



入門講座

電磁力利用の材料プロセッシングと環境技術-6

マイクロ波を利用した環境調和型プロセス

Environmental Friendly Processes with Microwave Treatment

森田一樹

Kazuki Morita

東京大学 大学院工学系研究科
マテリアル工学専攻 助教授

1 はじめに

マイクロ波とはある波長領域(サブミリ〜デシセンチ)の電磁波のことをさし、軍事用通信手段として古くから研究の対象とされてきた。現在では、電子レンジのように日常生活に深く根付くとともに、工業的には木材やプラスチックの乾燥工程、医療用品の無菌化、ゴムの加硫処理などに広く利用されている^{1,2)}。また、1980年代初期からセラミックス、無機材料の分野で、内部加熱、急速加熱といった特徴を活かしたより高温での研究が多くなされ、放射性廃棄物溶融処理⁴⁾などの環境技術にも応用されてきた^{3,4)}。電力コストの高い日本では敬遠されがちであるが、試料自体の発熱(内部加熱)によるため外熱式よりも加熱効率が高く、特にバッチ式、密閉性(安全性)を要求されるプロセスには優れた加熱法と言える。

一方、製鉄プロセスをはじめとする素材・エネルギー産業から排出される廃棄物の無害化・資源化は今世紀初頭の大きな課題であり、新たな環境技術の開発が望まれている。そこで、「電磁力利用の材料プロセッシングと環境技術」シリーズの最後に、マイクロ波と物質の相互作用について概説し、著者の関わった関連研究や環境調和型プロセスとしての可能性について紹介する。

2 マイクロ波と物質の相互作用 —誘電加熱とジュール加熱—⁵⁾

マイクロ波は物質に照射するとその種類により、透過、反射、吸収と一般の電磁波と同様の現象を示し、その際の熱損失を利用して物質を内部から効率的に加熱することができる。電磁波は真空中では一般的に(1)式、(2)式のように表される。

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t + \phi)} \quad \dots\dots\dots (1)$$

$$\mathbf{H} = \mathbf{H}_0 e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t + \phi)} \quad \dots\dots\dots (2)$$

(ただし、 $\mathbf{E}_0$, $\mathbf{H}_0$: 定ベクトル、 $\mathbf{k}$: 波数ベクトル、 $\mathbf{r}$: 位置ベクトル、 ϕ : 位相)

この電磁波を誘電体へ照射すると、誘電体の中の分極が印加された電磁波の電界に追従し振動や回転などの運動を行うが、分極を生じる荷電体が外部電界の方向に偏移するには緩和時間を必要とする。マイクロ波のように電界の変化が早い場合、分極は外部電界に対し遅れを生じ、(3)式において電気変位 $\mathbf{D}$ が、 $\mathbf{E}$ に対して遅れるようになる。

$$\mathbf{D} = \epsilon \mathbf{E} \quad \dots\dots\dots (3)$$

$$\text{rot } \mathbf{H} = \mathbf{i} + \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} \quad \dots\dots\dots (4)$$

つまり、マクスウェルの方程式((4)式)の $\mathbf{i}$ の項が無視できなくなり、右辺第1項と第2項では $\text{rot } \mathbf{H}$ への寄与に $\pi/2$ のずれが生じ、これが原因で電場と磁場に位相差がでる。誘電率 ϵ を(1)式のように複素数として表した場合、 ϵ' は分極の生じる大きさの目安となるもので一般に誘電率と呼ばれている。 ϵ'' は損失を表す項であり、電磁場内の誘電体による位相のずれ δ には(6)式が成立する。

$$\epsilon = \epsilon' + i\epsilon'' \quad \dots\dots\dots (5)$$

$$\tan \delta = \epsilon''/\epsilon' \quad \dots\dots\dots (6)$$

ここで、 $\tan \delta$ を誘電正接は呼ばれ、 ϵ'' あるいは $\tan \delta$ が誘電体内におけるエネルギー損失を表す量である。

一方、吸収される単位体積当たりのエネルギー P_E は(7)式のように表され、電磁波の持つ単位体積当たりのエネルギーの平均 $\epsilon' \mathbf{E}_0^2/2$ の、 $\omega \tan \delta$ 倍になっている。

