象を持つ人も多く、積極的に「マイクロ波加熱」という言葉を使用した製品は少ないため遠い存在に感じるのかもしれない。しかし、実際には電子レンジをはじめマイクロ波加熱を利用した環境、医療、イ

ンク・塗装、食品、フィルム・紙、農業、木材などの分野で利用されている（図1¹⁾）。

本稿では環境分野に注目し、土壌、水質、気相の環境改善（浄化）や、放射能汚染物質処理におけるマイクロ波利用例とその特徴を紹介する。特に、マイクロ波の特徴を、「熱的效果」と「電磁波的效果」に分けて解説する。

2. 熱的效果

2.1 土壌

土壌環境分野におけるマイクロ波利用として、土壌改質または土壌から汚染物質の抽出がある。土壌改質の例として、マイクロ波を用いた土壌の消毒が報告されている²⁾。モンリオール議定書により、土壌病虫害の消毒剤である臭化メチルの使用は完全に使えなくなり、これに代わる技術として、マイクロ波土壌消毒法が提案されている。例えば、マイクロ波（3kW、12基）を装着したトラクターで、土壌を加熱消毒する方法が実証試験されている（図2）。この装置を用いた試験では約60秒で土壌の温度が100℃に達し、病原菌や土壌線虫を防除することが可能であることが報

* Satoshi Horikoshi 上智大学 理工学部 物質生命理工学科 准教授,
マイクロ波サイエンス研究センター センター長

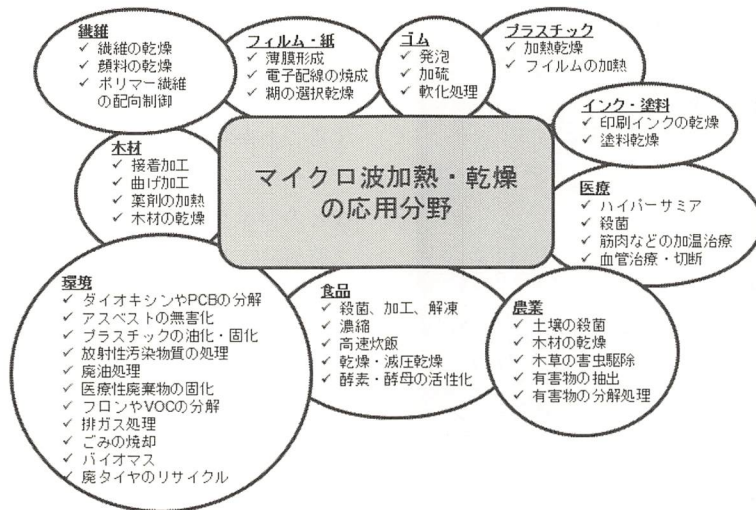


図1 マイクロ波加熱の応用分野

告されている。

土壌に含まれる化学汚染物質の分解についても様々な研究が行われてきた。Abramovitchらは、土壌に含まれている様々なPCB類 (Polychlorinated biphenyls)³⁾ やPAH類 (Polycyclic aromatic hydrocarbons)⁴⁾ のマイクロ波熱分解を行っており、その迅速分解には土壌に含まれる鉄成分が触媒的要素となって促進因子になっていることを示唆している。一方、マイクロ波の吸収を意識的に高めるため、マイクロ波吸収物質である酸化鉄⁵⁾ や活性炭⁶⁾ を土壌に混ぜ土壌含有汚染物質の分解を行った報告もある。

実際の土壌をオンサイトで浄化する装置も幾つか報告されている。土壌中の汚染物質の処理を行うため、マイクロ波アンテナを土壌に埋め込み、地中からマイクロ波を照射することでトリクロロエチレンなどの分解が行われている⁷⁾。また、広域にマイクロ波を照射できるアプリケーションャーを用いてPOPs (残留性有機汚染物質) の分解処理を行った事例もある。この手法では土壌表面から約10 cmの深さまで1200℃に加熱され分解が進行する。一方、土壌に含まれるVOC (揮発性有機化合物) 源を除去するために、ボウリングで開けた穴に導波管直接挿入し、VOCを含む土壌を急



図2 マイクロ波土壌熱殺菌トラクター

速加熱することで揮発浄化する実験のラボスケール試験も行われている⁸⁾。マイクロ波は土壌を短時間で高温に加熱ができることから、地中深くにホットスポット的に溜まったVOCを高速に気化させ、地上に設置した回収バックへ押し出し、土壌の浄化を達成することができる。既存の熱源では達成できない効果も示されている。このような土壌へのマイクロ波照射によるオンサイト処理は日本や欧米で積極的に行われてきた⁹⁾。

