

京都大学工学部 正 岩井重久
同 上 正 北尾高嶺
京都大学大学院 学 ○寺田正也

1. 結言

石油化学、樹脂製造工場などで、数パーセントのフェノールを含有する廃水が生成されているが、このフェノールは非常に酸化されやすい化合物で、空气中に放置すると、酸素分子によって酸化され、着色物質を生成することが知られている。これは、フェノールと酸素との反応によって生成するアリールオキシラジカルが共鳴安定化されているためで、また、このアリールオキシラジカルを酸素分子または遊離基が攻撃し、各種の結合が生ずるために、フェノールの酸化生成物は通常、複雑な混合物となる。さらに、アリールオキシラジカルはC—H結合から水素を引き抜くのに十分な反応性をもたないために、フェノールは各種有機物質の自動酸化過程において、酸化抑制作用を示す。これらの理由から、フェノール含有廃水の分子状酸素による酸化処理は興味あるものと考えられる。

2. 実験方法

2-1. 装置。使用した反応器は、容量1リットルのステンレス製オートクレーブで、図-1に示すように、原料添加装置と反応液抜き装置がとり付けられている。添加装置は水冷されており、常温に保たれたその内部に所定量のフェノールが、あらかじめ、充填されている。オートクレーブ内部の水温が所定温度に達した後、フェノールはここから酸素圧によって圧入される。また反応液抜き装置のらとりだされた反応液は、冷却器によって、常温にまで冷却されている。2-2. 操作。蒸留水500 mlをオートクレーブに充填し、所定量より、やや少ない量の酸素を圧入した後、撹拌を開始し(500~700 rpm)、電気炉によって所定温度まで昇温した。水温が一定した後、添加装置からフェノールを圧入し、同時に酸素圧を所定圧に調整して反応を開始した。また、酸素量は、所定温度におけるその分圧が65 kg/cm²になるように圧入され、これは10grのフェノールの完全酸化に必要な酸素量の1.25~1.44倍量である。したがって、反応開始時における全圧は、酸素分圧に、その温度における水蒸気圧を加えたものとなり、130(280℃)、105(250℃)、85(210℃) kg/cm²となった。分析方法は常法によった。さらに、反応開始時に存在するフェノール量と、その後の反応に伴う圧力減少量より求めた酸素吸収量とからTODを算出した。

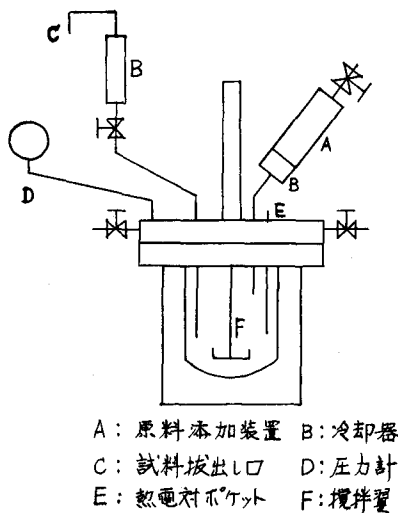


図-1 実験装置

3. 結果と考察

図-1に各温度における反応時間と残留フェノール濃度との関係を示す。これより、フェノールの大部分は、ごくわずかの時間で消失していることが認められ、280℃においては2分間で96%、210℃においても10分間で94%が消失している。その後のフェノールの消失はゆるやかな速度で進行するが、120分の反応によって、210℃においても、ほぼ100%消失し(残留フェノール濃度3mg/l)、フェノールが酸素酸化によって容易に他の化合物に変換されることがわかる。図-3はCOD_{cr}の経時変化を示したものであるが、反応初期の急激な減少は、