$$P_E = \epsilon'' \omega \mathbf{E}_0^2/2 \quad \dots\dots\dots (7)$$

つまり誘電正接値が大きいほど物質はマイクロ波を吸収し、

発熱しやすくなる。水分子の場合、電子の分布が酸素原子の方へ偏っている（双極子モーメントが大きい）ため、大きな損失を示すことになる。その損失は水蒸気の場合、約 20 GHz でおこるが、固体、液体の水の場合、周波数依存性は緩やかで、ほぼ全マイクロ波の組成領域で大きな損失を示す。我々が日常電子レンジでものを温める多くの場合、食品に含まれる水分がマイクロ波により加熱されるのを利用して

いるのである。

誘電体と同様に磁性体に対しては、磁気損失 μ'' を用いて吸収されるエネルギー P_H は (8) 式のように表すことができる。

$$P_H = \mu'' \omega H_0^2 / 2 \quad \dots\dots\dots (8)$$

また電磁波を完全導体 ($\rho = 0$) に入射すると電磁波は反射される。反射波は入射波との合成により導体面で $E_t = 0$ (E_t : 導体内での電場) という境界条件を満たすよう電場をつくる。このとき入射波の磁場 H_i と反射波の磁場 H_r の磁場は等しく、合成磁場 H は $2H_i$ の大きさをもつ。その磁場に伴い導体面では (9) 式で表される面電流 J_s が流れる。この面電流のエネルギーが導体中でジュール熱として失われその熱によって導体は加熱される。

$$J_s = 2H_i \cos \omega t \quad \dots\dots\dots (9)$$

実際の導体において電磁波は完全に反射されるのではなくある深さまで浸透する。すなわち面電流 J_s は無限に薄い表面を流れるわけではなく、有限の体積中を流れる。電磁波の浸透する深さに関して、電磁波の強度が $1/e$ となる浸透深さ L は (10) 式のように表され、 ρ の等しい試料では電磁波の浸透する体積の割合が大きいほどよく加熱される。

$$L = \sqrt{2\rho / \mu\omega} \quad \dots\dots\dots (10)$$

(ただし、 ρ : 抵抗率、 μ : 透磁率)

これらのことから、マイクロ波の加熱機構には Fig.1⁶⁾ に示すようなパターンが考えられ、上から、マイクロ波と物質の相互作用が殆どなく透過する場合、ごく表面に電流を生じてほぼ反射される場合、物質に吸収され減衰する場合、これらの物質が組み合わさる場合、である。

3 大型乾燥プロセスへの利用

効率よい水分子のマイクロ波吸収は、電子レンジをはじめ、木材の乾燥など工業プロセスにも広く利用されている。製鉄プロセスでは、高温で損耗の激しい耐火物のメンテナンスが全体コストに与える影響は非常に大きい。その補修に用いられる不定形耐火物の乾燥の際に、マイクロ波が有効に活用さ

れている^{7,8)}。例を Fig.2 に示す。鍋の上部にマイクロ波発信源が設置され、導波管を經由してマイクロ波が照射されることにより修復後の不定形耐火物の乾燥が行われる。鍋内の均一加熱ができるよう、導波管出口にファンおよび反射板が設置され、熱風も同時に付与されている。外熱式の乾燥では表面から内側へ向かって水の蒸発、耐火物の緻密化が進行するため、乾燥に時間を要するが、マイクロ波を用いることで、外部より内部の方が高温になるため内部から表面に向かって反応が進行し、爆裂も起こりにくい条件で高速処理が可能となる。また、乾燥後の耐火物は外熱式の乾燥に較べてより緻密で耐食性に優れたものとなる。このようにマイクロ波による乾燥プロセスの導入で、炉財源単位と耐火物保守作業の大きな軽減をもたらしている。

4 酸化物のマイクロ波加熱

前述のように、誘電損失の大きな物質はマイクロ波を効率よく吸収し加熱されるが、酸化物については、その誘電損失の値が温度に対して非常に敏感である場合が多い。Fig.3⁹⁾

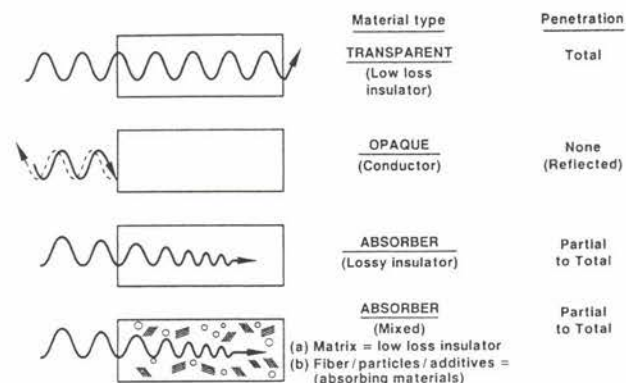


Fig.1 Interaction of microwaves with materials⁶⁾.

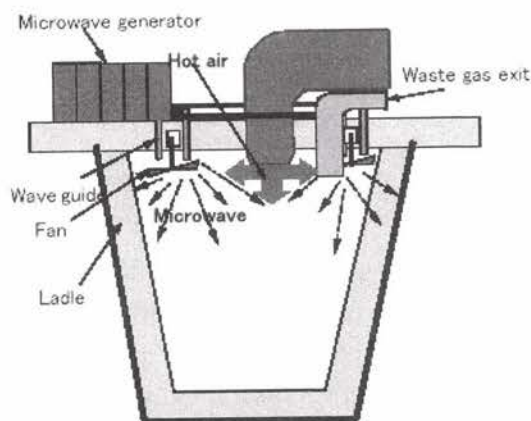


Fig.2 Schematic diagram showing the microwave drying equipment with hot air boost⁸⁾.

にさまざまな代表的酸化物、窒化物の誘電正接の温度依存性を示す。 Si_3N_4 ではあまり変化しないのに対し、 Al_2O_3 や SiO_2 では温度上昇とともに大きくなることからわかる。これは、それらの酸化物の誘電損失が温度上昇とともに大きくなるためであり、高温ほどマイクロ波をよく吸収することを示している。例えば、Fig.4⁹⁾の Cr_2O_3 の加熱挙動に見られるように、ある温度以上で急激な加熱が起きるサーマルランナウェイと呼ばれる現象がしばしば観察される。解冻にフルパワーの調理ボタンを押すと、一部凍ったままの熱々おにぎりができるように、誘電損失の温度依存性が大きい酸化物のバルク体をマイクロ波で加熱する際に、局所加熱が生じやすく均質な焼結は困難になる。しかし、低温から比較的効率的にマイクロ波を吸収し発熱する SiC 等を周辺に設置することで、低温時には外部加熱を主体に、高温時には自身の発熱により加熱される方法（ハイブリッド加熱）で改善される。また、局所加熱の一因に定在波による場合もあるが、ミリ波（例えば28 GHz）と呼ばれる周波数の高いマイクロ波ではその影響は殆どなくなる¹⁰⁾。

また、マイクロ波の非熱的效果^{6,11)}もよく知られており、

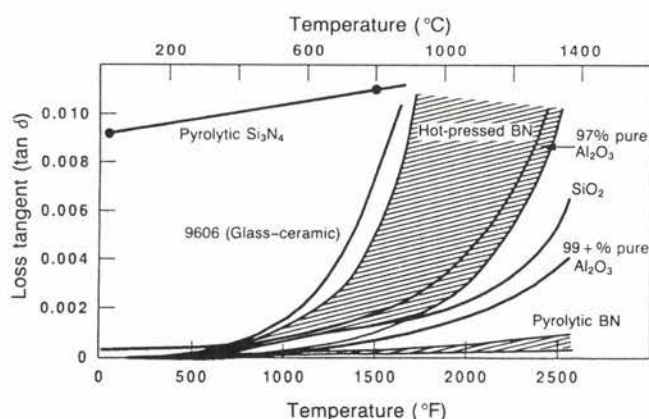


Fig.3 Loss tangent (8 to 10 GHz) versus temperature⁹⁾.

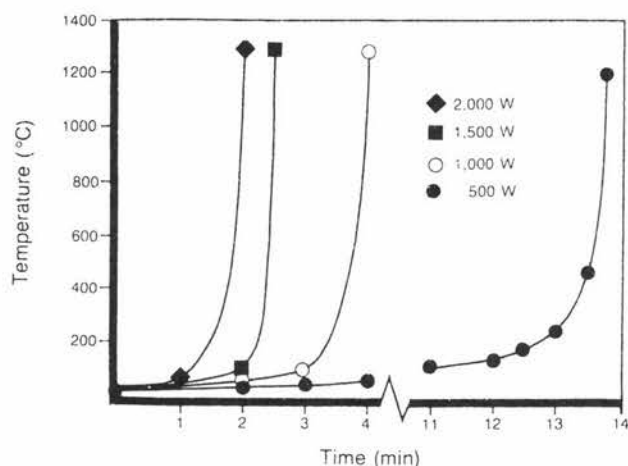


Fig.4 Microwave (2.45 GHz) heating of Cr_2O_3 ⁹⁾.

より低温で緻密な焼結体を得られる、あるいは反応速度が増加し（固相拡散促進効果）見かけ上の活性化エネルギーが低下するなどの報告もある。ともすれば電力浪費プロセスのイメージを与える嫌いがあるが、マイクロ波の導入による飛躍的な時間短縮は、非常に大きな省エネルギーをもたらす。

製鉄プロセスに関係する酸化物の代表に、多くの工程で生成排出されるスラグ、各種の炉や鍋を構成する耐火物が挙げられる。それらのリサイクル、資源化にマイクロ波処理を適用した研究例を次節以降に紹介する。

5 マイクロ波によるスラグの加熱と資源回収^{12,13)}

酒と酒粕の関係のように、鉄1億トンを作ればスラグの排出量は4000万tに達し、その有効利用には多大な努力が払われてきた。しかし、1000万t以上を占める製鋼スラグは土木建設用、高炉原料などに再利用されているものの、多量に含まれている鉄、未利用の石灰分、りん等の不純物は資源として有効活用されているとは言い難い。そこで、著者らは製鋼スラグの有効利用という観点から、その代表的なスラグである $\text{CaO-SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 系酸化物のマイクロ波による加熱を試み、製鋼スラグ中の資源である鉄とりんの還元回収を試みたのでその一部を紹介する。

Fig.5に示すようなセットアップで、 $\text{CaO-SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 系スラグ（一部の試験では P_2O_5 や還元剤としてグラファイトを添加）約10 gを透明石英のつぼに入れ、その周りを断熱材で覆って1600W、2.45 GHzのマイクロ波照射実験を行った。2種類の組成のスラグ（mass % CaO / mass % SiO_2 = 1、mass % Fe_2O_3 = 67または47）はFig.6に示すように、多くの場合3～4分で1273K以上になっており、製鋼スラグ自体がマイクロ波を吸収し加熱されることが確認された。また、加熱速度は初期スラグ中の鉄の酸化状態（2価、3価の割合）に

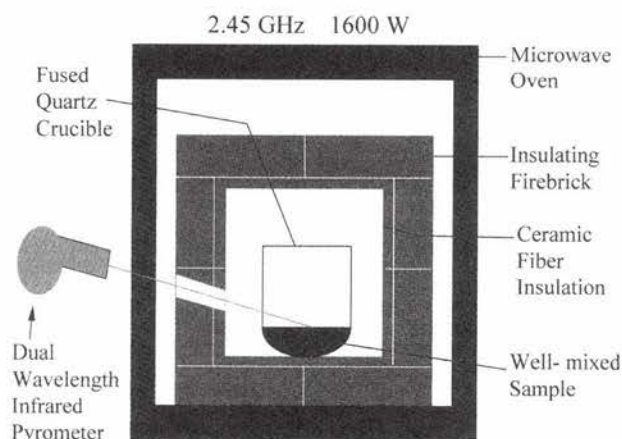


Fig.5 Schematic diagram of the experimental apparatus¹²⁾.

大きく依存し、それぞれ $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{\text{total}} = 0.166, 0.153$ の時最大となったが、それは誘電損失の大きい CaFe_2O_5 相が最も多く存在したためであることが明らかになった。このことから、酸化物の種類、結晶相によってマイクロ波の加熱挙動が著しく異なることがわかる。

一方、前述のようにマイクロ波との相互作用で導電性物質の表面にはジュール加熱が見られ、比表面積を大きくすると加熱される。製鋼スラグに導電性物質であるグラファイトを還元剤として添加しマイクロ波を照射したところ、スラグ組成に関わらず加熱速度は上昇し、実験後のスラグ下部にFe-C合金が還元生成していることが確認された (Fig.7)。C当量 (被還元酸素に対する炭素のモル比) と昇温速度には正の相関が見られ、973Kから1873Kに達するまでの時間から昇温速度を評価した結果、Fig.8のようになった。また、スラ

グから還元生成された、鉄およびリンの回収率はC当量の増加と共に向上し、C当量1.5ではほぼ95%の鉄が還元回収された (Fig.9)。りんを0.8 mass %含むスラグを用いて、1873Kに到達後3分間マイクロ波加熱を行った時のC当量と鉄の物質収支の関係をFig.10に示す。C当量の増加と共に鉄中に還元される鉄の割合が増加し、C当量約1.25以上で55~60%でほぼ一定になっている。未知の部分は気化脱りんによる可能性が考えられ、これは局部的に高温になるグラファイト表面温度は測定温度よりも高いことによるものと思われる。このように、均一な場の中に非平衡を局部的に作り出す可能性という点も、マイクロ波プロセスの新たなシーズとして期待されるところである。これらの結果と得られた鉄合金からの鉄の回収法を検討した結果、製鋼スラグの資源 (鉄、りん) 回収の可能性が示唆された。

また、本研究以外には TiO_2 含有高炉スラグの改質への適

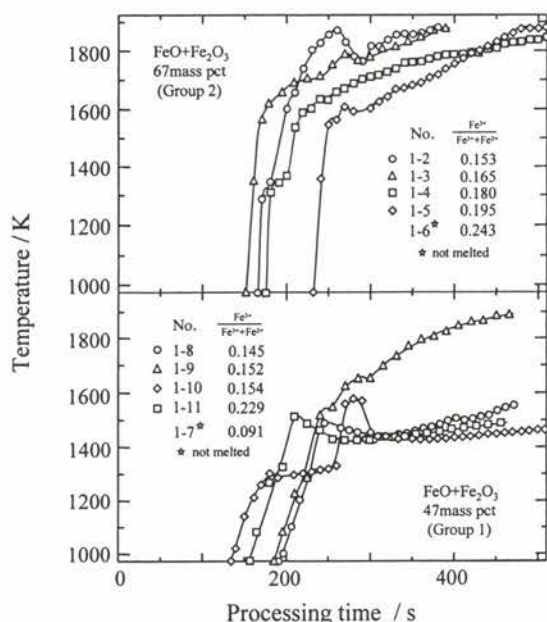


Fig.6 Change in temperature of pre-melted slags with microwave processing¹²⁾.



Fig.7 Particles of Fe-C-P alloy reduced from slag by microwave treatment¹³⁾. (Treatment time = 7 min, Carbon equivalent = 1.5)

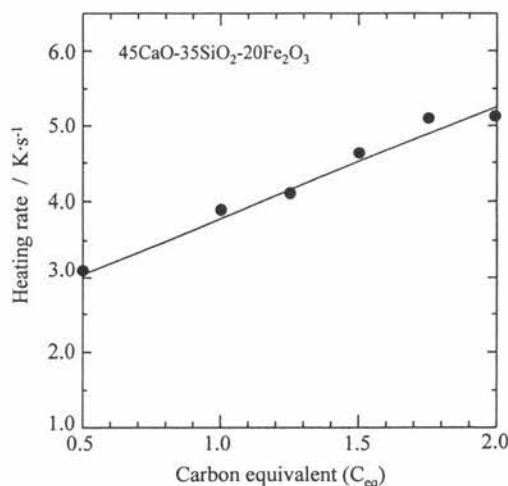


Fig.8 Influence of carbon addition on heating rate¹²⁾.

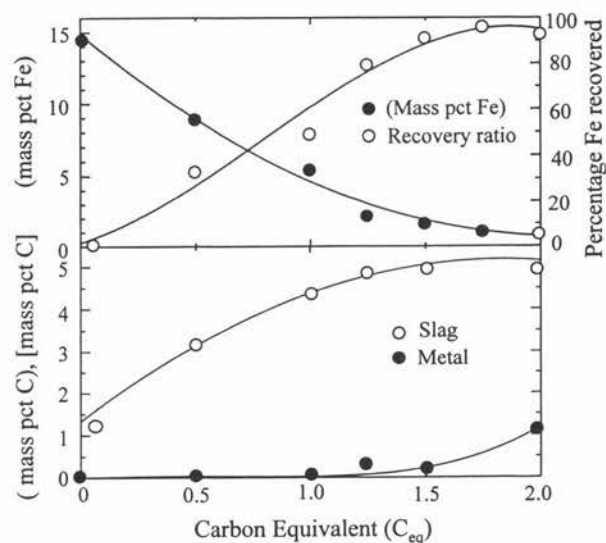


Fig.9 Effect of carbon equivalent on the reduction behavior of the synthesized slags¹³⁾.

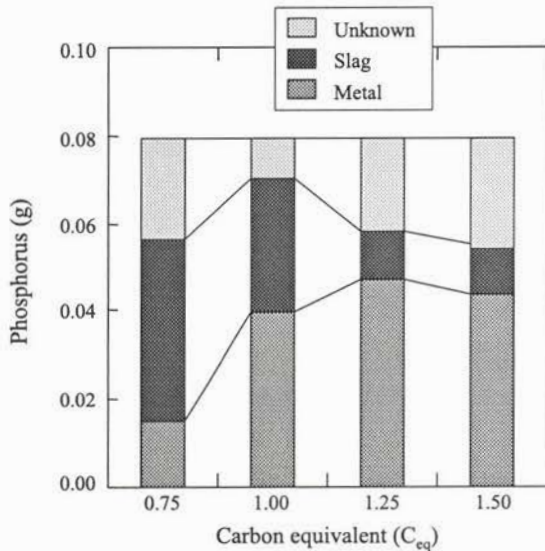


Fig.10 Effect of carbon equivalent on material balance of phosphorus¹⁴⁾.

用がChenら¹⁵⁾により行われておりその成果が期待されるところである。

6 廃棄耐火物の資源化¹⁶⁾

Mg系脱硫剤による溶鉄脱硫処理は溶鉄温度低下の抑制、発生スラグ量低減の点で優れているが、蒸気圧が高いため利用効率は決して高くない。そこでMgの有効な供給方法としてMgOから還元生成したMg蒸気を用いる方法がYangら¹⁷⁾により研究がなされている。著者らは、短時間の高效率生成プロセスとしてマイクロ波の利用を試み、またMgO源としてMgO-C系耐火物廃材の利用の検討を行った。

前述と同様の実験装置で、種々のC当量のMgO-C混合粉末またはMgO-C系耐火物4gの試料にマイクロ波を照射した。種々のC当量のMgO-C混合粉末の加熱挙動をFig.11に示す。C当量3以上の試料は昇温し、200s以内でほぼ一定温度となった。マイクロ波照射でのMgO-C系の試料の加熱は主としてCのジュール効果のみに依存するため、発生する熱量は試料中C分率の増加に伴い増加する一方、試料の粒度や混合方法により大きく変わり、粉末を圧縮成型した場合最も効果的に昇温されるが詳細は割愛する。

また、実験中に発生したガスの白色の蒸着物を採取したところ、還元生成したMgガスが再酸化したMgOであることが判明し、炭素熱還元反応の進行が確認された。また、MgO-C耐火物（組成；MgO 76.2 mass%，C 15.5%，Al 3.1%，Si 2.1%）を150 μ m以下に粉碎し、同一条件でマイクロ波を照射したところ、C量が少ないにもかかわらず、いずれの試料よりも急速に加熱され、アルゴン雰囲気10分間の照射により58%のMgO還元率が得られ、MgO-C耐火物

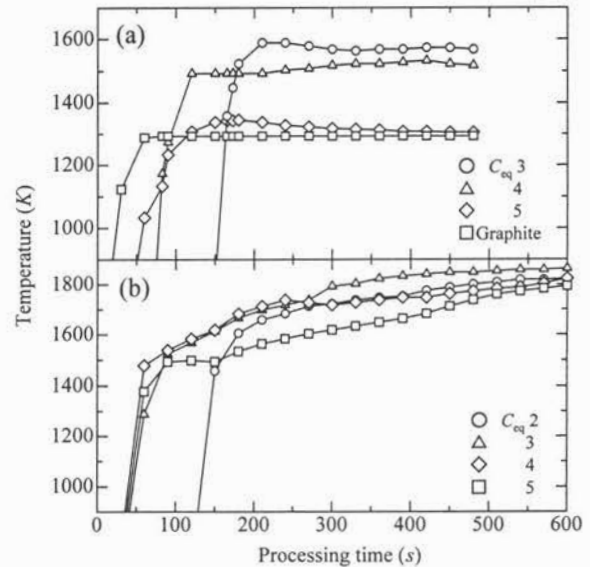


Fig.11 Time-temperature curves of (a) unpressed mixtures and (b) pressed mixtures¹⁶⁾.

廃材の有効利用法が確かめられた。

7 焼却灰・汚染物質処理への応用

1990年に著者が最初にマイクロ波研究と出会ったのは、米国Los Alamos国立研究所—UCLA共同プロジェクト^{18,19)}として行われることとなった、同研究所から発生する放射性廃棄物焼却灰のマイクロ波処理法の開発であった。当研究所に設置した放射性廃棄物焼却炉から出る灰処理法を開発する目的で、安全で経済的なバッチ処理としてマイクロ波プロセスが期待されて行われた。マイクロ波の照射実験には家庭用電子レンジ（2.45 GHz、750W）を、焼却灰には焼却炉完成初期に模倣的に得られた非放射性のもの、および同じ酸化物組成比になるよう試薬を混合した模擬灰を用い前述とほぼ同様の照射実験を行った。

マイクロ波により、焼結、溶融固化、プラスチック（ポリエチレン）への固定化等種々の方法を試み、溶出試験により化学的安定性を調査した結果、最適と判断された溶融固化法によって行うこととし、効率的な加熱溶融のための添加剤の検討を行った。添加剤の種類を比較した一例をFig.12¹⁷⁾に示す。Fe₃O₄、Na₂CO₃、B₂O₃の順で添加した物質の誘電損失値によって、加熱速度が増大していることがわかる。実際には焼却灰中の炭素がPbO等の金属酸化物を還元し蒸発揮散するという問題があり、できるだけ酸性雰囲気中で照射をおこなうということでプロジェクトを終了したが、本実験中にFe₃O₄を添加した実験で還元生成した鉄粒子が観察されたことが、著者が後に製鋼スラグからの鉄回収を試みる引き金となった。

近年では、ダイオキシン等有害物質の分解や土壤汚染の改

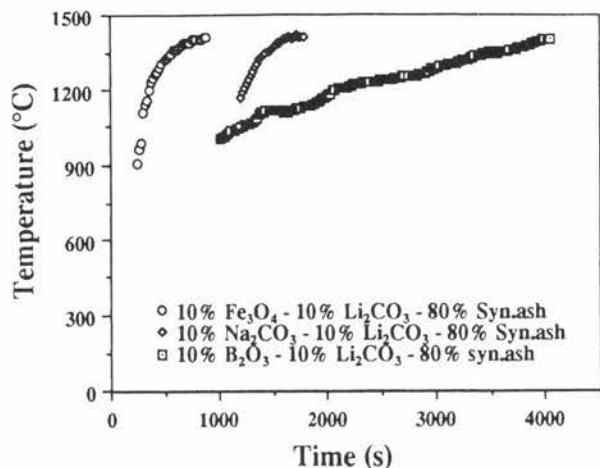


Fig.12 Effect of additive compositions on the heating behavior of synthesized ash¹⁸⁾.

