平成 25 年度

環境研究総合推進費補助金 研究事業

総合研究報告書

光触媒コーティング無電極ランプによる被災地の 汚染水浄化装置の開発に関する研究

(3K122101)

平成 26 年 3 月

上智大学 堀越 智

- 補助事業名 環境研究総合推進費補助金研究事業(平成24年度~平成25年度)
- 所管 環境省
- 国庫補助金 9,100,000 円(複数年度の総計)
- 研究課題名 光触媒コーティング無電極ランプによる被災地の汚染水浄化装置に関する研究
- 研究期間 平成 24 年 7 月 2 日~平成 26 年 3 月 31 日
- 研究代表者名 堀越 智(上智大学)

目 次

総合	·研究	光報告書概要 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・5	
本文			
1.	研究	2背景と目的 しんしん しんしん しんしん しんしん しんしん しんしん しんしん しん	
1.	1	研究背景 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・14	
1.	2	東日本大震災と水環境	
1.	2.	1 殺虫剤および農薬 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・16	
1.	2.	2 化学物質 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・17	
1.	2.	3 雨水の利用 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・20	
1.	2.	4 放置化学物質 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・22	
1.	3	ターゲット汚染物質の選定 ・・・・・・・・・・・・・・・・23	
1.	4	これまでの研究 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・23	
1.	5	研究の目的 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・34	
1.	6	全体のスケジュール ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・36	
2.	研究	27方法	
2.	1	汚染対象化学物質 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・39	
2.	2	雨水 ••••••••••••••••••••••••••••	
2.	3	芳香環の開環および脱塩素の分析 ・・・・・・・・・・・・・40	
2.	4	雨水に含まれる菌の致死率の分析 ・・・・・・・・・・・・・・40	
2.	5	電磁界シミュレーション ・・・・・・・・・・・・・・・・・42	
3	結里	目と老宛	
છ. ૧	小山 / ト 1	マイクロ波励起無電極ランプ(マイクロ波励起無電極ランプ)の試作	
•	•••		
3.	2	マイクロ波励起無電極ランプの点灯原理 ・・・・・・・・・・47	
3.	- 3	マイクロ波励起無電極ランプに適した最適な周波数の検討・・・・・48	
3.	4	915MHzマイクロ波装置による点灯実験 ・・・・・・・・52	
3.	5	13.56MHz高周波による点灯実験 ・・・・・・・・・54	
3.	6	水の温度条件と誘電損失の関係 ・・・・・・・・・・・・・・58	
3.	7	周波数効果の検討に対するまとめ ・・・・・・・・・・・・59	
3.	8	マイクロ波装置の試作 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・60	
3.	9	マルチモードキャビティーを用いたマイクロ波励起無電極ランプの点灯実験	贠
•	•••		
3.	1 0) シングルキャビティーを用いたマイクロ波励起無電極ランプの点灯実験	
•	•••		

3.	11	モデ	ル	汚珠	小	を	用	$\langle v \rangle$	た	装	置	の	評	価		•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	71
3.	1 2	モデ	ル	汚珠	⊧水	の	濃	度	に	対	す	る	装	置	の	評	価		•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	74
3.	13	モデ	ル	汚業	と水	の	連	続	処	理	に	よ	る	装	置	の	評	価		•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	77
3.	14	マイ	ク	口波	z励	起	無	電	極	ラ	ン	プ	\sim	の	光	触	媒		酸	化	チ	タ	ン	の	コ		テ	イ	ン	グ
•	•••	••	•	•••	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	79
3.	15	太陽	ì発	電装	置	を	用	$\langle v \rangle$	た	連	続	分	解	処	理		•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	83
3.	16	市販	電	子し	ン	ジ	を	用	い	た	汚	染	水	の	処	理		•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	89
3.	17	市販	電	子し	ン	ジ	を	用	い	た	雨	水	に	含	ま	れ	る	菌	の	致	死	率		•	•	•	•	•	•	90
4.	結論	•••	•		•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	92
5.	研究発	表	•	•••	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	93
6.	知的財	產権	の	取得	ᅪ状	:況		•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	98
7.	研究概	要図		•••	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	98
8.	英文概	要	•		•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	99

環境研究総合推進費補助金 研究事業 総合研究報告書概要

研究課題名:光触媒コーティング無電極ランプによる被災地の汚染水浄化装置に関する研究 研究番号 :3K122101

国庫補助金清算所要額:9,100,000円(複数年度の総計)

研究期間: 平成 24 年 7 月 2 日~平成 26 年 3 月 31 日

研究代表者名: 堀越智(上智大学)

研究目的

宮城県牡鹿半島の東南東沖で発生した東北地方太平洋沖地震は、日本周辺における観測史 上最大の地震であり、地震による建物の崩壊やライフラインの切断等の諸問題から、人々の 生活へ大きな影響を及ぼした。さらにこの地震により極めて大きな津波が発生し、地震被害 を上回る多大な損害を与えた。各メディアでは東日本大震災における水問題として、福島第 一原子力発電所事故により発生した放射能汚染水に集中して報道されているが、それ以外の 問題もあると考えられる。

たとえば、湾岸地域に操業していた巨大な冷凍倉庫や水産加工工場内で大量の腐敗魚類が 堆積しており、衛生の問題から鳥類や人畜に害が低い殺虫剤を利用して、環境衛生の確保が 保たれている。また、津波被害を受けた農地の休耕期間に雑草管理のためヘリコプターによ

る除草剤の散布が行われている。一 般的に、散布された殺虫剤や除草剤 は、河川や地下水に流れ込んでも水 処理場等で浄化されるが、東日本大 震災では下水処理場やポンプ場が破 壊され、未処理のままで自然界に存 在していることも想定される。

また、東日本大震災では津波によ り工場内にあった様々な化学薬品な どが被災地へ拡散し、高濃度の化学 薬品が流失した。たとえば、広域調 査によって、エンドリンやペンタク ロロベンゼンのような塩素系化合物



の濃度が震災前より上昇していることが報告されている[1]。

一方、被災地での聞き取り調査から、震災後に雨水や貯水などを殺菌して、緊急的に利用 する需要があったことが分かった。これらの状況から、本研究では河川や湖などの大量の水 の処理ではなく、震災等で発生したホットスポット的な少量の汚染水の処理を目的とする。 また、今後起こり得る別の災害に対しての備えの意味も含めて装置設計を行った。ターゲッ ト汚染水として、雨水や4-クロロフェノール(4-CP)、2,4-D(2,4-ジクロロフェノキシ酢酸)、 メチレンブルー(色素)、エンドリン、ペンタクロロベンゼン等の水溶液をモデル汚染水と して用いた。

本研究の基盤技術は2つの要素研究から成り立っている(図1)。

1つ目の要素研究は、マイクロ波および紫 外線照射による光触媒二酸化チタンによる汚 染物質の迅速分解である。これは、環境触媒 として知られている光触媒二酸化チタンの課 題(処理速度)を、電子レンジなどに利用さ れているマイクロ波(2.45GHz)で改善するこ とができる。すなわち、光触媒二酸化チタン へ紫外線とマイクロ波を同時に照射すること で、様々な有機汚染物質の分解速度が数十倍 に促進することを見出した(図 2)。

2つ目の要素研究は、マイクロ波励起無電 源ランプによる紫外線発光と有機物の迅速分 解反応である。マイクロ波で発光する(マイ クロ波励起無電極ランプ)高強度な紫外線ラ ンプの試作を行い、モデル汚染水の処理を行 ってきた。このランプの特徴は電極やソケッ トを持たない水銀およびアルゴンを封入した 電球(無電極ランプ)である(図3)。石英バ ルブにガスを内封し、マイクロ波を照射する ことで内封ガスが励起し、強い真空紫外光/ 紫外線を発生させる。申請者らはこの無電極 ランプを環境保全に利用すべく、無電極ラン プの最適化に加え、マイクロ波照射装置のデ ザインを先導的に行ってきた。



図 2 マイクロ波および紫外線照射による光触媒 二酸化チタンによる汚染物質の迅速分解イメー ジ



これら要素技術の特徴は、マイクロ波をエネルギー源としていることから、2つを融合す ることで新しい水処理装置を作ることができると考えられる。具体的には二酸化チタンをマ イクロ波励起無電極ランプ表面に薄膜コーティングし、複数個のこのランプによる光分解 (光殺菌)が可能な装置を試作し、汚染水の処理を行う。

研究方法

試薬として、4-クロロフェノール、 2,4-ジクロロフェノキシ酢酸、メチレン ブルー、ペンタクロロベンゼン、エンド リンの水溶液をモデル汚染水として利 用した。また、雨水試料としてとして、 上智大学9号館地下にある、小さな池の 水を利用した(図4)。

モデル汚染物質の分解率や脱塩素量 を算出するため、高速液体クロマトグラ フィー日本分光(株)製; Crestpak C-18S カラム; UV-2070 UV/Vis ダイオードアレ



図4 モデル雨水として利用した池の様子

イマルチディテクター; CH₃OH/H₂O(1:4 v/v)溶離液))で分析を行った。一方、雨水に含ま れる菌の致死率はウォーターサンプラー(総生菌用および大腸菌群用)で簡易検出した。電磁 界シミュレーションとして COMSOL Multiphysics (Version 4.3a) に RF モジュールを加えた ソフトを用いて、電場強度の分布を算出した。

結果と考察

小型マイクロ波励起無電極ランプの試作

マイクロ波励起無電極ランプの特徴 を生かすため、極力小さなサイズのラン プを形成する。ランプの最適条件を検討 するため真空装置を使い検討を重ねた。 図 5a に示すようなアンプル状の合成石 英(5×10mm)を真空装置に接続し、ロータ リーポンプとターボポンプを用いて 10-3 Torr (約 0.13 Pa)まで減圧した。圧力はキ ャパシタンスマノメーター (ULVAC 社 製、型式: CCMT-D) を用いて厳密にコ ントロールした。その後、ゲートバルブ を閉じて一定の圧力を保った後、水銀と アルゴンガスを導入した。無電極ランプ はマイクロ波導波管内に導入し、ガスの 導入に伴いマイクロ波を連続照射した。 ある一定の混合比や圧力条件に達する





図5 (a)マイクロ波励起無電極ランプの最適条件検討用 実験装置のイメージ図および(b)マイクロ波照射下にお ける無電極ランプの発光の写真(写真撮影のために大き なサイズの無電極ランプを使用)

と、無電極ランプから光が観測されるため(図 5b)、紫外可視分光光度計((株)相馬光学製マ ルチチャンネル分光計)を用いて光強度をモニターした。測定波長として 254nm の光強度 を算出した。混合比や圧力条件の変化に伴い、ランプから発光する光の強度が最大になる値 を決定し、その状態でアンプルを封じ切り、小型の俵型マイクロ波励起無電極ランプとした。 最適値の算出後、その条件で無電極ランプを 300 個製作した。また、各ランプは試作後に、 マルチモードマイクロ波照射装置を用いて、マイクロ波照射下による迅速な点灯が進むこと を確認した。

マイクロ波励起無電極ランプ(マイクロ波励起無電極ランプ)の試作

マイクロ波励起無電極ランプの特徴を生かすため、 極力小さなサイズのランプを形成する必要がある。 このため、封入ガスの最適条件を検討した。アンプ ル状の合成石英(5×10mm)を減圧し、その中へ水銀と アルゴンガスを導入した。マイクロ波励起無電極ラ ンプにマイクロ波を照射し、ランプから発生する光 を、紫外可視分光光度計でモニターした。ランプか ら発生する 254 nm の光強度が最大の内封ガス条件で、 マイクロ波励起無電極ランプを 300 個製作した(こ の製作は協力企業であるオーク製作所により試作を 行っていただいた)。スペクトル解析から真空紫外光

(183 nm) および紫外光(252 nm) が発生すること がわかった。また、各ランプは試作後に、マルチモ ードマイクロ波照射装置を用いて、マイクロ波照射 下による迅速な点灯が進むことを確認した。マイク



図 6 試作した小型のマイクロ波励起無 電極ランプのマルチモード型マイクロ波 照射装置を用いた発光実験

ロ波励起無電極ランプにより低圧水銀ランプと同等の光を得るには有電極低圧水銀ランプ と比べ、水銀量を多く封入する必要があることが分かった。

試作したマイクロ波励起無電極ランプを図6に示す。形状は強度の問題から俵型を選択し、 材質として真空紫外光を透過する合成石英を利用した。試作した小型のマイクロ波励起無電 極ランプは、マルチモード型マイクロ波照射装置(東京理化器械(株)製 MWO-1000S; 2.45 GHz)を用いて、点灯実験を行った(図6)。マイクロ波照射電力が30W程度であっても容 易にランプが点灯することを確認した。

最適周波数の検討

既存のマイクロ波とは異なった周波数である 915MHz および 13.56MHz に対するマイクロ 波無電極ランプの点灯を検討した。915MHz は 2.45GHz に比べ水の吸収効率は低いが、ラン プは点灯しないことが明らかとなった。この原因として、2.45GHz の波長は 12.24cm である が、915MHz の波長は 32.79cm であり、約 2.6 倍の波長であることから、915MHz は 2.45GHz の導波管断面積に対して 5.1 倍大きい。したがって、915MHz の電磁界密度は 2.45GHz に比 べ 1/51 小さいため、マイクロ波励起無電極ランプが点灯できなかったと考えられる。 13.56 MHz による無電極ランプの点灯実験を試作した高周波照射装置で試した。通常、高 周波を照射するにはコイルを用いるが、本実験では銅パイプを利用してコイルを試作した。 無電極ランプを入れたパイレックスガラス製反応容器をコイルの中心に設置し、高周波を連 続印加した。高周波を約 800W で印加するとマイクロ波励起無電極ランプの点灯が確認され た。しかし、ランプとの整合や消費電力の観点から不適当であることが分かった。

これらの結果から、2.45GHz は水の吸収効率に不利な点はあるが、無電極ランプの点灯に 最適であることが分かった。

モデル汚染水の連続処理による装置の評価

マイクロ波励起無電極ランプを用 いた水処理装置として、半導体式発 振器、アイソレータ、E/H チューナ、 シングルマルチモードアプリケータ を備えた装置構成で試作した(図7)。 モデル汚染水は循環ポンプを用いて 連続分解を行った。モデル汚染水と して 2.4-ジクロロフェノキシ酢酸水 溶液 (0.02 mM (4.42 ppm)、0.05 mM (11.05 ppm)、0.1 mM (22.1 ppm)) を 8 L タンクに入れ、ペリスターポンプ (アズワン製 7553-80)を用いて溶液 を循環した。反応容器にはマイクロ 波励起無電極ランプを150個入れ、 マイクロ波は200Wを連続照射した。 マイクロ波励起無電極ランプの点灯 後、8Lのモデル汚染水を0.7Lmin⁻¹ の流速で循環した。流速から 8L のモ デル汚染水が1回反応容器を通過す るには 11.4 分かかる。1 周目の通過 で 0.02 mM 濃度では 78%、 0.05 mM 濃度では 45%、0.1 mM 濃度では 39% であった。2周目では91%、78%、73% の分解率であった。2.4-ジクロロフェ ノキシ酢酸に対するマスノスケに対 する LC_{50} は 0.373 mg L^{-1} で、 0.02 mM は LC₅₀の 11.8 倍濃度になる。したが









って、本実験で用いた濃度は非常に高濃度であることが分かる(試薬付属の MSDS から算出)。

9

ランプへの二酸化チタンのコーティング

マイクロ波励起無電極ランプ表面へ二酸化チタンをコーティングするため、チタン(IV) ブトキシド、チタン(IV)イソプロポキシド、硫酸(IV)チタン、ペルオキソチタン酸(以下 PTA) 水溶液、四塩化チタンエタノール溶液を用いた。透明度、塗りやすさ、分解促進効果の観点 から PTA 水溶液(東邦チタニウム(株)協力)が最適な二酸化チタン原料であることが分 かった。PTA 水溶液による二酸化チタンをコーティングしたマイクロ波励起無電極ランプで は5分間で19%分解が進行し、二酸化チタンをコーティングすることで、1.3 倍の分解促進 があることが示された。

二酸化チタンコーティングおよび未コーティングマイクロ波励起無電極ランプの表面の 防汚をメチレンブルーの脱色から比較した。メチレンブルー水溶液(1 mM;320 ppm)に浸漬 したランプへ、市販の水銀ランプから紫外線照射を行った。未コーティングマイクロ波励起 無電極ランプは光を照射しても表面についたメチレンブルーの脱色が観測されなかったが、 二酸化チタンコーティングランプは20分間の光照射で明らかに脱色が進んだ。

太陽発電装置を用いた連続分解処理

太陽光発電装置を用いてライフラインの切断された被災地でも水処理が可能な装置の試 作と、そのフィールドテストを行った(図 8)。太陽光発電装置はアリオス(株)が製作を 行った。太陽光発電装置は3枚のパネルを折り畳み、移動または収容時に省スペースになる ように工夫した。また、ソーラーパネルの裏には車載用バッテリー(12V)を3台設置し、 太陽光から発電した電気は、一度バッテリーに蓄電したのちに、水処理装置に安定的に供給 できるシステムになっている。装置背面には、バッテリー残量が目視できるインジゲーター が接続され、充電や放電状況を容易に確認できる。また、バッテリーの充電は100V コンセ ントからもできるようにバッテリー充電器を配備した。



図8 太陽光発電装置を接続したシングルモードアプリケータの概略図

太陽光発電装置を接続した水処理装置により 溜池の雨水(8L)に含まれる菌の致死率を行っ た。ポンプ流速を 0.7 L min⁻¹で行うと 20 分の処 理で 30.0%(総生菌: 1000 個/mL 中 700 菌株残留) の菌の致死率が観測されたが、その後30分では 99.2%の致死率が観測された。8Lの雨水がすべて 反応容器を通るには11.4分かかるため、3回の通 過によって 99 %以上(1000 菌株中 8 菌株残留)の 菌の致死率が可能となった。そこで、ポンプ流速 を 0.4 L min⁻¹に変更し、雨水を循環させると 20 分の分解で 98%が観測された。0.4 L min⁻¹ ポンプ 流速では8Lの雨水がすべて反応容器を通過する には20分必要であるため、この流速では1回の 通過で 92%(1000 菌株中 80 菌株残留)の菌の致死 率が可能であることが示された。また、30分間 の殺菌時間では 99 %以上(1000 菌株中 4 菌株残 留)の菌の致死率が観測された。約40分の実験を 2回行ったが、バッテリーの残量は 1/3 程度確認 された。

試作装置を用いて2,4-ジクロロフェノキシ酢酸 の分解を行った。ポンプ流速は同様に0.4 L min⁻¹ に固定し実験を進めた。反応容器を1回通過する 20分後には、分解率が100%に達した(図9)。 2,4-ジクロロフェノキシ酢酸は本装置において非 常に効果的に分解が進行することが確認された。