日本スピンドル製造(株)は土壌や飛灰中に含まれ

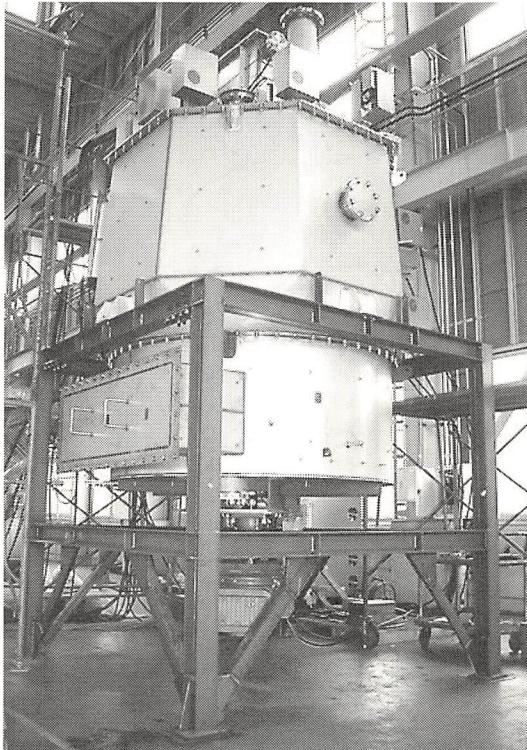


図3 土壌、飛灰、都市ごみ中のダイオキシンを分解するためのマイクロ波焼却炉

るダイオキシン類のマイクロ波処理装置を実用販売している（図3）。マイクロ波照射炉内へダイオキシンを含んだ土壌、飛灰、都市ごみなどを導入し、マイクロ波迅速加熱による高速熱分解が可能である。既存の熱処理法に比べ汚染物質自身が発熱することから炉の劣化が抑えられる利点がある。

土壌に含まれる汚染物質の抽出分析のために、マイクロ波を抽出熱源として用いる基礎研究が1980年ごろから行われてきた。すでに、多くの実験事例が報告されており、表1にそれらをまとめた。

2.2 水質

水中の殺菌にマイクロ波を用いた研究の歴史は古く、食品のマイクロ波殺菌技術から派生したと考えられる。古い研究では、湖などに発生したア

オコのマイクロ波による殺菌をオンサイトで行った事例がある³⁴⁾。飲料水湖沼でのアオコの発生は、悪臭の原因となり、またアオコ毒などが発生することから水環境保全に対して問題となる。ラボスケールにおける実験では、細菌、カビ、酵母などのマイクロ波殺菌を行うと、マイクロ波パルス照射により、殺菌効果が更に向上することが報告されている。しかし、マイクロ波が水に吸収されるため、既存法に比べ加熱に必要な消費電力とコストに問題があり、河川などの大量の水の浄化には向いていないともされている。

2.3 気相

気相中の汚染物質の浄化には化学触媒が用いられてきた。それらの多くは熱触媒としての利用が多く、その熱源にマイクロ波を用いる研究も古くからある。例えば、1980年頃には、塩素や臭素を有したハロゲン系ガスの分解を、マイクロ波照射下でNi、Fe、Coなどの金属還元触媒を用いて行われた³⁵⁾。気体はマイクロ波の吸収がないため、浄化触媒だけが短時間で高温に加熱され、さらに省エネ効果があることから様々な応用が考えられてきた。また、2000年ごろには貴金属触媒とマイクロ波を用いた脱ハロゲン³⁶⁾をはじめとした、様々な汚染気体の浄化研究が盛んに行われた³⁷⁾。例えば、自動車のマフラーに設置されている三元触媒の助熱源としてのマイクロ波利用が実用段階に入っている。寒冷地でエンジンを始動すると、触媒の温度が低いため、排ガス浄化を完全に行うことができないが、マイクロ波で触媒層を助熱することで、気温が低い場所でも触媒効率を向上させることが可能であることが報告されている。

2.4 放射能汚染物質

マイクロ波による放射能汚染物質の利用法として、使用済核燃料の再利用や不要廃棄物の処理などがある。使用済核燃料には未燃焼のウラン235や生成したプルトニウムなどが含まれており、これらは硝酸塩として抽出した後、分解させて酸化物に変化させて再利用される。この一連の操作

表 1 マイクロ波抽出法による土壌から抽出された汚染物質一覧

年	試料	汚染物質	文献
PAH (Polycyclic Aromatic Hydrocarbon)			
1986	土壌・食品	PAH	10)
1994	土壌・沈殿物	PAH	11)
1995	土壌	PAH	12)
1996	Polyurethane foam	PAH	13)
PCB (Polychlorinated Biphenyl)			
1995	土壌・沈殿物	PCB	14)
1996	海水	PCB	15)
1997	沈殿物	PCB	16)
1997	沈殿物	PCDD/F and PCB	17)
1999	火灰	PCB	18)
PCDD (Polychlorinated Dibenzo-para-Dioxins)			
1995	土壌・スラグ・灰・沈殿物	PCDD/F	19)
1996	土壌・沈殿物・廃棄物	PCDD/F	20)
Pesticide and other toxin			
1995	土壌・たい肥	Phenol, Pesticide/Cl	21)
1996	土壌	Pesticide/Cl	22)
1997	土壌	Phenoric compounds	23)
1998	土壌	Atrazine	24)
1999	土壌・水・有機溶媒	Triazine	25)
2000	土壌	Mono-phenols	26)
2001	土壌	Pesticide	27)
2002	土壌	Metribuzin	28)
2002	土壌	N-methylcarbamates	29)
2003	土壌	Carbamate pesticides	30)
2003	土壌	Chlorophenol	31)
2005	土壌	Organophosphorous pesticides	32)
2006	土壌・沈殿物	Aliphatic hydrocarbons	33)

