

マイクロ波は、加熱調理機器である電子レンジとして実用化され、多くの家庭で使用されていることから、非常に身近な存在となっている。電子レンジで利用されているように、マイクロ波はその加熱効果がよく知られているが、非加熱効果や非熱効果と呼ばれる加熱効果以外の作用も期待され、様々な分野で応用されている。さらに、マイクロ波を用いて固体・液体・気体に続く物質の第4の状態であるプラズマを形成し、応用した例も数多く見られる。そこで本特集では、マイクロ波やマイクロ波プラズマを用いた開発等に関する取り組みについて紹介する。

(編集担当：山本 剛)†

## マイクロ波の高機能プロセス利用技術総論

板谷 義紀

### 1. はじめに

一般家庭の民生用では電子レンジとして馴染みの深いマイクロ波は、食品加熱だけでなく解凍・殺菌、各種乾燥、ゴム加熱・加硫、セラミック焼結など多岐にわたる工業プロセスの加熱用途で活用されている<sup>1)</sup>。マイクロ波加熱の大きな特徴は、電磁波により被加熱体の分子が励起されて熱へと変換されることで加熱されることである。したがって、通常の伝導や対流加熱とは異なり、電磁波エネルギーの直接熱変換と内部加熱効果により急速かつ高効率加熱が可能となる。

電磁波は図1に示すように、波長領域に応じて短波長側からγ線、X線、紫外線、可視光線、赤外線、電波に一般的に大きく分類される。ただし、これらの分類の波長範囲は厳密に決まっているわけではなくおおよその領域である。マイクロ波は、電波領域の一部である波長 $10^{-3}$ ~1 mまたは周波数で0.1~数100 GHz程度の電磁波である。このようなマイクロ波の周波数レベルでは、電磁波の光子エネルギーは通常の分子振動エネルギーや反応の活性化エネルギーに比べて低いにもかかわらず、難反応性に対して反応促進や活性化エネルギーの低下現象など、マイクロ

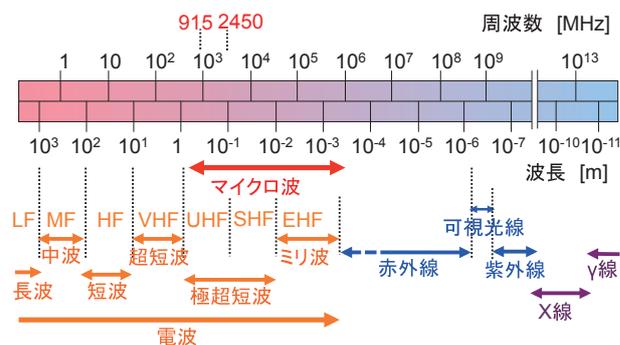


図1 電磁波の分類

波電界作用と考えられる非熱効果も指摘されており<sup>1,2)</sup>、種々の反応系への応用が研究されている<sup>3)</sup>。

またマイクロ波は、プラズマ誘起源としても利用されている。反応場にマイクロ波を導入するだけで、電極が不要なため電極からの不純物がなく、操作性と安定性も良く、また強い非平衡状態のマイクロ波プラズマが形成される<sup>4)</sup>。

このようなマイクロ波の効果を組み合わせた機能を複合的に活用し、高効率かつ均一または選択的加熱、非平衡プラズマによるエネルギー多消費反応系の高い反応活性と選択性を有する熱プロセスへの応用など、省エネルギーの新規高機能プロセスの実現が期待される。すなわち、近年注目を集めている化学プロセス強化<sup>5)</sup>(PI: Process Intensification)にもマイクロ波が大きく寄与するポテンシャルを有していると考えられる。本誌のこの特集ではマイクロ波を活用した様々な先進的研究例が紹介されている。本稿では、マイクロ波の高機能利用技術の観点から、加熱プロセスおよび



Application of Microwave into Functional Processes

Yoshinori ITAYA (正会員)