試作装置を用いてペンタクロロベンゼンおよ びエンドリンの分解を行った。水に対する両物質 の溶解度は非常に低いため、0.01 mM(ペンタクロ ロベンゼン=2.51 ppm; エンドリン=3.81 ppm)濃 度に相当する試薬を8Lの水に入れ1昼夜撹拌を 行い、飽和濃度状態で実験を行った。ポンプ流速 は同様に0.4Lmin⁻¹に固定し実験を進めた。反応 容器を1回通過する20分後には、ペンタクロロ



図 9 2,4-ジクロロフェノキシ酢酸水溶液(8 L)の連続分解



図 10 電子レンジを用いた 2,4-ジクロロフ ェノキシ酢酸の分解図と点灯の様子

ベンゼンの脱塩素率は98%およびエンドリンの脱塩素率は91%であった。その後、さらに 連続で分解を続けたが分解率は100%に到達しなかった。これは、おそらく溶解度の問題か ら不溶な試料がタンクまたは循環用シリコンパイプなどに吸着したためと考えられる。しか し、本装置を用いることで震災後に環境水中に増加した両物質の分解では、反応容器を1 度通すだけで分解できることが示された。また、循環をさせることなく反応容器を通しただ けで、分解を行うことができることから、汚染水浄化に伴う環境放流への負荷低減を行える ことは明確である。

市販電子レンジを用いた汚染水の処理

アドバイザリー委員会で本装置の複雑さを指摘されたため、改造した市販の電子レンジを 用いて 2,4-ジクロロフェノキシ酢酸の分解を行った。市販電子レンジの上下部に直径 1 cm の穴をあけ、テフロンチューブを通して反応容器に連結した(図 10)。その反応容器には 150 個の無電極ランプを導入した。電子レンジを小の設定(表示は 350 W)でマイクロ波照射を 行うと、非常に強く発光した。1Lの2,4-ジクロロフェノキシ酢酸水溶液(0.05 mM;11.05 ppm) を、ペリスタポンプを使用して循環し、電子レンジで分解した。ポンプ流量は 0.8 L min⁻¹に 固定した。1.5 分のマイクロ波照射によって 2,4-ジクロロフェノキシ酢酸は 100 %分解され た。市販の電子レンジを用いても十分に汚染水の分解が可能であることが示唆された。

環境政策への貢献

被災地の早急な復興は急務であるが、生態系に影響のある汚染物質の存在下で、それを 進めることはできない。災害によって分散した環境汚染物質の早急な除去は、被災地の復興 を行う上で重要である。災害によって発生した高濃度の環境汚染物質を迅速・適切に処理す るために、本研究の技術が役立つと考えられる。本研究は今回の復興支援に使う装置開発を 目的としているが、同時に将来起こりうる災害へも対応できる。また、平時においても、産 業分野で発生する汚染物質の処理や、人為的事故による汚染物質の流出の改善にも役立つと 考える。また、本技術は、水処理分野にかかわらず、VOC ガスの処理などの気体(空気)清浄 化にも利用でき、環境立国を目指す我が国において国内外にアピールできる新技術であると 考えられる。

研究成果の実現可能性

本装置はフィールドテストを完了しており、小規模の水の殺菌であれば十分処理を行うこ とができる。また、マイクロ波励起無電極ランプと電子レンジを組み合わせることでも同様 に水の殺菌や汚染水の除去ができるため、緊急時への備蓄装置として有効であると考えられ る。もし、被災地に対して本装置のニーズがあればプロジェクト終了前でも活用を検討する ことができる。さらに、国内および海外の大手メーカーが被災時の浄水処理、工場排水の処 理、発展途上国などの水処理装置として興味を示したことから、一部共同研究を始めている。

結論

アルゴンガスと水銀ガスを混合封入した俵型の小型マイクロ波励起無電極ランプの試作 を行い、これを駆動するための2.45GHz シングルモード型アプリケータを備えたマイクロ 波装置を試作した。この装置の試作には、アプリケータの最適化や周波数の最適化などを検 討した。試作した装置を用いて、さまざまなモデル汚染水の分解を行うことで装置の評価を 行った。また太陽光発電を電源とした半導体式のマイクロ波発信器を開発し、これにより消 費電力を著しく抑えることに成功した。

マイクロ波励起無電極ランプへの二酸化チタンコーティングは PTA 溶液を用いて行い、 二酸化チタンのコーティングにより 21 %の分解促進が観測された。本装置を用いることで、 高濃度の菌を有する自然水であっても、24 L/時間の処理速度で 99 %以上(1000 菌株中 8 菌株 残留)の菌の致死率を行うことができることを示した。この時、太陽光発電を利用した電源 装置により運転が可能であることを示した。本装置は、メンテナンスフリーでオペレーティ ングの容易な、高効率な紫外線ランプを用いた水処理装置であり、被災地において緊急に再 生水などを製造することができる。また、この無電極ランプは既存の紫外線ランプに比べ、 ランプの寿命・小型化・省エネ・分解効率の点で優れていることを示した。

文献

[1] 環境省報道発表資料、平成23年度東日本大震災の被災地における化学物質環境実態追跡調査結果の公表について、http://www.env.go.jp/press/press.php?serial=15490

本文 1.研究背景と目的

1.1

研究背景

宮城県牡鹿半島の東南東沖 13km において 2011 年 3 月 11 日 14 時 46 分頃、東北地方太平 洋沖地震が発生した[1]。地震の規模はマグニチュード 9.0 で、発生時点において日本周辺に おける観測史上最大の地震であることが報告されている(図 1)。震源は広大で、岩手県沖 から茨城県沖までの南北約 500 km、東西約 200 km のおよそ 10 万平方キロメートルという 広範囲すべてが震源域とされる[2]。また、この地震は申請者の本務がある東京都千代田区 でもマグニチュード 5 弱を観測指しており、東京地方でも大きな被害を受けた。



図 1-1 東北地方太平洋沖地震における震度分布 (出典:気象庁ホーム ページ、平成 23 年 3 地震・火山月報(防災編)[1])

東北地方太平洋沖地震では、地震による建物の崩壊やライフラインの切断等の諸問題から、 人々の生活へ大きな影響を及ぼしたが、さらにこの地震により極めて大きな津波が発生し、 地震被害を上回る多大な損害を与えた。東北地方太平洋沖地震による津波の最高遡上高は、 岩手県大船渡市で40mを観測し、岩手県北部から宮城県南部までの約200kmの海岸線で 20メートルを越える津波が発生したことがのちの調査からわかっている[3]。また、この津 波は東北地方に限らず四国や九州でも数mの津波が観測されるなど、極めて広範囲に大き な津波が発生したことが確認された。平成 26 年 3 月に警視庁により発行された資料による と、死者は 15884 人、行方不明者は 2633 人であるが(図 2) [4、5]、そのうちの 9 割以上が 津波による犠牲者であると知られている(図 3)。



図 1-2 東北地方太平洋沖地震における犠牲者分布 (出典:国土交通白書、未曾有の大震災と国土交通省の総力対応)[4]



図 1-3 東北地方太平洋沖地震における犠牲の原因 (出典:国土交通白書、未曾有の大震災と国土交通省の総力対応) [5]

また多くの家屋の流出、鉄道、道路等交通機関の破壊、561 km²にも及ぶ浸水被害は、人 命損失に加え、その後の復旧を大きく遅らせる原因となっている。このような、膨大な人命 の損失と家屋等の損失は、現在も調査が続けられており、その数は増加している。

1.2 東日本大震災と水環境

1.2.1 殺虫剤および農薬

東日本大震災によって発生した津波により、浸水による被害を受けた家屋は 21 万世帯 (500 km²) と報道されており、その後発生した瓦礫は 2000 万トン(約 20 年分)と推定さ れている。これらの瓦礫は決められた処理区で分別され処理または処分されている。しかし、 発生当時では、家畜等の死体等を含んだ瓦礫中によって衛生環境が悪化した。また、湾岸地 域に操業していた巨大な冷凍倉庫や水産加工工場内では、数百から数千トンという大量の腐 敗魚類が堆積しており、その近傍の地域では数十万 m²に渡り腐敗魚類が散乱していたこと がテレビ報道などでたびたび報告された。また、これらの腐敗魚類によって大量のハエや蚊 が、震災後1か月で大量に発生した。その後、梅雨を隔て気温が上昇すると、ハエや蚊の大 発生が増加することが予想されることから、人体への衛生的影響が懸念された。この問題を 解決するため、公益社団法人 日本国際民間協力会などが殺虫剤を問題がある場所に、限定 的に散布しハエや蚊の大発生を食い止める試みを行った。多くのケースで鳥類や人畜に害が 低い殺虫剤(たとえばエトフェンプロックス:LD50=11900 mg/kg)を利用するなどの配慮 をしながら、環境衛生の確保を行ったことも報道されている(図 1-4)。しかし、この散布さ れた殺虫剤は小規模の貯水場や水たまりなどにも混入するため、環境衛生の安全の確保とト レードオフの関係で水環境の汚染が懸念された(リスクは低いがゼロではない)。本プロジ ェクトの申請当時にはこのような報道が多数行われ、環境中に蓄積されている殺虫剤濃度の 上昇の可能性が報告されており、この問題を解決するため研究を提案した。



図 1-4 瓦礫に殺虫剤を散布している様子

東日本大震災において津波被害を受けた農地では、大量の瓦礫や農業者の一時避難による 復旧までの休耕期間が生じたことから、休耕地の雑草管理が課題となり、東北地方全域にお いて、復旧における大きな課題となった。その後、ある程度の瓦礫除去が行われたが、小さ な瓦礫等の完全除去が困難であったため人力による除草作業がほとんど進まなかった。そこ で、草枯らし MIC、ザクサ液剤ラウンドアップマックスロードなどの除草剤が有人または 無人のヘリコプターを用いて、航空散布をすることを各市町村によって積極的に取り組まれた(表 1-1)。散布された殺虫剤や農薬は、河川や地下水に流れ込んでも水処理場等で浄化されるが、東日本大震災では下水処理場やポンプ場が破壊され、未処理のままで自然界に放流されるケースもたびたび報告された。このため、沿岸地域を中心とした水環境への影響に大きな関心が集まった。

農薬の種類	商品名	活性成分
グルホシネートPナトリウム塩液剤	ザクサ液剤	11.5
グリホサートイソプロピルアミン塩液剤	草枯らしMIC	41
グリホサートカリウム塩液剤	ラウンドアップマックスロード	48

表 1-1 ヘリコプター散布で使用された除草剤

1.2.2 化学物質

東日本大震災では津波により工場内にあった様々な化学薬品などが被災地へ拡散したこ とが報告されている。これにより、高濃度の化学薬品が津波によって流失したと推察されこ れらの処理が求められた。図1-5の分布は、化学物質排出移動量届出制度(PRTR)のデータ を基に、津波により浸水被害の届出があった施設の暫定的リストから作成された津波被害の 施設を示している[6]。化学物質排出移動量届出制度のデータから各施設から流失した化学 物質を整理すると表1-2のようになる。



図1-5 東日本大震災で浸水のあった化学物質を扱う施設 (出典 : The National Institute of Environmental Health Sciences (NIEHS) report (vol. 119, 2011)[6])

表1-2 図2で示した施設から流失したと考えられる化学物質(化学物質排出 移動量届出制度から予測)(出典: The National Institute of Environmental Health Sciences (NIEHS) report (vol. 119, 2011)[6])

位置	化学物質
	アセトニトリル、アクリロニトリル、アクリル酸、アクリルアミド、アンチモ
	ンとその化合物、アスベスト、ベンゼン、ビスフェノールAエポキシ樹脂、ホ
	ウ素およびその化合物、メタクリル酸n-ブチル、クロロホルム、クロムおよび
	三価クロム化合物、コバルト化合物、水溶性銅塩類(錯塩を除く)、シクロへ
1-24	キシルアミン、ダイオキシン類、エチルベンゼン、エチレングリコール、エチ
1-24	レンジアミン四酢酸、ホルムアルデヒド、ヒドラジン、フッ化水素とその水溶
	性塩、鉛およびその化合物、マンガンおよびその化合物、メタクリル酸、メタ
	クリル酸メチル、モリブデンおよびその化合物、モノメチルエーテル、ニッケ
	ルとその化合物、ノニルフェノール、フェノール、トルエン、1,3,5-トリメチ
	ルベンゼン、キシレン、水溶性亜鉛化合物
	ベンゼン、ビスフェノールAエポキシ樹脂、クロムおよび三価クロム化合物、
25-26	六価クロム、エチルベンゼン、鉛、マンガン、モリブデンとその化合物、ニッ
	ケルとその化合物、ノニフェノール、トルエン、キシレン
27-28	ホウ素とその化合物、ホルムアルデヒド、マンガンとその化合物
29-33	ニッケル化合物、スチレン、水溶性亜鉛化合物
34	スチレン
35-37	クロロジフルオロメタン、ダイオキシン、エチルベンゼン、エチレングリコー
33-37	ル、トルエン、1,3,5-トリメチルベンゼン、キシレン
	クロムおよび三価クロム化合物、ニッケルおよびその化合物、銀およびその水
38	溶
	性化合物
	ベンゼン、ビスフェノールAエポキシ樹脂、ホウ素およびその化合物、臭化メ
	チル、水溶性銅塩(錯塩を除く)、シクロヘキシルアミン、ダイオキシン、エ
30-53	チルベンゼン、エチレン、エチレングリコール、エチレングリコールエチルエ
39-33	ーテル、ホルムアルデヒド、フッ化水素とその水溶性化合物、鉛およびその化
	合物、マンガンおよびその化合物、ニッケル化合物、フタル酸ジノルマルオク
	チル、トルエン、1, 3, 5-トリメチルベンゼン、キシレン
54	アスベスト、ジクロロペンタフルオロプロパン
	アスベスト、ベンゼン、フタル酸ジエチルヘキシル、ビスフェノールAエポキ
	シ樹脂、ホウ素およびその化合物、フタル酸ブチルベンジル、フタル酸ジブチ
55-91	ル、クロロジフルオロメタン、クロムおよび三価クロム、コバルトおよびその
	化合物、水溶性銅塩(錯塩を除く)、ジクロロメタン、ダイオキシン、エテン、
	エチルベンゼン、エチレングリコール、ヒドラジン、フッ化水素とその水溶性

	塩、鉛とその化合物、マンガンとその化合物、モリブデンとその化合物、ピペ
	ラジン、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、銀とその水溶性化合物、テト
	ラクロルエチレン、トルエン、1,3,5-トリメチルベンゼン、キシレン
	アクリル酸、アクリルニトリル、アジピン酸、アスベスト、フタル酸ジエチル
	ヘキシル、クロロホルム、六価クロム化合物、コバルトおよびその化合物、ク
	レゾール、無機シアン化合物、ジクロロメタン、N-(N,Nジメチルアミノ)エ
92-107	チルアクリルアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、ダイオキシン、エピクロロ
	ヒドリン、エチルベンゼン、無水マレイン酸、メタクリル酸メチル、p-オクチ
	ルフェノール、スチレン、1,3,5,7-テトラアザトリシクロ(3.3.1.1(3,7)デカ
	ン、有機スズ化合物、トルエン、キシレン
108	トルエン
	アセトニトリル、アニリン、0-アニシジン、フタル酸ジエチルヘキシル、ビス
	フェノールAエポキシ樹脂、カドミウムおよびその化合物、二硫化炭素、o-ク
	ロルアニリン、クロムおよび三価クロム、六価クロム化合物、コバルトおよび
	その化合物、シクロヘキシルアミン、1,2-ジクロロエタン、ジクロロメタン、
	N,N-ジメチルホルムアミド、ダイオキシン、ジフェニルアミン、エチルベンゼ
109-130	ン、エチレングリコール、ホルムアルデヒド、ヒドラジン、フッ化水素および
	その水溶性化合物、鉛およびその化合物、メチルベンゼン、モリブデンおよび
	その化合物、ニッケル、p-フェネチジン、o-フェニレンジアミン、無水フタル
	酸、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、スチレン、トルエン、o-およびp-
	トルイジン、トリクロロエチレン、1,3,5-トリメチルベンゼン、キシレン、水
	溶性亜鉛化合物

これらの化学物質の多くは呼吸器に対して有害物質であり、中には神経毒性や発癌性を示 すものもある。また、その多くの物質は急性毒性を示すものや、環境中にいったん放出され ると水環境に長期にわたって滞在し、汚染問題を長い期間引き起こす物質もある。このよう な化学物質は大量の水に無限希釈されてしまえば、環境や人体に対する影響は低いと考えら れるが、地下水、ため池、被災地に残るヘドロなどに混在すると、ホットスポット的に高濃 度の化学物質を含んだ汚染水が発生してしまう。本申請当時、広域な水質分析が行われ、そ の公表も次第に進んできたが、このような流動性のない水場(ホットスポット的汚染水)の 処理には、様々な高濃度の薬品が存在しており、オンサイト処理することは迅速な復興に向 けて急務であると考えられてきた。

表1-3 被災地の海洋環境のモニタリング調査結果 (出典:環境省報道発表資料、被災地の 海洋環境のモニタリング調査結果の公表について(お知らせ)[7])

汚染物質	影響
ポリ塩化ビフェニル(PCB)	環境基準値以下
ダイオキシン類	震災による影響はない
油分(炭化水素)	震災による影響はない
臭素系難燃剤(PBDEおよびHBCD)	震災による影響はない
有機フッ素化合物(PFOSおよびPFOA)	震災による影響はない
	トリブチルスズ化合物、エンドリン、ペン
その他	タクロロベンゼン、トリフェニルスズ化合
	物が基準値を超える

残留性有機汚染物質や化学物質排出把握管理促進法に基づき排出量等の届出が必要とされる物質等(以下、POPsと省略)に対する水質環境の調査結果が2011年9月30日に環境省によって報告された(表1-3)。ポリ塩化ビフェニル(PCB)、ダイオキシン類、油分(炭化水素)、臭素系難燃剤(PBDEおよびHBCD)、有機フッ素化合物(PFOSおよびPFOA)は 震災による影響がないことが広域調査によって分かった[8]。一方、その他の汚染物質として、トリブチルスズ化合物、エンドリン、ペンタクロロベンゼン、トリフェニルスズ化合物 などが、基準濃度以上になっている地点があることが報告されてきた。本研究ではこの中で、 エンドリンおよびペンタクロロベンゼンに注目し、その処理を行った。

1.2.3 雨水の利用

平成24年度に、実際に被災のあった宮城県にある市役所において、震災後に問題となった 放射能以外の水環境に対する聞き込み調査を行った(先方の希望により聞き取り先の名前は 未記入とする)。津波直後は家屋や設備が津波によって流されたことから直接的な水の汚染 は、泥水による衛生面が問題視された。数日後には、ライフラインの破壊により避難地等で の飲み水等の確保に加え、簡易トイレの水や泥水を洗い流すための雨水や再生水の需要があ った。このような状況の中で、雨水などを利用ができれば助かるのではないかと提案があっ た。再生水とは、生活用水の中で水洗トイレ用水、冷却・冷房用水、散水などの用途に生活 排水・下水等の再生水や雨水などを指すことが国土交通省によって定義されている。雨水や 再生水は水道水と比較して低レベルの水質であり、近年水資源の有効利用の観点から雑用系 用途として注目されてきた(図1-6)[9]。



