

平成 21 年 6 月 5 日現在

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2006～2008

課題番号：18550141

研究課題名（和文） 燃焼炎中のラジカルによる水溶液含有物質の修飾

研究課題名（英文） Modification of chemicals in aqueous solution with radicals generated in flame

研究代表者

内田 美穂（UCHIDA MIHO）

東北工業大学・工学部・准教授

研究者番号：10292236

研究成果の概要：

燃焼炎中に発生する反応活性化学種のラジカルを燃焼炎吹きつけにより水溶液中に供給し、化学反応を行う場合の物理・化学的諸反応条件の影響を検討した。難分解性物質のキレート剤を反応対象として諸反応条件の影響を検討したところ、燃焼炎中で発生したラジカルの多くは水溶液に供給される前に燃焼炎周囲の気相成分と反応することがわかった。よって本手法により水溶液反応を効率的に進めるためには気相成分の調整が重要課題であることが示唆された。

交付額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
18年度	2,000,000	0	2,000,000
19年度	900,000	270,000	1,170,000
20年度	900,000	270,000	1,170,000
年度			
年度			
総計	3,800,000	540,000	4,340,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・環境関連化学

キーワード：燃焼炎、ラジカル、水溶液、水素

1. 研究開始当初の背景

化学反応を行うためには、反応系内に様々な手法で反応物質が供給される必要がある。最も一般的な供給方法は（1）反応物質を含む試薬を反応系に投入する方法である。その他の手法としては、（2）反応系のマトリックス成分（例えば、水溶液の水、空気中の酸素）に外部よりエネルギー等を加えて反応物質として利用する方法、といったものが考えられる。

火炎（燃焼炎）は、主に、燃焼反応そのも

のを利用する酸素酸化反応、そして間接的には燃焼により発生する熱エネルギーや光エネルギーが利用されてきた。一方、燃焼炎中ではその燃料ガスに応じて、各種ラジカルが生成する。例えば、水素-酸素燃焼炎ではヒドロキシルラジカル、炭化水素（メタン、エチレン、アセチレン）-酸素燃焼炎では炭化水素ラジカルが生成する。これらの火炎を水溶液界面に近づけると、燃焼炎中で発生したラジカルは水溶液中に移動、溶解し、これが反応活性種となり、水溶液内で様々な化学反

応が起こる。つまり、燃焼炎は熱、光エネルギーの他に、ラジカル等の化学物質の水溶液への供給源となりえる。

現在、難分解性有機物含有廃水の処理法として促進酸化処理法（Fenton反応、オゾン酸化、光触媒分解、過酸化水素添加/紫外線照射、等）が広く研究されている。これらの手法は外部より薬剤を添加[前述(1)の方法]または溶液中の水からヒドロキシルラジカル等を発生[前述(2)の方法]させ、その酸化力により有機物を分解する手法である(図1)。燃焼炎による水溶液中へのラジカル供給という、今までその反応自体が殆ど着目されていなかった本反応系は、ラジカルにより廃液中の有機物を酸化処理する促進酸化処理法と同様の効果が期待できる。

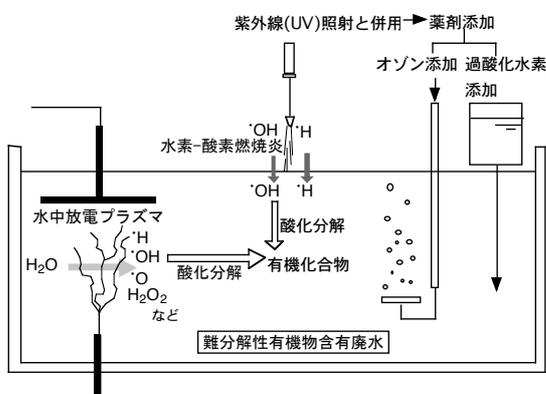


図1 燃焼炎による水溶液へのラジカル供給法と他の促進酸化処理法のラジカル供給方法の比較

2. 研究の目的

本研究開始時までに、燃焼炎吹きつけ法により、水素-酸素燃焼炎中で生成したヒドロキシルラジカルが水溶液に移動し、反応活性種となり、既往の促進酸化処理法と同様に水溶液内の有機物を分解できることを明らかにしていた。[Miho UCHIDA, *et al.*, *Environ. Sci. Technol.*, 39(15), 5851-5855 (2005).] 燃焼炎に誘起されるラジカルを利用する水溶液反応は、他の水溶液へのラジカル供給方法と比較して様々な利点がある。よって、その利点をより効果的に生かし、本手法の応用範囲をひろげ、付加価値を高めるために、燃焼炎中に発生する反応活性化学種のラジカルを燃焼炎吹きつけにより水溶液中に供給し、化学反応を行う場合のラジカル供給最適条件の探索を目的として、以下の2項目について物理・化学的諸反応条件の影響を検討した。

