

総 説

J. Jpn. Soc. Colour Mater., 82 [2], 69–75 (2009)

—マイクロ波を用いた化学—

環境保全への展開

堀越 智*・†・阿部 正彦*

1. はじめに

読者の方は“マイクロ波”と聞いて何を思い浮かべるであろう？

電子レンジや通信機器などを想像する読者が多いと思う。マイクロ波とは波長が約1cm～1mの電波の一種であり、名前に使われている“マイクロ”とは電波の中で最も短い波長域という意味である。誤解されがちだが、波長がマイクロメーターという意味ではない。この電波を加熱に使用するという着想はまったくの偶然から生まれたと言われている。レイセオン社（アメリカ）のレーダー技師が、ポケットの中のピーナッツ・クラスター・バーが溶けたことにヒントを得て、食べ物の調理技術として転用した。この出来事は、たびたびセレンディピティの例として取り上げられている有名な話である。レイセオン社はマイクロ波による調理について1946年に特許をとり、1947年には最初の電子レンジを発売した。初めて試験された食べ物はポップコーンであり、いかにもアメリカ人らしい。その後、1965年には家庭向けの電子レンジが発売されて以来、世界中で爆發的に普及したと言われている。

マイクロ波や高周波を利用した熱源は、薬品、繊維、茶、たばこの乾燥、プラスチックの成形、木材の接着などの実例が1949年頃にはすでに報告されており、この技術に対する当時の期待は大きかったことがうかがえる。最近では、食品乾燥やゴムの加硫、セラミックスの焼結、がん治療（ハイパーサーミア）など幅広い産業分野で実用化されている。化学分野においてもマイクロ波は多数の利用報告があり、中にはマイクロ波独自の効果を検討した研究もある。単なる熱源の域を超えた新しい技術として期待されている。一方、環境分野におけるマイクロ波の利用は、そのほとんどが殺菌の熱源として利用してきた。しかし近年では、触媒などと組み合わせることで、汚染物質の著しい分解効果が示され、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。

2. マイクロ波加熱原理（誘電加熱）

マイクロ波による加熱は誘電加熱と呼ばれており、マイクロ波エネルギーが分子の運動を誘発し、その結果として摩擦による発熱が起こる。マイクロ波が誘電体（電気伝導度の小さい物質）に照射されると、その誘電体の内部に浸透して電界と磁界を生じさせる。通常、誘電体は陽イオンと電子が対になった、いわゆる電界ゼロの状態で存在しているため、マイクロ波の電界により誘電分極が生じ、極性分子が電界の方向に整列する。このとき、電界の向きは周波数に依存して逆転するため、極性分子の向きも逆転する。電子レンジなどに利用されているマイクロ波の周波数は2.45GHzであり、1秒間に24億5000万回の振動を繰り返すことになる。そのため、分子の相互間で激しい摩擦が生じ、その摩擦熱によって物質が発熱する。このとき、誘電加熱によって誘電体の単位体積当たりに発生する熱エネルギーは次式であらわされる。

$$P = \frac{5}{9} E^2 f \epsilon' \tan \delta \times 10^{-10} \text{ (W/cm}^{-3}\text{)}$$

(E：電界強度 (V/m) ; f：周波数 (Hz) ; ε'：誘電体の比誘電率 ; tanδ：誘電体の損失角)

マイクロ波による加熱効率を考えた場合、電界強度や周波数が



[氏名] ほりこし さとし
 [現職] 東京理科大学総合研究機構 講師
 [趣味] 料理、ゴルフ、世界の郷土料理を食べる
 [経歴] 2006年～2008年上智大学理工学部化学生科助教、2008年～東京理科大学総合研究機構講師（兼務職）。2006年～日本電磁波エネルギー応用学会理事、2006年～産業技術総合研究所外研研究员、2007年～東京学芸大学非常勤講師、2007年～核融合科学研究所共同研究员、2008年～電気通信大学非常勤講師、2008年～上智大学理工学部物質生命理工学科客員准教授、2008年～材料技術研究協会理事。



[氏名] あべ まさひこ
 [現職] 東京理科大学理工学部工業化学科および総合研究機構 教授
 [趣味] 読書
 [経歴] 昭和47年3月東京理科大学大学院工学研究科工業化学科専攻修士課程修了、昭和47年4月東京理科大学理工学部工業化学科助手着任後、実験講師、講師、助教授を経て平成9年より同学および同学総合研究機構教授を兼務。平成20年2月より本協会会長。

受付日：2008年10月9日 受理日：2008年10月21日
 Microwave Chemistry — Development with Environmental Protection
 Satoshi HORIKOSHI *† and Masahiko ABE *
 *東京理科大学総合研究機構
 千葉県野田市山崎2641 (〒278-8510)
 †Corresponding Author, E-mail : horikosi@rs.noda.tus.ac.jp