図1-6 水道水の利用用途 (出典:国土交通省ホームページ、日本の水資源 [9])

再生水はすでに学校、共同利用地、ホテル施設などで利用の実績があり、その多くで雨 水をトイレの洗浄水として利用している(図1-7)。





一般施設での雨水の利用では長期間の使用を前提とするため、非常に複雑で大きな設備を 必要とするものが多い。雨水を実際に用いている高校の例では、屋根から集水した雨水を、 沈砂槽、沈殿槽で自然沈殿処理後に、雨水貯留槽へ移送、貯留し、さらに濾過処理、塩素消 毒処理後に雨水・再生水槽へ移送、貯留している。これらの工程で得られた水はトイレの洗 浄水として使用されている[10]。この高校では、雨水槽の水位が下がり、渇水時水量の水位 まで下がると自動的に揚水ポンプが稼動し、井戸水が雨水槽に補給される仕組みになってい る。このような装置を用いて、年間 3306 m³/年の水がトイレの洗浄水に利用されている[10]。 また、申請者の本務でもある上智大学図書館でも雨水利用がされており、そのコスト試算も 報告されている (図 1-8) [10]。

	費用等	摘要	〇名称	上智大学中央図書館
設置費(円)	12,790,000		〇供用開始	子校因者館 1984年
雨水年間使用量(m3/年)	2,907		O目 的 O延床面積	水資源有効利用、節水対策 26,727m2
水道代節約費(円/年)	1,020,000	350円/m3 * 2,907m3/年	 〇集水面積 〇貯留槽 	2,344m2(建物屋上) 235m3(建物地下)
償却年数(年)	12		O利用用途	トイレ洗浄、散水、洗車

図 1-8 上智大学中央図書館コスト試算 (出典:国土審議会資料、雨 水・再生水等の利用促進 (国土審議会 水資源開発分科会 調査企画部 会(平成 25 年 12 月 13 日)、[10])

一方、長期的な雨水の利用には上記のような大型設備が必要であるが、災害時に必要なご く短期的な雨水の利用については、より単純な方式で殺菌ができる装置が求められている。 図1-9には景観維持を主たる目的としており、人間が触れることを前提としていない(たと えば修景用水)の生成法を示す。もっとも使用量の大きい東京都の事例では、ろ過を行った 再利用水を塩素や紫外線殺菌を行っており、再利用水作成には紫外線殺菌が有効であること を示している(処理により大腸菌不検出)。本申請で提案している装置は紫外線を簡便に効率 よく発生させることが可能であり、再利用水の製造に利用できる可能性がある。



図 1-9 修景用水の利用状況(ろ過:砂ろ過または繊維ろ過・O₃:オゾン処 理・塩素:塩素消毒・紫外線:紫外線消毒・MF:精密ろ過)(出典:折目孝 子、石原充也、七里浩志:下水処理水再生水の利用状況について ~他都市の 現状と比較して~、第1回水道・下水道水質意見交換会(横浜市下水道局研 究発表会資料)横浜市(2009,10)[11から作成])

1.2.4 放置化学物質

被災地の聞き取り調査では、放置化学物質の存在についてご意見をいただいた。震災後の 畑等の農業用ため池たに農薬が入っていたと思われる空き瓶が浮いており、その水には油が 浮いているなどの通報があった。このボトルの中の農薬がため池の水に混ざっているかどう かは不明であるが、大量の油分が確認されたため田畑への使用や用水路への放流の判断がで きないといった問題が生じた。また、瓦礫処理後の水たまりにも大量の色付き水を含んだ水 溜まりがあり、これが有害か否かについての判断が難しいケースが多いとの指摘を受けた。 これらの水量はいずれも数+リットルから数百リットルであり、かつ自然界で汚染水として 観測される濃度に比べ、かなり高濃度の有機物を含んだ汚染水である恐れも考えられる。本 申請研究ではこのような、少量で高濃度な汚染水を処理の対象とした。

1.3 ターゲット汚染物質の選定

本申請研究では、東日本大震災で発生した水環境の改善を目的としたが、河川や湖などの 大量の水の処理を行うことを研究対象にはしていない。むしろ震災等で発生したホットスポ ット的な少量の汚染水の処理を目的とする。また、今後起こり得る別の災害に対しての備え の意味も含めて装置設計を行う必要がある。震災によって発生した水環境問題は、時間と共 に流動的に問題点が変化している。したがって、申請採択後も現地調査などを行いさまざま な情報の入手を行うことで、ターゲットとなる物質を選定した。

本研究で用いるターゲット汚染物質は、アドバイザリー委員会でもたびたび実質に則った 研究の実行をアドバイスされたため、調査結果を基に、雨水の殺菌および汚染物質(4-クロ ロフェノール(4-CP)、2,4-D(2,4-ジクロロフェノキシ酢酸)、メチレンブルー(色素)、 エンドリン、ペンタクロロベンゼン)無害化の評価である。殺菌および分解実験を行い、菌 の致死率や分解率から装置の評価を行った。

1. 4 これまでの研究

本研究では図 1-10 に示すように、申請者らが既に10年以上行ってきた二つの要素研究を融合させ、新しい水処理方法を提案することを目的とする。

要素研究1は、マイクロ波および紫外線照射による光触媒二酸化チタンによる汚染物質の 迅速分解である。代表者はこれまで環境触媒として知られている光触媒の課題であった処理 速度の向上を電子レンジなどに利用されているマイクロ波(2.45GHz)を用いて改善するこ とに成功した。すなわち、マイクロ波による光触媒反応の促進現象を10年以上前に発見し た。申請者らは光触媒二酸化チタンへ紫外線とマイクロ波を同時照射すると、既存の光触媒 反応に比べ、様々な有機汚染物質の分解が数十倍に促進することを発見した(図1-11)。ま た、マイクロ波による光触媒活性の促進現象のメカニズムについても学術的研究を重ねてき た。



図 1-10 本申請研究の概要と要素研究



図 1-11 マイクロ波および紫外線照射による光触媒二酸化チタンに よる汚染物質の迅速分解イメージ

要素研究2は、マイクロ波励起無電源ランプによる紫外線発光と有機物の迅速分解反応で ある。代表者はこれまでにマイクロ波で発光する高強度な紫外線ランプの試作を行ってきた [12]。このランプの特徴は電極やソケットを持たない水銀およびアルゴンを封入した電球 (無電極ランプ)である。石英バルブにガスを内封し、マイクロ波を照射することで内封ガ スが励起し、強い真空紫外光/紫外線を発生させる。申請者らはこの無電極ランプを環境保 全に利用すべく、無電極ランプの最適化に加え、マイクロ波照射装置のデザインを先導的に 行ってきた。

これら要素技術の特徴は、マイクロ波をエネルギー源としていることから、2つを融合す ることで新しい水処理装置を作ることができると考えられる。また、本申請研究では、各要 素研究が新技術の基盤となるため、本報告書にその概要を加える。

要素研究1 マイクロ波光触媒法による水質汚染物質の迅速分解

高度酸化プロセスの1つである光触媒二酸化チタンは、様々な環境浄化のための触媒とし て基礎および応用研究が進められてきた[13]。二酸化チタンは紫外線を照射すると、非常に 強い酸化作用を示すことから、化学薬品や電気を使わない自然のエネルギーだけで反応が進 む。さらに、二酸化チタンは化学的に安定で無害な無機粉末であり産業的コストも安価であ る[13]。もともと、二酸化チタンは白色顔料として利用されてきたが、1972年に二酸化チタ ン単結晶電極を用いた水の電気分解(本多・藤嶋効果)が発表され[14]、二酸化チタンを光 エネルギー変換材料として利用する研究が盛んに行われてきた。その後、1980年代には環 境汚染物質を分解・無害化する研究が主流となり、現在でも大気や水中の汚染物処理の観点 から世界中で研究が行われている[13]。その強い酸化力と超親水性を生かして殺菌、防汚、 空気浄化といった実用応用化がなされている[15]。このように光触媒は日本が世界に誇れる 科学技術の一つであり、申請者らも 20年近くその研究を行ってきた。しかし、既存の水処 理法に比べ水質汚染物質の分解時間に問題があることから大型化には至っていないことが 国際会議等で議論されてきた。



図 1-12 各光触媒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) 二酸化チタン粉末懸濁 RhB 水溶液へ紫外線を照射 (既存の光触媒分解法:UV 法)、(c) 二酸化チタン粉末懸濁 RhB 水溶液へマ イクロ波と紫外線を同時照射(UV/MW 法)、(c) 二酸化チタン粉末懸濁 RhB 水溶液にヒーター加熱をしながら紫外線を照射(UV/CH 法)([16]) この問題点を解決するため、本研究では二酸化チタンへ紫外線とマイクロ波を同時に照射 すると、有機汚染物質の分解速度が大幅に上昇することを見出した[12]。比較として、マイ クロ波加熱と同様な温度条件でヒーターによる外部加熱を行っても、同じような分解促進効 率は見られなかった。たとえば、赤い色素であるローダミンB(RhB)の分解結果では(図 1-12)、二酸化チタンを懸濁した RhB 水溶液へ紫外線のみを照射した UV 法に比べ、マイ クロ波(2.45GHz)と紫外線を同時照射する UV/MW 法では、溶液の脱色が著しく進行し、 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[12]。マイクロ波 を照射すると RhB 水溶液の温度が上昇するため、マイクロ波による熱的分解効果について 検討した。ヒーターによる通常加熱(CH: Conventional Heating)と紫外線照射を併用した分 解(UV/CH 法)を比較した。しかし、マイクロ波照射条件と温度条件を一致させたヒータ ー加熱を用いても、分解促進効果はほとんど見られなかった。マイクロ波は迅速加熱のため の熱源と思われてきたが、光触媒反応におけるマイクロ波の役割は熱的効果以外の影響があ ることが分かった。すなわち、マイクロ波効果が光触媒活性を促進させると考えられる。

光触媒二酸化チタンによる有機汚染物質の分解効率は、使用光触媒量、光の強度、溶存酸素量によって大きく変化する[13]。これらの活性を決定する因子に対して、それぞれ不利な状況を意識的に作り出し、その状況におけるマイクロ波による改善度(触媒活性の向上度)を検討した。モデル処理として RhB の分解を全有機炭素量(TOC)の減少量から評価した。

光触媒二酸化チタンの使用量を減らし、マイクロ波による触媒活性の促進効果を検討した(図 1-13a)。60 mgの二酸化チタンを用いて UV 法で RhB の分解を行った系に比べ、二酸化チタン の使用量を半分(30 mg)に減らしても UV/MW 法を用いれば分解が約 1.5 倍促進することが分 かった。また、マイクロ波を二酸化チタンが含まれない RhB 水溶液へ照射しても分解は進行し なかった。UV/CH 法による RhB の分解では UV 法の分解速度と同様な結果であった。

本実験では高圧水銀ランプを用いて、紫外線を光触媒へ照射している。その紫外線(360 nm)の光強度を変化させマイクロ波による光触媒の促進効果を検討した(図 1-13b)。0.3 mW•cm⁻²に調整した UV/MW 法と 2.0 mW•cm⁻²に調整した UV 法の比較より、光強度を 85 %程度減少させてもマイクロ波を照射することで 2.5 倍の分解促進効果が観測された。

光触媒二酸化チタンによる有機汚染物質の処理では、その強い酸化力によって分解が進行す る。したがって、水中の溶存酸素量は有機汚染物質の分解効率を決定する重要な因子である。 そこで、水中の溶存酸素濃度を酸素ガスのバブリングで増加させた UV 法と、分解効率を低下 させる窒素やヘリウムガスによるバブリングで、溶存酸素濃度を低下させた UV/MW 法による RhB の分解を行った(図 1-13c)。なお、バブリングには多孔質セラミックを用いて5分間連続 置換を行った。これらの条件において、RhB の分解速度に大きな差が見られなかった。低溶存 酸素濃度条件で光触媒による水処理を行うと、分解効率が著しく低下するが、マイクロ波を照 射することで分解効率を維持できることが示された。一方、酸素バブリングによって溶存酸素 濃度を増加させた UV/MW 法では、UV 法に比べ RhB の分解が著しく促進した。光触媒を用い た水質汚染物質の分解において、触媒量、光強度、溶存酸素量の条件をマイクロ波照射により 改善できるため、コスト、安全面、処理装置設計の観点から重要であると考えられる。

RhB 分子構造に含まれる窒素は、光触媒分解に伴い NH4+イオンに無機化される。そこで各光

触媒分解条件でNH4⁺イオンの生成量を検討した(図 1-13d)。UV 法やUV/CH 法に比べUV/MW 法では、NH4⁺イオンの生成量が多く、マイクロ波照射を併用することで分子内の窒素の分解速 度も促進することが分かった。

この方法を用いて、水中の農薬、殺虫剤、VOC(揮発性有機化合物)、フッ素系化合物 (PFOA)、ダイオキシン、PCB(ポリ塩化ビフェニル)、大腸菌、し尿などの処理で行って きたが、数十~数百倍の分解促進効果があることを確認している。





図 1-13 UV 法および UV/MW 法を用いたローダミン B(RhB)の分解に伴う 全有機炭素量(TOC)の減少 (a)触媒量の比較、(b)光強度の比較、(c) 溶存酸素の比較、(d) RhB の脱窒素に伴う NH4⁺イオンの生成比較 (出典: Environ. Sci. Technol., 36 (2002) 1357. [16])



図 1-14 冷却ジャケットを有したマイクロ波および紫外線同時照射装置 (出典: J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 188 (2007) 1 [17])

光触媒二酸化チタンにおけるマイクロ波効果は、既存の加熱方法では得ることができないた め、単なる熱的な効果ではなく非熱な効果であると考えられる。そこで、マイクロ波加熱と冷 媒による冷却を同時に行える光触媒反応容器を試作し(図 1-14)、反応液を冷媒によって冷却し ながらマイクロ波照射を行った。冷媒としてマイクロ波の吸収のないシリコンオイルを冷却チ ラーで-20 ℃に冷やし、図のように反応容器に着けたジャケットにより冷却した (UV/MWCool 法)。冷媒を流さない UV/MW 法では 20 分間のマイクロ波照射によって反応溶 液の温度は 77 ℃に達するが、UV/MWCool 法では約 20 ℃に反応溶液の温度が保たれるように 調整した。モデル有機汚染物質としてビスフェノール A (BPA)を用いて、BPA の濃度低下か ら分解効率を検討した(図 1-15)。UV 法に比べ UV/MW 法は約 1.9 倍の BPA 分解能力を示した。 一方、UV/MW/Cool 法では、UV 法に比べ UV/MW 法は約 1.9 倍の BPA 分解能力を示した。 この分解能力を示した。一般的に、マイクロ波 は電子レンジなどに利用されているように、物質に対して熱源として利用されてきたが、これ らの分解能力の違いから光触媒反応ではマイクロ波の熱が触媒活性を妨げていることが明らか となった[17]。





二酸化チタンは387~400 nm 以下の光を吸収すると電荷分離により結晶内に電子(e^{-}_{CB}) と 正孔(h^+_{VB})が生成する。その後、電子は二酸化チタン表面の格子欠損部分に捕獲され、正孔 は表面に結合している—OH 基や解離吸着した水の—OH 基から電子を捕獲し、その結果·OH ラ ジカルが発生する。·OH ラジカルは非常に活性が高いことから、光触媒反応において有機汚染 物質を攻撃する酸化活性種となる。この·OH ラジカルの生成量をマイクロ波と紫外線を同時に 照射しながら電子スピン共鳴装置(ESR)を試作し、その場観察(*in situ*)を行った(図1-16) [14]。



図 1-16 マイクロ波および紫外線同時照射を行いながら・OH ラジカルを測定できる電子ス ピン共鳴装置(ESR)装置 (出典: Chem. Phys. Lett., 376, 475-480 (2003) 480. [18])

二酸化チタンを分散させたイオン交換水へ DMPO スピントラップ剤を加え、速やかに ESR 装置に設置して測定を行った。二酸化チタンとして Evonik P-25(本実験で用いている二酸化チ タン)、Hombikat UV100、アナターゼ二酸化チタン、ルチル二酸化チタンを用いた(アナター ゼおよびルチルは試薬として市販されている二酸化チタン)。P-25 から発生する'OH ラジカル の発生量は、UV 法に比べ UV/MW 法は約 1.4 倍の増加が測定された(表 1-4)。また、マイク ロ波の照射出力を3 W から 16 W に上げると、'OH ラジカルの発生量は 1.9 倍に増加した。一 方、UV100 では UV/MW 法を用いても UV 法の 1.1 倍に留まった。また、アナターゼおよびル チル結晶の二酸化チタンでは、UV/MW 法を用いると UV 法より'OH ラジカルの発生量が低下 した。これらの結果は、モデル有機汚染物質の分解速度からも示された。すなわち、マイクロ 波の非熱効果による有機汚染物質の促進的分解は、すべての二酸化チタン光触媒で現れるわけ ではなく、P-25 の固有現象であることが示された。

P25 の固有現象であるマイクロ波効果の発現要因を明らかにするため、結晶系、粒径、結晶 度の異なる光触媒二酸化チタンを用いて実験を行った。その結果、マイクロ波効果の発現は、 結晶系や粒径に依存しないが、結晶度を低下させた二酸化チタンに現れることが分かった。結 晶度が高い二酸化チタン(固い二酸化チタン)はマイクロ波エネルギーを吸収し、それを熱に 変えて発散する。すなわち、結晶度の高い二酸化チタンにマイクロ波を照射しても、既存の熱 的効果と同じ現象が進行する。一方、結晶度の低い二酸化チタンにマイクロ波を照射すると、 熱の発生は抑えられるとともにそのエネルギーは光触媒の活性に利用されると考えられる。

表 1-4 UV 法および UV/MW 法を用いた各二酸化チタンから発生する•OH ラジカ ルの定量 (出典: Chem. Phys. Lett., 376, 475-480(2003)480. [14])

	P25	UV100	Anatase	Rutile
UV	182	45	110	110
UV/MW (3 W)	259	51	92	76
UV/MW (16 W)	369			