質等にマイクロ波を用いた技術が研究開発されている^{20, 21)}。非常に短時間・低エネルギーで処理されることなどから、環境技術への新たな展開がますます期待されるところである。

8 おわりに

マイクロ波との相互作用は物質により大きく異なり、多くはその誘電損失に依存するが、周波数や温度で大きく異なりそのデータは十分ではない。また、ここでは触れなかったが、マイクロ波照射により低温においてもセラミックス焼結速度が促進されることや、水溶液反応などの様々な反応速度が向上するという報告も多く、この理由は未だ明確にはなっていない。これはマイクロ波の非熱効果として知られており、セラミックスの合成では東北大学応用化学専攻滝沢教授のグループで活発に行われている。

ここでは著者がこれまで少し携わった、マイクロ波を用いた環境に関わる基礎研究について述べたが、環境技術としての実用化には、その加熱機構やスケールアップの可能性についてさらなる解明が必要である。特に、加熱挙動の検討には、誘電損失、熱伝導率などの物性から炉内でのマイクロ波の挙動(炉の形状)に至るまで広範な切り口で研究を進めなければならない。平成15年度から日本鉄鋼協会高温プロセス部会では、「交流強磁場利用環境・材料プロセス研究会」、「マイクロ波プロセッシング研究グループ」として入門講座の本シリーズに関わる研究活動を行っており²²⁾、その成果が新たな環境技術への貢献につながることが期待される。

参考文献

1) N.V. Kema : Proc. Int. Conf. High Frequency/Microwave Processing and Heating, Arnhem, Netherlands, (1989)

2) B. Swain : Met. Prog., 134 (1988), 76.
 3) F. Komatsu, A. Takusagawa, R. Wada and K. Asahina : Waste Management, 10 (1990), 211.
 4) H.K. Worner : The Aus. IMM Bull. Proc., 293 (1988), 36.
 5) 阿部英太郎 : 物理工学実験11 マイクロ波技術, 東京大学出版会, (1988), 12.
 6) W.H. Sutton : Ceramic Bull., 68 (1989), 376.
 7) 平初雄, 斉藤吉俊, 内之倉克巳, 澤野清志, 笠原始, 天野雅彦, 祐成史郎, 片岡厚一郎 : 耐火物, 55 (2003), 55.
 8) 藤崎敬介, 平初雄 : 材料とプロセス, 17 (2004), 78.
 9) J.D. Walton, Jr. : Random Engineering Handbook, Marcel Dekker, Inc., New York, NY, (1970), 229.
 10) 滝沢博胤, 木村禎一 : 高温学会誌, 29 (2003), 26.
 11) D.M.P. Mingos and D.R. Baghurst : Chem. Soc. Rev., 20 (1991), 1.
 12) K. Morita, M. Guo, Y. Miyazaki and N. Sano : ISIJ Int., 41 (2001), 716.
 13) K. Morita, M. Guo, N. Oka and N. Sano : J. Mater. Cycles Waste Management, 4 (2002), 93.
 14) 森田一樹, 郭 木星, 佐野信雄 : 日本学術振興会未来開拓学術研究推進事業研究成果報告書 環境調和型新製鉄プロセスに関する研究, (2001), 103.
 15) Y. Chen, E. Ishizuka, N. Yoshikawa and S. Taniguchi : Proc. Int. Symp. Microwave and Its Application to Related Fields, (2004), 307.
 16) T. Yoshikawa and K. Morita : Mater. Trans., 44 (2003), 722.
 17) J. Yang, S. Ozaki, R. Kakimoto, K. Okumura, M. Kuwabara and M. Sano : ISIJ Int., 41 (2001), 945.
 18) K. Morita, V.Q. Nguyen, J.D. Mackenzie and R. Nakaoka : Proc. 11th Incineration Conf., (1992), 507.
 19) R. Nakaoka, K. Morita and J.D. Mackenzie : Fusion and Processing of Glass, 3rd Int. Conf. Adv. Fusion and Processing of Glass, Am. Ceram. Soc., (1992), 553.
 20) 柳田祥三 : マイクロ波の新しい工業利用技術, NTS, (2003), 209.
 21) 笹井亮, 伊藤秀章 : 月刊マテリアルステージ, (2004), No.8, 73.
 22) 森田一樹 : 材料とプロセス, 16 (2003), 962.

(2005年3月14日受付)