一定であれば比誘電率と損失角が大きいほど発熱されやすいことになる。比誘電率と損失角の乗は誘電損失としてあらわせるので（比誘電率 (ϵ') × 損失角 $(\tan\delta)$ = 誘電損失 (ϵ'') ），誘電損失を調べることが発熱を判断するための手がかりになる。一方、同じ物質に対しては周波数を変化させることで発熱量が異なる。筆者らは、5.8 GHz と 2.45 GHz マイクロ波を用いてさまざまな有機溶媒に対する周波数効果を検討した^{1,2)}。その結果、有機物に対するマイクロ波の周波数特性は大きく、それらを決定する因子として浸透深さが重要であることを提示した。

マイクロ波は、誘電体に吸収された後、熱エネルギーに変わるために次第に減衰する。すなわち、マイクロ波は誘電体に対して浸透できる距離が決まっており、それらのデータは浸透深さとして示すことができる^{1,2)}。誘電損失の小さい物質ほどマイクロ波が浸透しやすい。言い換えれば、マイクロ波が吸収されやすい物質ほど深くまで侵入できることになる。浸透深さの距離が長いテフロンやガラス、石英などはマイクロ波を透過するため、電子レンジの容器などに利用されている。一方、水を大きな容器に入れて温めようとしても、水の浸透深さ以上にはマイクロ波が照射されないので、表面しか温まらないことになる（実際には対流によって温まることが多い）。

同じ物質に対しても誘電損失や浸透深さは、周波数、温度、物質の状態によって変化する。筆者らが測定した結果では、23 °C の水の誘電損失はおおよそ 12 であるのに対し、90 °C ではおおよそ 3 であった。すなわち、温度が高くなるとマイクロ波による加熱効率が低くなることになる。一方、氷の誘電損失は限りなくゼロに近い値であった。液体に比べ固体になるとマイクロ波の吸収率は著しく低くなる。冷凍食品がマイクロ波によってなかなか温まらない理由はここにある。マイクロ波により加熱された冷凍食品の一部が溶けると、そこへマイクロ波が集中し解凍斑が生じる。そのため、電子レンジではマイクロ波の照射強度を変え、一種のパルス照射を行っている。

3. マイクロ波を用いた環境保全技術

3.1 マイクロ波殺菌

マイクロ波殺菌の歴史は古く、おもに食品の殺菌技術として用いられてきた。この技術は通常の加熱殺菌に比べ、食品の内部から短時間で加熱が進むため、熱による品質の低下を抑える効果がある³⁾。マイクロ波殺菌は従来の加熱殺菌（伝導や対流）と比較して、食品の日もちが良いことなどから、マイクロ波の特殊効果などが期待されてきた。これは単なる加熱殺菌では得られないことから、電気的な非熱殺菌作用の存在が考えられている。マイクロ波の非熱殺菌作用の可能性として、生体構成分子の極性基やイオンなどが交番電界中で作用し、タンパク質や核酸などの構造変化などが予想されている。また、交番電界の作用により酵素が活性化され、殺菌が促進されるなどの報告がある。しかし、これらの研究は30年以上議論されてきたが、その真意は未だ解明されていない。このような摩訶不思議なマイクロ波殺菌を環境浄化へ展開すべく、さまざまな研究が行われてきた。

佐藤らは、湖などに発生したアオコのマイクロ波による殺藻をオンラインで行った⁴⁾。飲料水用湖沼でのアオコの発生は、

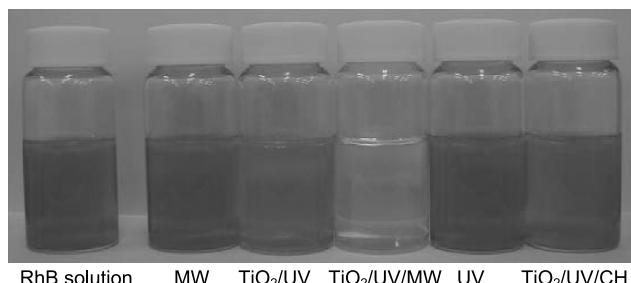


Fig. 1 Visual comparison of the color fading of rhodamine B (RhB). (巻頭カラー写真参照)

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において解決しなければならない問題である。彼らは、マイクロ波効果を検討するため、ラボスケールにおいて細菌、カビ、酵母などをモデルとし、マイクロ波非熱殺菌の実験を行った。同一の殺菌温度によるマイクロ波およびヒーター加熱の比較実験から、マイクロ波の非熱殺菌作用を予想している。また、マイクロ波をパルスで照射することにより、殺菌効果がさらに向上することも示唆している。しかし、その原理を追求するためには菌のサイズによるマイクロ波の影響を検討したが、その解明には達していない。