(濃縮・乾燥・分解)における熱源として、マイクロ波が有望視されている。中でも、ウランやプルトニウムの脱硝はマイクロ波で短時間に均一加熱が進行することから³⁸⁾、六ヶ所再処理工場混合転換プロセスへの技術移転が行われており、実際に運用もされている(図4)。

原子力関係における不要廃棄物の処理についても実用化が進んでいる。例えば、原子力施設から発生したごみ(紙、布、木材、プラスチックなど)は燃焼法により処理されるが、その焼却灰は

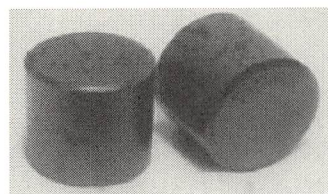


図 4 マイクロ波脱硝方法によるウラン二酸化物(UO₂)の焼結ペレット

自然界に散布することはできない。そのために、マイクロ波を用いてこの処理灰の溶融固化が行われている。従来の加熱法としてはガス燃焼や遠赤外線法などが利用されてきたが、これらは表面のみの加熱であるため効率が悪い。また、電熱ヒーターなどを用いた場合、それ自体が放射能汚染を受けるため、メンテナンスに伴い更なる汚染物質が発生してしまう。その点、マイクロ波は電波で加熱ができることから熱源などが放射能によって汚染されることはなく、灰の中から効率的に加熱を進めることができる。

原子炉に使われていたコンクリートの破壊にもマイクロ波が使用されている。コンクリートはマイクロ波の吸収率が低いため、そのほとんどがコンクリートを透過するが、コンクリート内部に含まれている水分に吸収され、コンクリート内部で水分の発熱を誘発する。この発熱は、周囲との温度差を生じるために熱応力による歪みが生じ、コンクリートが粉砕される。現在では遠隔操作によりこの粉砕処理は行われている。

2.5 廃棄物処理と貴金属回収

廃プラスチックのリサイクルにマイクロ波を利用した事例もある。(株)神戸製鋼所は、様々な汎用性プラスチックの中で、ポリ塩化ビニルがマイクロ波の吸収率が高いことを利用し、混合廃プラスチック中でのポリ塩化ビニルの選択加熱による脱塩素化技術を開発した。数分間のマイクロ波照射でほぼ100%の脱塩素に成功しており、廃プラスチックのフィードストックリサイクルにつながる技術として期待されている³⁹⁾。一方、マイクロ波を用いたポリ塩化ビフェニル(PCB)の脱ハロゲン反応についても積極的に検討している。PCBは熱に対して安定で、電気絶縁性が高く、耐薬品性に優れていることから、加熱や冷却用熱媒体、変圧器やコンデンサなど幅広い分野で利用されてきた。しかし、毒性も高く2016年までに処理が義務づけられている。東京電力ホールディングス(株)ではマイクロ波による迅速脱塩素化処理を用いてPCBの処理を行っており、この手法から有害

な副生物の生成が無いことを確認している⁴⁰⁾。

ステンレス鋼成型や加工に伴い発生したスラッジには、多量の有価金属が含まれていることから、その回収がマイクロ波で検討されている⁴¹⁾。NiOをモデルとし、グラファイトを用いたマイクロ波還元法を用いることで迅速に還元が進み、スラッジから有価金属の回収を行うことができることが報告されている。

3. 電磁波的效果(非熱的效果)

3.1 光触媒

前節まではマイクロ波を熱源として利用した事例を示したが、本節ではマイクロ波を電磁波エネルギー源として利用した研究を解説する。

白色顔料である二酸化チタンは光触媒として利用されてきた。光触媒は「水・酸素・紫外線」があれば汚染物質の分解を行うことができるため自然界にありふれたもので環境浄化を行うことができる。すでに、空気清浄、防汚、殺菌などの分野では広く実用化されており、私たちの身近なものにも数多く利用されている。一方、二酸化チタンを用いた水処理は既存法に比べ水処理に時間が掛かることから不向きとされてきた。この問題を解決するため、光触媒法と別の処理法を複合化した水処理装置が提案されてきたが、光触媒活性を向上させるための根本的な解決にはなっていない。筆者らは、マイクロ波(2.45 GHz)を光触媒の活性向上のためのエネルギーとして利用した。例えば、ローダミンB色素(RhB)を含んだ水の脱色分解をモデル反応として検討した(図5)。紫外線のみを二酸化チタン懸濁RhB水溶液へ照射したUV法に比べ、マイクロ波(2.45 GHz)と紫外線を同時照射するUV/MW法では、溶液の脱色が著しく進行し、二酸化チタン光触媒の問題点である分解時間を短縮させることに成功した⁴²⁾。マイクロ波を照射するとRhB水溶液の温度が上昇するため、この促進効果がマイクロ波による熱的分解促進効果でないことを検討するために、ヒーターによる通常加熱(CH: Conventional Heating)と紫外線照射を併用した分解(UV/