このように、一部の光触媒にはマイクロ波による触媒活性の促進が見られるが、それ以外 の光触媒には触媒活性が示されなかった。そこで、様々な二酸化チタンの化学的または物理 的物性とマイクロ波効果の関係を調べた。その結果、格子歪みがマイクロ波効果を引き起こ す原因であると予想されたため、二酸化チタン内の酸素欠損とマイクロ波効果について注目 した。UV/MW 法に応答性があった P-25 および ST-01 について酸素欠損に対するマイクロ波 促進効果を検討した。予備実験として、各二酸化チタンに対する水素熱還元の最適条件(温 度および加熱時間)について検討した[19]。二酸化チタンに対する水素熱還元の最適条件(温 度および加熱時間)について検討した[19]。二酸化チタンは還元により黄色、青、黒に色が 変化するが、空気中の酸素により再酸化され白色に戻る。そこで、空気中でも色が戻らない 最適な温度条件や加熱時間を検討した(図 1-17)。二酸化チタン粒子は 350℃の加熱を 3 時 間行うことで薄い青に変化し、空気中でも色が白に戻らないことが分かった。一方、ST-01 は 350℃で 6 時間加熱することで薄い黄色に変化した[19]。また、これらの二酸化チタンに おいて水素加熱還元を行っても結晶形に変化が観測されなかった。

4 種類の光触媒(未処理 P-25、水素還元 P-25,未処理 ST-01、水素還元 ST-01)を用いた 4-CPの分解を表 1-5 にまとめた。P-25 は水素熱還元を行うと、UV 法では 1.5 倍の分解速度 が向上した[19]。UV/MW 法では約 1.3 倍の促進が示された。しかし、UV/CH 法では分解速 度が低下した。UV/MW 法と UV 法の比較では、未処理 P-25 は 1.5 倍の促進が示されたが、 水素熱還元をした P-25 では 2.2 倍に向上した。一方、未処理 ST-01 を UV/MW 法で 4-CP の 分解を行うと、UV 法や UV/CH 法に比べ、1.5 倍の促進が示された。ST-01 に水素熱還元を 行うと、UV/MW 法は UV 法に比べ 2.5 倍の促進効果が示された。一方、UV/CH 法では分解 がほとんど進行しなかった。P-25 および ST-01 において酸素欠損を発生させると、既存の熱 の存在下では分解が低下することが示された。しかし、マイクロ波では同じ温度条件でも触 媒活性が向上した。



図 1-17 未処理二酸化チタン粉末と水素熱処理二酸化チタンの写真;(a)未 処理 P-25,(b) 水素還元 P-25,(c) 未処理 ST-01,(d) 水素還元 ST-01 (出典: J. Photochem. Photobiol., A:Chem., 265(2003) 20. [19])

表 1-5	各二酸化チタン光触媒を用いた 4-クロロフ	「エノー	ルの分解速度比較
(出典:	J. Photochem. Photobiol., A:Chem., 265	(2003)	20. [19])

	分解速	Ē度 (10 ⁻³ r	nin ⁻¹)		分解速度 (10 ⁻³ min ⁻¹)				
	UV	MW/UV	UV/CH		UV	MW/UV	UV/CH		
未処理 P-25	0.4	1.0	0.4	未処理 ST-01	0.2	0.3	0.2		
水素還元 P-25	0.6	1.3	0.3	水素還元 ST-01	0.2	0.5	~0		

したがって、二酸化チタン光触媒へマイクロ波と紫外線を同時に照射すると光触媒活性が 促進し、二酸化チタン光触媒の応用の幅を広げることに成功したが、問題点は二酸化チタン 光触媒の種類に対して選択性がある点である。特に、P-25 では明確にマイクロ波効果が発 現するが、それ以外の二酸化チタンにはマイクロ波の効果があまり発現しない。しかし、二 酸化チタンに対して水素還元を行い、化学構造内へ酸素欠損を発生させると、マイクロ波の 応答性が表れる。本申請研究でも使用する光触媒にはある程度の酸素欠損を発生させて使用 する。

要素研究2 マイクロ波励起無電極ランプによる水質汚染物質の迅速分解

申請者らはマイクロ波で発光するマイクロ波励起無電極ランプ(Microwave discharged electrodeless lamp: マイクロ波励起無電極ランプ)を開発し、それを環境保全に利用すべく 基礎開発を行ってきた[12, 20]。既存のランプを電子レンジに入れてマイクロ波を照射して も発光するが、金属部(電極や電線)からのスパークが起こるため大変危険である。本方式は 電極、電線、ソケットを持たない石英製バルブに水銀およびアルゴンを封入し、これにマイ クロ波を照射すると内封ガスがマイクロ波により励起し、強い真空紫外光/紫外線を発生す る特徴を持つ。マイクロ波励起無電極ランプは、マイクロ波(電波)をエネルギー源とする ことから、電気供給のための電線を必要とせず、それに伴いソケットや電極などの金属部品 を含まない。すなわち、電気をワイヤレスで送電する構造である(図1-18a)。したがって、このランプを水中に投げ入れ使用しても電気的な漏えいを心配する必要はない。



(a) マイクロ波励起紫外 線無電極ランプ



(b) 紫外線ランプ(有電極)

図 1-18 (a) マイクロ波励起無電極ランプと(b) 市販水銀ランプを 水中に設置した場合のイメージ

一方、通常の紫外線ランプはソケットを通して電気を供給する必要がありメカニカルな部 分を必要とする。また、電気的な漏えい防止のためのカバーなども必要なことから、自由な 形状で小型なランプを作ることは難しい(図1-18b)。先行実験から、水中の農薬、殺虫剤、 VOC、フッ素系化合物(PFOA)、ダイオキシン、PCB、大腸菌などの処理を本装置で迅速処 理できることを確認しており、本マイクロ波励起無電極ランプ方式が既存の紫外線ランプ方 式に比べ、ランプの寿命・小型化・省エネ・分解効率の点で優れていることを示唆している。 また、ランプの開発と並行してマイクロ波照射装置の開発もマイクロ波メーカーと共同で行ってきた。

マイクロ波をエネルギー源としたこのランプの特徴として、(a) 電極の劣化が無いため ランプの寿命が著しく長い。(b) ランプの形状は電極に依存しないことから自由度が高い。 (c) 金属やプラスチックに腐食性のあるガスを封入できる。(d) 点灯に伴う電極の温度 変化がないことから点灯までの時間が短い。(e) 電極の劣化などによる、光強度の低下が ない。(f) ワイヤレスに容器の外から送電ができる。(g) 電気的配線がないことから、ラ ンプ交換が容易である。などが挙げられる。

マイクロ波励起無電極ランプの性能を評価するため、除草剤を混ぜたモデル汚染水にマイクロ波励起無電極ランプを入れ、マイクロ波を照射し、除草剤の分解を行った(図 1-18)。 照射されたマイクロ波はマイクロ波励起無電極ランプの点灯に利用され、非常に強い光を溶 液内部から発生した。マイクロ波励起無電極ランプは、ランプ全体から紫外線を汚染物質に 連続照射するため、光分解が同時に進行する。また、反応液中の溶存酸素が紫外線により酸 化されオゾンも発生することから、光分解およびオゾン分解が並行して進行する。本方式は 既存の紫外線ランプに比べ数十倍の分解促進が示された。また、本方式は VOC やアルデヒ ドなどの気体の分解に対しても有効であることが分かっている[21]。





1.5 研究の目的

本申請研究では、上記で示したようにマイクロ波励起無電極ランプの駆動源および光触 媒活性の促進源がマイクロ波であることから、二酸化チタンをマイクロ波励起無電極ランプ 表面に薄膜コーティングすることで、マイクロ波と紫外線を同時に照射することができ、さ らに高い光触媒効果を同時に期待できる装置を設計する(図1-20a)。二酸化チタンは無電極 ランプに数μメートルの膜厚で固定化すれば、ほとんどのマイクロ波は二酸化チタンを透過 してランプの発光に使用される。また、一部のマイクロ波は光触媒活性の促進にも使われる。 一方、マイクロ波励起無電極ランプから照射された強力なの真空紫外線および紫外線

(185nm および 254nm)は、一部は光触媒の活性に使用されるが、ほとんどは二酸化チタン 薄膜を透過して直接的に汚染水中の汚染水の光分解に使用される。反応容器には、数十~数 百個の二酸化チタンコーティング無電極ランプを入れ、汚染水を上から流してその分解を行 う(図 1-20b)。汚染水はポンプで一定の割合で反応容器に導入し、循環あるいは流通方式で 汚染水の処理の評価を行う。現在まで行ってきた要素技術を組み合わせ、既存方法では得る ことのできない、迅速性と利便性を持った光分解水処理装置を構築する。

24年度にプログラムオフィサーとの話し合いから、ランプの長期使用に伴い表面の汚れ防止についてアドバイスをいただいた。この汚れ防止(防汚)について、ランプ表面に塗った 二酸化チタンによる光触媒セルフクリーニング効果が有効に働くと考えられる。この点について平成25年度の研究で実行した。

被災地における聞き取り調査から、電気インフラが修復されていない地域が多数あること が分かったため、太陽光発電ユニットを取り付け、自然エネルギーだけで駆動できるマイク ロ波装置を平成25年度に完成させた。また、最終的には汚染水濃度にもよるが数十~百リッ トル/時間で処理が可能な装置の完成を目指し、フィールドテストも行う。

同様に、聞き取り調査から、マイクロ波励起無電極ランプを備蓄し、災害時に市販の電子 レンジでも利用できることができれば有効であると意見をいただいた。この点についても、 検討した。





図 1-20 (a)二酸化チタンコーティング無電極ランプのコンセプト、 (b)汚染水の処理部の概要

1.6 全体のスケジュール

本研究を遂行するにあたり、図 1-21 のスケジュールにそって研究を行った。

平成24年度 码	研究スケジュール
	予算開始 (12月)
ランプの	の最適化
ランプの製作	装置の試作
平成25年度 石	研究スケジュール
連続処理	
モデル化合物分解による 装置評価	光触媒担持MDEL 太陽発電パネルおよび電池の試作

図 1-21 本プロジェクトの進行スケジュール
参考文献

[1] 気象庁ホームページ、平成 23 年 3 地震・火山月報(防災編) http://www.data.jma.go.jp/svd/eqev/data/gaikyo/monthly/201103/monthly201103.pdf

[2] 気象庁ホームページ、地震別詳細(2011 年 03 月 11 日 14 時 46 分 三陸沖 M 9.0) <u>http://www.data.jma.go.jp/svd/eqev/data/mech/cmt/fig/cmt20110311144618.html</u>

[3] The 2011 off the Pacific coast of Tohoku Earthquake Tsunami Information 現地調査結果 http://www.coastal.jp/ttjt/index.php?%E7%8F%BE%E5%9C%B0%E8%AA%BF%E6%9F%BB%E 7%B5%90%E6%9E%9C

[4] 国土交通白書、未曾有の大震災と国土交通省の総力対応 http://www.mlit.go.jp/hakusyo/mlit/h22/hakusho/h23/pdf/kp111000.pdf

[5] 警視庁ホームページ、平成 23 年(2011 年)東北地方太平洋沖地震の被害状況と警察措置 http://www.npa.go.jp/archive/keibi/biki/higaijokyo.pdf

[6] The National Institute of Environmental Health Sciences (NIEHS) report (vol. 119, 2011)

[7] 環境省報道発表資料、被災地の海洋環境のモニタリング調査結果の公表について(お知らせ)

http://www.env.go.jp/press/press.php?serial=14268

[8] 環境省、平成 23 年度東日本大震災の被地における化学物質環境実態追跡調査結果公 表ついて、平成 24 年 7 月 20 日

http://www.env.go.jp/council/05hoken/y050-26/ref03-2.pdf

[9] 国土交通省、日本の水資源

http://www.mlit.go.jp/tochimizushigen/mizsei/g_resources/resources01.html

[10] 国土審議会 水資源開発分科会 調査企画部会(平成 25 年 12 月 13 日)、 http://www.mlit.go.jp/common/001022375.pdf

[11] 折目孝子、石原充也、七里浩志:下水処理水再生水の利用状況について ~他都市の現 状と比較して~、第1回水道・下水道水質意見交換会(横浜市下水道局研究発表会資料)横 浜市(2009、10)

http://www.city.yokohama.lg.jp/kankyo/data/gesui/report/h21/suisitsu-h21-06.pdf

[12] 堀越 智, 阿部正彦, 色材協会誌, , 81 (2008) 21.

[13] N. Serpone, S. Horikoshi, A. V. Emeline, J. Photochem. Photobiol. C: Review, 11 (2010) 114.

[14] A. Fujishima, K. Honda, Nature 238 (1972) 37.

[15] A. Fujishima, K. Hashimoto, T. Watanabe, TiO₂ Photocatalysis: Fundamentals, applications, BKC, 1999

[16] S. Horikoshi, H. Hidaka, N. Serpone, Environ. Sci. Technol., 36 (2002) 1357.

[17] S. Horikoshi, M. Kajitani, N. Serpone, J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 188 (2007) 1.

[18] S. Horikoshi, H. Hidaka, N. Serpone, Chem. Phys. Lett., 376, 475-480 (2003) 480.

[19] S. Horikoshi, Y. Minatodani, H. Tsutsumi, H. Uchida, M. Abe, N. Serponec, J. Photochem. Photobiol. A:Chem., 265 (2003) 20.

[20] S. Horikoshi, M. Abe, N. Serpone, Photochem. Photobiol. Sci., 8 (2009) 1087.

[21] S. Horikoshi, M. Kajitani, N. Horikoshi, R. Dillert, D. W. Bahnemann, J. Photochem. Photobiol. A: Chem., 193 (2008) 284.

2. 研究方法

2.1 汚染対象化学物質

モデル汚染水として利用した化学物質を表 2-1 にまとめた。

物質名	化学構造および物性値	
4ークロロフェノール (和光純薬工業製)	CIOH 融点:40~45°C、沸点:220°C、 ラットの LD ₅₀ 値= 3500mg/kg	
2,4-ジクロロフェノキシ酢酸(2,4-D) (和光純薬工業製)	OH CI CI CI CI CI CI CI CI CI CI	
メチレンブル一三水和物 (和光純薬工業製)	・3 H2O - 3 H2O CI H3 C N CH3 CH3 CH3 フットの LD ₅₀ 値=1180mg/kg	
ペンタクロロベンゼン (アルドリッチ)		
エンドリン (アルドリッチ)	H ₂ C Cl	

表 2-1 モデル汚染水として利用した化学物質

2.2 雨水

雨水として上智大学9号館地下にある、小さな池の水を利用した(図 2-2)。この池は天井 がない場所にあり、雨水がある一定量絶えずに溜まっている。また、池の底はコンクリート で固定化されているが、池の周りには植物が生えている。雨水の色は若干の茶色を示してい るが、濁度としては高くない。



図 2-2 モデル雨水として利用した池の様子

2.3 芳香環の開環および脱塩素の分析

芳香環の開環および脱塩素の分析には、高速液体クロマトグラフィーを用いた。汚染物質の濃度の減少を算出するため、化学構造中の芳香環の開環率は日本分光(株)製の高速液体クロマトグラフィーシステム(紫外可視フォトダイオードアレイ MD-2010 plus 検出器)に Crestpak C-18S カラムを接続し、溶離液アセトニトリルと水の混合溶液(1:4 v/v)を利用して 分析した。溶離液流速は 1 mL/min の条件でカラム温度は 40 ℃に設定した。

塩素系化合物の分解に伴う脱塩素率の分析には、日本分光(株)製の高速液体クロマトグラフィーへ、昭和電工(株)製の電気伝導度検出器 (CD-5) および Y-521 を接続し分析を行った。 溶離液にはフタル酸およびトリスヒドロキシルアミノメタンの混合水溶液を用いた。カラム 温度は 40℃で、溶離液流速は 1 mL/min の条件で行った。

2.4 雨水に含まれる菌の致死率の分析

雨水に含まれる菌の致死率を検討するためにウォーターサンプラー(メルクミリポア社製、 型式:総生菌用 MHPC10025 および大腸菌群用 MC0010025)を利用した。サンプル液にキ ットのゲル面を1分間浸し透明ケースに戻す。そのまま、37℃に設定したインキュベーター で24時間加温し、菌の増殖を行った(図2-3)。その後、ウォーターサンプラーの培地には 菌が白色で表示されるため(図 2-4)、その個数を数えキットに付属されている換算図を用いて、反応時間に対する菌の致死率を求めた。



37℃に設定したインキュベーターで24時間 加温

図 2-3 ウォーターサンプラーによる菌の致死率の確認



図 2-4 24 時間加温したウォーターサンプラー上に現れた菌の写真

2.5 電磁界シミュレーション

電磁界シミュレーションによる電場強度の分布をイメージ化するために COMSOL Multiphysics (Version 4.3a) に RF モジュールを加えて計算を行った。COMSOL Multiphysics は有限要素法(FEM)ベースとした汎用物理シミュレーションソフトウェアである。一方、RF モジュールは、高周波-マイクロ波-光学までの現象を算出することができる。

3. 結果と考察

3.1 マイクロ波励起無電極ランプ(マイクロ波励起無電極ランプ)の試作

本申請研究ではマイクロ波励起無電極ランプのサイズを 5×10 mm に小型化し、高比表面 積の光を限られた小さい空間で発生できるような工夫を行った。そのために、ガス圧、内 封ガスの種類、混合比に対して最適化を行った。最適なガスを検討するため図 3-1a の装置 を用いて様々なガスに対する発光スペクトルを調べた。アンプル状の合成石英(5×10mm) を真空装置に接続し、ロータリーポンプとターボポンプを用いて 10⁻³ Torr (約 0.13 Pa)ま で減圧した。圧力はキャパシタンスマノメーターを用いて厳密にコントロールした。その 後、ゲートバルブを閉じて一定の圧力を保った後、水銀とアルゴンガスを導入した。無電 極ランプはマイクロ波導波管内に導入し、ガスの導入に伴いマイクロ波を連続照射した。 ある一定の混合比や圧力条件に達すると、無電極ランプから光が観測されるため(図 3-1b)、 紫外可視分光光度計を用いて光強度をモニターした。その後、様々なガスを用いて、マイ クロ波で励起がし易い条件を検討したところ、アルゴンガスが最適であった。これは、ペ ニング効果によるものと考えられる(後に解説)。



図 3-1 (a) マイクロ波励起無電極ランプの最適条件検討用実験装置のイ メージ図および(b) マイクロ波照射下における無電極ランプの発光の写真 (写真撮影のために大きなサイズの無電極ランプを使用)

測定波長として 254nm の光強度を算出し、各条件下で比較を行った。混合比や圧力条件 の変化に伴い、ランプから発光する光の強度が最大になる条件を見つけ出し、その状態でア ンプルを封じ切ることで、小型の俵型マイクロ波励起無電極ランプとした。既存の水銀を用 いた有電極紫外線ランプ(水銀ランプ)では、水銀の基線はバルブの内圧によって調整され、 低圧(0.1MPa)、高圧(0.1~0.5MPa)、超高圧(1~30MPa)に分類することができる。一方、 マイクロ波励起無電極ランプにより低圧水銀ランプと同等の光を得るには有電極低圧水銀 ランプと比べ、水銀量を多く封入する必要があることが分かった。



