

発生ラジカルによるフェノールの分解

鈴木 大士*・船山 齊

Decomposition characteristics of phenol with radical reactions

Taishi SUZUKI* and Hitoshi FUNAYAMA

(平成23年11月25日受理)

Many studies have been made for the decomposition of organic compounds by radical reaction with products are safe and easy to handle. To provide a principle information about for the design of advanced oxidation process, for example, the decomposition of phenol was carried out.

The methods used in this study were follows: UV or US irradiation system, photocatalyst system, H₂O₂ system and their combined system.

Following results were obtained:

1. Decomposition rate of phenol follows at the first-order reaction in this works except for UV-H₂O₂ system.
2. The phenol decomposition rates were followed at first-order with respect to phenol and H₂O₂ respectively and second-order overall for UV-H₂O₂ system.

1. 緒論

フェノールはプラスチック製造原料のほかは染料や各種化学製品に多用されている。しかしながら、難分解性有機物質の一種としても知られ、特にフェノールの同族体であるビスフェノールAやノニルフェノールはいわゆる環境ホルモン作用（外因性内分泌攪乱化学物質）を有する¹⁾とされている。これらは河川や湖沼などの水環境の汚染物質となる上、人体に対しても有害でありさまざまな分解除去法が提案されてきている。

難分解性有機物質の処理方法としては活性炭処理、生物分解処理あるいは加熱処理など様々な方法が実施されている。活性炭処理は活性炭内部の細孔に難分解性物質を吸着する方法で、生物分解処理は微生物の環境浄化作用を利用し難分解性物質を分解する方法である。また、加熱処理は難分解性で有害な有機物を加熱分解する方法である。しかしながら、これらの方法にはそれぞれ問題が指摘されている。例えば、活性炭処理は吸着後の活性炭の処理に伴いコストやエネルギーがかかるということ、生物分解処理は汚泥の後処理が不可欠であり、微生物や植物の存在する環境でしか浄化できないという欠点をも

つ。さらに、加熱処理は1200℃以上の高温を維持できなければダイオキシンが発生する恐れがあるとともに水処理には応用できないなどの欠点をもつ。以上のことから、周辺の環境に左右されず、簡単で効率的な処理方法の開発が求められている。そこで簡便な処理技術の一つとして以前より検討されているのが高度酸化処理法である。この方法は、オゾンやOHラジカルなどを用いた化学的な処理方法である。この処理方法の分解生成物は二酸化炭素や水であることから、後処理が容易で、コストが比較的低いという長所がある。しかし、OHラジカルのように酸化力が高いラジカルは、寿命が極めて短いという欠点を有している。逆に、オゾンから発生するラジカルは比較的安定で長寿命であるものの有機物を分解する能力が低いという問題がある。そのため、ラジカル酸化を利用した難分解性有機物質の酸化分解法に関しては、未だ設計指針が確立されていないのが現状^{2,3,4)}である。

そこで、本研究では難分解性有機物質としてフェノールを取り上げ、高度酸化分解法の設計指針を与えることを目的とした。すなわち、紫外線による分解速度を基準とし、超音波や過酸化水素を用いた場合と比較した。さらに、紫外線や超音波を照射した反応場に光触媒や過酸化水素を同時に用いた場合についても実験的検討を加え、ラジカル発生源がフェ

* 秋田高専専攻科学生

ノールの分解にどのような影響を及ぼすかについて検討した。

2. フェノールおよびラジカル反応場について

2.1 フェノール

フェノールは、分子量94.11g/mol、密度1.06g/cm³、潮解性をもち、融点43℃、沸点181.8℃の特有の臭気がある弱酸性を呈す酸性化合物⁵⁾である。常温で白色結晶、融解することで無色の液体となる。工業的には有機合成化学工業分野において基礎物質として扱われるほか、種々の医薬品、除草剤、殺虫殺菌剤、染料などの原料になる。とくに、ホルムアルデヒドと酸性、またはアルカリ性で縮重合させることでできるノボラック樹脂やレゾール樹脂といったベークライト、アセトンとの縮合で生じるビスフェノールAは工業的に重要な物質⁵⁾である。しかし、ビスフェノールAやノニルフェノールなどフェノールを中核とする物質の一部は環境ホルモン作用をもち、生体の成長、生殖、行動などに関するホルモンの作用を阻害する性質¹⁾をもつ。また強い腐食作用があり、タンパク質を凝固し組織を腐食する。加えて、体内への吸収がよく延髄を興奮し次に麻痺させる。皮膚からの吸収も良く循環系に入り毒性が強い。290nm以上の光を吸収しないので大気中、水中で直接光分解、あるいは加水分解されない難分解性有機物質としての性質ももつ。

なお、本研究で使用したフェノールはナカライテスク（株）製の特級試薬である。

2.2 ラジカル反応場

本研究においてフェノールの分解に用いたラジカル反応場について以下に述べる。

2.2.1 紫外線

紫外線は一般的には波長が10~400nmであるため可視光線より短く、目には見えない電磁波である。英語のUltravioletからUVと略される。波長によって近紫外線（380~200nm）、遠紫外線（200~10nm）、極端紫外線（10nm以下）に分類され、特に近紫外線については細胞の機能を活性化させるUV-A（380~315nm）、発癌性が指摘され、メラニンを生成するUV-B（315~280nm）、生体に対しての破壊力が高く、強い殺菌作用をもつUV-C（280~200nm）に細かく分類される。太陽光に含まれ地表に到達するものは近紫外線であるが、その大部分はUV-AとUV-Bである。UV-Cは大気による吸収が著しいため地表には達しない。ほとんどの物質は

紫外線領域に吸収をもつため、紫外線を利用した反応は多くに用いられている。有名なものとしては光エネルギーを吸収し励起した分子が電子を放出し結合の分断や酸化還元反応を起こす光反応や、紫外線の殺菌効果を利用した殺菌作用などが知られ⁶⁾ている。前者は色素増感太陽電池や、有機物の分解に用いられ、後者は食品、医療関係の殺菌に広く用いられている。

紫外線を発する光源には水素放電管、キセノン放電管、水銀ランプがあり、特有の波長を取り出すために可視紫外分光器や紫外線用フィルターを用いる。

2.2.2 超音波

超音波とは、人間の耳には聞こえない高い振動数をもつ弾性振動波のことで、周波数20kHz以上の音波のことをいう。周波数が低いほどエネルギーは高くなる性質がある。一方、周波数が高くなるほど空気中での減衰が大きくなる。

超音波を利用した分解法は次のように説明されている。液体に照射することで、溶液中の不純物や気体を核とするキャビテーションバブルが生成され断熱膨張・圧縮を繰り返す。これが圧壊する際に数千度・数万気圧の高温・高圧^{7,8)}が生じる。それにより、水の分子鎖が切断されてラジカルが生成し、これが様々な化学反応を誘起するというものである。

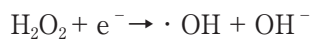
2.2.3 光触媒⁹⁾

光触媒は紫外線を照射することで触媒作用をもつ物質の総称で、近年ではアナターゼ型の二酸化チタンが知られている。この物質は光が当たると、強い酸化力を示し周囲の物質から電子を引き抜く役割をする。すなわち、波長380nm以下の紫外線照射下でバンドギャップ以上のエネルギーを吸収すると価電子帯の電子が伝導帯へと励起される。このとき価電子帯には正孔が生じ、水中の水酸化物イオンなどから電子を奪いOHラジカルを生成する。生成したOHラジカルは強力な酸化力を有する^{10,11)}ため、接触した有機物を酸化・分解する。

2.2.4 過酸化水素

過酸化水素の無水物は無色、不安定な油状の液体。融点-0.89℃、沸点62.8℃/21mmHg、80℃/46mmHgで、水と自由に混合する性質をもつ物質である。不安定な物質であり、 $2\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 + 46.2\text{kcal}$ のような分解を起こしやすい。また水溶液も不安定で金属コロイド、金属酸化物のほかアルカリ、粗雑な固体表面、ジンアイ、重金属塩などが触媒となり接触的に分解される。また、熱に対しても不安定で高温環境下では分解速度が増大する。しかし、酸性で

はかなり安定化¹²⁾する。また、過酸化水素のラジカル発生メカニズムは紫外線、超音波あるいは溶液中の不純物など様々なものが触媒となり、過酸化水素は次のように分解する。



すなわち、紫外線を照射した場合は過酸化水素は253nm付近に弱い吸収帯をもつため、紫外線のエネルギーを吸収し分解が促進される。超音波を照射した場合は、超音波によって発生したキャビテーションバブルによって生じた高温高压環境により過酸化水素の分解が促進される。

このように過酸化水素は単体でラジカル発生源として有用であるだけでなく、紫外線や超音波を同時に照射することでより効果を高めることができると期待される。

3. 実験装置および方法

3.1 実験操作

実験に用いた装置の概略図を図1に示す。超音波発生源には市販の超音波洗浄器（本多電子（株）製、W-113）を用いた。その出力周波数は28kHzおよび45kHzである。光源には主波長253.7nmの15W紫外線ランプ（東芝（株）製、GL-15）を用いた。ランプの両端を黒紙で覆い発光長が80mmとなるようにした。また、反応槽内の温度上昇を防ぐためポンプを用いて超音波洗浄器内に冷却水を循環した。

実験操作は、1g/lフェノール水溶液を100mlビーカーに入れ、液面が光源の下方50mmになるように設置した。紫外線あるいは超音波は、5時間連続して照射した。紫外線と光触媒を用いた実験では、ビーカー底部に酸化チタン薄膜を塗布したラシヒリング（直径10mm、長さ10mm）を敷き詰め、1時間ごと

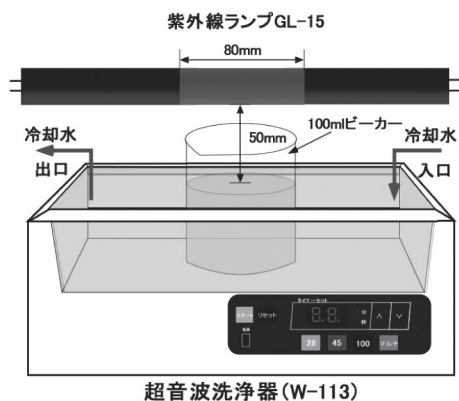


図1 実験装置図の概略図

に1mlを採取した。一方、過酸化水素を用いた実験では、実験開始時に過酸化水素を添加して、紫外線あるいは超音波を15分間連続で照射し、3分ごとに1mlを採取した。フェノール水溶液内の過酸化水素濃度は30mg/lから190mg/lまで5段階変えて行い、フェノールおよび過酸化水素の経時変化を追跡した。

反応場としては、紫外線、超音波、過酸化水素を単独に使用し、その効果を比較検討した。また、これらを併用した場合の効果も検討した。

3.2 フェノールの定量方法

フェノールの定量方法としてはp-ニトロアニリンを用いたジアゾ化法による吸光分析法を用いた。採取した試料1mlに蒸留水を加えて30mlとした後、p-ニトロアニリン-亜硝酸ナトリウム混合溶液および、酢酸ナトリウム水溶液を1mlずつ加え、最後に炭酸ナトリウム水溶液を2ml加えジアゾ化し、蒸留水で薄め、50ml一定とした。分光光度計（日本分光工業（株）製515型）により波長550nmの吸光度を測定し、図2に示す検量線を用いて濃度を算出した。

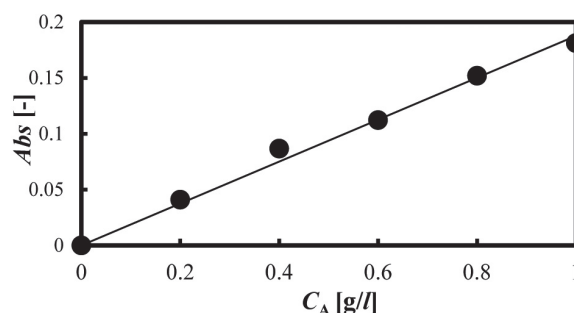
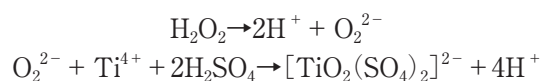


図2 フェノール濃度の検量線

3.3 過酸化水素の定量方法

サンプリングした試料1mlに硫酸チタン溶液を0.5ml加え淡黄色に着色し、蒸留水を加え50mlとした。分光光度計により波長406nmの吸光度を測定し、図3に示す検量線から濃度を算出した。なお、淡黄色の発色は次式のような錯体形成反応により現れる。



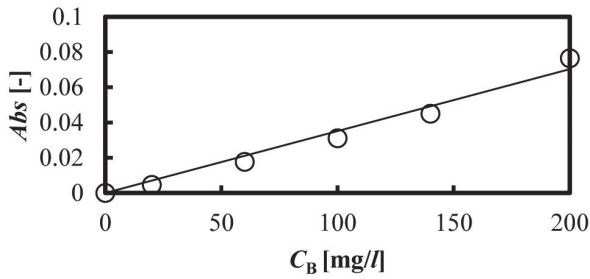


図3 過酸化水素濃度の検量線

4. 実験結果および考察

4.1 紫外線, 超音波の影響

図4は紫外線, 超音波をそれぞれ単独で照射した場合の結果で, 縦軸にフェノールの未反応率 C_A/C_{A0} [-], 横軸に分解時間 t [min] をとり, 片対数紙上に示した。なお, 図中のUS₂₈およびUS₄₅は超音波の出力周波数が28kHzと45kHzであることを示している。

紫外線を照射した時のフェノール濃度の経時変化を●印で示した。フェノールの濃度は片対数紙上で直線的に減少し, フェノールの分解は一次反応に従って反応が進行することがわかった。また, ■印と▲印で示した周波数の違う超音波を照射した場合も, 紫外線照射の場合と同様の分解挙動を示し, 超音波による分解挙動も一次反応に従うことが分かった。なお, 図4中の実線は計算によって求めたそれぞれの一次反応速度定数 k_1 をもとに計算した結果である。この結果を比較すると紫外線照射の方が超音波照射に比べ分解が進んでいるということが分かる。また, 周波数の異なる超音波を照射したが, この程度の周波数の違いではフェノールの分解にほとんど影響を及ぼさないことが分かった。ところで, 2.2節で述べたように紫外線を照射した場合は有機

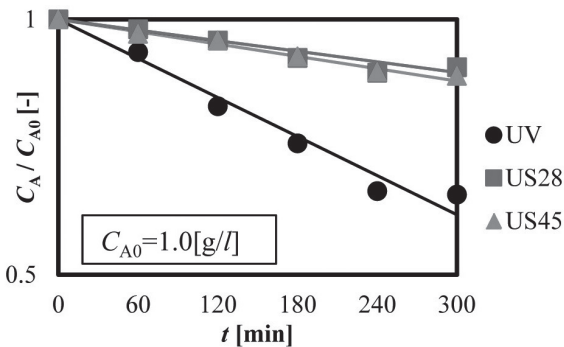


図4 フェノール分解に及ぼす紫外線, 超音波の影響

物の結合エネルギー以上の光エネルギーの吸収によって結合が切断され分解される。一方, 超音波を照射した時にはキャビテーションによって生成するラジカルによって分解される。このように物質に対する分解メカニズムはそれぞれ違うが, フェノールの分解に関してはともに一次反応で進行することが明らかになった。

4.2 光触媒の影響

図5はビーカー底部に二酸化チタン薄膜を塗布したラシリングを敷き詰め, 紫外線を照射した時の実験結果を整理したものである。縦軸にフェノールの未反応率 C_A/C_{A0} [-], 横軸に分解時間 t [min] をとり, 片対数紙上に示した。なお, 比較のために紫外線を単独で照射した時の実験結果も図中に示した(図4中の●と同一結果)。片対数紙上で直線的に減少していることから, 光触媒による分解も紫外線や超音波を照射した時と同様に一次反応に従って分解することが分かった。図中の実線は図4と同様に計算結果であるが, 光照射場に光触媒を併用することで反応速度が約1.6倍 ($=2.8/1.8$) 増大していることが分かる。

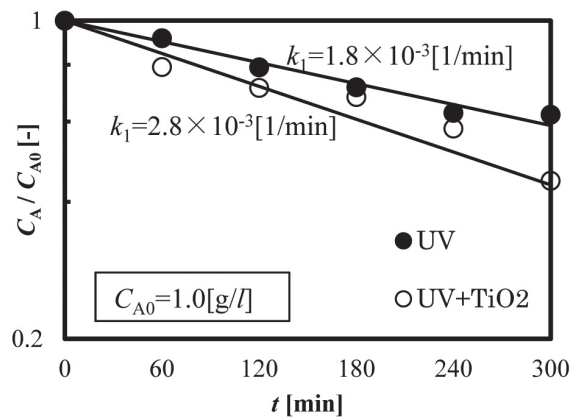


図5 フェノールの光分解に及ぼす光触媒の影響

4.3 過酸化水素の影響

図6はフェノール水溶液に過酸化水素濃度が90mg/l一定となるように加え, 紫外線あるいは超音波を照射して実験を行ったときの結果である。縦軸にフェノールの未反応率 C_A/C_{A0} [-], 横軸に反応時間 t [min] をとり, 片対数紙上に示した。なお比較対象として過酸化水素を単独で使用した場合のデータを併せて示した。この図より, 過酸化水素を単独で使用した場合でもフェノールが若干分解して

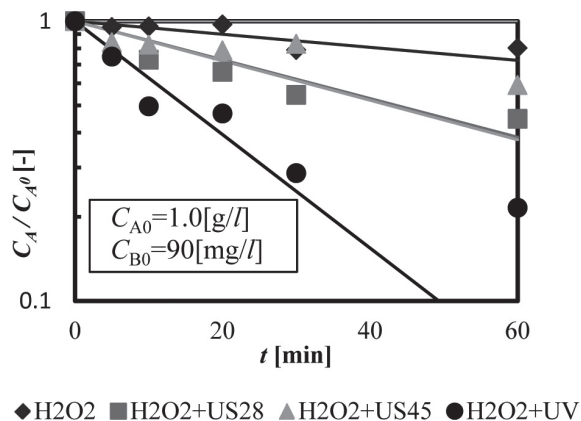


図6 フェノールの分解に及ぼす過酸化水素の影響

いることが分かる。この系に超音波を同時に照射すると反応速度が増大することが分かった。過酸化水素を単独で使用した場合や、超音波と併用した場合も、片対数紙上で直線的に減少していることから、これらの場合、フェノールの分解は、一次反応に従って分解することがわかった。図中の実線は、図4と同様に計算結果である。さらに、過酸化水素は2.2節で述べたように、溶液中のさまざまな物質が触媒となって分解し、ラジカルを発生させ、有機物を分解する。過酸化水素を含む系に紫外線を照射した場合、さらに反応が増大し、反応時間の経過とともに一次反応から次第にずれてくるのがわかる。

そこで、紫外線と過酸化水素を用いた系についてさらに検討した一例を図7に示す。フェノールの反応率が比較的小さい領域でのフェノール濃度 C_A と

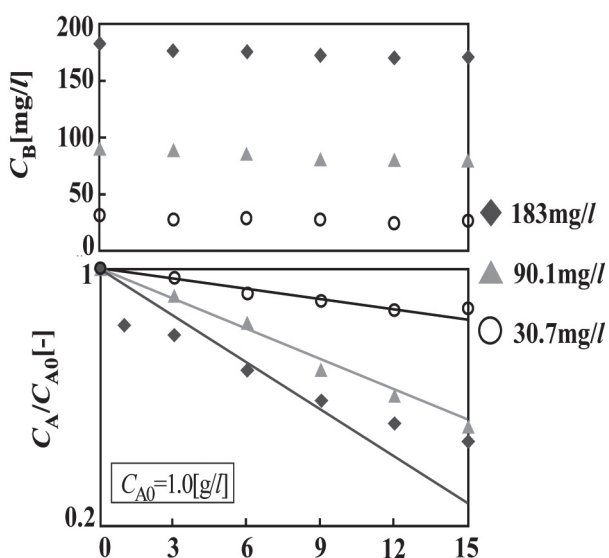
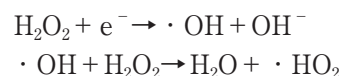


図7 過酸化水素濃度の経時変化及びフェノールの光分解に及ぼす過酸化水素濃度の影響

過酸化水素濃度 C_B の経時変化を求め整理したものである。上の図は紫外線による過酸化水素濃度の経時変化を表しており、下の図は紫外線—過酸化水素併用系でのフェノール未反応率の経時変化を表している。縦軸は、上の図では過酸化水素濃度 C_B [mg/l]をとり、下の図ではフェノールの未反応率 C_A/C_{A0} [-]を片対数紙上にとったものである。

上の図より、過酸化水素の濃度は時間とともに単調に減少し、その減少量は初期過酸化水素濃度183mg/lの 때가12mg/l、31mg/lの 때가5mg/lとなり、初期濃度に依存して減少量が異なることが分かった。この減少量の初期濃度への依存性の原因がラジカル生成量とどのような関係にあるのか今後検討する必要があると考える。下の図ではフェノールの分解反応速度が過酸化水素濃度の上昇に伴い増大していることが分かる。また、過酸化水素濃度が上昇することで、一次反応からより短時間でずれることが分かった。このずれの原因としては、以下に示す理由が推測される。まず、過酸化水素の分解反応により発生したラジカルはフェノールの分解を行うと同時に以下のような反応を引き起こすと考えられる。



この反応では、過酸化水素自体がOHラジカルを消費するため、過酸化水素の添加量が増加するにつれて、より短時間で一次反応からずれると考えられる。

しかし、本実験で設定した反応時間では、過酸化水素濃度が183mg/lの場合を除き、一次反応からのずれはほとんど見られなかった。そのため、実験時間を延長し過酸化水素濃度および反応時間の影響を検証したいと考えている。

図8は図7に示した実験結果をもとに、計算により得られた一次反応速度定数と過酸化水素濃度の関係を両対数紙上に整理したものである。この図より、両者の関係は一次に比例することが分かった。以上のことより、紫外線—過酸化水素併用系でのフェノールの分解反応は、反応のごく初期段階では、フェノールの濃度と過酸化水素濃度のそれぞれ一次、総括二次反応になることが分かった。

4.4 ラジカル反応場を併用した場合の影響

ラジカル反応場を併用した場合の影響については、図4、5、6に示す測定結果をもとに考察した。

最初に図9は、紫外線、超音波、過酸化水素のフェ

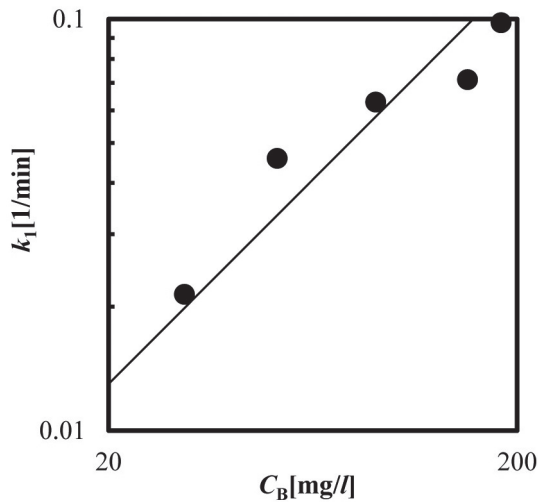


図8 フェノールの光分解反応速度におよぼす過酸化水素濃度の影響

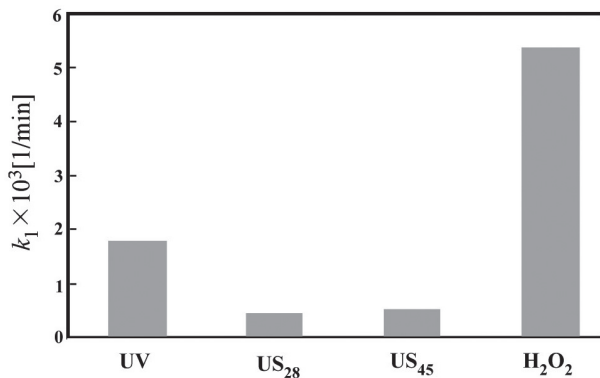


図9 フェノールの分解反応速度に及ぼす紫外線、超音波および過酸化水素の影響

フェノールの分解に及ぼす影響をまとめて整理したものである。この図より本実験条件下では過酸化水素を用いた時に反応速度が最大となること、および超音波による影響は少なく、周波数による影響もほとんどないということが分かった。

図10はフェノールの光分解に他のラジカル反応場を併用した場合の反応速度定数を比較したものである。フェノールの光分解を基準とすると、超音波を同時に照射したときには超音波の効果が単純に加えられたものとなり、相乗効果はなく単に加性があることが分かる。また、酸化チタン光触媒を同時に用いた時に60%程度の反応速度の増大がみられた。さらに、過酸化水素を同時に用いた時には分解速度が最大となり、過酸化水素由来のOHラジカルが生成したものと考えられる。

図11は超音波と過酸化水素を併用した場合の反応

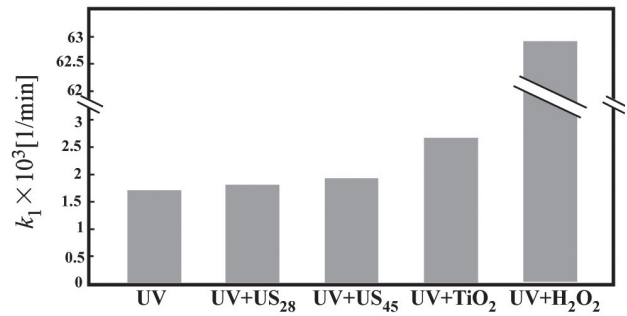


図10 フェノールの光分解に及ぼす超音波、二酸化チタンおよび過酸化水素の影響

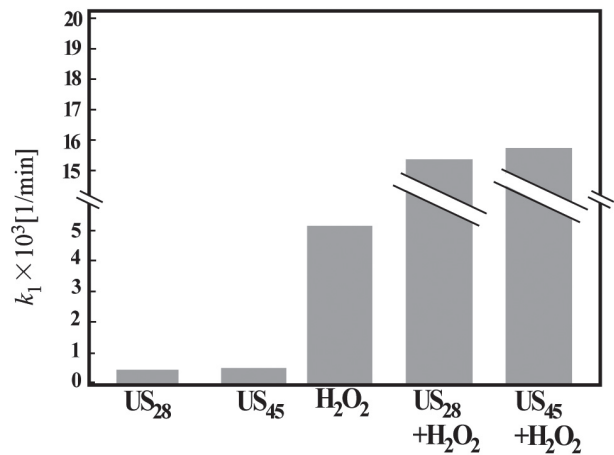


図11 フェノールの分解に及ぼす超音波と過酸化水素の影響

速度定数を比較したものである。なお比較のために超音波および過酸化水素を単独で使用した場合の結果も示した。超音波と過酸化水素を併用することで、過酸化水素を単独で使用した場合と比較して反応速度が3倍程度上昇することが分かった。この原因は2.2節でも述べているように過酸化水素に、超音波を照射することでOHラジカルが生成したためと考えられる。

5. 結論

本研究では、フェノールに対する高度酸化分解法の設計指針を与えることを最終目標としてフェノールの分解を最も効率的に行える各種因子について効果を検討した。すなわち、実験対象としてフェノールを用い、最初に紫外線照射による分解への影響について実験を行った。さらに、各周波数の超音波、光触媒あるいは過酸化水素といったラジカル反応場がフェノールの分解にどのような影響があるのか実験的に検討した。その結果、以下のことが明らかに

なった。

- 1) 紫外線，超音波，超音波—過酸化水素併用系および，紫外線—光触媒併用系でのフェノールの分解は一次反応に従って分解する。
- 2) 紫外線—過酸化水素併用系でのフェノールの光分解は反応が進行するにつれて一次反応からずれる。
- 3) 紫外線—超音波照射系では超音波の効果が単純に加えられたものとなり，単純に加成性が成り立つ。
- 4) 紫外線—過酸化水素併用系ではフェノール分解の反応速度がフェノール濃度と過酸化水素濃度のそれぞれ一次，総括二次反応に従って反応が進行することが分かった。

以上のことより，過酸化水素を加えた反応場が最大となることが明らかになったが，このような反応場をどのようにすれば制御できるか，今後検討したいと考えている。

6. 参考文献

- 1) 環境ホルモン問題，
<http://www.fsinet.or.jp/~miura/endocrin.htm#>
環境ホルモンとは
- 2) K.Sugawara, H.Suzuki, K.Kato, T.Sugawara, M.Otsuka, H.Funayama : J.Chem.Eng.Japan, 42, 50-55 (2009)
- 3) 船山 齊, 黒沢 満, 山越裕司, 菅原勝康, 菅原拓男 : 化学工学論文集, 25, 884-886 (1999)
- 4) William A.Pryor, フリーラジカルの化学, 1-10, 39-42, 東京化学同人 (1968)
- 5) 化学大辞典編集委員会編, 化学大辞典 7, 725-728, 共立出版 (2001)
- 6) 化学大辞典編集委員会編, 化学大辞典 4, 148, 共立出版 (2001)
- 7) 超音波工学入門,
<http://www.hi-net.zaq.ne.jp/ant/NEW/UST/UST2.htm>
- 8) K.S.Suslick : Science, 247, 1439 (1990)
- 9) 清野 学, 酸化チタン—物性と応用技術—, 62-71, 技報堂 (1993)
- 10) A.Fujishima, K.Honda : Nature, 238, 37-38 (1972)
- 11) C.D.Kormann, W.Bahnemann, M.R.Hoffmann : Environ.Sci.Technol., 25, 494 (1991)
- 12) 化学大辞典編集委員会編, 化学大辞典 2, 364, 共立出版 (2001)