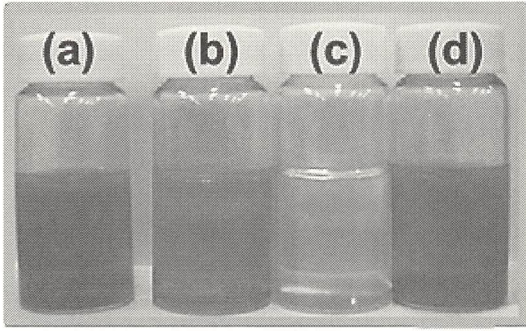


図5 各光触媒分解法によるローダミン B (RhB) 水溶液の脱色比較

(a)分解前の RhB 水溶液, (b) TiO₂ 懸濁 RhB 水溶液へ紫外線を照射 (既存の光触媒分解法: UV 法), (c) TiO₂ 懸濁 RhB 水溶液へマイクロ波と紫外線を同時照射 (UV/MW 法), (d) TiO₂ 懸濁 RhB 水溶液にヒーター加熱をしながら紫外線を照射 (UV/CH 法)⁴³⁾

CH 法) を行うと, マイクロ波照射と温度条件を一致させたヒーター加熱を用いても, 分解促進効果はほとんど見られなかった。マイクロ波は迅速加熱のための熱源と想われてきたが, 光触媒反応におけるマイクロ波の役割は熱的効果以外の影響があることが分かった。すなわち, 電磁波的效果 (非熱的効果) が光触媒活性を促進させると考えられる。

光触媒二酸化チタンによる有機汚染物質の分解効率, は, 光触媒使用量, 光の強度, 溶存酸素量によって大きく変化する。したがって, マイクロ波による触媒活性の度合いを調べるため, これらの条件が困難な状況で RhB の分解を全有機炭素量 (TOC) の減少量から評価した。

光触媒二酸化チタンの使用量を減らし, マイクロ波による触媒活性の促進効果を検討した (図 6

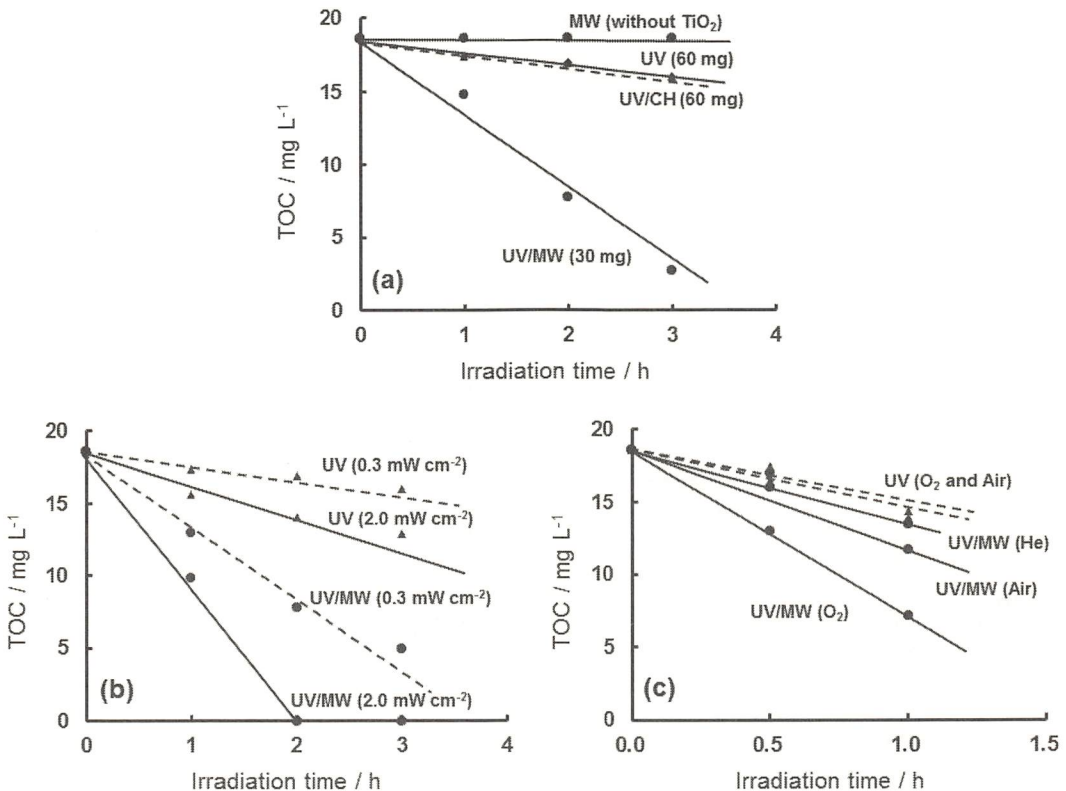


図6 UV 法および UV/MW 法を用いたローダミン B (RhB) の分解に伴う全有機炭素量 (TOC) の減少 (a)触媒量の比較, (b)光強度の比較, (c)溶存酸素の比較⁴³⁾