(1) 水溶液へのラジカル供給に及ぼす諸反応条件の影響（気相雰囲気、攪拌速度、バーナー-液界面間距離、供給燃料流量及び燃料/助燃剤比）

(2) 水溶液中の難分解性有機物(キレート剤)の分解に及ぼす諸反応条件の影響

3. 研究の方法

(1) 反応装置

反応装置を図2に示す。反応容器は、(i)密封系(燃焼炎を発生させる気相の雰囲気調整した系)では内容積約1.7Lの円筒状ステンレス製(SUS 304)容器で胴体中央部に炎観察用石英窓を取り付けた。窓の内側は、燃焼で生成した水蒸気により、くもりが生じるのを極力避けるために、耐熱性のフッ素樹脂膜(FEP 粘着シートフィルム)を貼った。(ii)開放系(燃焼炎を大気下で発生させ気相雰囲気を調整しない系)では内容積600mlのpyrexガラス製ビーカーを用いた。反応中の溶液温度を測定するための熱電対、水の蒸発による溶液濃度変化を防ぐためのジムロート冷却管、試料採取シリンジおよび不活性ガス流通管をそれぞれ設置した。マイクロチーチ(日酸TANAKA社製 型番6150D)は火口径1mm(No.10)のものを用い、燃焼ガス流量を面積式流量計により制御し、水素-酸素燃焼炎を発生させた。火口から水溶液界面までの距離は約5cmとした。また、反応前に容器内を反応溶液を介して、アルゴンガスを流量150mL/minで約30分パージし、反応中も水素ガスの滞留を防ぐために、続けてアルゴンガスを流通させた。反応は、ウォーターバス、マグネティックスターラーおよび冷却水循環装置を用いて、温度一定条件(30°C)で、攪拌(500rpm)しながら行った。さらに、断火などにより滞留した水素ガスへの着火、爆発を防ぐために、火口付近に温度センサーを設置し、火口付近の温度が急激に下降した場合には、窒素ガス駆動式バルブにより水素供給ラインを自動的に閉じるように設定した。また、実験装置全体を覆うようにアクリル製防護壁を設置した。

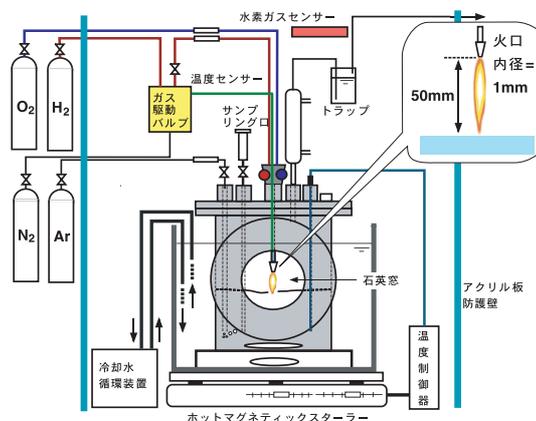


図2 燃焼炎による水溶液へのラジカル供給反応装置

(2) 水溶液へのラジカル供給に及ぼす諸反応条件の影響

①種々の気相ガス雰囲気下での反応(密封系)

反応溶液は 4mM リン酸塩緩衝液 (pH 6.8) 500ml を用い、密封系で溶液中の溶存酸素等をアルゴンガスで 60 分間バージ、除去した後、気相を所定の割合の各種雰囲気ガスで 30 分間置換した。燃焼炎点火後、反応溶液を 10 分間毎に 60 分まで採取し、溶液中へのヒドロキシルラジカルの供給量指標として過酸化水素濃度を Ti-PAPA 錯体を用いる吸光光度法で定量した。

②諸反応条件の影響(開放系)

①と同様に大気開放系で反応を行い、気相中での燃焼炎中の発生ラジカルと空気との反応性を考慮するために、亜硝酸イオン、硝酸イオン濃度をそれぞれイオンクロマトグラフィーで定量した。気液界面での温度分布をサーマルビデオシステムで測定した。