1985年 名古屋大学大学院工学研究科博士後期課程化学工学専攻修了

現在 岐阜大学大学院工学研究科環境エネルギーシステム専攻 教授

連絡先: 〒501-1193 岐阜市柳戸1-1

E-mail yitaya@gifu-u.ac.jp

2018年2月13日受理

† Yamamoto, T. 平成29, 30年度化工誌編集委員(5号特集主査) 九州大学工学研究院化学工学部門生産システム工学講座

プラズマプロセスそれぞれへの応用例について、研究開発動向を紹介しつつ著者がこれまでに実施してきた研究の一部を概説する。

## 2. マイクロ波加熱

### 2.1 マイクロ波加熱の基礎と特徴

マイクロ波加熱は、上述のように約100 MHzから数100 GHzの範囲の電磁波による誘電加熱方式であり、1～100 MHzの高周波やラジオ波(図1の短波から長波長領域に相当)のような誘導加熱とは分けて分類されることが多い。加熱、乾燥のようにマイクロ波を工業的に熱源として利用できる周波数は、表1に示すようにISM帯域(Frequency Allocation for Industrial, Scientific and Medical Purposes)として国際的に承認されている<sup>6)</sup>。ただし、915 MHzは日本において無線設備規則第65条を満たしていれば、工業用途の加熱用に利用することができる。通常のマイクロ波加熱には915および2,450 MHzがよく用いられている。

マイクロ波加熱の主要な原理は、電磁波によって生じる媒体中に存在するイオン電流と分子の双極子回転の誘電加熱によるが、特に被加熱媒体が水または溶媒では、前者よりも後者の原理が支配的になる。電磁場の空間分布およびそれに伴う熱へのエネルギー変換挙動を詳細に知るためには、Maxwellの電磁方程式を解く必要があるが<sup>7,9)</sup>、電界強度 $E$  [V/m] が既知のとき次式から媒体単位体積当たりの発熱量 $P$  [W/m<sup>3</sup>] を容易に求めることができる。

$$P = kE^2 f \epsilon' \tan \delta \quad (1)$$

ここで、 $k$ は定数、 $f$ は周波数 [Hz]、 $\epsilon'$ は比誘電率、 $\tan \delta$ は減衰係数である。 $\epsilon'$ と $\tan \delta$ は物質固有の値であり温度依存性を有する。 $\epsilon' \tan \delta$ で表記される損失係数が大きいほど、マイクロ波の吸収および発熱速度が大きくなる。表2は代表的な物質の損失係数を示しており、水の損失係数が著しく大きく、効率よく加熱される。ただし、損失係

表1 300 MHzから300 GHzの周波数範囲でのISM帯域

周波数(MHz)	許容偏差	対象地域
433.92	± 0.2%	オーストリア, オランダ, ポルトガル, ドイツ, ユーゴスラビア, スイス
896	± 10 MHz	イギリス
915	± 13 MHz	南北アメリカ
2,375	± 50 MHz	アルバニア, ブルガリア, ハンガリー, ルーマニア, チェコ, スロバキア, ロシア
2,450	± 50 MHz	全世界(2,375 MHz地域を除く)
3,390	± 0.6%	オランダ
5,800	± 75 MHz	全世界
6,780	± 0.6%	オランダ
24,150	± 125 MHz	全世界
40,680		イギリス

表2 各種物質の誘電損失係数( $f=2,450$  MHz)

物質名	損失係数( $\epsilon' \tan \delta$ )
氷(-13℃)	0.0028
水(25℃)	12.3
水(55℃)	4.62
水(85℃)	3.1
木材(気乾)	0.95
ガラス	0.06
テフロン	0.0004
塩化ビニル	0.08～0.25
ポリエチレン	0.0012

数が大きいと物質表面近傍でマイクロ波エネルギーが吸収・減衰してしまうため、内部での発熱が著しく低下し、物体内部温度に大きな分布が生じる問題も有している。

マイクロ波加熱の特徴として、1) 内部まで短時間に加熱、2) 被加熱物以外の加熱の必要がなく、物体への高効率直接加熱、3) 損失係数の違いを利用する選択加熱性、4) エネルギー伝播が光速のため高速応答性、5) 密閉加熱により、任意の雰囲気中や真空中での加熱、6) マイクロ波発生に伴う騒音、熱気、排ガス発生が無い、7) 他の加熱法(熱風、赤外線照射など)との併用が容易、などが挙げられる。