(a)。二酸化チタンを 60 mg 用いて UV 法で RhB の分解を行った系に比べ、二酸化チタンの使用量を半分 (30 mg) に減らしても、UV/MW 法を用いることで分解が約 1.5 倍促進することが分かった。また、マイクロ波を二酸化チタンが含まれない RhB 水溶液へ照射しても分解は進行しなかった。UV/CH 法による RhB の分解では UV 法の分解速度と同様な結果であった。

本実験では高圧水銀ランプを用いて、紫外線を光触媒へ照射しているが、紫外線 (360 nm) の光強度を変化させマイクロ波による光触媒の促進効果を検討した (図 6 (b))。0.3 mW・cm⁻² に調整した UV/MW 法と 2.0 mW・cm⁻² に調整した UV 法の比較より、光強度を 85% 程度減少させてもマイクロ波を照射することで 2.5 倍の分解促進効果が観測された。

光触媒二酸化チタンによる有機汚染物質の処理では、その強い酸化力によって分解が進行する。したがって、水中の溶存酸素量は有機汚染物質の分解効率を決定する重要な因子である。そこで、水中の溶存酸素量を酸素ガスのバブリングで増加させた UV 法と、分解効率を低下させる窒素やヘリウムガスによるバブリングで、溶存酸素量を低下させた UV/MW 法による RhB の分解を行っ

た (図 6 (c))。これらの条件において、RhB の分解速度に大きな差が見られなかった。低溶存酸素濃度条件で光触媒による水処理を行うと、分解効率が著しく低下するが、マイクロ波を照射することで分解効率を維持できることが示された。一方、酸素バブリングによる溶存酸素濃度を増加させた UV/MW 法では、UV 法に比べ RhB の分解が著しく促進した。光触媒を用いた水質汚染物質の分解において、触媒量、光強度、溶存酸素量の条件をマイクロ波照射により改善できるため、コスト、安全面、処理装置設計の観点から重要であると考えられる。

光触媒二酸化チタンにおけるマイクロ波効果は、既存の加熱方法では得ることができないため、単なる熱的效果ではなく非熱効果であると考えられる。そこで、溶液を冷媒によって冷しながらマイクロ波加熱を行い、溶液から熱を奪いながらマイクロ波照射を行った。マイクロ波加熱と冷媒による冷却を同時に行える光触媒反応容器を試作した (図 7 (a))⁴⁴⁾。冷媒としてマイクロ波の吸収のないシリコンオイルを冷却チャラーで -20℃ に冷やし、反応容器外表に着けたジャケットにより冷却した (UV/MW-Cool 法)。冷媒を流さない UV/MW 法では 20 分間のマイクロ波照射によっ

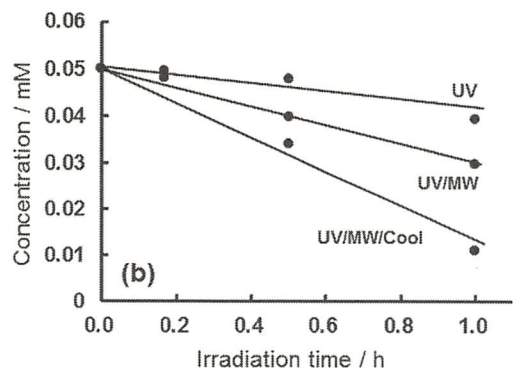
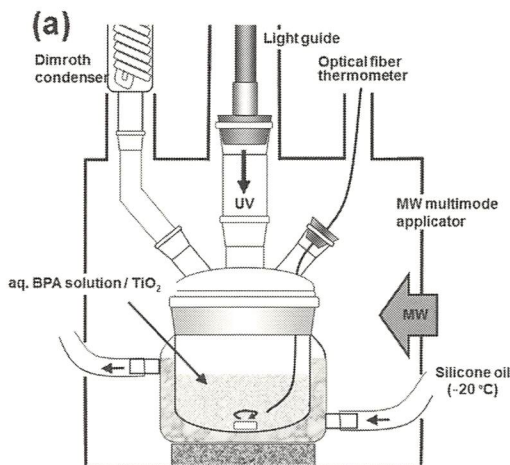


図 7 (a)冷却ジャケットを有したマイクロ波および紫外線同時照射装置, (b) UV 法, UV/MW 法, UV/MW-Cool 法を用いたビスフェノール A (BPA) の分解⁴⁴⁾

て水溶液の温度は77℃に達するが、UV/MW-Cool法では約20℃に水溶液の温度が保たれるように調整した。モデル有機汚染物質としてビスフェノールA (BPA) の水溶液を用いて、BPAの濃度低下から分解効率を検討した(図7(b))。UV法に比べUV/MW法は約1.9倍のBPA分解効率が示された。一方、UV/MW-Cool法(水溶液は20℃に保たれている)では、UV法に比べ約3.7倍の分解速度の向上が確認された。一般的に、化学反応におけるマイクロ波の役割は「熱」であると考えてきたが、光触媒反応ではマイクロ波の熱が触媒活性を妨げていることが明らかとなった。このような結果は、ラジカル反応による有機合成においても高い合成収率が観測されるため⁴⁵⁾、マイクロ波効果はラジカル反応に効果があると考えられる。