3.2 マイクロ波と光触媒を用いた水処理

光触媒である二酸化チタン (TiO_2) は1980年初頭より水質や空気の浄化のための環境触媒として世界中で基礎研究が進められてきた。しかし、水処理の実用化（大型化）はほとんど進んでいない。その背景として、既存の分解処理法（オゾンや紫外線照射法など）に比べて処理速度が遅い点が挙げられる。筆者らは、この問題を解決するべく、マイクロ波 (2.45 GHz) 技術を光触媒活性の向上に利用してきた。波長 12.4 cm のマイクロ波 (2.45 GHz) のフォトンエネルギーは約 1×10^{-5} eV であり、化学結合を切断するほどのエネルギーは有していない。そのため、光触媒の活性は促進させることはできないと常識的に思われてきた。

筆者らは、マイクロ波を光触媒法と組み合わせることでその触媒活性を向上させることに成功した。赤い色素であるローダミン B (RhB) の分解結果からこの技術を紹介する (Fig. 1)^{5,6)}。 TiO_2 を含んだ RhB 水溶液へ紫外線を照射した方法 (左から 3 番目) に比べ、紫外線とマイクロ波を同時に照射することで (右から 3 番目)、著しい分解促進が観察された。その色素水溶液は短時間で分解されて透明の水になった。このとき、マイクロ波を照射することで RhB 水溶液の温度が上昇したことから、 TiO_2 を含んだ RhB 水溶液をヒーターにより加熱 (右端) しながら紫外線照射を行った。しかし、RhB の分解速度は促進されなかつたため、光触媒におけるマイクロ波効果は、既存の熱的効果では得られないことがわかった。その後、別の色素、農薬、内分泌かく乱物質、界面活性剤、高分子、生体物質などを試した結果、一部を除いてマイクロ波の照射とともに光触媒分解の促進効果が認められた。これらの分解において、ヒーター加熱では決して得られない分解促進効果があることも示唆された。

内分泌かく乱物質の疑いがあるビスフェノール A の分解では、紫外線のみを照射した分解法 (TiO_2/UV 法) に比べ、 $TiO_2/UV/MW$

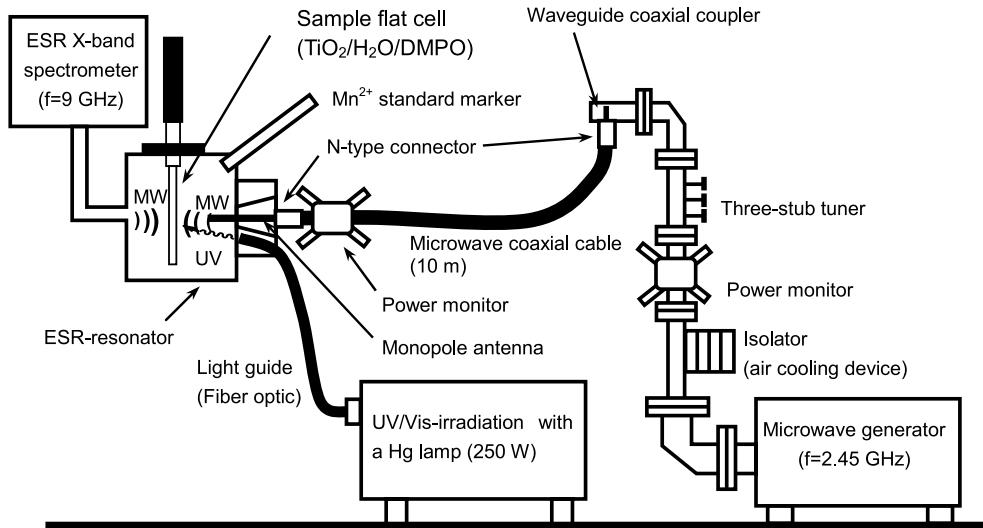


Fig. 2 Experimental set-up of novel ESR equipment with connected UV lamp and microwave device.

法を用いると約2倍の分解速度の促進が示された。この方法において、さらに水溶液を冷媒で冷却しながら分解を行うと（水溶液はマイクロ波照射によって加熱されるが冷媒によって冷却され室温に保たれる）、 TiO_2/UV 法に比べ4倍以上の分解速度が向上した⁷⁾。つまり、冷やしながらマイクロ波を照射することでマイクロ波の効果がより明確になった。

光触媒の活性に対するマイクロ波の促進効果は、単純な熱的要因からではなく、マイクロ波特有の効果から引き起こされている。このような効果は有機化学のうえでも、特殊効果（specific effect）または非熱効果（non-thermal effect）として議論されているが、その観測の難しさから結論には達していない。その原因の一つに、マイクロ波照射下での化学反応を、その場観察することが難しい点にある。分光学的な測定であれば、入射光と反射光を確保するための窓を開ければ測定ができるが、センサーを使う分析方法では、マイクロ波がノイズとして働くために誤作動を招くからである。筆者らは、光触媒反応に対するマイクロ波効果を解明するために、マイクロ波と紫外線を同時に照射させながら測定できる装置を試作した。これらの装置はセンサー部へのマイクロ波の侵入を防ぐ構造になっている⁸⁻¹³⁾。光触媒における汚染物質の分解速度を決定する最も重要な因子は、下記のとおりである。

