

研究トピックス



移動現象論からみたマイクロ波 特殊効果

Special effect of microwave from the view of transport phenomena

兵庫県立大学大学院工学研究科 朝熊 裕介

〒671-2280, 兵庫県姫路市書写 2167

e-mail: asakuma@eng.u-hyogo.ac.jp

1. はじめに

熱移動は、伝導伝熱、対流伝熱、輻射伝熱で説明される。多くの化学プロセスの場合、温度が制御因子であることが多いため、反応炉内の伝熱機構を正確に理解することは重要である。伝導伝熱は(1)式の Fourier の熱伝導法則で表現され、熱流束 q [W/m²]は、温度勾配(dT/dx)、熱伝導率 λ [W/(mK)]の関数となる。また、(2)式のように、対流伝熱の熱流束 q は、熱伝達係数 h [W/(m²K)]と流体と壁との温度差($T_f - T_w$) [K]で表現され、温度境界層が重要となる。

$$q = -\lambda \frac{dT}{dx} \quad (1)$$

$$q = h(T_f - T_w) \quad (2)$$

一方で、温度制御を伝導伝熱や対流伝熱に頼るとき、その熱流束に限界があり温度の応答性が悪くなる。そのため、加熱時に、高効率加熱、急速加熱、選択加熱及び非接触加熱の特徴を利用できるマイクロ波が有望である。さらに、上記の直接的な熱効果だけでなく、極性分子の振動や回転によって引き起こされる特殊効果が利用できれば、マイクロ波の利用価値が高まり、工業応用の促進につながると考えている。現在、著者らは、図 1, 2 に示すようなマイクロ波照射装置を用いて、未知の特殊効果の探索を行っている。例えば、図 1 では、DLS(Dynamic Light Scattering)を取り付け、ナノ粒子径やナノバブル径の測定を[1]、図 2 では各種カメラや分光器、PIV(Particle Imaging Velocimetry)などを取り付けて、溶液内の可視化を行っている[2,3]。このよ

うな種々の光学装置を非接触で取り付け、照射中の熱や物質の移動現象や界面の熱物性値を測定し、特殊効果の発見やその発現機構の解明を目指し、その利用法の提案を行っている。

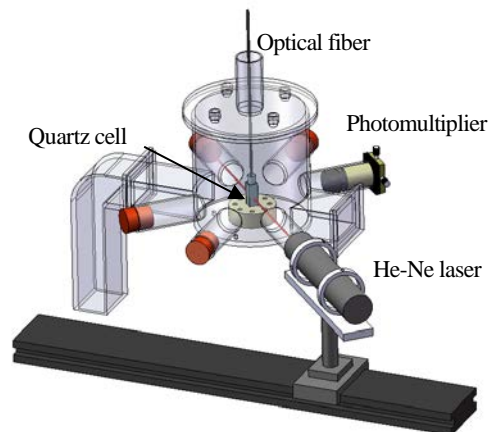


図 1: 照射炉内ナノ粒子径測定

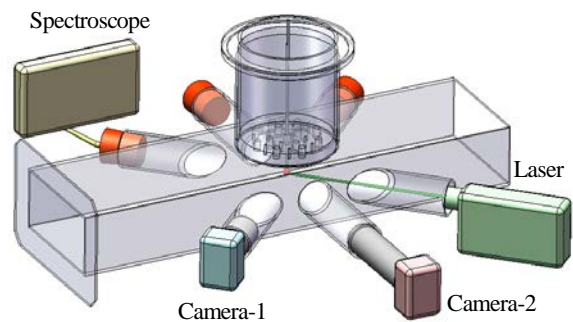


図 2: 照射炉内溶液内可視化

2. マイクロ波の特殊効果

2-1 分子拡散

化学反応を安定的かつ迅速に行う場合、温度場や濃度場を均一にするため、攪拌が必要である。この時、温度、濃度の分布は攪拌スピードに依存する。従って、小さい渦になる程、渦運動によって溶液が混合される。しかし、この「渦拡散」に依存する熱・物質移動には攪拌機の性能や粘性から完全混合には限界がある。一方で、マイクロ波照射中では、極性分子の振動・回転により、濃度場が分子レベルで均一になりやすく、「分子拡散」としての物質移動効果が期待できる[4,5]。この特徴により、核生成促進[5,7]や照射中の浸透圧解放抑制[6]といった現象が引き起こされる。

まず、核生成促進現象では、特に貧溶媒効果との相性がよく、マイクロ波照射によってアルコール等の貧溶媒の拡散が促進される。例えば、水などの溶媒と完全相溶し溶質を溶解しない貧溶媒が、マイクロ波照射により均一に拡散される。最終的に、この拡散により、溶解できなくなった溶質が析出する貧溶媒効果により、均一濃度場、高懸濁密度化、微粒化が達成できる。この濃度の均一化は後述の反応促進の一因と考えられる。

一方で、ケミカルガーデン現象をマイクロ波照射中で観察すると浸透圧解放抑制効果が得られる。例えば、浸透膜内で高くなった浸透圧が強く破裂する回数が、通常加熱より抑制される。高濃度溶液が水ガラス溶液に溶け出すことで浸透膜が形成されるが、マイクロ波照射中で溶質の拡散が促進され、破壊しにくい均一なシリカゲル膜が形成されたと考えられる。

2-2 急速加熱、局所加熱、非平衡加熱

マイクロ波を気-液や液-液界面に照射した場合、透過厚さの温度依存性等から、その界面に局所的に温度分布が生じると考えられる。一般に、表面張力は温度依存性があり、温度が高いほど表面張力は低下するため、界面に表面張力分布が生じる。このため、表面での力のつり合いによってマランゴニ対流が発生すると考えられる。このマランゴニ対流の評価には、次式に示すように、無次元数であるマランゴニ数 (Ma) が用いられ、表面張力 σ [N/m]の温度勾配 $(\partial\sigma/\partial T)$ 、代表温度差 ΔT [K]、代表長さ L [m]、粘度 μ [Pa·s]、熱拡散率 α [m²/s]

で計算される。従って、小さい表面張力の高温側から大きい表面張力の低温側へ引っ張られることになる。

$$Ma = -\frac{\partial\sigma}{\partial T} \frac{\Delta TL}{\mu\alpha} \quad (3)$$

この対流は、温度応答性がよいため照射後すぐに観測され、照射停止後消滅する。そのため、攪拌子等が不要であり、非接触攪拌として有望な手法である[2]。上記のように、この対流は界面に沿って引き起こされるため、この現象が威力を発揮するのは、気-液や液-液界面を含む系及び相変化を伴う現象である。例えば、液-液界面では、マイクロ波は極性の小さい油相を通過し、水相に到達する。そのため、局所的に界面が加熱されることになり、油相の熱伝導率によっては、熱的非平衡状態になる。つまり、油相の熱伝導率が低く油相側に熱伝導が起こりにくい場合、界面近傍の水相の温度が上昇していくため、局所的に水相の蒸発が起こる。また、気-液界面では、一旦、マイクロ波照射による局所加熱による気泡核生成によって気-液界面が存在すると、界面では分子間力がバルクより小さくなり、分子振動や回転は促進する。その結果、急激に気泡が生成することになる[1]。最終的に、生成したバブルの自己圧壊によるフリーラジカルが生成し、反応促進の原因の1つとして考えられる[8]。

2-3 反応促進

一般に、化学反応を促進するためには、反応が平衡に向かうように攪拌を行い、濃度場を均一にする必要がある。著者らは、マイクロ波照射中の反応拡散系を理解するため、照射中の振動反応に代表される非線形反応を観察することによって、照射による反応促進の解明に挑戦し、分子拡散による反応物質の供給の重要性を明らかにしている[3]。通常、化学種の濃度場を理解するためには、反応と拡散現象の律速過程の把握が重要である。つまり、局所的な化学反応と空間的及び時間的に物質が拡散する現象が影響しあうことになる。例えば、反応場への反応物質の供給が少なく、反応が進行すると系内に濃度分布が生じ、反応速度が拡散によって支配される拡散律速になる。マイクロ波照射による分子拡散の促進から、反応拡散系の制御を提案している。一方で、マイクロ波には、反応速度を直接促

進させる効果も考えられるため、その反応及び拡散過程の明確な区別は依然として困難である。

2-4 非熱効果の検証

一般に、反応促進効果を解明するには、オイルバスなどの通常加熱と比較を行う必要がある。多くの研究者によって反応促進効果を証明する実験では、吸熱反応が用いられる。この時、反応速度を維持するために熱の供給が必要であり、熱収支を考えなければならない。ある程度の大きさの容器であれば、溶媒を直接誘電加熱できるマイクロ波の方が、伝導伝熱や対流伝熱よりも熱供給でき、有利であることに疑いの余地はない。一方で、マイクロ波照射実験において、容器壁面積が広く放熱量が大きくなれば、温度維持のために、その分マイクロ波の熱エネルギーを過剰に供給していることになる。例えば、マイクロ波加熱で、容器が真空ジャケット等で断熱されていない場合、(2)式に示すように、容器外側壁面の温度と外側の流体の温度との差があれば、その温度差と流体の速度の関する熱伝達係数 h に依存した熱量が容器外へと移動する。そのため、断熱条件かつマイクロ波一定出力で供給された熱量と、吸熱反応における吸熱量が同程度となり、溶液温度が一定温度で保持される熱平衡の条件が必要である。最終的には、出力を変更し、種々の平衡時の安定温度で、活性化エネルギーの算出等を行う必要がある。

一方で、外側の流体等を反応液の目的温度とするのが、オイルバスのような通常加熱である。この時、容器外側から対流伝熱によって供給された熱エネルギーも容器壁を通じて反応溶液内に移動する時、同様のメカニズムで容器内壁と反応液との温度差や攪拌レベルが強く影響することになる。吸熱反応があまり進行せず、溶液温度が下がらない状況であれば温度差が大きくなり、熱エネルギーが外部から供給しにくいことになる。このように、熱供給に時間がかかれば、さらに反応速度が低下し、熱移動が遅くなることを意味し悪循環となる。つまり、熱源の供給は、壁面の面積と溶液体積との比や攪拌スピードに依存し、反応速度に影響する重要なパラメータとなる。つまり、反応容器を大きくしていくと、その体積に比べて伝熱面積が小さく、溶液に熱供給するには不十分になる。このよう

に、対流伝熱は熱抵抗になるため、反応液に熱を供給する時、通常加熱では時間がかかる。

上記のように、マイクロ波加熱では容器外壁からの放熱が、通常加熱では容器内壁から溶液内への熱供給が重要な因子である。結果として、マイクロ波及び通常加熱において、両者の熱収支を完全に制御し把握できない場合、同条件での比較実験が困難となる。理想的には、通常加熱では拡散律速にならない小さい容器（マイクロリアクター）を使用することや、マイクロ波加熱では断熱容器で実験する必要がある。さらに、吸熱反応以外に、発熱反応の系での反応促進効果を多く例示できれば、分子拡散や頻度因子増加にみられるように、熱効果以外の効果が主因となるため、その存在の証明や理論の構築が期待できる。

3. まとめ

前章の種々のマイクロ波特殊効果は、単一で起こる現象ではなく、お互いに関連し合い、相乗効果を示すと考えられる。通常の伝導伝熱や対流伝熱では、達成が困難な特異現象は今回示した以上に多くあると考えられる。つまり、エネルギー効率の視点からのマイクロ波の長所だけでなく、このような種々の特殊効果を利用していくことが、なお一層の工業利用につながると思われる。

参考文献

- [1] Y.Asakuma *et al.*, Observation of bubble formation behavior in water during microwave irradiation by DLS, *Heat and Mass transfer*, **52** (2016) 1833-1840
- [2] Y.Asakuma *et al.*, Bubble formation and interface phenomena of aqueous solution under microwave irradiation, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, **103** (2016) 13-18
- [3] Y.Asakuma *et al.*, Oscillatory reaction of a pendant drop in a liquid-air system under microwave irradiation, *International Journal of Chemical Kinetics*, **47** (2015) 811-816
- [4] Y.Kanazawa *et al.*, Precipitation behavior in Liesegang systems under microwave irradiation, *Journal of Crystallization Process and Technology*, **4** (2014) 65-70

- [5] Y.Asakuma *et al.*, Effect of microwave radiation on diffusion behavior of anti-solvent during crystallization, *Journal of Crystal Growth*, **402** (2014) 32-36
- [6] R.Nakata, *et al.*, Effect of microwave irradiation on crystallization behavior under osmotic pressure, *Journal of Crystallization Process and Technology*, **1** (2015) 9-14
- [7] Y.Asakuma *et al.*, Anti-solvent effect of crystallization by feeding ethanol under microwave radiation, *Crystal Research and Technology*, **49** (2014) 129-134
- [8] Y.Asakuma *et al.*, Mechanism of microwave heating through molecular orbital method and bubble size profiles, *Procedia Engineering Journal*, **157** (2016) 411-416