図 3-2 試作した小型のマイクロ波励起無電極ランプ(写真内のスケールは mm)

最適値を各実験から算出した後、その条件の基でマイクロ波励起無電極ランプを 300 個製作した(この製作は協力企業であるオーク製作所により試作を行っていただいた)。試作したマイクロ波励起無電極ランプを図 3-2 に示す。形状は強度の問題から俵型を選択し、材質として真空紫外光を透過する合成石英を利用した。試作した小型のマイクロ波励起無電極ランプは、マルチモード型マイクロ波照射装置(東京理化器械(株)製 MWO-1000S; 2.45 GHz)を用いて、点灯実験を行った(図 3-3)。マイクロ波照射電力が 30W 程度であっても容易にランプが点灯することを確認した。



図 3-3 試作した小型のマイクロ波励起無電極ランプのマルチモード 型マイクロ波照射装置を用いた発光実験

低圧に調整したマイクロ波励起無電極ランプにマイクロ波を照射すると、青白い光が連続 的に発光し、スペクトル解析から真空紫外光(185 nm)および紫外光(254 nm)が発生する ことがわかった(図 3-4a)。この波長領域は低圧水銀ランプと同じ基線であることから、有 電極水銀ランプとは異なった封入ガス量ではあるが、マイクロ波において多くの化学結合は このランプから発生する真空紫外光で切断することができることがわかる(図 3-4b)。252 nm の紫外光は殺菌灯として広く利用されており、これも水中の殺菌に役立つ光である。また、 マイクロ波励起無電極ランプを中圧に変化させることで、真空紫外光に加え 350 nm 以上の 光も発生する(図 3-4c)。一方、このランプから発生する赤外光はランプ素材である石英の 表面から放射されるため、ランプのサイズを極力小さくすることで熱の発生量を低下させる ことができる。また、光反応の表面積を増大させるため、極力小さいランプを複数個反応容 器へ充填し、その中へ汚染物質を流通させることで処理効率を向上させることもできる。使 用する状況に応じてマイクロ波励起無電極ランプのガスの条件やランプのサイズを決定す ることが重要である。



図 3-4 (a) 低圧マイクロ波励起無電極ランプから発生する真空紫外および 紫外光のスペクトル・(b) 結合エネルギーと波長の関係・(c) 内封ガスの圧 力を上げたマイクロ波励起無電極ランプから発生する紫外光および可視光の スペクトル

3.2 マイクロ波励起無電極ランプの点灯原理

マイクロ波励起無電極ランプは紫外線発光のためのガスが封入された合成石英ガラスで 構成されている。マイクロ波照射下の導波管内部は図3-3に示すような電磁界分布をもって おり、これは時間とともに変化している。マイクロ波電場は導波管内面(金属製)の自由電 子に影響を与え、電子がマイクロ波電場によって加速され、この電子がマイクロ波励起無電 極ランプの内封ガス原子に衝突すると電離を起こす。この電離によって、その内封ガス原子 のイオン化と電子放出が進行し、これが連鎖的に付近の原子に影響を与え、最終的には紫外 線を発光させる。

マイクロ波励起無電極ランプに含まれるアルゴン原子および水銀原子の立場から、ランプの発光原理を説明する(図3-5)。マイクロ波励起無電極ランプから発生する紫外光のメカニズムは、通常の水銀ランプと同様であると予想される(式i~iv参照)。マイクロ波照射により加速電子がArガスへと衝突し、Ar⁺を経てAr^{*}になる。このAr^{*}がHgを励起させ紫外線を発生させる。

一般的にプラズマを発生させるには気体原子に電子が衝突し、その電子がマイクロ波電界 で加速され、玉突き衝突のように発生していく。マイクロ波の役割は、この一連の連鎖反応 (電子なだれ現象)を提供するためのエネルギー源と考えられるが、初期のアルゴン原子を 励起させるにはエネルギーが不十分である。たとえば、有電極の水銀ランプにおいて最初の 電子の発生源はフィラメントからの熱電子や電極に高電圧を印可して発生する電界からの 電子(電界放出)となる。しかし、マイクロ波励起無電極ランプでは高電圧が印加されるこ とはない。同様な現象はプラズマ科学でも、たびたび観測されているが、その多くは、宇宙 線などによる電子発生や容器物質に僅かに含まれる放射性物質からの放射能による電離な どが知られている[1]。



図 3-5 マイクロ波によるアルゴンおよび水銀の励起と紫外線発光のメカニズム

アルゴンガスを混入させると、マイクロ波による点灯が容易に進む理由であるペニング効果について書き加える。ペニング効果とは、放電管に2種類の気体を封入して放電させると、 単独の気体だけの場合よりも低い電圧で放電が起きる現象である。準安定状態の励起原子が、 それよりも低いイオン化電位をもつ第二の気体分子に衝突してイオン化を起こし、自身は基 底状態に戻ることを利用する。蛍光ランプやマイクロ波励起無電極ランプ場合など、アルゴ ンガスに少量の水銀蒸気を加えて点灯に必要な放電電圧を低くしているのはペニング効果 を利用した例と言える。本研究で用いたマイクロ波励起無電極ランプの場合では、電子と衝 突して励起したアルゴン原子が水銀原子と衝突して、水銀原子を電離し、それが放電するこ とで紫外線が発生する。アルゴンの電離電圧は15.8 eVで励起電圧は11.5 eVであるが、水銀 の電離電圧は10.4 eVである。すなわち、11.5 eVで電離できるため、アルゴンの電離電圧で ある15.8 eVに比べれば、それだけ低い始動電圧で励起まで進めることができる。

3.3 マイクロ波励起無電極ランプに適した最適な周波数の検討

申請者が要素研究で報告してきた、マイクロ波励起無電極ランプの発光源におけるマイク ロ波周波数は、電子レンジなどでも使用されている 2.45GHz である。しかし、無電極ラン プを水処理に使うには水自身がマイクロ波を効率的に吸収してしまうため(水は高誘電損失 を持つ)、照射されたマイクロ波が水の加熱に消費されてしまい、ランプの点灯や光触媒の 活性促進に一部しか利用できない。この問題を解決するため、要素研究では周波数は固定し、 内封ガスの分圧や混合率、合成石英の前処理法、独自なマイクロ波の照射法を開発すること で数十ワットレベルの小電力でも十分に点灯が可能なシステムを確立してきた。本申請研究 では、周波数の観点か検討を行った。

マイクロ波を加熱用途で利用する場合、国際電気通信連合によって利用できる周波数は定められており、ISM バンド(Industry-Science-Medical)として管理されている(図 3-6)。日本における ISM バンドは国際共通周波数の 2.45±0.25 GHz、5.80±0.25 GHz、24.125±1.25 GHz に限定されており、アメリカやオーストラリアで利用されている 915 MHz(0.915 GHz)を使うには、厳密なシールドが必要である。



図 3-6 マイクロ波 ISM バンド(Industry-Science-Medical)の世界分布 (出典:図解よくわかる電磁波化学[2])

水の加熱効率を表す比誘電損失を図 3-7 に示す。水のマイクロ波の最大吸収位置は 17 GHz 程度であり、周波数の低下に応じて吸収効率が悪くなる。したがって、既存の周波数 2.45 GHz から、周波数を下げるが、50 GHz 以上にすることで、照射されたマイクロ波の熱への変化 の割合が低下することが分かる。すなわち、照射されたマイクロ波エネルギーを効率よくラ ンプ点灯や光触媒活性に使用することができる。

一方、このような物質と周波数の関係は他の溶液にも表れる。たとえば、アルコール類 (methanol、ethanol、1-propanol、2-propanol)においても周波数効果は観測することができる。 図 3-8 には、室温条件の各アルコールに対する比誘電率と比誘電損失の関係をまとめた。各 アルコールに対する比誘電率は周波数が増加すると低下する傾向にあり、0.5 GHz 以下に最 大値がある。一方、比誘電損失は周波数の増加に伴い低下する傾向にあるが、アルコールの 種類によって極大値が異なることが分かる。室温において、メタノールの比誘電損失が最大 となる周波数は 2.9 GHz 付近で、これを溶媒として用いる有機合成をマイクロ波で行うには、 ISM バンドの中で 2.45 GHz が最も適している。一方、エタノールは 0.9 GHz 付近が最大吸 収となるため 0.915 GHz(915 MHz)を用いることが最適となる(日本では 0.915 GHz は ISM バ ンドで指定されていないことに注意する)。このように、同じ低級アルコールであっても加 熱に最適な周波数は異なることが分かる。また、多くの物質は加熱に伴って比誘電率や比誘 電損失の最大値が変わることがあるため、この点も注意をしなければならない。



図 3-7 水の周波数に対する比誘電率および比誘電損失の変化(25℃) (出典: Chem. Phys. Lett., 165(1990)369 を編集 [3])



図 3-8 各アルコール(1:メタノール、2:エタノール、3:1-プロパノール、4: 2-プロパノール)の(a)比誘電率および(b)比誘電損失の周波数変化 (出典: Chem. Phys. Lett., 165(1990)369 を編集 [3]).

本申請研究では、周波数の異なったマイクロ波発信装置を用いて無電極ランプの点灯効率 や特徴を調べた。また、最終的にはそこから得られたデータを体系化して、最適周波数を決 定した。使用した周波数として、915 MHz(0.915 GHz)および 13.56 MHz(0.01356 GHz)につい て検討した(13.56 MHz は高周波領域において ISM バンドとして許可されている)。本実験で 利用する 915 MHz は、日本では ISM バンドによって解放されていない。しかし、日本以外 の国々(アメリカ、オーストラリア、その他)では一般的な周波数として知られており、日本 でもその利用が検討されている。また、一部の企業ではすでに総務省の認可を受けて完全シ ールドをおこなうことで 915 MHz を産業用途に利用している事例もある。したがって、検 討項目にも加えた。本実験では、協力企業である富士電波工機(株)によって 915 MHz および 13.56 MHz の照射装置を新規に試作し、これらによるマイクロ波励起無電極ランプの発光に ついて検討した。また、50 GHz 以上では使用できる周波数がないため検討を行わなかった。

既存のマイクロ波とは異なった周波数である 915 MHz および 13.56 MHz に対するマイク ロ波励起無電極ランプの点灯実験法として、パイレックス製容器(直径 50 mm、高さ 220 mm) に、試作したマイクロ波励起無電極ランプを 30 個入れ、915 MHz および 13.56 MHz を連続 照射した(図 3-9 上)。反応容器内には装置と位置合わせを行うためテフロンで架台を作り、 マイクロ波励起無電極ランプの位置を調整した。また、水中での点灯実験も行うため、容器 内に蒸留水を導入し、水中での無電極ランプの点灯効率も検討した。加えて、915MHz の実 験では導波管内部の電場の最も強い位置(図 3-10)にマイクロ波励起無電極ランプを設置す るため、より細いパイレックス製反応容器(直径 30 mm、高さ 350 mm)(図 3-9 下)の中に ランプを 30 個詰め実験も試みた。



図 3-9 マイクロ波励起無電極ランプを導入した反応容器 (上)既存の容器、(下)細い反応容器





図 3-10 915MHz 導波管内部の電場と磁場の最大位置(上)と導波管内部の電場(中)または磁場(下)の分布

3. 4 915MHz マイクロ波装置による点灯実験

本実験のために新規開発した 915 MHz のマイクロ波照射装置を図 3-11 に示す。915MHz のマイクロ波を発生させる装置として富士電波工機(株)製半導体式発信器(FSU-301VP-01; 最大出力 200W)を用いた。周波数効果の実験は富士電波工機(株)の協力の下で行った。マイ クロ波発振器は 915 MHz 用の導波管とスリースタブチューナー、パワーモニター、アイリ スを挟んで接続し、導波管先端にはショートプランジャーを接続した。マイクロ波発振器と 導波管は同軸ケーブル接続を行うことで、装置の大型化する際の自由度のある装置レイアウ トにした。パイレックス製反応容器に入れたマイクロ波無電極ランプは導波管の電場最大の 位置に設置するため、数ワットのマイクロ波を照射しながら反射波を計測し、反射波が最小 になるようにスリースタブチューナーおよびショートプランジャーで調整を行った。

マイクロ波を1分間照射した後に、5Wのマイクロ波入力値を上げ、各入力値に対して最 大で200Wの連続照射した。しかし、マイクロ波励起無電極ランプの点灯は各マイクロ波 入力条件で確認することはできなかった。本実験では、マイクロ波導波管内に試料を設置し ていることから(シングルモードアプリケータであることから)、ショートプランジャーや スリースタブチューナーを移動させることで、電場や磁場の強度変化をおこなったが、点灯 をさせることができなかった。さらに、細い反応容器を用いてより電場強度の高い位置へマ イクロ波励起無電極ランプを設置したが、点灯は観測されなかった。

申請者が現在までに行ってきた研究より、既存の周波数である 2.45 GHz では数百ワット のマイクロ波で容易に点灯が観測できることから、915 MHz マイクロ波によるマイクロ波無 電極ランプの点灯には、2.45 GHz より消費電力の面でデメリットがあることが分かった。



図 3-11 915MHz マイクロ波照射装置の写真(上)右手前から発振器、 温度計、導波管等、(下)中心は導波管の正面

マイクロ波励起無電極ランプ点灯できなかった原因を 915 MHz の波長サイズの観点から 以下のように考察した。915 MHz、2.45 GHz、5.8 GHz で用いられている導波管を図 3-12 に 示す。導波管のサイズは波長に対して決定されるため、2.45 GHz の波長は 12.24 cm である が、915 MHz の波長は 32.79 cm であり約 2.6 倍の波長が長いため、マイクロ波導波管サイズ も著しく大きくなる。たとえば、本実験で用いた 2.45 GHz の導波管の断面積は 59.65 cm² (10.92 × 5.46 cm)であるが、915 MHzの導波管の断面積は 306.64 cm² (24.77 × 12.38 cm)であり、 2.45 GHz の導波管に比べ 5.1 倍大きい。したがって、各周波数に対する実験においてマイク ロ波の入力電力を一致させても、試料のサイズが同じであれば 915 MHz の電磁界密度(パワ 一密度)の値は 2.45 GHz に比べて 1/5 になってしまう。したがって、電磁界分布を加味しな ければ、100 W のマイクロ波を 915 MHz でマイクロ波励起無電極ランプに照射しても、そ の単位面積当たりのマイクロ波エネルギーは 2.45GHz に比べ 20 W 程度に減衰したことにな る。このため、915 MHz での、低い電磁界密度の不利な点から、マイクロ波励起無電極ラン プの点灯が進まなかったと考えられる。

したがって、915MHzは2.45GHzに比べ水の吸収効率は低いが、ランプは点灯には電磁界 密度が低いため消費電力の点で不利になることが明らかとなった。



図3-12 各周波数における導波管の写真 (左:915 MHz、中:2.45 GHz、右:5.8 GHz) (出典: Radiation Phys. Chem., 81 (2012) 1885 [3])

3.5 13.56 MHz 高周波による点灯実験

13.56 MHz 高周波を用いたマイクロ波励起無電極ランプの点灯装置を図 3-13 に示す。高 周波電源から発生した高周波はコイル型の結合器で反応容器内のマイクロ波励起無電極ラ ンプに照射を行った。通常、高周波を照射するには冷却機能を有したコイルを設計するが、 本実験では試験実験であったため銅パイプを利用してコイルを試作し実験をおこなった。高 周波はマイクロ波のような電波の漏えい効率が非常に低いため、結合器はむき出し状態で実 験を進めた。したがって、マイクロ波に比べ明らかに操作性は簡便であった。しかし、高電 圧による事故を防ぐために、最終的にはカバーを行う必要がある。

マイクロ波励起無電極ランプを入れたパイレックスガラス製反応容器をコイルの中心に 設置し、高周波を連続印加した(図 3-14)。高周波入力電力を約 800W まで上げると、反応容 器に入れたマイクロ波励起無電極ランプの点灯が確認された(図 3-14)。また、点灯後は 100W まで高周波の入力値を下げても、マイクロ波励起無電極ランプの点灯は持続した。また、高 周波では100-800Wにおける光強度がほとんど変わらないことが目視観察から分かった。 したがって、点灯後のマイクロ波励起無電極ランプへ高周波のエネルギーは一定以上供給さ れず、それ以外のエネルギーはコイルの加熱などで消費されてしまうことが示された。マイ クロ波励起無電極ランプの点灯には成功したが、既存の周波数である2.45 GHzと比べ、点 灯に必要な入力電力はより大きな電力が必要であることが分かった。また、点灯後に入力電 力を変化させても光強度が変化しない点は、積極的な水処理を目的とする本実験には不向き であることが分かった。さらに、実験中の目視観察においても少し離れた場所から、遮光眼 鏡を使わずにランプを目視できたことから、2.45 GHz に比べて著しく光強度が低いことが 予想された。

蒸留水を容器内に入れ高周波照射による実験を行った結果、点灯に必要な入力電力はおお よそ 800 W であり、これは水を含まないマイクロ波励起無電極ランプだけの状況と同じ入 力電力であった。また、照射電力を変化させても、光強度に大きな差は観測されなかった。 すなわち、水の有無による印加電圧の低下などは観測されなかった。したがって、高周波の 利点である水の低吸収率は、この装置においてあまり効果的ではないことが予想された。こ の原因として、高周波特有のコイルの形状結合器の使用にある。これによりマイクロ波とは 異なり高周波照射の最適化条件を容易にコントロールすることができないため、誘導電流と マイクロ波無電極ランプの整合が取れなかったことが原因であると考えられる。そこで、コ イル形状の最適化実験を考慮したが、本実験では様々な組成の汚染水の処理を行うため、イ オン濃度によって誘導電量との整合条件が変化することが予想された。マイクロ波では、汚 染水の物性が変化しても機械的に電磁場を容易に整合することができる。しかし、高周波で はコイル形状でチューニングすることから、異なった組成の汚染水を対象とする本実験では 不向きであることが予想できる。



図3-13 13.56 MHz高周波によるマイクロ波励起無電極ランプ点灯実験の様子



図 3-14 13.56 MHz 高周波によるマイクロ波無電極ランプの点灯実験 (上)使用したマイクロ波無電極ランプと反応容器、(中)点灯前の様子、(下) 点 灯前の様子

細い反応容器を用いたマイクロ波励起無電極ランプの点灯実験を行った。細い容器を用い ることで太い容器とは整合条件が大きく変わり、点灯に必要な高周波入射電力は 720 W で 行うことができた(図 3-15)。容器サイズを変えることで誘導電流とマイクロ波無電極ラン プの整合条件が変わったため、より低い高周波照射電力下でもマイクロ波無電極ランプの点 灯が観測された。また、細い容器ではコイル内を自由に動かすことができるため、誘導電流 とマイクロ波無電極ランプの整合条件を手動で容易に変化させることができる。