マイクロ波加熱装置の基本構成は、発振器で発生したマイクロ波がパワーモニター部、アイソレーター、チューナーを経て、導波管内を伝播してアプリケーション部である加熱部内へ導入するよう配置される。マイクロ波発振器にはマグネトロンが一般に用いられている。アイソレーターはマイクロ波がアプリケーション内で反射して発振器への逆流を抑止するもので、チューナーはジェネレーターのインピーダンスと送電系を含めた負荷のインピーダンスを調整して、被加熱物が効果的に加熱されるようにするために必要となる。アプリケーションは、被加熱物にマイクロ波を照射し加熱する部分である。

### 2.2 マイクロ波加熱による選択的反応

マイクロ波加熱による高機能反応プロセスへの展開が期待される選択的反応例として、ここでは有機塩素高分子化合物の脱塩素処理プロセスを取り上げる。

ゴミ発電や廃棄物のガス化によるエネルギーリサイクルを図るうえで、廃棄物中に含まれる塩化ビニル(PVC)に代表される有機塩素高分子化合物は、塩化水素などの腐食性ガスや場合によってはダイオキシン類のような有毒化合物を生成し、エネルギーの高度利用を図る際の阻害要因となる。従来は二軸押し出し器やロータリーキルンなどによる外部加熱方式が採用されている。しかし、PVCの熱分解開始温度は500 K以上であり、十分な脱塩素率を得るためには670 K程度に加熱する必要がある。著者は、有機系廃棄物からマイクロ波を利用して選択的に脱塩酸をおこなう高度ガス化事前処理技術の開発を目的とする基礎研究をお

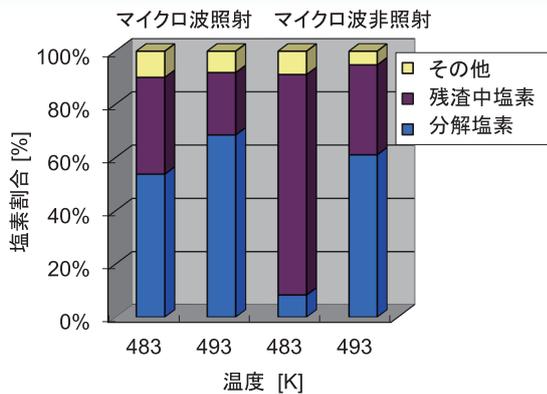


図2 PVC脱塩素率に与えるマイクロ波照射の効果

こなった<sup>10)</sup>。本方式はマイクロ波によってPVCのC-Cl結合を直接励起させることにより、廃棄物全体を加熱・熱分解することなく、PVCのみを加熱することにより高効率、選択的に脱塩素をおこなうことが可能となるものと考えられる。本研究では、導波管に設置された石英ガラス管内にガラスビーズ流動層を形成し、PVC粉末を供給してマイクロ波加熱したときの熱分解試験を実施した。図2はマイクロ波照射がPVC熱分解処理による脱塩素挙動に与える影響を示したものである。マイクロ波強度は、処理温度が所定の温度で一定となるように制御した。熱分解温度が493 Kのときには外部加熱方式でも60%の塩素分解率となり、マイクロ波加熱では約5%向上している。しかし、483 Kでは外部加熱ではほとんど分解することがないのに対して、マイクロ波加熱では大幅に塩素の分解が進行することが認められる。ただし、ここでは塩素が塩化水素として分解すると仮定して分析をおこなっており、その他は分析誤差または塩化水素以外のCl<sub>2</sub>などとして分解したものと考えられる。