3.2 マイクロ波励起無電極ランプ

マイクロ波はプラズマプロセッシングのエネルギー源として広く用いられている。そこで石英アンブル内に封入したガスをマイクロ波でプラズマ化させ紫外線光源として利用した。この新しい環境浄化紫外線ランプは、マイクロ波をエネルギー源とした電極や電線を持たない紫外線ランプであることから、マイクロ波励起無電極ランプ(Microwave Discharged Electrodeless Lamp: MDEL)と命名した⁴⁶⁾。MDELは合成石英製のアンブル内にマイクロ波で励起するガス(水銀、アルゴン、窒素など)を封入した単純な構造で、

単にマイクロ波が照射されている場所に置くだけで、マイクロ波エネルギーを紫外線に変えることができる(図8)。また、無電極であるためランプの寿命が長く(電極の劣化がない)、複雑な形状や微小なサイズのランプの製作ができる利点がある。反応容器に入れた廃水にMDELを入れ、マイクロ波を照射するとMDELは廃水内部から点灯する。MDELは無電極であるため水に対する電気的な漏えい防止のためのシールドを用いる必要はなく、単に排水中に投げ込めば使える。照射された一部のマイクロ波は直接的に光触媒二氧化チタンへ照射されるが、残りはMDELにより紫外線に変換されるため、紫外線とマイクロ波の同時照射(UV/MW法)が市販の電子レンジを改造することなく利用できる。また、水中でランプを点灯することができることから、紫外線を効率よく二氧化チタンへ照射することができる。さらに、MDELから発生する紫外線(254および185nm)が高強度に発生するため、これらの光だけでも有機汚染物質の分解が進行することが分かった。

MDELの利点の一つとして無電極であるため小型化ランプの制作が可能なが挙げられる。そこで、10×5mmサイズのビーズ状のMDELを試作し(図9)、これを20個反応容器に入れ、難分解性物質であるペルフルオロオクタン酸(PFOA

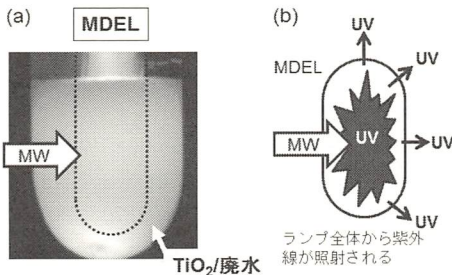


図8 水中で点灯しているMDELの(a)写真および(b)紫外線発光のイメージ



図9 ビーズ状MDELの写真⁴⁷⁾

； $C_8HF_{15}O_2$ ）水溶液を循環させながら分解を行った⁴⁷⁾。市販の低圧水銀ランプを用いたPFOAの分解に比べ、ビーズ状MDELを用いた分解では約17倍の分解速度が観測された。さらに、PRTR法第1種指定化学物質として指定されている、1,4-ジオキサン($C_4H_8O_2$)水溶液の分解では、既存の低圧水銀ランプに比べビーズ状MDELでは約33倍の分解促進が示された⁴⁸⁾。

MDELを用いた被災地における再生水の殺菌について、池に溜まった雨水を用いて実験を行った。実験装置はライフラインがない被災地を想定して、太陽光で駆動する装置を試作した(図10)。殺菌装置はシングルモードマイクロ波照射装置へビーズ状MDELを200個含めた反応容器を設置し、反応容器上部から雨水を連続導入することで殺菌を行った⁴⁹⁾。

反応容器は5cm程度の小さなものであるが、雨水を一度通すだけで95%以上の殺菌が完了した。また、ポンプを用いて循環させることで2回の反応容器通過で完全に殺菌が進行した。さらに、この装置を用いて農薬や色素の分解を行ったが反応容器を2~4回通過させることで分解が完全に進行した。図10に示した装置は実験用であるため大型であるが、実際には市販の電子レンジでもビーズ状MDELで同様な水の殺菌や処理を行うことができる。したがって、MDELを備蓄しておけば、災害時の緊急に必要な再生水の確保



図10 太陽光駆動型ビーズMDELを用いた水殺菌装置⁴⁹⁾

を行うことができる。

4. 最後に

アメリカ化学会が行っている化学物質のデータベースでは(CAS: Chemical Abstracts Service)、今現在の有機および無機化合物の総数は1278万種類登録されており、その数は分単位で増加している。生活に密着した新しい物資の中には、人類や生態系に影響がある物質もあるが、物質の使用速度に対して、その処理法の開発は追いついていない。したがって、既存の環境浄化法を効率化する手法の開発が迫られている。古くて新しいマイクロ波技術が、新しい環境浄化技術のアイディアを導き、現在困窮している環境保全問題を打破するための技術として、広く貢献できることを切に願う。