(3) 水溶液中の難分解性有機物(キレート剤)の分解に及ぼす諸反応条件の影響

密封系、開放系共に、反応容器に反応溶液としてキレート剤 (EDTA 10mM または NTA 10mM) - リン酸塩緩衝液 (pH6.6) 混合溶液を 500mL 入れて (2) と同様に反応をおこなった。(EDTA: エチレンジアミン四酢酸、NTA: ニトリロ三酢酸) 過酸化水素濃度、硝酸イオン、亜硝酸イオン濃度は (2) と同様に、キレート剤濃度は Fe(III)-キレート錯体形成による逆相高速液体クロマトグラフィー、全有機炭素量 (TOC) は TOC 計を用いてそれぞれ定量した。

4. 研究成果

(1) 水溶液へのラジカル供給に及ぼす諸反応条件の影響

①種々の気相ガス雰囲気下での反応(密封系)

気相が単一成分の場合、水溶液中に生成した過酸化水素の濃度は、アルゴン、二酸化炭素、酸素およびヘリウムの場合は、時間とともに増加した。生成した過酸化水素濃度に差が生じた原因としては気体と燃焼炎の反応性や熱伝導性の違いなどが考えられる。窒素を流通させた場合には、反応開始 30 分以降に濃度が減少した。これは、気相中の窒素が燃焼炎中に生成したラジカルにより酸化され水溶液中に生成する亜硝酸イオンが、水溶液中で過酸化水素により酸化され、硝酸イオンになったためであると考えられる。また、同時に生成する硝酸イオンおよび亜硝酸イオン各濃度は、反応開始 30 分以降にそれまで増加していた亜硝酸イオン濃度が減少し、一方、硝酸イオン濃度は急激に増加し、過酸化水素生成量の経時変化に関する推測を裏付ける結果となった。アルゴン、酸素および窒素混合気体下で反応させた場合に生成した過酸化水素濃度は、窒素の割合を少なくすると、

上述のような濃度減少が見られなくなった。また、窒素 - 酸素混合気体の場合には、濃度の増加と減少が繰り返された。これは、酸素のラジカル捕捉作用および窒素酸化物の生成による酸素の消費等、複数の反応が起きているためと推測される。

②諸反応条件の影響(開放系)

溶液の攪拌速度を変化させた場合、攪拌速度 250, 500rpm では溶液中に生成した過酸化水素濃度に殆ど変化がなかったが、攪拌速度を 750rpm に増加させると生成過酸化水素濃度は 500rpm の場合よりも 20% 程度増加した。攪拌速度の変化は溶液表面での炎との接触面積の増加と界面から供給される化学種の拡散速度を増加させる効果があると考えられる。液界面温度分布の測定からは、750rpm では液面温度 35~50°C の面積が 500rpm の場合よりも減少していることから攪拌速度の変化は水溶液界面での物質の拡散速度に影響を及ぼしていることが示唆される。バーナー - 液界面間距離を変化させた場合、反応 60 分後に溶液中に生成した過酸化水素濃度は、その距離が 5cm の場合と比較して 2cm では約 4 倍、0.5cm では約 23 倍に増加した。

(2) 水溶液中の難分解性有機物(キレート剤)の分解に及ぼす諸反応条件の影響

①アルゴン雰囲気下での反応(密封系)

各水溶液における H_2O_2 濃度の時間変化を図 3 に示す。

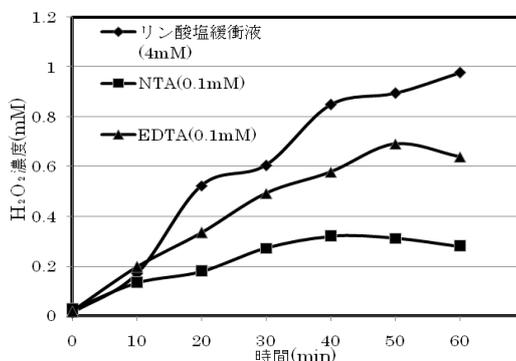


図 3 各反応溶液における H_2O_2 濃度の時間変化

4mM リン酸塩緩衝液では、反応時間とともに H_2O_2 濃度が増加した。これと比較して、NTA での H_2O_2 濃度は半分以下であった。これは生成したヒドロキシルラジカル等が、キレート剤と反応し、分解反応で多量消費されたためであると考えられる。EDTA の場合は NTA と比べキレート剤との反応により消費されるヒドロキシルラジカル等の量が少なかったため、溶液中に生成した H_2O_2 濃度が高かったと考えられる。