反応容器に水を入れ、同様な高周波装置で点灯実験を行った。しかし、2.45 GHz による 点灯電力を下回ることはなく、高周波は消費電力の点で不利であることが示された。したが って、無電極ランプを用いた水処理装置のエネルギー源として高周波は最適ではないことが 示唆された。





図 3-15 13.56 MHz 高周波によるマイクロ波無電極ランプの点灯実験(細い容器を使用)

3.6 水の温度条件と誘電損失の関係

本実験において汚染水はマイクロ波吸収のための誘電体として問題であるが、どの程度の 影響があるのかを比誘電損失の観点から検討した。図 3-16 には各温度条件に対する水の誘 電損失の変化を示す。温度上昇に伴って、比誘電損失が低下していることが分かる。比誘電 損失はマイクロ波の加熱率と換算することができるため、水温が上昇すると水のマイクロ波 吸収率は著しく低下することが分かる。したがって、マイクロ波照射後、循環水の水温が上 昇すれば、照射されたマイクロ波エネルギーはマイクロ波励起無電極ランプへ供給される特 徴があることが分かった(図 3-17)。



図 3-16 水温の変化と比誘電損失(2.45GHz)の関係





図 3-17 水温の変化に伴うマイクロ波エネルギー吸収の変化のイメージ図

3.7 周波数効果の検討に対するまとめ

マイクロ波無電極ランプの点灯に関して周波数別にその特徴を表 3-1 にまとめた。2.45 GHz ではマイクロ波無電極ランプの点灯効率は高いが、照射されたマイクロ波エネルギー の一部が、水の加熱によって消費されてしまう不利な点がある。これに対して、水の吸収効 率が低い 915 MHz を用いることでこの問題を解決できるが、200 W 程度の出力では電場密 度の観点から利用は難しい。したがって、本実験では最終的には太陽光発電等による自走式 装置を目指すため消費電力の不利な 915 MHz は不向きと考えられる。一方、13.56 MHz で は、水への吸収がほとんどないため、エネルギーの損失が低いと考えられるが、誘導電流と の整合が装置構成的に難しく、より複雑な装置構成にする必要がある。反応容器のサイズを 小さくすることで、誘導電流との整合を反応容器の位置の変化によって変えることができる が、反応容器に制限が出てしまうため、本研究の目的には不向きである。また、電波の漏え いがないため、漏えいシールドの必要がないが、汚染水を扱うことから電気的な漏えいによ る事故を防ぐ、シールドは必要となる。また、現時点での最適な条件の点灯に必要な電力は、 2.45 GHz に比べて著しく高いことから不向きと考えられる。

これらの結果から、2.45GHz は水の吸収効率に不利な点はあるが、マイクロ波無電極ラン プの点灯に関して著しく優っており、2.45GHz を本装置のエネルギー源として利用すること を決定した。また、水への吸収に対する問題点も、汚染水の温度が上昇すれば解決されると 考えられる。

表 3-1 周波数に対するマイクロ波励起無電極ランプの点灯に関する特徴

周波数	ランプの点灯に関する特徴	評価
2.45GHz	高光強度で容易に点灯するが、水の吸収によるエネルギ ーロスがある。	0
915MHz	水の吸収によるエネルギーロスが少ないが、波長が長い ためエネルギーの分散からランプが点灯しない(電界密 度の問題から高出力が必要)。ISM バンドとして認可され ていないため強固な電波漏えいシールドが必要	×
13.56MHz	水の吸収によるエネルギーロスは無いが、光強度が弱い (誘導電流のマッチングが難である)。電波の漏えいがな いため、漏えいのためのシールドが必要ない。汚染水と 高周波の整合が難しい	Δ

3.8 マイクロ波装置の試作

マイクロ波周波数は 2.45GHz に固定し、装置の試作を行った。装置の設計で注意した点 は、屋外でも実験のしやすいように頑丈な台とキャスターの取り付けを行った。マイクロ波 の調整器として、アイソレータおよび E/H チューナを接続した。また、マイクロ波照射装 置は、太陽光発電による電源供給を想定した、消費電力型のマイクロ波半導体発振器を新規 開発した(富士電波工機(株))。一般的に利用されているマイクロ波発生源であるマグネトロ ン発振器のマイクロ波スペクトルを図 3-18a に示す。必要なマイクロ波の周波数は 2.45GHz であるが、それ以外の周波数もブロード的に発生していることが分かる。これはマグネトロ ン発振器に使われている電源の性能の問題があり、このようなブロードなスペクトルが発生 する。したがって、このスペクトル全体がマイクロ波の入射電力となることから、2.45 GHz 付近は入射電力に対してごく一部となってしまうため、マイクロ波照射効率は悪い。また、 このスペクトルは時間に伴って変化するため、入射電力も厳密には一定ではないことから、 厳密な再現性実験を行うことはできない。一方、半導体式発振器は非常に高品質なマイクロ 波を照射することができる。半導体発振器から発生したマイクロ波のスペクトルを図 3-18b に示す。半導体発振器からのマイクロ波スペクトルは非常にシャープであり、入射電力は全 て 2.45 GHz のマイクロ波としてランプに供給される。したがって、マグネトロン式発振器 に比べ低い消費電力であっても実際に照射されるマイクロ波量は著しく多くなる。



図 3-18 (a)家庭用電子レンジのマグネトロン発振器および(b)半導体 発振器から発生するマイクロ波スペクトル

マイクロ波を試料に照射するには、アプリケータ(マイクロ波照射箱)が必要となるが、 これにはマルチモードアプリケータ(図 3-19a)とシングルモードアプリケータ(図 3-19b) がある。シングルモードアプリケータの特徴は、定在波の最大の位置にサンプルを置くこと ができるが、試料のサイズは制限される(マイクロ波導波管内部に入れなければならない)。 定在波の発生は導波管の両端を金属板で囲み、その間の距離をマイクロ波の半波長(管内波 長 14.78÷2=7.39cm)の整数倍に調整することで、マイクロ波発振器から発生したマイクロ波 進行波と金属板で反射された反射波の山が一致し定在波が発生する。定在波は波の山が重な った部分の強度が増幅するため、限られた位置にマイクロ波を集中的に照射することができ る。しかし、電場最大の位置から4分の1波長の位置は電場が最小になってしまうため、3.7cm 以上のサイズの試料を入れてしまうと、マイクロ波の照射に大きなむらができる。 一方、マルチモードはマイクロ波の照射箱といわれる金属製の箱の中で、マイクロ波を照 射するため加熱効率はシングルモードより落ちるが、不定形で大きなサンプルでも入れるこ とができる特徴がある。マルチモードの代表的な例として電子レンジが知られている。照射 されたマイクロ波は電子レンジの金属の箱の中でランダムに飛び回り、様々な個所で定在波 が発生する。従って、たまたま電場が最大の位置では食べ物が温まるが、そうでない位置は 全然温まらないことがあるので、ターンテーブルなどで試料を回転させ、均一に温める工夫 がされている。また、ターンテーブルの代わりにマイクロ波を拡散しながら照射する装置(モ ードスターラー)が内蔵されている。マルチモード型マイクロ波化学装置もこのような装置 をつけ、マイクロ波の電場分布が偏って照射されないような工夫がされている。



図 3-19 マイクロ波シングルモードとマルチモードの概略 (出典:図解よくわかる電磁波化学[2])

現在まで、申請者らはマルチモードアプリケータとシングルモードアプリケータのどちら も実験に使用してきたが、本申請研究では本試作システムにあった最適なアプリケータを再 検討した。

3.9 マルチモードキャビティーを用いたマイクロ波励起無電極ランプの点灯実験

マルチモードアプリケータによるマイクロ波励起無電極ランプの点灯実験を行った。本申 請研究で試作した装置(半導体式発振器、アイソレータ、E/H チューナ)へ、マルチモード アプリケータを接続した(図 3-20a)。まずは、マルチモードアプリケータの特徴を検討する ための実験であることから、マルチモードアプリケータは新規作成を行わず、より安価な方 法として、市販の電子レンジのマルチモードアプリケータを加工して利用した(図 3-20b)。



図 3-19 マルチモードアプリケータの(a) 概要と(b, c) 写真

マイクロ波励起無電極ランプを100 個詰めた反応容器(図 3-19 上を参照)をマルチモー ドアプリケータに設置し、マイクロ波の入射電力を上げていくと140 Wでランプが点灯し た。その後、マイクロ波出力を70 Wまで低下させてもランプからの発光は持続した。マル チモードアプリケータの様々な位置へ反応容器を設置したが、マイクロ波の照射口から離れ ていても十分に点灯が確認された。一方、高さ方向に対し、導波管位置より高い位置に設置 すると点灯効率は低下した。これは用いた電子レンジと導入したマイクロ波励起無電極ラン プを含んだ反応容器に対する電磁界分布との関係から、このような結果が出たものと考えら れる。

100 個のマイクロ波励起無電極ランプを含んだ反応容器内へ蒸留水を 100 mL 入れ、点灯 に必要な入射電力を検討した。水を入れることで照射されたマイクロ波エネルギーの損失が 起きるが、178 W の照射でマイクロ波励起無電極ランプの点灯は確認された。また、点灯後 にマイクロ波入射電力を 65 W まで低下させてもランプは点灯し続けた。

反応容器内に光ファイバー式温度センサーを導入して温度をモニターすると、マイクロ波 によって発生する水の加熱に対しいて、ランプ点灯後の水温の上昇は1.3 倍速いことが示さ れた。すなわち、マイクロ波による水の加熱に加えて、ランプに使われている石英から発生 する熱によっても、水温が上昇していることが分かった。

3.10 シングルキャビティーを用いたマイクロ波励起無電極ランプの点灯実験

シングルモードアプリケータによるマイクロ波励起無電極ランプの点灯実験を行った。マ ルチモードアプリケータと同様の装置構成(半導体式発振器、アイソレータ、E/H チューナ) に、導波管のタイプのシングルモードアプリケータを接続した(図 3-20a)。装置は富士電工 機(株)に設計および組み立てを発注した。シングルモードアプリケータには上下を貫くよう に内径 54 mm の穴を開け、穴にアルミ製パイプ(内径 54 mm)を接続した。反応容器はこ のパイプ内を貫くように上から下に通して設置した。導波管に接続したパイプの上下にはア ルミ製の蓋を接続し、中心には 8 mm の穴を開けた(図 3-20b)。反応容器(内径 50 mm)は 装置の最適化を探索するため長めのものを用意し、パイプ内でマイクロ波励起無電極ランプ の位置を自由に動かせるように工夫した。

マイクロ波励起無電極ランプ(200個)を導入した反応容器の写真を図 3-21a に示す。ア ルミ製パイプ内をある程度動かすことができるように、反応容器の中にテフロン板を設置し、 無電極ランプの高さを調整できるようにした。反応容器の上部にはシリコン製ゴム栓で蓋を して、内径 4 mm のシリコンパイプを接続した。シリコンやテフロンはマイクロ波の吸収が ほとんどないため、マイクロ波を照射しても加熱がされることがない。





図 3-20 シングルモードアプリケータの(a) 概略図と(b) シングルモード アプリケータの写真

反応容器を設置したシングルモードアプリケータの概略図を図 3-21b に示す。円筒パイプ 内に設置した反応容器上部からモデル汚染水を導入し、自由落下によって反応容器下部のパ イプから排出される。上部から導入した排水は、自由落下によっておおよそ3秒後には排出 されるため、マイクロ波励起無電極ランプによる紫外線照射は3秒以下であることが予想で きる。しかし、これをポンプ等で導入量を調整することでより長い時間の紫外線照射が可能 になる。



図 3-21 マイクロ波励起無電極ランプを導入した反応容器の写真とシン グルモードアプリケータに設置した概略図

マイクロ波励起無電極ランプを 200 個詰めた反応容器をシングルモードアプリケータに 設置し、100 Wのマイクロ波を照射したところランプが点灯した(図 3-22)。その後、マイ クロ波出力を 30 Wまで低下させてもランプからの発光は持続した。マイクロ波励起無電極 ランプの位置を上下にずらしたところ、導波管の位置から大幅に上下するとランプが消灯し た。これはアルミ製パイプ内にマイクロ波が入ってこないためである。



図 3-22 マイクロ波励起無電極ランプが点灯している様子



図 3-23 COMSOL Multiphysics/RF モジュールによる導波管内部の電場強度分布

200 個のランプの中で最も強く発光しているものは、導波管のマイクロ波入射側とは逆側 であった。この理由を検討するため、COMSOL Multiphysics/RFモジュールで空間的電場強 度の算出を行った。図 3-23 には反応容器を設置した導波管内簿電場の分布を示す。導波管 内部のマイクロ波照射方向手前に電場最大の位置が観測され、その 1/2 波長先の位置に反応 容器が設置されている。反応容器の中心にまで電場が浸透している様子が分かるが、特に反 応容器の奥(マイクロ波照射口とは逆側)に電場が集中している。一般的にはマイクロ波の 照射口に近い位置に対して、電場強度の最大位置が存在することが多いが、この装置構成で は奥に電場が集中することが示された。電場の集中位置とマイクロ波励起無電極ランプの点 灯のしやすさの位置が一致することから、発光位置は電場の集中が原因であることが示唆さ れた。通常は、マイクロ波照射口から離れているマイクロ波励起無電極ランプの点灯が起こ りにくいが、逆に奥のほうがより点灯しやすい本装置は、マイクロ波励起無電極ランプの点 灯効率には最適であると言える。

蒸留水を反応容器内へ80 mL入れ、同様に200個のマイクロ波励起無電極ランプの点灯 実験を行った。水を入れることで照射されたマイクロ波エネルギーの損失が起きるが、80 W の照射でマイクロ波励起無電極ランプの点灯が確認された。通常、水(誘電体)が入ること でマイクロ波エネルギーの吸収が進み、ランプ点灯に使用できるマイクロ波エネルギー量が 減るため、マイクロ波の点灯に必要なマイクロ波入力電力は増大すると考えられる。しかし、 本実験からは水を入れたほうが低い電力でランプが点灯することが確認された。これは、水 の導入による電磁場分布の最適化が結果的に進んだためと考えられる。また、水温の上昇に 伴って、マイクロ波励起無電極ランプ内に封入している水銀の気化率が変化したため、低電 力下でも点灯したものと考えられる。さらに、シングルモードアプリケータでは電場位置を 容易に調整できるため、マイクロ波励起無電極ランプへマイクロ波を集中または拡散状態で 照射することができる。マイクロ波励起無電極ランプが点灯した後は、マイクロ波入射電力

67

を28Wまで低下させてもランプは点灯し続けることも確認した。反応容器内に光ファイバー式温度センサーを導入して水温をモニターすると、80Wのマイクロ波を11秒間照射すると、水温は100℃に達した。これはマイクロ波の電場が反応容器内へ非常に効率よく集中照射されているためである。

一方、実験を繰り返していると反応容器表面がマイクロ波によって溶解して破損すること がたびたびあった(図 3-24)。これは、本装置のマイクロ波電場の集中度合いが高いため、 その位置が容器付近にあると、パイレックス製反応容器が溶解して破損したと考えられる。 この問題を解決するため、よりマイクロ波の吸収率が低い石英で反応容器を作成したところ 破損が起きることはなくなった。



図 3-24 マイクロ波の電場集中によって破損した反応容器

本装置では消費電力の観点から半導体式発振器を用いて、非常に品質の高いマイクロ波を 発生させている。したがって、その品質の高いマイクロ波をマルチモードアプリケータで用 いても、その特徴を最大に生かすことができない。一方で、シングルモードアプリケータで はマイクロ波励起無電極ランプへマイクロ波を集中的に照射させるための様々な長所を利 用することができるため、高品質なマイクロ波を利用する利点は大きい。このような状況か ら、本研究ではシングルモードアプリケータを利用することを決定した。また、導波管内部 に設置できる、最適なマイクロ波励起無電極ランプの数は 200 個であることが、導波管の断 面積から算出された。



図 3-25 実験装置の最終図面(アプリケータ部は変更)(図面:富士電波工機(株))

最終的に設計された装置の図面を図 3-25 に示す。アプリケータ部は平成 24 年度に最適化 実験を行うための形状を表していることに注意する。また、上記で示した通り各実験により、 反応容器の最適化が済んだため、平成 25 年度では反応容器を作成した。新しい反応容器の 材質はマイクロ波吸収の観点から石英を用いることを決定した。また、そのサイズは 70 mm が最適とは電磁界シミュレーションの結果から算出された(図 3-26)。また、導波管の上下 にはみ出したマイクロ波励起無電極ランプの点灯は起こりにくいことから、導波管内部に収 まるサイズに決定した。図 3-26 にはマイクロ波励起無電極ランプ 150 個を導入した新しい 反応容器の写真を示す。上部にはフランジを設け、導波管の位置に対して精度よく固定でき るような工夫を行った。



図 3-26 COMSOL Multiphysics/RF モジュールによる導波管内部に設置された石英製反応容器近傍のマイクロ波電場の強度分布





図 3-25 マイクロ波励起無電極ランプを含んだ石英製反応容器と導波 管内部の配置イメージ図

3.11 モデル汚染水を用いた装置の評価

試作を行った水処理装置の装置特性を調べるため 4-クロロフェノール (4-CP) 汚染水 (0.05 mM; 6.45 ppm) の分解実験をモデル汚染水として行った。マイクロ波励起無電極ランプを入れた石英製反応容器を導波管内に設置し、マイクロ波を連続照射した。マイクロ波励起無 電極ランプはすぐに点灯するため、100 mL の 4-クロロフェノール汚染水を容器上部から手 動で流し入れた。導入口にはロート(パイプ内径4 mm)を接続し、流し入れた4-クロロフェ ノール汚染水はいったんロート内に溜まった後、徐々に容器内に導入された。反応容器内に 入った4-クロロフェノール汚染水(100 mL)は中で溜まることなく、反応容器下部のパイプか ら排出された。下で回収された4-クロロフェノール汚染水はサンプルとして管理した。この 操作を、1~5 回まで行いそれらをサンプルとした。分解率の評価には紫外可視分光光度計 を検出器とした高速液体クロマトグラフィーを用いて、4-クロロフェノールの含有濃度の低 下率を分析した。

装置最適化に対する検討項目として、マイクロ波励起無電極ランプ(MDEL)の使用個数、 4-クロロフェノール汚染水の初期 pH 値 (pH の調整は NaOH および HCl を使用)、マイクロ 波の照射出力、マイクロ波無電極ランプから発生する光の強度などを検討した。これら検討 項目を含めた実験フローチャートを図 3-26 に示す。また、各検討項目の条件を、表 3-2 に まとめた。



図 3-26 実験フローチャートと各検討項目

検討項目	条件
使用個数	50、100、150 個
рН	3、7、10
マイクロ波照射電力	100、150、200 W
光強度	250、350、400 μW cm ⁻²