- (a) 汚染物質と光触媒表面の吸着状態がマイクロ波によって変化する（接触率計やゼータ電位を用いたその場観察）
- (b) マイクロ波の照射にともなうバンドギャップ変化（拡散吸収スペクトルを用いたその場観察）
- (c) $\cdot\text{OH}$ ラジカルの発生量の増加（ESRを用いたその場観察）
- (d) マイクロ波の熱的要因による光触媒粒子の凝集率の低下（光散乱を用いたその場観察）

とくに、(a)～(c)に関しては外部加熱では観測されず、光触媒におけるマイクロ波効果であると考えられる。一例として、 $\cdot\text{OH}$ ラジカルの発生量について紹介する¹⁴⁾。紫外線が照射された TiO_2 は水や触媒表面のOH基を光酸化し $\cdot\text{OH}$ ラジカルが発生するが、この酸化活性ラジカルが汚染物質を攻撃する。

マイクロ波および紫外線の同時照射下で、その場観察が可能

なESR装置の概略図をFig. 2に示す。 TiO_2 を分散させたイオン交換水にDMPOスピントラップ剤を入れ、扁平セルを用いてマイクロ波と紫外線を同時に照射しながらESRの分析を行った。その結果、光のみを照射した方法に比べ、紫外線とマイクロ波を同時照射することで、 $\cdot\text{OH}$ ラジカルの発生量が約2.3倍増加した。サンプルの温度を加熱し紫外線を照射しながら $\cdot\text{OH}$ ラジカルを測定した結果、生成量の増加は観測されなかった。一方、マイクロ波の出力を上げると生成量のさらなる増加が認められた。光触媒反応において $\cdot\text{OH}$ ラジカルは有機汚染物質の分解を行う酸化活性種となる。マイクロ波照射によって $\cdot\text{OH}$ ラジカルの増加にともない、汚染物質の分解速度が促進したものと考えられる。

マイクロ波は光触媒の活性を促進するため有望な手段であるが、この新しい方法をスケールアップさせるためには光源が問題になる。マイクロ波の電磁界内に金属部品を有した紫外線ランプなどを設置することは金属放電の観点から難しく、そのため装置外部からの照射が求められる。しかし、溶液内の TiO_2 へ効率良く光照射するためには、反応容器または装置の形状が大きく制限される。そこで、マイクロ波で点灯する電極や電線を必要としないマイクロ波励起無電極ランプ（MDEL：Microwave Discharged Electrodeless Lamp）を試作した。

マイクロ波励起無電極ランプおよびそのランプを電子レンジ内で点灯させた様子をFig. 3に示す。このランプはマイクロ波（電波）をエネルギー源とすることから、電極を必要とせず（無電極）、それにともない電線も使わない（ワイヤレス送電）構造である。このランプは、電極の劣化がないためランプの寿命が著しく長く、その形状に制限がない。さらに排水中にMDELを投げ込むタイプや、光反応容器そのものをMDELで作製することが可能であることである。

このランプと TiO_2 によるモデル汚水の分解実験から、市販の紫外線ランプに比べ数～数十倍の分解促進が認められた。この方式の利点として、(i) マイクロ波がMDELによって紫外線へ変換されるが、一部のマイクロ波は直接 TiO_2 へ照射されるため、マイクロ波と紫外線が同時に TiO_2 へ照射できる。(ii) ラン

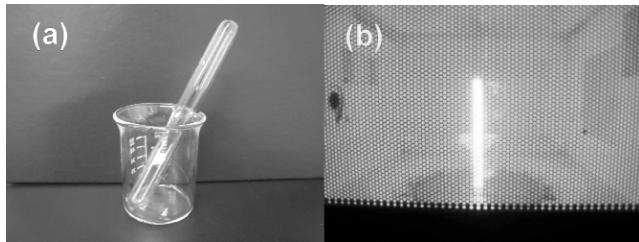


Fig. 3 (a) Photograph of Microwave Discharged Electrodeless Lamp (MDEL), (b) Lighting of MDEL in the microwave domestic oven. (巻頭カラー写真参照)

普から照射された紫外光は汚水や TiO_2 へ直接照射することができるところから照射効率が高い。(iii) 電気的な配線を必要としないことから簡略的な装置設計が可能である。(iv) 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。このMDELはVOC（揮発性有機化合物）や地球温暖化ガス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活かした新しい処理法であると考えられる。なお、詳細については文献を参照してほしい¹⁵⁾。

3.3 マイクロ波を用いた触媒反応

環境浄化のための触媒はさまざまあり、その多くは触媒を加熱することで汚染物質の分解を行うものが多い。そのため、触媒とマイクロ波を組み合わせた研究は、マイクロ波を熱源として用いるものが多い。マイクロ波と触媒を組み合わせた環境浄化における初期の研究として、Wanらの報告がある¹⁶⁾。さらに、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やFe, Coなどの金属還元触媒を用いて行っている¹⁷⁾。また、マイクロ波のパルス照射方法や連続照射方法の効果についても調べられている。さらには、周波数を変えた実験についても検討されている¹⁸⁾。その後、金属触媒とマイクロ波を用いた脱ハロゲンの研究は盛んに行われてきており、多くの研究報告でその有用性が示されている^{19,20)}。それ以外の汚染ガスについてもマイクロ波照射における触媒効果の基礎研究が積極的に進められている^{21,22)}。

和田らは、活性炭にPtを担持した触媒を用いて塩素系化合物である4-クロロフェノールの分解を行った²³⁾。マイクロ波照射にともない活性炭が優先的に発熱し、そのエネルギーによりPt表面で脱塩素化が進行する。分解後は脱塩素されたフェノールのみが発生することから、副生成物などによる二次汚染が発生しない利点がある。一方、小林らは、マイクロ波による固体触媒表面の吸着制御を行っている²⁴⁾。活性炭やゼオライトなどへの汚染物質の吸着や脱離をマイクロ波エネルギーでコントロールすることで、大量処理に向けた汚染物質の除去の制御を可能としている。

3.4 マイクロ波を用いた土壤処理

土壤処理におけるマイクロ波の使用は、土壤の消毒や土壤に含まれる汚染物質の抽出または分解などに分けることができる。土壤のマイクロ波消毒として、谷脇らの報告がある²⁵⁾。モントリオール議定書により、土壤病虫害の消毒に臭化メチル剤の使用が2013年までに完全撤廃となり、その代替技術の開発が緊急の課題となっている。これに代わる土壤消毒法の一つとし



Fig. 4 Microwave soil disinfection tractor.

てトラクターにマイクロ波を装着し、土壤昇温効果による土壤消毒効果をオンラインで評価された。土壤に対してマイクロ波の浸透深さは約10 cmであることが実証試験より示された。そこで、3 kWのマグネットロンを12基装着し（合計36 kW）、特殊導波管を通して、高出力マイクロ波を効率的に土壤へ照射する試みを行った（Fig. 4）。この装置を用いた試験では約60秒で土壤の温度が100 °Cに達し、病原菌や土壤線虫を防除することが可能であることがわかった。

マイクロ波抽出技術は、混合物からの有効成分または汚染物質の抽出に対して研究が進められてきた。有効成分の抽出技術を実用化した例として、植物油からのエッセンシャルオイルの抽出装置²⁶⁾などが挙げられる。これ以外にもさまざまな用途で実用化されている。一方、汚染物質の抽出の歴史は浅い。その基礎研究は1980年代から報告され始めたが、実際に盛んになったのは90年代になってからである。実用例はまだ少ないが、今後の発展が期待できる分野もある。マイクロ波を用いた自然環境からの汚染物質の抽出についてTable 1にまとめる。

土壤中に含まれる化学汚染物質の分解についてもさまざまな研究が行われている。Abramovitchらは、土壤中に含まれている、さまざまなPCB類（polychlorinated biphenyls）⁵¹⁾やPAH類（polycyclic aromatic hydrocarbons）⁵²⁾のマイクロ波熱分解を行っており、その迅速分解には土壤に含まれる鉄成分が一つの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、酸化鉄⁵³⁾や活性炭⁵⁴⁾を土壤に混ぜ汚染物質の分解を行った報告もある。

実際の土壤をオンラインで浄化する装置もいくつか報告されている。土壤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壤に埋め込み、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等の分解が行われている⁵⁵⁾。また、広域にマイクロ波を照射できるアプリケーターを用いてPOPs（残留性有機汚染物質）の分解処理を行った事例もある。この手法では土壤表面から約10 cmが1200 °Cまで上昇し、土壤の固化も観察されている。このような土壤へのマイクロ波照射によるオンライン処理は日本や欧米で積極的に行われている⁵⁶⁾。

日本スピンドル製造株式会社は土壤や飛灰中に含まれるダイオキシン類のマイクロ波処理装置を実用化した（Fig. 5）。マイクロ波照射炉内へダイオキシンを含んだ土壤、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

Table 1 Extraction of contaminant pollutants by using microwave extraction method.

