環境化学に利用されるマイクロ波技術

堀越　智
上智大学

マイクロ波，環境保全技術，低環境負荷プロセス，光触媒，マイクロ波励起無電極ランプ

1．はじめに

家庭用電子レンジが販売されてから60年以上が経過し，一般的には“マイクロ波＝電子レンジ”として認識されている。化学工業分野においても，セラミックスの焼結，液晶原料の合成，ナノ粒子連続合成，固体触媒の合成などのさまざまな分野に応用されてきた。一方，環境分野におけるマイクロ波の利用は，汚染物質の抽出によく用いられているが，それ以外の新しい利用技術も研究が進んでいる。環境への適用を大別すると，①グリーンケミストリーに代表される，省エネで環境低負荷のプロセスへの適用，②環境汚染物質の分解処理技術（殺菌も含む）への適用，③マイクロ波レーダを用いた環境調査などである。本稿では，紙面の都合もあるので，①と②に着目し，実例をもとに解説する。

2．省エネ・低環境負荷プロセスへの適用

2.1　グリーンケミストリーへの発展

1980年代より報告され始めた，マイクロ波有機合成の研究は，極性溶媒であるジメチルスルホキシド（DMSO），N, N–ジメチルホルムアミド（DMF），エチレングリコールなどの比較的高沸点の極性溶媒を用いた研究が主流であった。2000年ごろから，研究者の興味は無溶媒条件下での固相反応に移り，更にマイクロ波に適した触媒などの開発が進んだことから，無溶媒触媒反応などのグリーンケミストリー的研究が盛んに行われている。マイクロ波触媒反応では，実験条件によって一種のホットスポットが発生することから，開放系でも高圧条件下と同様な効果が起こることが知られている。近年では，マイクロ波効果を生かした有機合成の研究が中心を占めている。

2.2　VOC低減へのマイクロ波利用

日本における揮発性有機化合物（Volatile Organic Compounds：VOC）の発生量は15万トン/年（2000年度調べ）であり，その内の56％が塗装分野から発生している。我が国では2010年度までにVOC排出量を3割削減（2000年度比）する目標があったため，水性合成樹脂の販売量が増加し，現在では合成樹脂塗料販売の半分以上を占めるようになった。このような塗料は低分子量のポリマー原料を架橋剤により熱重合塗膜するため，マイクロ波加熱が用いられている。既存の熱風加熱乾燥法に比べマイクロ波加熱法は，乾燥時間の短縮や乾燥室の小型化に伴う生産性の向上に加え，省エネが実現できる。また，既存の加熱法とは熱分布が異なるため，塗料とプラスチックの密着性が高く，高品質な塗膜を作成できることが知られている。低環境負荷プロセスを後押しする技術としてマイクロ波が利用されている。

3．マイクロ波を用いた環境保全技術

3.1　土壌浄化への適用

環境立国を掲げる我が国において，環境保全やエネルギー問題に対する技術開発は優先課題であり，マイクロ波を技術革新のために利用する研究が盛んに行われている。ここ数年の間，これらの分野へマイクロ波を利用した事例が著しく増加し，その一部はすでに実用化されている。例えば，マイクロ波迅速熱分解を用いた土壌中のポリ塩化ビフェニール（PCB）類や多環式芳香族炭化水素（PAH）類の分解例が世界中で報告されてきた。天然土壌へマイクロ波を照射すると，土壌に含まれる酸化鉄がマイクロ波により加熱され，一種の化学触媒となり，土壌に含まれる毒性の高い汚染物質の分解を行うことができる。我が国でも，土壌，飛灰，都市ごみ中に含まれるダイオキシン類の分解処理が可能な，マイクロ波大型処理炉がすでに運用されている（図1）。短時間でダイオキシンを処理することがで

図1　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大型焼却炉（日本スピンドル製造（株）製）

© 2012 The Institute of Electrical Engineers of Japan.

きるだけではなく，土壌，飛灰，都市ごみ自身がマイクロ波によって自己発熱することから，炉自体の温度は低く，熱による金属の劣化を抑えられ，炉（装置）の寿命が長くなる利点もある。

3.2　放射能汚染物質の処理への適用

放射能汚染物質への適用例として，原子炉に使われるコンクリートの破壊にマイクロ波の利用が期待されている。これらのコンクリートは放射線で汚染されているため，人力による掘削作業は難しい。また，掘削重機の放射能汚染も進むため，容易に掘削部のメンテナンスをすることができない。そこで，マイクロ波照射装置が設置された遠隔操作ロボット重機の開発が進んでいる。コンクリートはマイクロ波の吸収率が低いため，そのほとんどが透過するが，コンクリート内部に含まれている微量な水分が選択的にマイクロ波を吸収する。その結果，コンクリート内部で水の急速加熱が進み，周囲との温度差を生じるために熱応力による歪（ひず）みが生じ，コンクリートの粉砕が進む。マイクロ波加熱は非接触的に電波で加熱することから，放射能による熱源や装置の汚染が進みにくい。