図-2のフェノール消失がごくわずかの時間で進行する結果と一致する。また、280℃、250℃においては、反応時間6～12分で、いったん減少したCODが若干増加していることが認められる。これは中間生成物中に重クロム酸カリウムによって酸化され難いものが存在し、これが反応の進行に伴って、重クロム酸カリウムによって、より酸化されやすい化合物に変化していくためと考えられる。次に、このような難酸化性部分などの程度存在するかを知るために、圧力変化からTODの経時変化を算出した。結果を図-4に示す。図-3と図-4の結果を比較すると、反応初期をのぞけば、CODの減少率から求められる酸化の度合は実際の酸化率よりもかなり過大の値を示しており、CODとTODとの差から、難酸化性生成物の量的な知見が得られると考えられる。一方、酸化生成物として、若干量の二酸化炭素などの生成が予想され、これら気体生成物の発生によって、見かけの酸素吸収量は真の酸素吸収量より小さくなるから、厳密には、発生気体を分析することによって補正されねばならない。立体障害のあるような置換基をもつ場合を除くと、現在、フェノールの酸素酸化生成物に関する明確な知見はほとんど得られておらず、この難酸化性生成物の構造を議論することは困難である。図-5は揮発性有機酸の含有量を示したものであるが、反応開始後4分ではほとんど酸の生成が認められず、図-2の結果と合わせて考えると、フェノール酸化の第一次生成物としてではなく、比較的安定な中間の酸化生成物の酸化または熱分解によって生成するものと推定される。また、低い温度では酸の蓄積がみられるのに対して、280℃では反応時間の経過とともに酸含有量が減少しているが、これは250℃以下では酸が比較的安定で、最終生成物となる一方、280℃では、酸はさらに酸化あるいは熱分解を受けて他の化合物に変化するためと考えられる。原液のpHは4.5であるが、揮発性酸の含有量変化とはほぼ対応して、2.1～3.3に変化した。表-1はフェノール初濃度の酸化効率に及ぼす影響を検討したものであるが、酸化後のフェノール濃度、CODはほとんど初濃度の影響を受けていない。TODは濃度が高くなるにつれて減少しているが、これは初濃度が高くなるにつれてフェノール（または中間の酸化生成物）相互間の反応の機会が多くなる結果、酸化されにくい分子が生成したためと考えられる。

ここでは、酸化されやすく、自動酸化停止作用をもつタイプの有機化合物の一例として、フェノールの酸化特性を

検討したが、さらに広範に酸化過程の検討を行ない、結果を講演時に報告する予定である。

表-1 フェノール濃度の影響 280℃, 60分

フェノール初濃度 (g/L)	酸化後のフェノール濃度 (mg/L)	COD (Cr) の除去率 (%)	COD (O ₂) の除去率 (%)
10	7.2	97.0	80.5
20	10.5	94.5	77.8
※ 40	6.8	95.2	72.3

※ 酸素分圧 98 kg/cm²

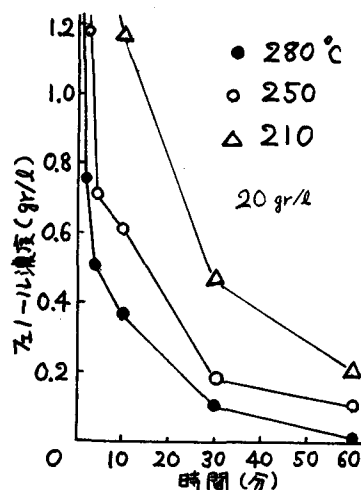


図-2 フェノール濃度の経時変化

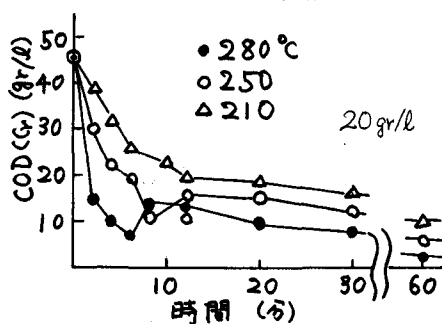


図-3 COD (Cr) の経時変化

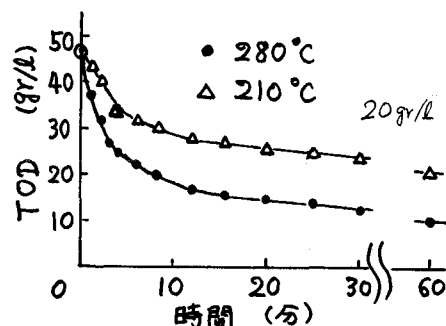


図-4 TOD の経時変化

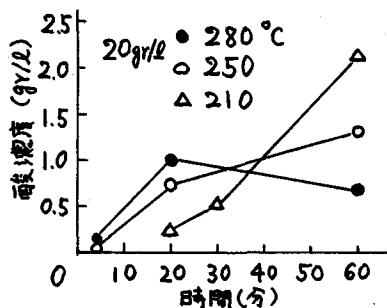


図-5 揮発性有機酸の含有量