### 2.3 マイクロ波乾燥

乾燥プロセスの対象は多岐にわたるが、全体プロセスの中で乾燥時間が相対的に長くなることが多い。したがって、高機能および高品質を維持しつつ乾燥時間を短縮する技術開発がひとつの課題となっている。近年、マイクロ波加熱は乾燥速度の増大のみならず、乾燥物の品質的にも良好な結果が得られており、種々の方式のマイクロ波乾燥についての制御性に関する研究開発が、数多く見受けられるようになってきている。マイクロ波乾燥の対象物としては、食品、木材、繊維、紙、化学製品、印刷、穀類、セラミックスなどがある<sup>6)</sup>。食品乾燥への応用に関しては、対流乾燥と比較した性能評価<sup>11,12)</sup>、乾燥収縮機構<sup>13,14)</sup>をはじめとして多くの研究がおこなわれている。これは、一般に食品の含水率が高く、通常の対流加熱では初期の段階で表面のみの含水率が低下して、水分の内部移動抵抗が大きくなるため、乾燥速度が著しく低下して乾燥時間が長くなることが多い。そこで、マイクロ波の内部加熱効果によって水分移動が促進され、乾燥時間の短縮が可能となる。真空乾燥や

凍結乾燥の熱源にマイクロ波を用いた場合には、乾燥時の物体温度を対流加熱やマイクロ波単独加熱に比べて低温操作できるため、熱的に変性しやすい医薬品<sup>15)</sup>や食品<sup>16-18)</sup>の乾燥に適している。またフルーツなどの乾燥では、ビタミンCの分解抑制、風味や栄養価の向上だけでなく<sup>19)</sup>、細胞組織や細孔構造の安定性から乾燥物を水に戻す際の吸水性能が改善する<sup>20)</sup>などの特徴が報告されている。

セラミックスのような成形体の乾燥では、粉粒体とは異なり水分の内部拡散抵抗が大きくなり乾燥速度の著しい低下を引き起こすだけでなく、乾燥収縮に伴う変形や内部応力生成、さらには割れなどの欠陥発生の問題を有している。これまではこれらの欠陥を抑制するために、十分遅い乾燥速度で時間をかけて乾燥がおこなわれている。著者らは、マイクロ波などで内部加熱した場合、乾燥速度が増大するだけでなく乾燥収縮に伴う内部応力も低減することを理論と実験の両面から明らかにした<sup>21,22)</sup>。図3は<sup>21)</sup>、カオリンの平板成形体(60×60×10 mm)の内部温度を383 K以下になるように、マイクロ波出力を段階的に制御しつつ乾燥試験した場合の、含水率 $w$ および試料内部温度 $T$ の経時変化を示したものである。実験条件の括弧内の数字は出力調整した時間を示す。いずれの場合においても割れの発生がなく最後まで乾燥をおこなうことができ、マイクロ波出力を600 Wから100 Wまで段階的に調整したときには、乾燥時間が1,250秒であった。比較のために通常のオープン式乾燥器内部温度323 Kの雰囲気下で乾燥させた場合の乾燥時間は21,000秒、マイクロ波出力100 Wの一定条件でマイクロ波乾燥させた場合には、3,500秒であったことから、大幅に乾燥時間が短縮できることを明らかにした。ただし、熱風温度363 Kの対流乾燥では、図4(a)のように平板表面にひび割れが生じ、マイクロ波加熱が200 W以上の一定出力では平板内部の水蒸気圧が増大して、図4(b)のような膨張割れが生じた<sup>21)</sup>。このような結果から、マイクロ波乾燥では成形体内部温度を水の沸点程度以下に維持するように出力を制御することにより、割れを抑制して乾燥時間の短縮を図ることができることを示唆した。