3.3　水処理への適用

数十年前までは，水処理の分野でマイクロ波の利用は加熱殺菌が主であったが，ここ十数年の間，触媒などと組み合わせることで汚染物質の分解などにも利用できることが分かり，これからの新しい環境保全技術としても期待されている。例えば，環境触媒として知られている，二酸化チタン（TiO_2）光触媒の活性向上に利用されている。一般的に，二酸化チタンを用いた水処理には“水・酸素・紫外線”が必要であり，いずれも自然界にありふれたものである。しかし，水質汚染物質の分解速度が，既存の処理法（オゾンや紫外線など）に比べ，著しく遅いことから大型化には適していないと考えられてきた。筆者らは，マイクロ波と紫外線を光触媒二酸化チタンへ同時に照射することで，水質汚染物質の分解処理が著しく促進することを発見した。

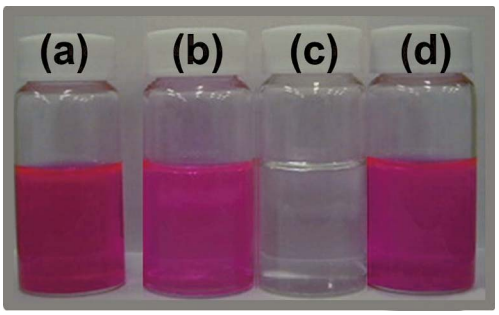

図２　各分解法によるローダミンＢ（RhB）水溶液の脱色比較
(a)分解前の RhB 水溶液，(b)TiO_2 へ紫外線を照射（既存の光触媒分解法），(c)TiO_2 へマイクロ波と紫外線を同時照射，(c)ヒータで加熱をしながら TiO_2 へ紫外線を照射

各分解法を用いたローダミンＢ（RhB）色素水溶液の脱色比較を図２に示す。分解前の RhB 水溶液（図２a）に比べ，既存の光触媒反応である紫外線のみを二酸化チタンへ照射する分解法では（図２b），若干の脱色が観測された。一方，マイクロ波（2.45 GHz）と紫外線を同時照射した複合法では（図２c），RhB の脱色が著しく進行し透明になった。すなわち，マイクロ波を用いることで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。ここで，マイクロ波の照射は水溶液の温度を上昇させることから，ヒータによる加熱と紫外線照射を併用し，RhB の分解を行った（図２d）。この時，マイクロ波照射と同じ温度条件でヒータ加熱を行ったが，二酸化チタンの触媒活性を促進させることはできず，既存の熱源では得ることのできない，一種の非熱効果を示唆した[1]。

マイクロ波と紫外線を二酸化チタンへ照射することで，水質汚染物質の多くは迅速に分解することが分かったが，この装置をスケールアップするには光源が問題になる。二酸化チタン光触媒反応に必要な紫外線ランプをマイクロ波照射装置内に設置することは，ランプの電極がマイクロ波による金属放電を起こすため難しい。この問題を克服するために，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を開発し，これをマイクロ波励起無電極ランプ（Microwave discharged electrodeless lamp：MDEL）とした[2]。MDEL は，合成石英製のアンプ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）を封入した構造になっており，電極や電線を必要としない。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３）。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を製作できるという利点がある。

除草剤が含まれる水溶液へ二酸化チタン粉末を分散させ，そこに MDEL を投げ込み，マイクロ波を照射した。照射されたマイクロ波は，農薬水溶液の加熱や二酸化チタン光触媒の活性促進以外に，MDEL の点灯にも利用され

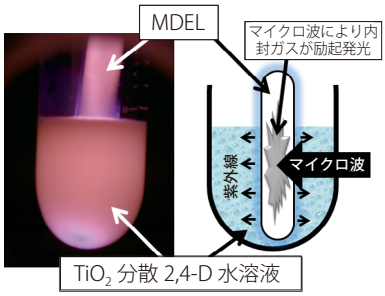

図３　マイクロ波励起無電極ランプおよび二酸化チタンを用いた２,4–ジクロロフェノキシ酢酸除草剤（2,4–D）の分解

る。MDEL はランプ全体から紫外線（254 nm および 185 nm）が照射されるので，効率的に二酸化チタンへ紫外線を供給することができる。また，エネルギー源がマイクロ波だけであることから，電子レンジで水処理を行うこともできる。市販の紫外線ランプと二酸化チタンを組み合わせた分解法（マイクロ波は照射しない）に比べ，MDEL と二酸化チタンを組み合わせた分解法は，約 86 倍の分解促進が示された。このランプから発生した真空紫外光は空気中の酸素に吸収されることなく直接的に排水へ照射できる。更に，MDEL をビーズ状に小型化し[3]，一種のカラムのように反応容器に詰め込むことで，フッ素系難分解汚染物質（PFOA）なども迅速に分解することができる。また，MDEL は VOC の処理にもその効果が示されており，マイクロ波の特徴を生かした新しい処理法であると考えられる。

3.4　マイクロ波選択加熱を利用したエネルギー輸送

我が国は石油資源のほとんどを海外に依存していることから，クリーンな石油代替エネルギーへの転換が求められている。一方，国内で生産できるエネルギー量には限界があり，新エネルギーの輸入についても検討が進められている。中でも水素エネルギーは，石油代替エネルギーとして注目が集まっており，大量かつ安価に生産する技術が研究されている。しかし，気体である水素を輸入するには輸送手段に問題があり，水素の液化技術が求められる。その一例として，水素ガスを安定な有機溶媒に化学結合させ，常温液化状態で輸送または貯蔵し，使用前にインフラ設備で有機溶媒から水素を取り出すことが提案されている。この手法の利点は，有機溶媒を輸送することから石油類の移動手段（タンカーやトレーラ）を利用することができる点である。筆者らは，有機溶媒から水素を獲得するプロセスを，マイクロ波と金属担持触媒を用いて行った。モデル反応として，プラチナ（Pt）触媒を担持した活性炭を金属担持触媒とし，テトラリン（有機溶媒）から水素獲得を行った[4]。マイクロ波加熱法では既存のマントルヒータを用いた加熱に比べ，2 倍以上の水素が獲得できた。この理由として，テトラリンはマイクロ波の吸収がないことから，ほとんど加熱は進行しない。一方，テトラリン中に分散させた Pt/活性炭触媒は，マイクロ波による選択加熱が進行し（図 4 a），触媒表面温度が短時間で数百度に上昇する。実際に水素が発生する場所は触媒表面であり，マイクロ波加熱では選択的に触媒だけを加熱することができるため，効率的に水素の獲得を行うことができる。一方，既存の方法では反応系全体を加熱しなければならないため（図 4 b），非常に効率が悪い。更に，同じ量の水素を獲得するために必要な消費電力を，マイクロ波加熱を用いることで 40% 以上削減できることが分かった。

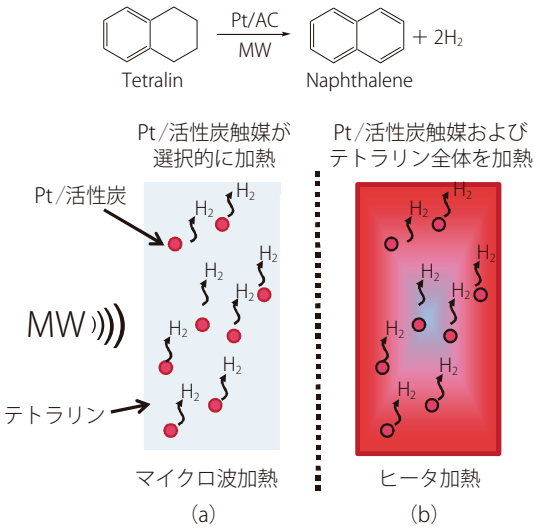

図 4　Pt/活性炭触媒を用いたテトラリンから水素獲得反応のイメージ図：(a) マイクロ波加熱・(b) ヒータ加熱

4. おわりに

環境保全と一概に言ってもさまざまな意味を持っている。生活に密着した新しい物質の中には，人類や生態系に影響のある物質もあり，既存の環境浄化法に代わる新たな処理技術の開発が迫られている。一方，化学合成法（ものづくり）や乾燥分野においてもマイクロ波は新たな熱源として期待されている。ものづくり（合成）は環境（分解）と正反対に考えられがちであるが，マイクロ波によって反応時間を著しく短縮させられれば，消費エネルギーを抑え，CO_2 排出量の減少を進めることができ，結果としては環境保全に貢献することになる。古くて新しいマイクロ波法を用いた環境保全の研究は，今後更に発展するであろう。

文　献

（1）堀越　智，阿部正彦：「マイクロ波を用いた化学 - 環境保全への展開」，色材協会誌，Vol. 82, pp.69–75（2009）
（2）堀越　智，阿部正彦：「マイクロ波励起無電極紫外線ランプ（MDEL）を用いた環境保全」，色材協会誌，Vol. 81, pp.21–30（2008）
（3）堀越　智，土田晃大，阿部正彦：「新規粒状マイクロ波励起無電極ランプを用いた 1,4- ジオキサンの光分解」，水環境学会誌，Vol. 34, pp.89–93（2011）
（4）Y. Suttisawat, S. Horikoshi, H. Sakai, and M. Abe : “Hydrogen production from Tetralin over microwave-accelerated Pt-supported activated carbon”, J. Hydrogen Energy, Vol. 35, pp.6179–6183（2010）

堀越　智
ほりこし・さとし
2006 ～ 2008 年上智大学助教，2008 ～ 2011 年東京理科大学講師・准教授，2011 年～上智大学准教授，（兼務職）：東京学芸大学非常勤講師，日本学術振興会先導的委員会幹事，日本電磁波エネルギー応用学会副理事長，材料技術研究協会理事，International Microwave Power Institute（アメリカ）理事，Journal of Microwave Power and Electromagnetic Energy 誌エディター。