文 献

- 1) 堀越智, 篠原真毅, 滝澤博胤, 福島潤, マイクロ波化学, 三共出版(2013)
- 2) 谷脇憲, 小林有一, 飯嶋渡, 山下正照, 小谷一, 特開2004-298026
- 3) R.A. Abramovitch, H. Bangzhou, D.A. Abramovitch, S. Jiangao, *Chemosphere*, **38**, 2227 (1999)
- 4) R.A. Abramovitch, H. Bangzhou, D.A. Abramovitch, S. Jiangao, *Chemosphere*, **39**, 81 (1999)
- 5) G. Cravotto, S.D. Carlo, B. Ondruschka, V. Tumiatti, C.M. Roggero, *Chemosphere*, **69**, 1326 (2007)
- 6) X. Liu, G. Yu, *Chemosphere*, **63**, 228 (2006)
- 7) Z. Kawala, T. Atamańczuk, *Environ. Sci. Technol.*, **32**, 2602 (1998)
- 8) S. Horikoshi, M. Muratani, K. Miyabe, K. Ohmura, T. Hirowatari, M. Abe, N. Serpone, *J. Oleo. Sci.*, **60**, 375 (2011)
- 9) M. Pauli, T. Kayser, G. Adumiuk, W. Wiesbeck, 11th Inter. Conference Microwave and High frequency heating, Proceedings, p.270 (2007)
- 10) K. Ganzler, J. Bati, K. Valko, *J. Chromatogr.*, **371**, 299 (1986)
- 11) V. Lopez-Avila, R. Young, W. Beckert, *Anal. Chem.*, **66**, 1097 (1994)

- 12) J. Dean, I. Barnabasand, I. Fowlis, *Anal. Proceed. Incl. Anal. Comm.*, **32**, 305 (1995)
- 13) R. Lao, Y. Shu, J. Holmes, C. Chiu, *Microchem. J.*, **53**, 99 (1996)
- 14) V. Lopez-Avila, J. Benedicto, C. Charan, R. Young, *Environ. Sci. Technol.*, **29**, 2709 (1995)
- 15) K. Hummert, W. Vetter, B. Luckas, *Organohalogen Compounds*, **27**, 360 (1996)
- 16) Y. Shu, C. Chiu, R. Turle, T. Yang, R. Lao, *Organohalogen Compounds*, **31**, 9 (1997)
- 17) C. Chiu, G. Poole, M. Tardif, W. Miles, R. Turle, *Organohalogen Compounds*, **31**, 175 (1997)
- 18) 高岡昌輝, 高田純一, 武田信生, 藤原健史, 廃棄物学会論文誌, **10**, 331 (1999)
- 19) M. Schlabach, A. Biseth, H. Glmdersen, M. Oehme, *Organohalogen Compounds*, **23**, 105 (1995)
- 20) C. Chiu, G. Poole, Y. Shu, R. Thomas, R. Turle, *Organohalogen Compounds*, **27**, 333 (1996)
- 21) V. Lopez-Avila, R. Young, R. Kim, W. Beckert, *J. Chromatogr. Sci.*, **33**, 481 (1995)
- 22) J. Fish, R. Revesz, *LC-GC*, **14**, 230 (1996)
- 23) M.P. Liompart, R.A. Lorenzo, R. Cela, K. Le, J.M.R. Bélanger, J.R.J. Peré, *J. Chromatogr. A*, **774**, 243 (1997)
- 24) G. Xiong, J. Liang, S. Zou, Z. Zhang, *Anal. Chim. Acta*, **371**, 97 (1998)
- 25) G. Xiong, B. Tang, X. He, M. Zhao, Z. Zhang, *Z. Zhang, Talanta*, **48**, 333 (1999)
- 26) M.A. Crespín, M. Gallego, M. Valcárcel, *J. Chromatogr. A*, **897**, 279 (2000)
- 27) E.A. Hogendoorn, R. Huls, E. Dijkman, R. Hoogerbrugge, *J. Chromatogr. A*, **938**, 23 (2001)
- 28) E.N. Papadakis, E. Papadopoulou-Mourkidou, *J. Chromatogr. A*, **962**, 9 (2002)
- 29) R.C. Prados-Rosales, M.C. Herrera, J.L. Luque-García, M.D. L. d. Castro, *J. Chromatogr. A*, **953**, 133 (2002)
- 30) L. Sun, K. Lee, *J. Chromatogr. A*, **1014**, 165 (2003)
- 31) M-C. Wei, J-F. Jen, *J. Chromatogr. A*, **1012**, 111 (2003)
- 32) A. Serrano, M. Gallego, *J. Chromatogr. A*, **1104**, 323 (2006)
- 33) C. Padrón-Sanz, R. Halko, Z. Sosa-Ferrera, J.J. Santana-Rodríguez, *J. Chromatogr. A*, **1078**, 13 (2005)
- 34) 佐藤誠吾, 霞ヶ浦水質浄化プロジェクト・フェーズ I 研究成果集 (茨城県科学技術振興財団) p.192 (2002)
- 35) T.R.J. Dinesen, M.Y. Tse, M.C. Depew, J.K.S. Wan, *Res. Chem. Inter.*, **15**, 113 (1991)
- 36) M.T. Radoiu, I. Calinescu, D.I. Martin, R. Calinescu, *Res. Chem. Intermed.*, **29**, 71 (2003)
- 37) J. Tang, T. Zhang, D. Liang, H. Yang, N. Li, L. Lin, *Appl. Catal. B: Environ.*, **36**, 1 (2002)
- 38) 細馬隆, 市毛浩次, 高橋芳晴, サイクル機構技報, **24**, 11 (2004)
- 39) 中尾昇, 理研シンポジウム, 有機塩素化合物分解のサイエンスとテクノロジー Part 2 (2004)
- 40) 伊藤鉦一, 小川仁, 梅田陽子, 特開 2007-222696
- 41) N. Yoshikawa, K. Mashiko, Y. Sasaki, S. Taniguchi, H. Todoroki, *ISIJ Int.*, **48**, 690 (2008)
- 42) S. Horikoshi, N. Serpone, H. Hidaka, Proc. 7th Intern. Conf. on TiO₂ Photocatalytic Purification Treatment of Water and Air, p.102 (2000)
- 43) 堀越智, 阿部正彦, 色材協会誌, **82**, 69 (2009)
- 44) S. Horikoshi, M. Kajitani, N. Serpone, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **188**, 1 (2007)
- 45) S. Horikoshi, J. Tsuzuki, M. Kajitani, M. Abe, N. Serpone, *New J. Chem.*, **32**, 2257 (2008)
- 46) 堀越智, 阿部正彦, 色材協会誌, **81**, 21 (2008)
- 47) S. Horikoshi, A. Tsuchida, H. Sakai, M. Abe, N. Serpone, *J. Photochem. Photobiol A: Chem.*, **222**, 97 (2011)
- 48) 堀越智, 土田晃大, 阿部正彦, 水環境学会誌, **34**, 89 (2011)
- 49) S. Horikoshi, T. Nishimura, H. Tsutsumi, N. Serpone, *Chem. Eng. Techn.*, **39**, 102 (2016)

マイクロ波による木質バイオマスの バイオエタノール・有用化学品原料への変換

Conversion of Woody Biomass to Bioethanol and Useful Chemicals by Microwave Processing

渡辺隆司*

地球温暖化が深刻化するにしたいがい、唯一の再生可能資源であるバイオマスからバイオ燃料や化学品・機能性材料を製造するバイオリファインリーの確立が急がれている^{1~7)}。本稿では、マイクロ波リグニン分解反応を利用して、木質バイオマスをラボスケールからベンチプラントスケールでバイオエタノールや化学品原料に変換する取り組みを紹介する。

1. バイオマス処理用ベンチスケールマイクロ波照射装置

1980年代に、マイクロ波反応のバイオマス酵素糖化前処理法が発表された後^{8~10)}、バイオマス前処理のための連続式マイクロ波照射装置が初めて開発された^{11, 12)}。この装置ではマイクロ波は金属容器内に照射され、金属壁での反射を繰り返すうちに金属容器より小径の円筒セラミック管内を通過する木質バイオマスにマイクロ波が照射される。この装置は木質バイオマスを流しながら連続的にマイクロ波前処理ができるが、円筒セラミック管が高価なためバイオエタノール生成を目的とする場合には、設備費がかさみ、採算性に課題が生じる。また、セラミック管のスケールアップが難しい。このため、京都大学生存圏研究所と日本化学機械製造(株)は、NEDOのバイオエタノールプロジェクトにおいて、セラミック管を用いず、ステンレスパイプ内に圧力を封入してバイオマススラリーを連続処理するマイクロ波照射装置を開発した(図2)^{1~5, 13~16)}。本装置の特徴は、マイクロ波発生器から金属管までのマイクロ波照射

部を1つのユニットとして捉え、生産スケールに応じて複数台のユニットを導入できる点にある。マイクロ波源としては5 Kwの2.45 GHz帯マグネトロン3台を用い、マイクロ波整合器においてインピーダンス整合をとりマイクロ波を金属パイプ内に入射させる。この装置は、セラミック管を使わずステンレスパイプを反応容器としたことで装置のコストを大きく下げること成功した。この装置を用いて、ユーカリ材をマイクロ波前処理し、20%固形分濃度で酵素糖化し、発酵収率95%以上でバイオエタノールを生産した(図2)。しかしながら、この装置は、マイクロ波整合器、パワーモニター、アイソレーターなどの付帯部品と工業用マグネトロンを使用する点から、さらなるコスト削減を目的として、被加熱物の複素誘電特性を取り入れた3次元電磁界シミュレータによる計算機実験と実測実験を組み合わせることにより、上記の付帯設備類を用いることなくマイクロ波を反応系内に高効率で導入するタワー型のマイクロ波反応装置を開発した(図3)¹⁷⁾。この装置は、安価な1.5 Kwの民生用マグネトロンを8台組み合わせ、50 Lの反応容器を加熱する。この

* Takashi Watanabe 京都大学 生存圏研究所 バイオマス変換分野 教授