表 2-3 検討項目と各条件

マイクロ波励起無電極ランプの使用個数に対する、4-クロロフェノールの分解率を図 3-27aに示す。マイクロ波励起無電極ランプを50、100、150 個使用して分解実験を行った。
50 個使用した実験では、ランプが点灯している反応容器内にモデル汚染水を 5 回通過させると、85 %の分解が観測された。一方、100 個または 150 個の条件では、2 回の通過において49%および 74 %の分解収率であり 150 個のほうが著しく高い分解収率であった。また、1 回の通過では分解収率に大きな差は出なかった。これは、1 回目の通過においてマイクロ 波励起無電極ランプの点灯が不安定であったことが原因である。マイクロ波励起無電極ラン プの使用個数はなるべく多く用いるほど分解効率は向上するが、個数に対して分解率が比例関係ではないことが示された。

4-クロロフェノール汚染水の初期 pH を 3、7、10 に変化させ、ランプが点灯している反応 容器内への通過回数に対する 4-クロロフェノールの分解率を検討した(図 3-27b)。通過回 数に対して一定の割合で分解が進行し、pH による分解効率に変化がないことが示された。





図 3-27 各実験条件に対する 4-クロロフェノールの分解率((a) マイクロ波励 起無電極ランプの使用個数の影響、(b) 4-クロロフェノール汚染水の初期 pH の影響、(c) マイクロ波照射電力の影響、(d) 紫外線の光強度の影響)

マイクロ波照射電力に対する 4-クロロフェノールの分解率を図 3-27c に示す。分解比較から 100 W および 150 W のマイクロ波照射下では 3 回目の通過までほとんど分解が進行しなかった。実験中に反応容器内を観察していると、点灯しているマイクロ波励起無電極ランプヘ4-クロロフェノール汚染水が通過すると一時的にマイクロ波励起無電極ランプが消灯した。これはシングルモードアプリケータと半導体式発信器を利用しているため、非常に高い精度でマイクロ波をマイクロ波励起無電極ランプに照射している。しかし、そこへ誘電体である汚染水が一時的に通過すると、導波管内部の電場の強度や分布が大きく変化し、ランプが消灯したためであると考えられる。すなわち、高精度な装置であるため、小さな変化にも敏感に応答してしまったことが原因である。一方、200 W の出力で照射を行った条件では、一定の割合で分解が進行し、3 回の反応容器通過で 74 %の分解が観測された。また、対象物質に照射されるマイクロ波電力強度の上昇と、マイクロ波出力増加による UV 光強度の大幅な上昇が分解率の向上に寄与したと考えられる。

紫外線の光強度(250、350、400 μW cm⁻²)の検討を行った(図 3-27d)。紫外線の光強度 の上昇と共に分解率は向上した。しかし、300μW cm⁻²と 400 μW cm⁻²の間では分解率の差は 小さいことが分かった。

3.12 モデル汚染水の濃度に対する装置の評価

の濃度を変えたモデル汚染水を用いて、その分解効率から本装置の評価を検討した。モ デル汚染物質として、4-クロロフェノール(4-CP)に加えて 2,4-ジクロロフェノキシ酢酸 (2,4-D)も使用した。使用濃度は、0.1 mM(4-CP=12.9 ppm; 2,4-D=22.1 ppm)、0.5 mM(4-CP=64.5 ppm; 2,4-D=110.5 ppm)、1.0 mM(4-CP=129 ppm; 2,4-D=221 ppm)に調整した。分解方法は図 3-27 の実験と同様の方法で行った。マイクロ波照射電力は 200 W で調整し、マイクロ波励 起無電極ランプは 200 個使用した。分解処理を行った各処理水は紫外可視分光光度計または 電動度検出器を有した高速液体クロマトグラフィーで分解率および脱塩素量を測定した。





図 3-27 各濃度条件に対する(a) 4-クロロフェノールおよび(b) 2,4-ジク ロロフェノキシ酢酸の(i)分解率および(ii)脱塩素率

各濃度に調整した 4-クロロフェノールの分解から、0.1 mM では 1 回の容器通過で 89 %、 3 回の通過で 100 %の分解が観測された(図 3-27a-1)。0.5 mM の汚染水では 4 回の通過で 97 %の分解、1.0 mM では 5 回の通過で 94 %の分解であった。0.1 mM の汚染水は、ニジマ スの急性毒性(1.9 mg L⁻¹)に対して 67 倍の濃度に相当する。したがって、0.1 mM であっ ても自然界ではほとんどない高濃度であるが、本装置を用いることで十分処理ができること が示された。一方、4-クロロフェノールからの脱塩素率は、5 回の通過で 0.1 mM 濃度では 100 %、0.5 mM 濃度では 86 %、1.0 mM 濃度では 76 %であった(図 3-27a-ii)。0.1 mM 濃度 の 4-クロロフェノール水溶液の分解において、分解物に塩素を有した化合物が含まれていな いことが示された。

2,4-ジクロロフェノキシ酢酸の分解において、0.1 mM では 2 回の通過で 100 %の分解が確認された(図 3-27b-i)。0.5 mM 濃度では 4 回の通過で、1.0 mM では 5 回の通過で 100 %の分解が観測された。脱塩素率から 5 回の通過で 0.1 mM 濃度では 100 %、0.5 mM 濃度では 84 %、1.0 mM 濃度では 72 %であった(図 3-27b-ii)。2,4-ジクロロフェノキシ酢酸に対する水生生物に対する無影響濃度は 340 µg L⁻¹であり、本装置によって無毒化することが十分できることが示された。

アジレントテクノロジー社の 1100 LC-MSD (electrospray ionization: API-ESI) を用いて、 4-クロロフェノールの分解によって発生する分解中間体を予測した。各中間体から予想され る分解メカニズムを図 3-28 に示す。4-クロロフェノールの分解の初期で、紫外線による脱 塩素反応が進行し、塩素イオンになって水中に溶解する。その後生成した分解中間体である フェノールは酸化分解を繰り返すことでベンゼン環の開環が進行する。さらに、脱炭素が進 行し最終的には CO₂ ガスになると考えられる。初期で脱塩素が進行することから、各分解 中間体は出発物質である 4-クロロフェノールより化学構造的に毒性が低くなる傾向がある ことが確認された。



図 3-28 LC-MSD によって検出された 4-クロロフェノールの分解メカニズム

一般的に、光を用いた塩素化合物の分解では、脱塩素が迅速に進むことが知られているが、 その後の分解はほとんど進行しない。しかし、マイクロ波励起無電極ランプでは、185 nm の真空紫外光が発生するため直接的に炭素化合物の分解が進行する。また、溶存酸素が真空 紫外光によりオゾンに変化するため(式 3-1)、オゾン酸化も迅速に進行する。また、このオ ゾンにマイクロ波励起無電極ランプから発生する 254 nm が照射されると、酸素原子 O(¹D) が生成する。これらの活性酸素が有機物の分解を促進させたと考えられる。

 O_2 +hv (185nm) → O (³P) +O (³P) → O (³P) +O_2→O_3 · · · · (式 3-1) O_3 +hv (254nm) → O (¹D) +O_2 · · · · (式 3-2)

3.13 モデル汚染水の連続処理による装置の評価

モデル汚染物質を簡易導入(手動)した分解実験で良好な結果を得ることができたため、循環ポンプを用いて、モデル汚染物質の連続分解実験を行った。モデル汚染水として 2,4-ジクロロフェノキシ酢酸(0.02 mM (4.42 ppm)、0.05 mM (11.05 ppm)、0.1 mM (22.1 ppm)を 8 L タ

ンクに入れ、ペリスターポンプを用いて循環した(図 3-29)。ペリスターポンプに接続され ている給水パイプはタンク上部溶液付近に設置し、排水パイプはタンクの底部に設置した。

反応容器にはマイクロ波励起無電極ランプを150個入れ、マイクロ波は200Wを連続照 射した。マイクロ波励起無電極ランプが点灯後、8Lの汚染水を0.7Lmin⁻¹の流速で循環し た。循環開始後、3、6、10、15、20、25、30、40、50、60分毎にタンク中央から処理水を 採取し、紫外可視分光光度計または電動度検出器を有した高速液体クロマトグラフィーで残 留濃度を求め、分解効率を検討した。また、分解時間に対して汚染水のサンプリングはタン ク上部付近の溶液を摂取した。

2,4-ジクロロフェノキシ酢酸汚染水(8L)を、循環処理装置を用いて通水処理した結果を 図 3-30 に示す。循環流量から8Lの汚染水を1回反応容器へ通過させるには11.4分かかる。 1周目の通過で0.02 mM 濃度では78%、0.05 mM 濃度では45%、0.1 mM 濃度では39%の 分解率が観測された。2周目では91%、78%、73%の分解率であった。2,4-ジクロロフェノ キシ酢酸のマスノスケ対するLC₅₀は0.373 mg L⁻¹であり、0.02 mM はLC₅₀の11.8 倍濃度に なる。したがって、本実験で用いた濃度は非常に高濃度であることが分かる[4]。また、タ ンク内のモデル汚染水の撹拌による分解効率の変化を調べた。マグネットバー(7 cm)を用い たマグネチックスターラによる撹拌、ピッチドパドルを付けた攪拌機(柴田科学製 MM-102) を用いて撹拌を行いながら分解を行った。また、比較として無撹拌条件での実験も行った。 各撹拌条件による分解実験を行った結果、2,4-ジクロロフェノキシ酢酸汚染水の分解率に大 きな差は生じなかった(誤差 3%以下)。したがって、ポンプによる給水と排水によってタン ク内は良好に濃度の均一性が保たれていることが示された。本研究では、最終的に太陽光発 電装置を電源として、フィールドテストを行うため省エネを目指す必要がある。そこで、撹 拌による分解速度に差が現れないことから、以降の実験ではタンク内の撹拌を行わず実験を 行った。



図 3-29 循環ユニットを取り付けたシングルモードアプリケータの概略図



図 3-30 水中に含まれる 2,4-ジクロロフェノキシ酢酸(8L)の連続分解

3.14 マイクロ波励起無電極ランプへの光触媒二酸化チタンのコーティング

マイクロ波励起無電極ランプ表面へ二酸化チタンをコーティングするため、いくつかの液 相法を試みた。二酸化チタンの原料として、チタン(IV)*n*-ブトキシド、チタン(IV)イソプロ ポキシド、硫酸(IV)チタンを用いた。また、平成 25 年度の実験として PTA 水溶液および四 塩化チタンエタノール溶液用いたマイクロ波励起無電極ランプへのコーティングも協力企 業(東邦チタニウム(株))と行った。初期実験として、ゾルゲル液をガラス板に塗布し、 コーティングのしやすさを検討した。チタン(IV)*n*-ブトキシド、チタン(IV)イソプロポキシ ド、硫酸(IV)チタンを試したが、実験操作および加水分解速度から、チタン(IV)*n*-ブトキシ ドが最も容易に取り扱えることが分かった。したがって、以降の研究では、チタン(IV)*n*-ブ トキシドから合成したゾルゲル溶液を使用することにした。ゾルゲル溶液合成のための合成 スキームを図 3-31 に示す。



図 3-31 ゾルゲル溶液の合成スキーム

合成したゾルゲル溶液を用いて、ガラス板に溶液をディップコーティングし、電気炉で焼 結することで二酸化チタン結晶を形成させた。二酸化チタン結晶がコーティングされたガラ ス板の透過率を無コーティングのガラス板と比較した。透過率は可視紫外吸光光度計で確認 した(図 3-32)。ディップコーティングの速度は、50 μm/秒および 250 μm/秒で行った。

400 nm に対するガラスの透過率を基準とし、引き上げ速度を 50 µm/秒で二酸化チタンを コーティングしたガラス板は 19 %の吸収があった(図 3-33)。一方、250 µm/秒では 47 %の吸 収であった。10 µm/秒に対する透過の減衰率は、50 µm/秒で 3.8 %、250 µm/秒では 1.9 %と なり、引き上げ速度の向上は透過率を減衰させることが示された。



図 3-33 ガラスにコーティングされた二酸化チタンの透過率と引き上げ速度の関係

引き上げ速度を 50 μm/秒または 250 μm/秒で二酸化チタンをコーティングしたガラス板の SEM 像を図 3-34 に示す。目視観察からは非常に薄い二酸化チタンの層が観察されているが、 SEM 観察から 50 μm/秒ではあまり二酸化チタンが凝集してコーティングされており、その 担持量は非常に不均一である。二酸化チタンとガラスの親和性に加え、焼結温度等が合致し ていなかったためと思われる。一方、250 μm/秒では二酸化チタンが全体的にコーティング されている様子が観察された。

PTA 水溶液を用いたマイクロ波励起無電極ランプへのコーティング法として(東邦チタ ニウム(株)協力)、PTA 水溶液中にガラス板を浸した後、アルミナボード上で 60℃の乾燥機 にて一晩乾燥させ、電気炉で 300℃の熱処理を行うことで製膜を完成させた。PTA 水溶液は 成膜性が高い二酸化チタン原料であり、250℃以上の焼結でアナターゼに結晶が生成するこ とが知られている。目視観察より、明らかに二酸化チタンがコーティングされていることが 観察された。ガラスにコーティングされた二酸化チタンの透過率が非常にいいことから、表 面へはごく薄い膜厚でコーティングが進んだと可視紫外吸収スペクトルの結果から予測さ れる(図 3-34)。



50 µm/秒で二酸化チタンをコーティングしたガラス板



- 250 μm/秒で二酸化チタンをコーティングしたガラス板

図 3-34 ガラスにコーティングされた二酸化チタンの SEM 像



四塩化チタン水溶液を用いて二酸化チタン薄膜を形成させた。石英ガラスを四塩化チタン 水溶液に浸漬させ、その後300℃で2時間焼結を行った。四塩化チタン溶液は9%および16% の濃度で調整した。四塩化チタン溶液16%を用いた二酸化チタンコーティングにおける写 真を図3-35に示す。二酸化チタンが不均一にコーティングされている様子が目視で観測さ れた。また、9%の四塩化チタン溶液を用いても同様な状況であった。この理由として、石 英板に四塩化チタン溶液を塗布した直後、溶液が石英板に弾かれたためであることが原因で あることが実験中の観察によって推察された。そこで、液体がガラスの表面に弾かれる事を 防止する目的でガラス面の脱脂処理や溶媒をエタノールに変えて実験を試みた。石英板表面 の脱脂処理にはアセトン洗浄を行った。試験において、脱脂処理を行う事により、塗布した 際の液体弾きの減少が確認された。また、水溶媒からエタノール溶媒に変えることで液体の 弾きがなくなったが、焼成を行うと不均一な二酸化チタンのコーティングが観測された。そ こで、不均一な二酸化チタンのコーティングを行った後、余分な二酸化チタンをふき取り、 均一なコーティングとした(一連の研究は東邦チタニウム(株)の協力の下で行った)。



図 3-35 ガラスに四塩化チタン水溶液コーティングした写真

PTA 水溶液によるコーティングおよび四塩化チタンエタノール溶液によるコーティング を行ったマイクロ波励起無電極ランプの写真を図 3-36 に示す。



図 3-36 各二酸化チタンコーティングをしたマイクロ波励起無電極ランプの写 真 (a)四塩化チタンエタノール溶液 9%希釈、(b)四塩化チタンエタノール溶 液 16%希釈、(c) PTA 水溶液 四塩化チタンエタノール溶液を用いて二酸化チタンをコーティングしたマイクロ波励起 無電極ランプ(ランプ a)は、少し白みがかった色をしていた。一方、PTA 水溶液を用いて二 酸化チタンをコーティングしたマイクロ波励起無電極ランプ(ランプ c)は薄い黄色を帯び ていた。

二酸化チタンコーティングマイクロ波励起無電極ランプを用いて、4-クロロフェノールの 分解評価を行った。4-クロロフェノール(0.01 mM; 1.29 ppm)200 mL を入れた反応容器に 二酸化チタンコーティングマイクロ波励起無電極ランプを2個入れ、マイクロ波照射による 分解率を算出した。マイクロ波照射後すぐにランプは点灯した。また、目視的には光強度に 変化は観測されなかった。ランプaでは、4-クロロフェノールが5分間で5%分解した。一 方、ランプcでは5分間で19%分解が進行した。PTA 水溶液が最も分解効率が高いことが 示された。また、二酸化チタン未コーティングマイクロ波励起無電極ランプでは、5分間で 15%分解が進行した。したがって、PTA 水溶液により二酸化チタンをコーティングするこ とで、1.3倍の分解促進があることが示された。一方、よりマイクロ波による応答性を高め るため、水素還元を行った二酸化チタンを用いて分解実験を行った結果、1.2倍の分解促進 が観測された。すなわち、水素還元を行うことで、光触媒活性は低下してしまった。この結 果から、今後の実験では水素還元を行うことを取りやめた。

二酸化チタンコーティングおよび未コーティングマイクロ波励起無電極ランプの表面の 防汚をメチレンブルーの脱色から比較した。メチレンブルー水溶液(1 mM; 320 ppm)に浸漬 したランプへ市販の水銀ランプから紫外線照射を行った。未コーティングマイクロ波励起無 電極ランプは表面についたメチレンブルーは光を照射しても脱色が進行しなかったが、二酸 化チタンコーティングランプは 20 分間の光照射で明らかに脱色が進んだ。

3.15 太陽発電装置を用いた連続分解処理

太陽光発電装置を用いてライフラインの切断された被災地でも水処理が可能な装置の試 作と、そのフィールドテストを行った。試作した太陽光発電装置を接続した装置一式の写真 を図 3-37 に示す。太陽光発電装置はアリオス(株)が製作した。太陽光発電装置は3枚のパネ ルを折り畳み、移動または収容時に省スペースになるように工夫した。また、ソーラーパネ ルの裏には車載用バッテリー(12V)を3台設置し、太陽光から発電した電気は、一度バッ テリーに蓄電したのちに、水処理装置に安定的に供給できるシステムになっている。装置背 面には、バッテリー残量がモニターできるインジゲーターが接続され、充電や放電状況を容 易に確認できる。また、バッテリーの充電は100V コンセントからもできるようにバッテリ ー充電器を配備した。太陽光発電装置の仕様書を図 3-39 に示す。また、装置の図面を図 3-40 に示す。



図 3-37 太陽光発電装置を接続したシングルモードアプリケータの概略図



図 3-39 太陽光発電装置の仕様書(アリオス(株)作成)