図 4 に EDTA・NTA 各反応溶液における有機炭残留率を示す。

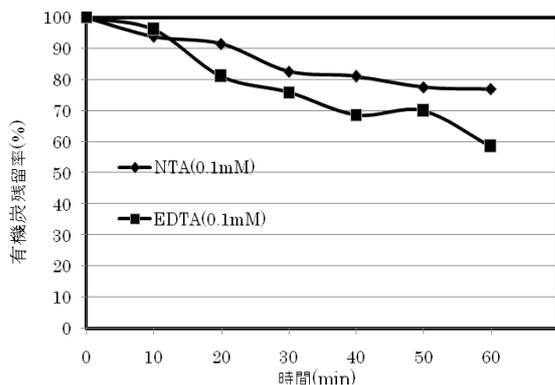


図4 各キレート剤含有溶液における有機炭残留率

各溶液共、反応時間とともに有機炭残留率が低下した。NTAよりEDTAの有機炭残留量が大きかった。またNTAについては、有機炭素分が反応開始後10分まではEDTAより低かったが、反応開始後20分後からはEDTAより高くなった。この結果と過酸化水素濃度変化の結果を考慮すると、 H_2-O_2 燃焼炎の吹き付けに伴い水溶液に供給されたヒドロキシルラジカルにより、溶液中のキレート剤が酸化分解されたため、有機炭素分が減少したと考えられる。

図5にEDTA溶液内における炭素の形態別時間変化を示す。

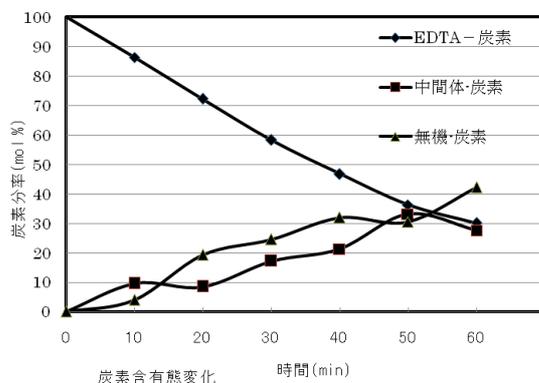


図5 EDTA反応溶液中における炭素の形態割合の時間変化

EDTA-炭素はEDTA中に含まれる炭素、中間体-炭素はEDTA分解時に生成する分解生成物中に含まれる炭素、無機炭素は溶存炭酸塩、揮散した CO_2 等を表す。これらの結果より、EDTAは H_2-O_2 燃焼炎によって生成したヒドロキシルラジカルにより分解され、一部は CO_2 等に完全酸化・無機化され、残りは低分子量のカルボン酸等に分解されたと考えられる。

②大気雰囲気下での反応(開放系)

水素-酸素燃焼炎中で主に発生する酸化剤であるヒドロキシルラジカルの二量化により生成する過酸化水素は、不活性ガス雰囲気下で

はその生成量は分解対象物であるキレート剤の有無により30~60%減少したのに対し、大気雰囲気下ではキレート剤無しの場合と比較して過酸化水素生成量は20%程度まで減少した。一方で、大気雰囲気下では燃焼炎の吹きつけ時間に伴い、火炎中に生成する窒素酸化物等が反応溶液中に溶解することで生成した硝酸イオン、亜硝酸イオンの生成量の増加が確認された。EDTA中の炭素の無機化(完全酸化分解)は反応時間60分で不活性ガス雰囲気下で40%、大気雰囲気下で20%程度であり、EDTAとしての分解率は不活性ガス雰囲気下70%、空気雰囲気下50%であった。またNTAの分解において反応の初期に誘導期間がみられた。これらの結果より、水溶液中のEDTAの分解においては気相の雰囲気調整が、有効な酸化活性種を低減させずに、水溶液に供給するために有効な反応条件であることが示唆された。これに対して両雰囲気下ともにNTAの分解は同程度(20%)しか進行しないことから、NTAの分解機構の律速に関わる段階については気相雰囲気の制御による酸化活性種の増減には影響を受けないことがわかった。

以上の結果から、燃焼炎中に生成する化学種と気相雰囲気ガスとの反応性を考えた上で、燃焼炎中に発生した活性化学種を気相成分と反応して失活させずに水溶液中へ供給することができれば、水溶液中で有意に反応する化学種量を増加させることができると考えられる。また、活性を失わずに水溶液中に供給された化学種は既存の水溶液中の化学種と反応すると考えられ、様々な燃焼ガスを用いることで、種々の水溶液内反応における化学種供給技術としての本法の応用が期待できる。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 0 件)

〔学会発表〕(計 0 件)

〔図書〕(計 0 件)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

内田 美穂 (UCHIDA MIHO)

東北工業大学・工学部・准教授

研究者番号：10292236

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし