

## マイクロ波照射による水溶液の昇温特性

高温高压流体技術研究所

総括研究員・工学博士 近田 司

### 1. 緒言

マイクロ波を加熱源とした反応においては、従来の通常加熱でのそれと比較して反応速度の大幅向上、反応生成物の高品質化等種々の効果が顕著に発現することが多岐の分野の基礎検討において報告されており、今後はこれらが順次装置化、実用化されていくことが期待されている。そして、この実機化における装置設計上での重要なエンジニアリングデータの一つが反応に関わる種々の物質のマイクロ波吸収性であり、これの体系的整備が必要である。このことに関し、セラミックスの焼結反応を始めとする各種の固相反応に対しては、滝澤等が幅広く測定を行い相当程度にデータの定量化が進んでいる<sup>1)</sup>が、片や液相反応に関してはこれまでのところ体系的なデータ取得はほとんど為されていない。そこで、本研究では液相反応下でのマイクロ波昇温特性定量化の一環として、昇温下における種々の水溶液のマイクロ波吸収性について詳細な調査を行った。

### 2. 実験

マイクロ波照射装置としては、図 1 に示す ETHOS 1600 (Milestone 社, Italy) を使用した。この装置のマイクロ波周波数は 2.45GHz であり、測温用の熱電対 1 本と耐圧性の樹脂製同一形状反応容器(内容積 90ml)10 本で構成されている。実際の反応には反応容器 3 本を使用し、この内の 1 本に試料溶液 40ml を充填し、残りの 2 本にはマイクロ波吸収バッファとしての純水(脱イオン水)を各 40ml 充填して図 1 のように装置ターンテーブルにセットした。なお、このとき熱電対は試料が入った容器に挿入した。この状態で装置の前扉を閉め、ターンテーブルを回転させた状態で一定出力(500W)のマイクロ波を連続照射し、試料内に挿入した熱電対が 260°C に到達した時点で照射を終了した。



図 1. マイクロ波照射装置外観

### 3. 結果及び考察

#### 3.1 各種溶液の昇温性

図 2 には、純水あるいは NaOH 水溶液をマイクロ波照射したときの昇温曲線を示す。図中の▲印が純水、そして■印は 0.02M 濃度の NaOH 水溶液を示す。この両者を比較すると、0.02M・NaOHの方が純水よりも昇温し易いことが分かる。しかしながら、NaOHの濃度が 0.8M に上昇した場合(図中の●印)では水よりも昇温しにくくなっており、溶液の昇温挙動が単純な機構では無いことを窺わせる。そこで、以下では各種の試料溶液について同様のマイクロ波照射を行い、照射時間 300 秒における到達温度( $T_{300}$ )を測定、比較した。

図 3 には  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  水溶液の結果を示す。 $\text{Ca}(\text{OH})_2$  濃度が低い場合は  $T_{300}$  は濃度と共に上昇するが、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$  量約  $0.03\text{g}/100\text{g-water}$  で  $250^\circ\text{C}$  程度に達すると、その後は  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  の添加量を増やしても  $T_{300}$  は不変であることが分かる。 $T_{300}$  のこのような挙動は、多分  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  の溶解度に起因するものと考えられる。文献値<sup>2)</sup>によれば、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$  の溶解度は高くは無く更に温度の上昇と共に低下する傾向を有していることから、 $100^\circ\text{C}$ での実測値( $0.077\text{g}/100\text{g}$ )から  $250^\circ\text{C}$ でのそれが  $0.03$ 程度であると推定することに特に違和感はない。従ってこのことを前提とすれば、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$  の  $T_{300}$  は  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  の溶解量が飽和するまでは上昇するが、飽和溶解度に達した後は変化しない(あるいは水に不溶の  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  は  $T_{300}$  に寄与しない)という結論に到達する。

図 4 には、今回検討した全ての溶液系の  $T_{300}$  をプロットした。この図から、幾つかの興味有る事実が導き出される。先ずその第一は、得られた全てのデータが、基本的に図中の赤あるいは青の曲線で示した二つのグループに分類されるということである。ここで、赤の曲線のグループは強酸/強塩基であり、青は弱酸/弱塩基で構成されていることが分かる。これより、データが二組に分類される原因として、酸/塩基の解離度が浮上する。何故なら、強酸/強塩基がほぼ  $100\%$  解離するのに対して弱酸/弱塩基のそれはせいぜい  $1\%$  程度であるので、両者の間には  $10^2$  倍程度の差異が存在する。一方、赤と青の曲線を観察すると、青の曲線は正に赤のそれが濃度で  $10^2$  倍程度右側にシフトした位置に存在しており、この両者が上手く一致する。そしてこの関係が成立するという前提に立てば、(濃度×解離度)は即ちイオン数であるので、図 4 の横軸をイオン数とすれば最終的には赤と青の曲線が 1 本に整理出来ることを予感させる。

図 4 における興味有る事実の二番目は、酸と塩基との差異である。これに関しては、例えば図中の赤曲線上のプロットを見れば一目瞭然である。即ち、プロットには強酸( $\text{HCl}$ 、 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{HNO}_3$ )と強塩基( $\text{NaOH}$ )が混在しており、この両者の間には全く差異は認められない。従って、酸-塩基あるいは  $\text{pH}$  という指数は、マイクロ波吸収性に対して直接的には寄与していないと判断出来る。

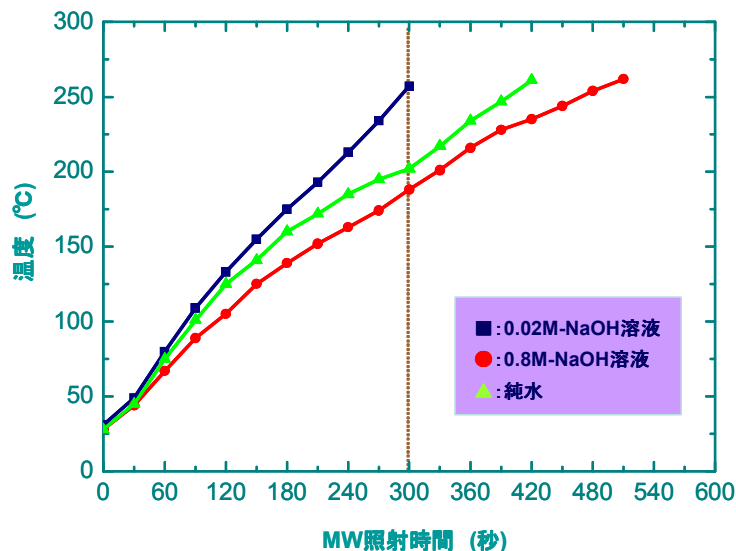


図 2. マイクロ波照射時の溶液の昇温性

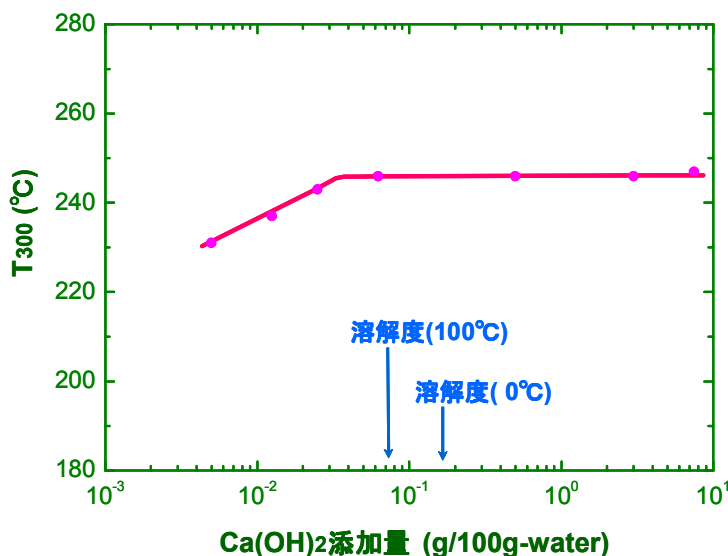


図 3.  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  の昇温性

図 4 に含まれるもう一つの興味有る事実は、強酸/強塩基(赤曲線)の挙動である。即ち、低濃度域では温度上昇を加速するが、ある濃度下で極大値を示した後、それ以上の濃度では温度上昇を抑制する方向に機能し始めるということである。更に図中には純水の  $T_{300}$  が示されているが、酸/塩基の濃度 0.6M 程度で赤曲線はこれと交差し、それ以上の濃度では純水の場合よりも温度が上がらなくなるということを示している。

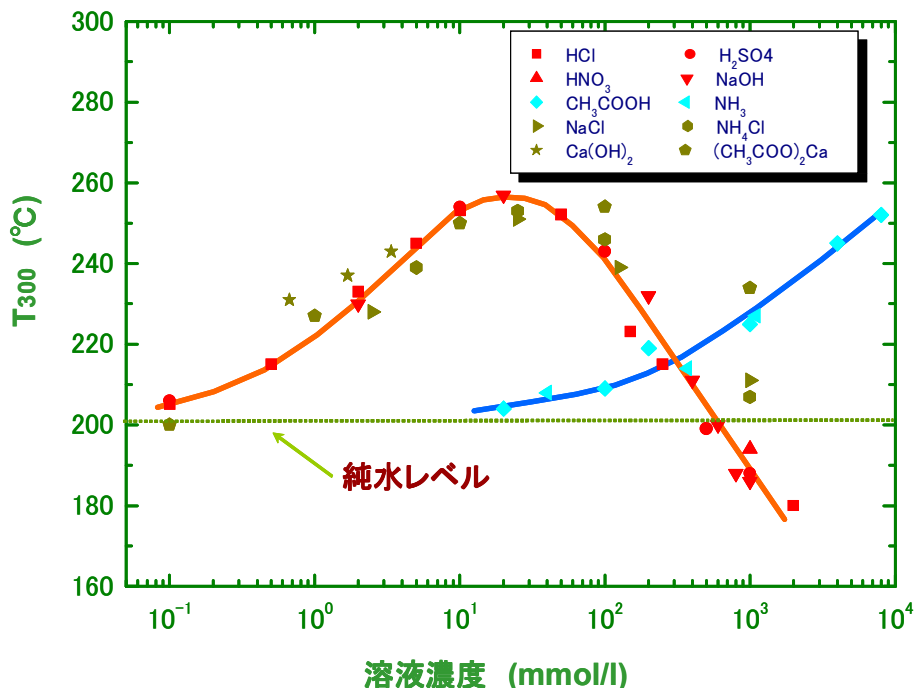


図 4. 各種溶液のマイクロ波昇温性

### 3.2 溶液のマイクロ波加熱機構

マイクロ波照射によって物質が発熱する機構は図 5 に示す通りであり、電子や双極子等がマイクロ波(周波数)に共鳴、配向することによって引き起こされる。例えば、液体の水について言えば、水分子は電気的な偏りを持つ双極子であるため、周波数 2450MHz の(即ち 1 秒間に 24 億 5 千万回プラスとマイナスが交番する)マイクロ波をこれに照射すると、大きな双極子モーメントが発生して分子が振動もしくは回転する。そしてこのとき分子同士の衝突あるいは摩擦が生じるため、これが熱に変換されて発熱することになる。またこのとき、水中にカチオン、アニオン等のイオンが存在すると、これらが交番電界に追随して水中を移動しようとするため、これに伴って双極子の場合と同様に衝突、発熱することになる。

この基本的な発熱過程を踏まえた上で、何故に図 4 の赤曲線が極大値を持つようなプロファイルになるのかを考えてみると、一つの有望な推論として図 6 のメカニズムが導出される。即ち、先ず純水の場合について考えてみると、ここには十分量の双極子が存在するため、ここにマイクロ波を照射すると適度な速度で温度が上昇する。