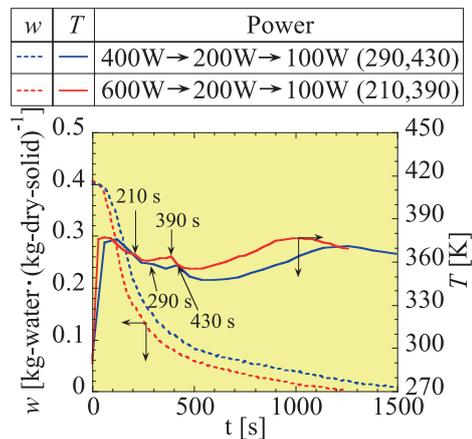


図3 カオリン平板成形体のマイクロ波乾燥

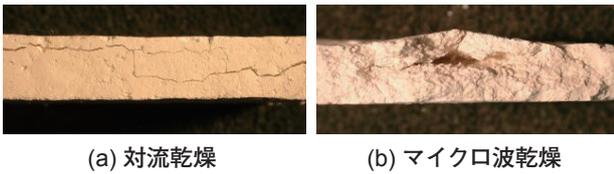


図4 カオリン平板成形体の乾燥割れ

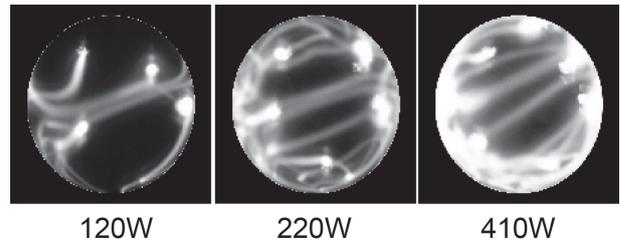


図5 活性コークス誘起マイクロ波プラズマ

### 3. マイクロ波プラズマ

マイクロ波プラズマは、プラズマ密度が大きい反面、分子温度が低い非平衡プラズマのため、物質に対するダメージを低くできることが指摘されている<sup>23)</sup>。したがって、シリコンなどの半導体基板上への酸化・窒化処理<sup>24)</sup>、高分子材料の表面改質や半導体基板エッチングの均一性向上を目指したラインプラズマ生成<sup>25-27)</sup>などの開発がおこなわれている。特に後者のラインプラズマは、マイクロ波を伝播させる導波管に細長いスロット状の開閉口を設け、そこから漏洩するマイクロ波でガスのプラズマをライン状に生成し、高分子材料表面の親水化処理を面状に実現する方式が検討されている<sup>25)</sup>。

マイクロ波プラズマは、材料表面処理のみならずフロン分解やNOx分解などのガス処理への応用も検討されている。フロン分解では、水蒸気との混合ガスをマイクロ波でプラズマ化することにより、99.99%以上の高分解率を達成している<sup>28)</sup>。しかし、一般のガスはマイクロ波吸収特性が低いため、プラズマを生成させるために高出力マイクロ波の利用、共振器またはアンテナなどで電界強度を局所的に高くするなどの方法が採用される。これに対して、マイクロ波照射した誘電体充填層内に大気圧プラズマが生成することも知られており、La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>CoOのようなペロブスカイト型複合酸化物をマイクロ波プラズマ生成アシストとして活用した場合、NOx分解反応に有効であることが報告されている<sup>29)</sup>。

著者らは、活性コークスがマイクロ波プラズマの誘起源として作用し、低出力でもアルゴンの大気圧プラズマが生成することを指摘した<sup>30)</sup>。マイクロ波出力430 W以下では、アルゴン流路にマイクロ波照射してもプラズマは生成しなかったが、活性コークスをアルゴン流路に充填した場合には、マイクロ波出力120 Wでもプラズマの生成が得られた。プラズマは、図5に反応管上部から撮影した写真に示すようにダイナミックに変動し、マイクロ波出力の増大に伴い反応管内でのプラズマ占有領域が拡大している。このようなプラズマによる一酸化窒素(NO)やベンゼン等の有機溶媒の分解特性を試験し、脱硝やガス化過程のタール成分分解プロセスへの応用について検討した。NOのプラズマ分解試験では、400℃程度で90%以上の高いNO分解反応率が得られ、プラズマが存在しない場合に比べて、反

応温度が200℃以上低下する結果が得られた<sup>30)</sup>。一方、ベンゼンに対してもプラズマによる高い分解率が得られることを確認している。最近ではさらに種々の気相合成反応への応用について検討をおこなっている。

### 4. おわりに

本稿では、マイクロ波を活用した高機能熱プロセスへの展開を目的とした研究の一端を紹介した。マイクロ波を通常の加熱ツールとしてだけでなく、選択的加熱、反応活性・選択性、プラズマ誘起など幅広い応用が期待される。しかし、まだその機能性が十分明らかにされているわけではなく、多岐にわたる実証試験が今後必要である。従来熱的には困難な熱物質移動操作や反応系などの環境・エネルギー技術および材料合成プロセスに対して、そのメカニズムが解明され信頼性が向上するとともにハンドリングが容易になれば、省エネルギーかつ革新的プロセスとして幅広く展開しうるポテンシャルを有している。本特集では、いくつかの具体的なプロセスへの応用についての研究が紹介されており、読者の興味を少しでも引けば幸いである。

#### 引用文献

- 1) 越島哲夫編：マイクロ波加熱技術集成，NTS(2004)
- 2) Gedyne, R. N. *et al.* : *Can. J. Chem.*, **66**(1), 17-26(1988)
- 3) Lidstrom, P. *et al.* : *Tetrahedron*, **57**, 9225-9283(2001)
- 4) 蓋澤健二ら：日本航空宇宙学会論文集, **55**(640), 232-238(2007)
- 5) 化学工学会編：化学工学の進歩51「化学プロセス強化(PI)の最新技術」, 三恵社(2017)
- 6) Schifmann, R. F.: *Handbook of Industrial Drying*, A. S. Mujumdar Ed., p.327, Marcel Dekker, New York, USA(1987)
- 7) Turner, I. W. and P. G. Jolly : *Drying Technology*, **9**(5), 1209-1270(1991)
- 8) Turner, I. W. : *Proc. of IDS' 94*, Gold Coast, Australia, pp. 89-111(1994)
- 9) Liu, F. *et al.* : *J. Microwave Power Electromag. Energ.*, **29**(3), 138-148(1994)
- 10) Kobayashi, J. *et al.* : *Thermal Sci. Eng.*, **12**(4), 123-124(2004)
- 11) Bushra, A. D. : *J. Food Eng.*, **15**, 139-155(1992)
- 12) Laguerre, J. C. *et al.* : *Proc. of IDS' 98*, Halkidiki, Greece, pp. 1280-1287(1998)
- 13) Raghaven, G. S. V. and K. Venkatachalapathy : *Proc. of IDS' 98*, Halkidiki, Greece, pp. 1358-1366(1998)
- 14) Khraisheh, M. A. M. *et al.* : *Drying Technology*, **15**(3 & 4), 1003-1022(1997)
- 15) Baillon, B. *et al.* : *Proc. of IDS' 96*, Krakow, Poland, pp. 1221-1228(1996)
- 16) Izkara, J. and J. I. Lombrana : *Proc. of IDS' 96*, Krakow, Poland, pp. 1385-1392(1996)
- 17) Ang, T. K. *et al.* : *Int. J. Heat Mass Transfer*, **20**, 517-526(1977)
- 18) Kiranoudis, C. T. *et al.* : *Drying Technology*, **15**(10), 2421-2440(1997)
- 19) Torringa, H. M. *et al.* : *Proc. of IDS' 98*, Halkidiki, Greece, pp. 922-929(1998)
- 20) Pappas, C. *et al.* : *Proc. of IDS' 98*, Halkidiki, Greece, pp. 1115-1122(1998)
- 21) Itaya, Y. *et al.* : *Transport in Porous Media*, **66**(1-2), 29-42(2007)
- 22) Itaya, Y. *et al.* : *Drying Technology*, **23**(6), 1243-1255(2005)
- 23) Umeno, M. and S. Adhikary : *Diam. Relat. Mater.*, **14**(11), 1973-1979(2005)
- 24) 山本伸彦 : *J. Plasma Fusion Res.*, **87**(1), 4-8(2011)
- 25) 酒井泰二ら : *IHI技報*, **53**(2), 48-53(2013)
- 26) Kimura, Y. *et al.* : *Appl. Phys. Express*, **2**(12), 126002(2009)
- 27) Fukasawa, T. *et al.* : *Jpn. J. Appl. Phys.*, **44**(4A), 1945-1950(2005)
- 28) 別所正博ら : *三菱重工技報*, **37**(2), 90-93(2000)
- 29) 杉山和夫 : *応用物理*, **63**(6), 588-591(1994)
- 30) 平松大輝ら : *化学工学論文集*, **38**(6), 397-402(2012)