Year	Sample	Pollutants	Reference
PAH (Polycyclic aromatic hydrocarbon)			
1986	Soil and Food	PAH	27
1994	Soil, Sediment	PAH	28
1995	Soil	PAH	29
1996	Polyurethane foam	PAH	30
PCB (Polychlorinated biphenyl)			
1995	Soil, Sediment	PCB	31
1996	Marine	PCB	32
1997	Sediment	PCB	33
1997	Sediment	PCDD/F and PCB	34
1999	Fly ash	PCB	35
PCDD (Polychlorinated dibenzo-para-dioxins)			
1995	Sewage sludge, Fly ash, Sediment, Soil	PCDD/F	36
1996	Soil, Sediment, Urban dust	PCDD/F	37
Pesticide and other toxin			
1995	Soil, Compost	Phenol, Pesticide/Cl	38
1996	Soil	Pesticide/Cl	39
1997	Soil	Phenolic compounds	40
1998	Soil	Atrazine	41
1999	Soil, Water, Organic solvent	Triazine	42
2000	Soil	Mono-phenols	43
2001	Soil	Pesticide	44
2002	Soil	Metribuzin	45
2002	Soil	N-methylcarbamates	46
2003	Soil	Carbamate pesticides	47
2003	Soil	Chlorophenol	48
2005	Soil	Organophosphorous pesticides	49
2006	Soil, Sediment	Aliphatic hydrocarbons	50



Fig. 5 Degradation furnace of dioxin in soil and fly ash by using microwave pyrolysis.

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。

熱分解による固層中の有機汚染物質の分解では、温度上昇に

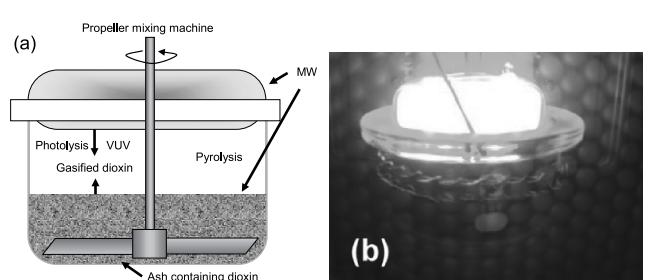


Fig. 6 Decomposition of dioxin in fly ash by using hybrid pyrolysis and photolysis method (a) Experimental set-up image and (b) actual photograph of degradation process under microwave irradiation. (巻頭カラー写真参照)

ともなう汚染物質の気化が発生し、排気口などの二次汚染を回避することはできない。この問題点はマイクロ波法でも同様であり、気化された汚染物質の分解処理が必要である。筆者らは、マイクロ波土壤浄化装置の排気部に取り付けるべく、マイクロ波励起無電極ランプの使用を提案した。ラボスケールでの

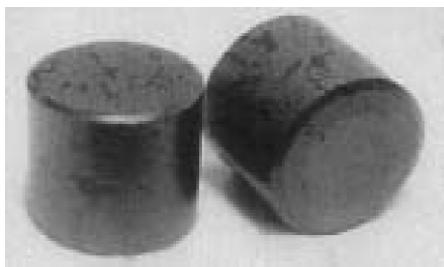


Fig. 7 Sintering pellet of uranium dioxide (UO_2) by microwave denitration method⁵⁸⁾.

ダイオキシンを含んだ飛灰のマイクロ波処理装置を Fig. 6 (a) に示す。容器へダイオキシン含有飛灰を入れ、マルチモード型マイクロ波照射装置で飛灰の加熱を行った。気化した分解生成物やダイオキシンの分解を行うため、容器の蓋をマイクロ波励起無電極ランプで作製した。マイクロ波の照射にともないランプの点灯がすぐに確認された (Fig 6 (b))。この方式では、マイクロ波エネルギーが飛灰の加熱に加え、光分解のためのエネルギーとしても利用でき、また新たな光源のための電源やランプ照射窓の設置が必要ないことから装置の簡略化につながる利点がある。

3.5 放射能汚染物質処理へのマイクロ波の利用

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ニウム 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（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。なかでも、ウランやプルトニウムの脱硝はマイクロ波により短時間で均一加熱が進行することから⁵⁷⁾、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、実際に運用されている (Fig. 7)。

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。たとえば、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、メンテナンスにともないさら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ところから熱源などが放射能によって汚染されることではなく、灰の中から効率的に加熱を進めることができる。

原子炉に使われるコンクリートの破壊にもマイクロ波は使用されている。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表面を透過するが、コンクリート内部に含まれている水分に吸収されてコンクリート内部の発熱を誘発する。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、粉碎へつながる。なお、現在では遠隔操作によりこの粉碎処理は行われている。

3.6 マイクロ波を用いた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。神戸製鉄所は、さまざま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⁵⁹⁾。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いる。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。一方、東京電力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ないことを確認している⁶⁰⁾。

ステンレス鋼成型や加工にともない発生したスラッジには、多量の有価金属が含まれており、その回収が検討されている。吉川らは、スラッジから有価金属のマイクロ波照射下における炭素還元による回収プロセスを検討している⁶¹⁾。NiO をモデルとし、グラファイトを用いたマイクロ波還元の効率を調べたところ、迅速にその還元が進むことがわかった。その理由として、NiO やグラファイトへ効率的にマイクロ波加熱が進行することが理由であることを示している。スラッジから有価金属の回収を行うためにマイクロ波を利用することが有効であることを示唆している。