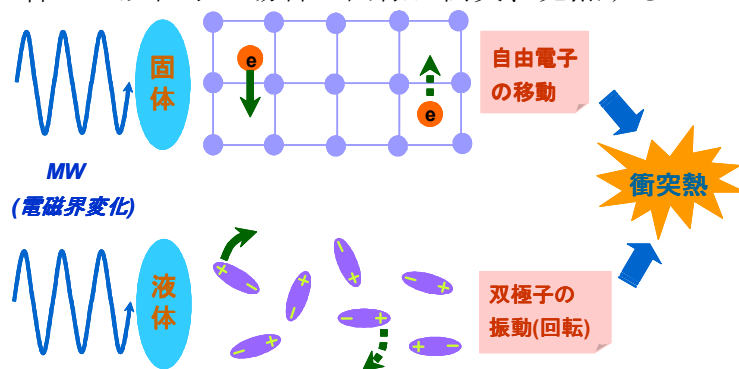


図 5. マイクロ波照射による発熱機構

次に、この純水に少量の NaOH が溶解した NaOH 希薄溶液では、十分量の双極子に更にイオンが追加されるため、マイクロ波照射時の昇温速度が加速して T<sub>300</sub> が上昇する。一方、高濃度の NaOH 水溶液の場合は、イオン濃度が高まった事による何らかの不都合(例えば、イオン同士の反発力の増大?)が起点となり、これを回避するために図 6 中に示したような水分子とイオンとが結合したクラスター様の組織が形成されることが予想される。そして、このクラスター形成のために多数の水分子(=双極子)が関与、消費されるため、NaOH 濃度の上昇と共にフリーの双極子の数が減少し、これに伴って T<sub>300</sub> が低下、最終的には純水の場合よりも低い T<sub>300</sub> の域にまで達したものと考えられる。

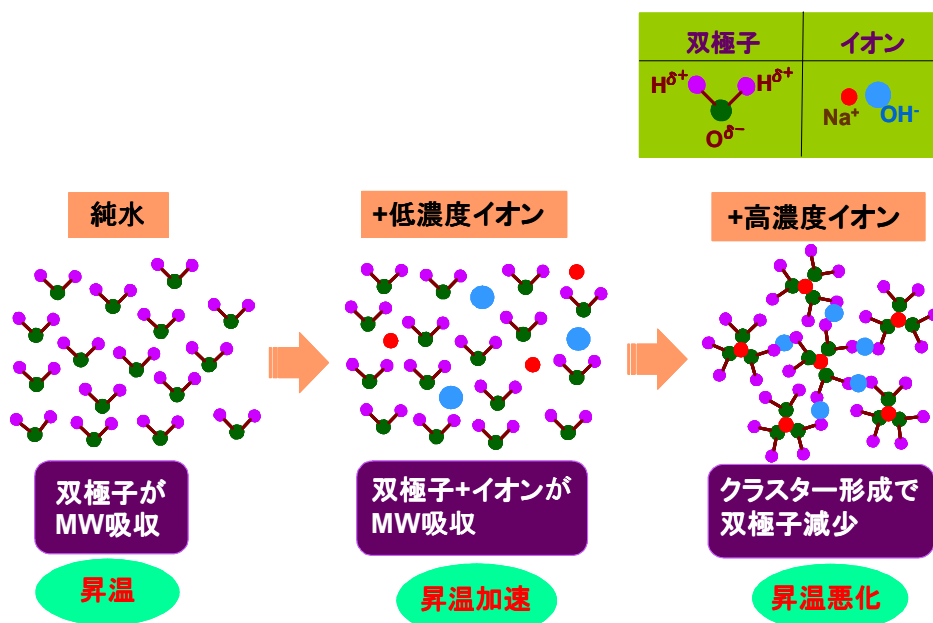


図 6. マイクロ波照射による溶液の発熱機構

#### 4. 結言

一定出力のマイクロ波連続照射下での各種溶液の昇温性について検討し、以下の結論を得た。

- 1) 溶液中のイオン濃度がマイクロ波照射時の溶液昇温性に寄与しており、低濃度では加速し、一方高濃度時には昇温を抑制する。
- 2) 酸-塩基あるいは pH という指数は、マイクロ波昇温性に対して直接的には寄与しない。
- 3) 高濃度イオン下で溶液の昇温性が悪化する理由として、大量の水分子(双極子)が関与、消費されるクラスター形成メカニズムを提案した。

今回用いた酸や塩基が最も一般的なものであるにも拘わらず、図 4 の様な挙動を呈すことはこれまで全く報告されていない。マイクロ波加熱の効果を実機化するための装置化技術と併行して、マイクロ波加熱下での各種物性値の体系的測定等の基礎的検討が不可欠であることが再認識された。

#### <参考文献>

- 1) “マイクロ波の新しい工業利用技術(NTS)”、p123(2003)
- 2) “化学大辞典 5(共立出版)”、p22(1961)