図 3-40 太陽光発電装置の図面

試作した太陽光発電装置を接続した水処理装置のフィールドテストを上智大学四谷キャンパス敷地内で行った。

フィールドテスト1 雨水に含まれる菌の致死率検討

フィールドテスト1を2013年8月23日(快晴、28℃)に行った。前日の日中にバッテリ ーをフル充電し、13:00より太陽光発電装置を接続した水処理装置により溜池の雨水(8L) の殺菌処理を行った。ポンプ流速を0.7 L min⁻¹で行うと20分の処理で30%(総生菌:1000 個/mL 中700菌株残留)の菌の致死率が観測されたが、その後30分では99%以上(1000菌株 中8菌株残留)の菌の致死率が観測された(図3-41)。8Lの雨水がすべて反応容器を通るに は11.4分かかるため、3回の通過によって99%以上の菌の致死率が可能となった。そこで、 ポンプ流速を0.4 L min⁻¹に変更し、雨水を循環させると20分の分解で92%(1000菌株中80 菌株残留)が観測された。0.4 L min⁻¹ポンプ流速では8Lの雨水がすべて反応容器を通過する には20分必要であるが、1回の通過で92%の菌の致死率が可能であることが示された。ま た、30分間の殺菌時間では99%以上(1000菌株中4菌株残留)の菌の致死率が観測された。 ー方、ポンプ流速0.4 L min⁻¹における8Lの雨水中に含まれる大腸菌の検査を行うと、殺菌 前の水中には大腸菌が180個/mLであったが、20分間の殺菌により大腸菌は確認されなか った。大腸菌のテストには、処理後の雨水が含まれているタンク内の上中下部で水を摂取し、 各2回(合計6サンプル)をチェックしたが、すべてのサンプルで大腸菌の確認をすることは できなかった(殺菌前のモデル雨水中の大腸菌:400個/mL)。

このフィールドテストでは、約40分の実験を2回行ったが、バッテリーの残量は1/3程 度確認された。



図 3-41 屋外での溜池の雨水に含まれる菌の致死率

本装置を用いた雨水に含まれる菌の致死率では、マイクロ波加熱およびランプから発生す る熱によって、雨水の水温が上昇する。気温は 28℃であったが、水温は 39.2℃程度に上昇 した。したがって、熱による菌の致死率向上も進むと考えられるため、菌の熱分解を検討し た。雨水を 40℃に加熱し菌の致死率を観測したところ、26%(1000 菌株中 260 菌株残留)の 菌の致死率が観測された。したがって、本装置は既存の光殺菌装置とは異なり、マイクロ波 による溶液の加熱に伴う殺菌も進行る特徴を持っている。また、より高温になることで水の 殺菌はより進みやすくなると考えられる。

フィールドテスト2 メチレンブルー色素モデル汚染水の分解

フィールドテスト2を2013年9月10日(快晴、30℃)に行った。試作装置を用いてメチ レンブルー色素の分解を行った(図3-41)。ポンプ流速は0.4 Lmin⁻¹に固定し実験を進めた。 8 Lのメチレンブルー水溶液がすべて反応容器を通過する20分後には分解率が80%以上で あることが確認された(図3-42)。また、30分の分解時間では100%の分解が進行した。目 視では青色水がマイクロ波励起無電極ランプが充填された容器を通過すると、ほぼ透明な水 が排出されることが観測された。



図 3-42 太陽光発電装置を接続した水処理装置によるメチレンブルー モデル汚染水の分解の様子



図 3-43 メチレンブルー色素モデル汚染水(8L)の連続分解

フィールドテスト3 2,4-ジクロロフェノキシ酢酸モデル汚染水の分解

フィールドテスト3を2013年11月30日(快晴、12℃)に行った。試作装置を用いて2,4-ジクロロフェノキシ酢酸の分解を行った。ポンプ流速は同様に0.4 L min⁻¹に固定し実験を進めた。反応容器を1回通過する20分後には、分解率が100%に達した(図3-44)。2,4-ジクロロフェノキシ酢酸は本装置において非常に効果的に分解が進行することを確認した。



図 3-44 2,4-ジクロロフェノキシ酢酸汚染水(8L)の連続分解

<u>フィールドテスト4</u>ペンタクロロベンゼンおよびエンドリンモデル汚染水の分解

フィールドテスト4を2013年12月1日(快晴、15℃)に行った。試作装置を用いてペン タクロロベンゼンおよびエンドリンの分解を行った。水に対する両物質の溶解度は非常に低 いため、0.01 mM 濃度(ペンタクロロベンゼン=2.51 ppm; エンドリン=3.81 ppm)に相当す る試薬を8Lの水に入れ1昼夜撹拌を行い、飽和濃度状態で実験を行った。ポンプ流速は同 様に0.4Lmin⁻¹に固定し実験を進めた。反応容器を1回通過する20分後には、ペンタクロ ロベンゼンの脱塩素率は98%およびエンドリンの脱塩素率は91%であった。その後、さら に連続で分解を続けたが分解率は100%に到達しなかった。これは、おそらく溶解度の問題 から不溶な試料がタンクまたは循環用シリコンパイプなどに吸着したためと考えられる。し かし、本装置を用いることで震災後に環境水中に増加した両物質の分解では、反応容器を1 度通すだけで分解できることが示された。また、循環をさせることなく反応容器を通しただ けで、分解を行うことができることから、汚染水浄化に伴う環境放流への負荷低減を行える ことは明確である。

3.16 市販電子レンジを用いた汚染水の処理

アドバイザリー委員会で本装置の複雑さを指摘されたため、市販の電子レンジを加工して 2,4-ジクロロフェノキシ酢酸の分解を行った。市販電子レンジの上下部に1 cm の穴をあけ、 テフロンチューブを通した。反応容器は 150 個を反応容器内に充填した。電子レンジを小の 設定(表示は 350 W)でマイクロ波照射を行うと、非常に強い光を発光した。1 L の 2,4-ジ クロロフェノキシ酢酸汚染水(0.05 mM; 11.05 ppm)を、ペリスタポンプを使用して循環さ せ、電子レンジで分解した。ポンプ流速は 0.8 L min⁻¹に固定した。1.5 分のマイクロ波照射 によって 2,4-ジクロロフェノキシ酢酸は 100 %分解が観測された。市販の電子レンジを用い ても十分に汚染水の分解が可能であることを示唆した。





図 3-45 電子レンジを用いた 2,4-ジクロロフェノキシ酢酸の分 解の概略図と点灯の様子

3.17 市販電子レンジを用いた雨水に含まれる菌の致死率

被災地での聞き取り調査から、マイクロ波励起無電極ランプを備蓄し、災害時に市販の 電子レンジでも利用できることができれば有効であると意見をいただいた。この点について、 市販の電子レンジを用いて雨水の殺菌を行った。モデル雨水として上智大学内にある雨水の 溜池から採取した水を利用した(2.2 節参照)。パイレックス製のコーヒーカップに雨水 を入れて、さらにマイクロ波励起無電極ランプを8個入れ、電子レンジでマイクロ波を照射 した約300 mLの雨水に対して15秒のマイクロ波照射を行うと、菌の致死率は99%以上(1000 菌株中8菌株残留)であった。また大腸菌の検査においても菌の確認をすることができなか った(殺菌前のモデル雨水中の大腸菌:260個/mL)。市販の電子レンジと家庭用のガラス容器 を用いても、マイクロ波励起無電極ランプを備蓄しておけば、雨水の殺菌を数十秒で行うこ とができる。





図 3-46 電子レンジを用いた雨水の殺菌

参考文献

- [1] S. Horikoshi, N. Serpone, J. Photochem. Photobiol. C: Review, 10 (2009) 96.
- [2] 堀越智、谷正彦, 佐々木政子、図解よくわかる電磁波化学、日刊工業新聞社、2012.
- [3] J. Barthel, K. Bachhuber, R. Buchner, H. Hetzenauer, Chem. Phys. Lett., 165 (1990) 369.
- [4] S. Horikoshi, S. Matsuzaki, T. Mitani, N. Serpone, Radiation Phys. Chem., 81 (2012) 1885.
- [5] http://anzeninfo.mhlw.go.jp/anzen/gmsds/0134.html

4. 結論

平成24年度では以下の点について検討した。アルゴンと水銀ガスを封入した俵型の小型 マイクロ波励起無電極ランプの試作を行い、このランプからは185 nm および254 nm の光が 効率よく発生することを確認した。また、マイクロ波無電極ランプの点灯に適した周波数と して 2.45 GHz マイクロ波を採用することを決定した。2.45 GHz は水の吸収効率に対して不 利ではあるが、ランプの点灯効率や加熱に伴う水の誘電損失の低下から決定した。また、マ ルチモードアプリケータおよびシングルモードアプリケータを検討した結果、消費電力の観 点からシングルモード型を利用することを決定した。さらに、太陽光発電の観点から、半導 体式のマイクロ波発信器を使用した。平成25年度では、さまざまな汚染水の処理を本装置 で行い、装置の評価を行った。特に高濃度の菌を有する自然水であっても、24 L/時間の処 理速度で 99%以上の殺菌を行うことができる。また、マイクロ波励起無電極ランプに PTA 溶液を用いて二酸化チタンのコーティングを行い、21%の分解促進が観測された。ライフラ インがない状況を想定し太陽光発電でも装置の運転が可能であることを実証した。本装置は、 ランプ等の交換頻度が長いため既存のランプに比べメンテナンスの頻度が著しく長い特徴 を持つ水処理装置を明確にすることができた。また、本装置を用いなくても、マイクロ波励 起方法と電子レンジがあれば被災地において緊急に雨水を利用することができる。また、本 ランプは既存の紫外線ランプに比べ、ランプの寿命・小型化・省エネ・分解効率の点で優れ ていることを示唆した。なお、下表に本研究における研究目標の達成状況ををまとめた。

申請時の目標	達成
試作装置の完成とフィールドテスト	0
雨水などの殺菌	0
塩素系有機化合物の処理	0
エンドリンおよびペンタクロロベンゼン汚染水の処理(震災時に発生)	0
処理量の算出:数十~百リットル/時間の処理能力	0
ランプの汚れを防止できるのか?(TiO ₂ コーティングにより減少)	0
アドバイザリー委員からの質問	達成
マイクロ波装置は複雑で重いのでは?(電子レンジでも可能)	0
光触媒だけではだめなのか?(国際的に TiO ₂ は不適合) マイクロ波と併用することで 86 倍の分解促進(2,4-D 調べ)	0

5. 研究発表

<u>論文発表</u>

- 1) <u>堀越 智</u>, マイクロ波照射光触媒による迅速水処理技, 静電気学会誌, 38 (2014) 96.
- <u>S. Horikoshi</u>, N. Serpone, Role of microwaves in heterogeneous catalytic systems, Catal. Sci. Technol., (2014) in press.
- 3) <u>S. Horikoshi</u>, N. Serpone, On the Influence of the Microwaves' Thermal and Non-thermal Effects in Titania Photoassisted Reactions, Catal. Today, 224 (2014) 225.
- 4) <u>S. Horikoshi</u>, T. Sato, N. Serpone, Rapid synthesis of Gemini surfactants using a novel 915-MHz microwave apparatus, J. Oleo Sci., 62 (2013) 39.
- 5) <u>S. Horikoshi</u>, S. Matsuzaki, T. Mitani, N. Serpone, Microwave frequency effects on dielectric properties of some common solvents and on microwave-assisted syntheses: 2-Allylphenol and the C_{12} - C_2 - C_{12} Gemini surfactant, Radiation Phys. Chem., 81 (2012) 1885.
- 6) <u>堀越 智</u>, 固体触媒を用いたマイクロ波化学の特徴, ケミカルエンジニアリング, 57 (2012) 73.
- 7) 堀越 智,環境化学に利用されるマイクロ波,電気学会誌,132(2012)23.

著書

- 1) <u>堀越 智</u>(編著)、滝澤博胤、篠原真毅、マイクロ波化学、(2013 出版) 三共出版
- 2) <u>堀越</u>智(編著)、谷 正彦、佐々木政子、図解よくわかる電磁波化学(マイクロ波化学・ テラヘルツ波化学・光化学・メタマテリアル)、(2012) 日刊工業新聞社出版

招待および依頼講演

- 1) EMAP(電磁プロセス)研究会 大阪大学材料開発物性記念館 (東京) 2014 年 3 月 28 日 〇堀越 智
- 未踏科学技術協会ナノ粒子・構造応用研究会第8回公開講演会 2014年3月4日 〇堀越 智

- 近畿化学協会 第60回セミナー (大阪) 2013年11月8日 〇堀越 智
- 福井大学セミナー(福井)
 2013年11月7日 〇堀越 智
- 5) <u>OS. Horikoshi</u> *Turin University seminar*, September 6, 2013 (Turin University, Italy).
- 6) 日本セラミック協会 第47回基礎科学部会セミナー (東京)
 2013年8月2日○堀越 智
- 7) IEEE MTTC Kansai Chapter ワークショップ(京都) 2013 年 7 月 27 日 ○堀越 智
- 8) アントンパールセミナー (東京) 2013年3月1日 ○堀越 智
- 9) 情報機構セミナー (東京)
 2013 年 1 月 30 日 ○堀越 智
- 10)京都大学ランチセミナー (京都) 2013年1月16日 〇堀越 智
- 11) <u>OS. Horikoshi</u> World Congress on Oleo Science & 29th ISF Congress 2012, 2012 (Nagasaki, Japan).
- 12)第6回日本電磁波エネルギー応用学会ショートコース (京都)
 2012年10月3日 ○堀越 智
- 13) アントンパールセミナー (東京)2012 年 7 月 11 日 ○堀越 智
- 14) ゼオライト学会 (東京)2012 年 6 月 15 日 ○堀越 智
- 15) <u>○S. Horikoshi</u> and N. SerponeMicrowave frequency effects in organic synthesis

Zing Conferences / Microwave and Flow Chemistry Conference 2012, February 29, 2012 (Lanzarote, Spain).

他、国内外の民間企業による招待講演(先方企業により企業名は開示できない)5件

学会発表

1) <u>OS. Horikoshi</u>

Microwave effect(s) on heterogeneous TiO₂ photocatalytic system The 2nd International Conference on Photocatalytic and Advanced Oxidation Technologies for Treatment of Water, Air, Soil and Surfaces (PAOT-2), September 9~12, 2013 (University of Gdansk, Gdansk, Poland).

2) <u>OS. Horikoshi</u>, N. Serpone

Nanoscience/Nanotechnology and the Role of Microwave Radiation The 18th International Conference on TiO₂ photocatalysis: Fundamentals and applications November 7~10, 2013, (San Diego)

3) ○仙田和章、吉田 睦、<u>堀越 智</u> "915MHz半導体式マイクロ波電源の開発と適用例" 2012年10月3日~10月5日 第6回日本電磁波エネルギー応用学会シンポジウム (京都大学)

4) ○堤 英弥、<u>堀越 智</u> "酸素欠損を有した二酸化チタン光触媒におけるマイクロ波の影響" 2012年10月3日~10月5日 第6回日本電磁波エネルギー応用学会シンポジウム (京都大学)



TBS テレビ番組 未来の起源で放送(2014年5月4日)

 るランプを作製し、水の 習大提供) 習大提供) 	
-	 かが 弱 シーフー・光电 ため光強 ため光 ため光 ため光 ためた たい ため光 ため光<!--</th-->
	水以外 きた。 一度 水 、 一度 水 で に 、 一 成 で に 、 一 成 で 約 彩 い し た 98 し た 水 に 数 し た 数 し た 数 し た の わ ま た の う 作 て 約 約 彩 し た の う 作 て 約 約 彩 し た の う 作 た し た の 約 の し た の 約 し た の 約 し た の 約 し た の 約 し た の 約 し た の 約 し た の 約 し た の の の し た の の の し た の の の し た の の の し た の の し た の の し た の の し た の の し た の の し た の の し た と し た の の し た と し た の の し た の し た と し た と こ た と し た の こ た と こ た と こ た と こ た こ た こ た と こ た と こ た と こ た と こ た と こ た と こ た と こ こ た と こ こ で う い た と こ こ で う い た と こ こ で う い た と こ こ で う い た と こ こ で う い た と こ こ で う い た と こ こ で う い た こ た ろ こ た ろ で う し た と こ こ で う い た こ こ こ う つ ち い た こ こ う つ ち う で う う し た こ こ う つ ち つ う う う つ う つ う う う つ う つ う つ う つ う つ う つ う つ う つ う つ う つ う つ う つ う つ う つ つ う つ つ う う つ う つ う つ う つ う つ う つ う つ う つ う つ う つ う つ こ こ こ こ つ つ つ う つ つ つ つ つ つ つ つ つ つ つ つ つ
	用方法も見込む。 の廃棄前処理といった活 た活

日刊工業新聞 2014 年 3 月 21 日掲載

6. 知的財産権の取得状況

なし

7. 研究概要図



Development of waste water treatment equipment in stricken area by photocatalyst coating microwave discharged electrodeless lamps

Satoshi Horikoshi

Faculty of Science and Technology, Department of Materials and Life Sciences 7-1 Kioicho, Chiyodaku, Tokyo #102-8554, JAPAN

The Great Japan Earthquake followed by a tsunami occurred in Japan on March 11, 2011. As a consequence, many houses collapsed directly by the ground motion or were destroyed during the subsequent tsunami. A huge amount of rubble was generated during this disaster. Toxic substances inside the debris are a severe hindrance for the reconstruction of the stricken area. These toxic substances which extraordinarily need the detoxication by suitable processing methods are unevenly distributed in the debris. On the other hand, many insecticides were sprinkled from a viewpoint of environmental hygiene. Moreover, the weed killer was also sprinkled in the farm. The concentrations of endrin and pentachlorobenzene are increasing after an earthquake disaster in the some areas. It is dotted as hot spot. In the proposal study, the photodegradation of these waste water was performed

by being the microwave discharge electrodeless lamps (MDELs). Moreover, it performed by this system also about generation of resurgentwater by sterilization of rain water. Thin film of the titanium dioxide is coated out to the surface of microwave discharged electrodeless lamp. The equipment of the photodegradation (photo sterilization) of waste waters was made with the microwave discharged electrodeless lamps.

The microwave discharge electrodeless lamps were fabricated using vacuum-UV transparent synthetic quartz as the envelope and a mixture of Hg and Ar as the gas-fills. Dimensions of the devices were 10 mm (length) by 5 mm (external diameter). Subsequent to evacuating the MDEL quartz envelope to 133×10^{-7} Pa, the system was purged with argon gas $(133 \times 10^{-3}$ Pa) after which a small quantity of liquid mercury was added. A single-mode resonance microwave irradiation apparatus is connected to the microwave system with a semiconductor microwave



Figure 1 Image of experimental setup of wastewater treatment system with microwave discharge electrodeless lamps (MDELs)



Figure 2 Photograph of MDELs system with a soler panel system

generator (2.45 GHz) (see Figure 1). The solar power generation device was connected to this equipment (see Figure 2). This equipment can be used also in the stricken area where the power supply was disconnected.

When rain water passed the reactor with MDELs once at the 0.4 L min⁻¹ pump flow rate, it was able to perform 98% of sterilization. On the other hand, 2,4-dichlorophenoxyacetic acid was perfectly decomposed in this condition. It suggested that the MDELs were superior in respect of the life, a miniaturization, energy saving, and degradation efficiency compared with the existing ultraviolet-rays lamp.

<u>*Keyword*</u>: Microwave; Waste water treatment; microwave discharged electrodeless lamp; photocatalyst; TiO₂