4. 最後に

一概に環境保全と言ってもさまざまな意味をもっている。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), 有機および無機化合物の総数は 383 万種類登録されており、その数はさらに増加している。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り、既存の環境浄化法に替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）においてもマイクロ波は新たな熱源として利用されている。ものづくり（合成）はややもすると環境（分解）と正反対に考えられがちだが、マイクロ波による合成は、反応時間を著しく短縮させ、その結果として省エネおよび CO_2 排出量の減少を進めることができる。また、有機溶剤などを使わない無溶媒合成などの事例も数多く報告されており、グリーンケミストリーの一手法として注目されている。まさに、環境保全技術である。古くて新しいマイクロ波法を用いた環境保全の研究は、今後さらに発展するであろう。

文 献

- 1) S. Horikoshi, S. Iida, M. Kajitani, S. Sato, N. Serpone : *Org. Process Res. Dev.*, **12**, 257 (2008).
- 2) S. Horikoshi, T. Hamamura, M. Kajitani, M. Yoshizawa-Fujita, N. Serpone : *Org. Process Res. Dev.*, in press (2008).
- 3) 小黒友勝, 小倉利夫, 久我真澄, 古滝芳雄, 森池徹 : 食品工業, **43**, 40 (2000).

- 4) 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).
- 5) S. Horikoshi, N. Serpone, H. Hidaka : *Proceedings of the 7th International Conference on TiO₂ Photocatalytic Purification Treatment of Water Air, London Canada*, p.102 (2000).
- 6) S. Horikoshi, H. Hidaka, N. Serpone : *Environ. Sci. Technol.*, **36**, 1357 (2002).
- 7) S. Horikoshi, M. Kajitani, N. Serpone : *J. Photochem. Photobiol. A : Chem.*, **188**, 1 (2007).
- 8) S. Horikoshi, M. Kajitani, H. Hidaka, N. Serpone : *J. Photochem. Photobiol. A : Chem.*, **196**, 159 (2008).
- 9) S. Horikoshi, F. Hojo, H. Hidaka, N. Serpone : *Environ. Sci. Technol.*, **38**, 2198 (2004).
- 10) S. Horikoshi, H. Hidaka, N. Serpone : *J. Photochem. Photobiol. A : Chem.*, **159**, 289 (2003).
- 11) S. Horikoshi, A. Saitou, H. Hidaka, N. Serpone : *Environ. Sci. Technol.*, **37**, 5813 (2003).
- 12) S. Horikoshi, A. Tokunaga, H. Hidaka, N. Serpone : *J. Photochem. Photobiol. A : Chem.*, **162**, 33 (2004).
- 13) S. Horikoshi, A. Tokunaga, N. Watanabe, H. Hidaka, N. Serpone : *J. Photochem. Photobiol. A : Chem.*, **177**, 129 (2006).
- 14) S. Horikoshi, H. Hidaka and N. Serpone : *Chem. Phys. Lett.*, **376**, 475 (2003).
- 15) 堀越智, 阿部正彦 : *J. Jpn. Soc. Colour. Mater.*, **81**, 449 (2008).
- 16) J. K. S. Wan : US patent 1 159 010 (1983).
- 17) T. R. J. Dinesen, M. Y. Tse, M. C. Depew, J. K. S. Wan : *Res. Chem. Inter.*, **15**, 113 (1991).
- 18) J. K. S. Wan, Y. G. Chen, Y. J. Lee, M. C. Depew : *Res. Chem. Intermed.*, **26**, 599 (2000).
- 19) M. T. Radoiu, I. Calinescu, D. I. Martin, R. Calinescu : *Res. Chem. Intermed.*, **29**, 71 (2003).
- 20) H. Takashima, M. Karches, Y. Kanno : *Appl. Surf. Sci.*, **254**, 2023 (2008).
- 21) X. Zhang, D. O. Hayward : *Inorg. Chim. Acta*, **359**, 3421 (2006).
- 22) J. Tang, T. Zhang, D. Liang, H. Yang, N. Li, L. Lin : *Appl. Catal. B : Environ.*, **36**, 1 (2002).
- 23) Y. Wada, H. Yin, T. Kitamura, S. Yanagida : *Chem. Lett.*, **29**, 632 (2000).
- 24) S. Kobayashi, Y.-K. Kim, C. Kenmizaki, S. Kushiyama, K. Mizuno : *Chem. Lett.*, **25**, 769 (1996).
- 25) 谷脇憲, 小林有一, 飯嶋渡, 山下正照, 小谷一 : 特開2004-298026.
- 26) J. R. Paré : *Bull. Can. Comm. Electrotechnol.*, **7** (1993).
- 27) K. Ganzler, J. Bati, K. Valko : *J. Chromatogr.*, **371**, 299 (1986).
- 28) V. Lopez-Avila, R. Young, W. Beckert : *Anal. Chem.*, **66**, 1097 (1994).
- 29) J. Dean, I. Barnabasand, I. Fowlis : *Anal. Proceed. Incl. Anal. Comm.*, **32**, 305 (1995).
- 30) R. Lao, Y. Shu, J. Holmes, C. Chiu : *Microchem. J.*, **53**, 99 (1996).
- 31) V. Lopez-Avila, J. Benedicto, C. Charan, R. Young : *Environ. Sci. Technol.*, **29**, 2709 (1995).
- 32) K. Hummert, W. Vetter, B. Luckas : *Organohalogen Compounds*, **27**, 360 (1996).
- 33) Y. Shu, C. Chiu, R. Turle, T. Yang, R. Lao : *Organohalogen Compounds*, **31**, 9 (1997).
- 34) C. Chiu, G. Poole, M. Tardif, W. Miles and R. Turle : *Organohalogen Compounds*, **31**, 175 (1997).
- 35) 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).
- 36) M. Schlabach, A. Biseth, H. Glmdersen, M. Oehme : *Organohalogen Compounds*, **23**, 105 (1995).
- 37) C. Chiu, G. Poole, Y. Shu, R. Thomas, R. Turle : *Organohalogen Compounds*, **27**, 333 (1996).
- 38) V. Lopez-Avila, R. Young, R. Kim, W. Beckert : *J. Chromatogr. Sci.*, **33**, 481 (1995).
- 39) J. Fish, R. Revesz : *LC-GC*, **14**, 230 (1996).
- 40) M. P. Liompert, R. A. Lorenzo, R. Cela, K. Le, J. M. R. Bélanger, J. R. J. Peré : *J. Chromatogr. A*, **774**, 243 (1997).
- 41) G. Xiong, J. Liang, S. Zou, Z. Zhang : *Anal. Chim. Acta*, **371**, 97 (1998).
- 42) G. Xiong, B. Tang, X. He, M. Zhao, Z. Zhang, Z. Zhang : *Talanta*, **48**, 333 (1999).
- 43) M.A. Crespín, M. Gallego, M. Valcárcel : *J. Chromatogr. A*, **897**, 279 (2000).
- 44) E. A. Hogendoorn, R. Huls, E. Dijkman, R. Hoogerbrugge : *J. Chromatogr. A*, **938**, 23 (2001).
- 45) E. N. Papadakis, E. Papadopoulou-Mourkidou : *J. Chromatogr. A*, **962**, 9 (2002).
- 46) R. C. Prados-Rosales, M. C. Herrera, J. L. Luque-García, M. D. L. d. Castro : *J. Chromatogr. A*, **953**, 133 (2002).
- 47) L. Sun and K. Lee : *J. Chromatogr. A*, **1014**, 165 (2003).
- 48) M-C. Wei and J-F. Jen : *J. Chromatogr. A*, **1012**, 111 (2003).
- 49) A. Serrano, M. Gallego : *J. Chromatogr. A*, **1104**, 323 (2006).
- 50) C. Padrón-Sanz, R. Halko, Z. Sosa-Ferrera, J. J. Santana-Rodríguez : *J. Chromatogr. A*, **1078**, 13 (2005).
- 51) R. A. Abramovitcha, H. Bangzhou, D. A. Abramovitch, S. Jiangao : *Chemosphere*, **38**, 2227 (1999).
- 52) R. A. Abramovitcha, H. Bangzhou, D. A. Abramovitch, S. Jiangao : *Chemosphere*, **39**, 81 (1999).
- 53) G. Cravotto, S. D. Carlo, B. Ondruschka, V. Tumiatti, C. M. Roggero : *Chemosphere*, **69**, 1326 (2007).
- 54) X. Liu, G. Yu : *Chemosphere*, **63**, 228 (2006).
- 55) Z. Kawala, T. Atamańczuk : *Environ. Sci. Technol.*, **32**, 2602 (1998).
- 56) M. Pauli, T. Kayser, G. Adumiuk, W. Wiesbeck : 11th Inter. Conference Microwave and High frequency heating, Proceedings, Romania, p.270 (2007).
- 57) 細馬隆, 市毛浩次, 高橋芳晴 : サイクル機構技報, **24**, 11 (2004).
- 58) マイクロ波応用技術研究会 : 平成15年度報告書 財団法人産業創造研究所発行。
- 59) 中尾昇 : 理研シンポジウムー有機塩素化合物分解のサイエンスとテクノロジー (2004).
- 60) 伊藤鉱一, 小川仁, 梅田陽子 : 特開2007-222696.
- 61) N. Yoshikawa, K. Mashiko, Y. Sasaki, S. Taniguchi, H. Todoroki : *ISIJ Int.*, **48**, 690 (2008).