水溶性鉄シアノ錯塩の紫外線照射による分解機構と速度解析

大 竹 伝 雄・東 稔 節 治
駒 沢 勲・川 嶋 将 夫

大阪大学基礎工学部 化学工学科*

二重円筒内部照射型光反応器を用いて、アルカリ水溶液中における鉄シアノ錯塩の紫外線照射による分解反応を行い、分解反応過程は中間生成物であるアクアペンタシアノフェライト(II) $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{H}_2\text{O}]^{3-}$ を経由する、0次-0次の逐次型分解機構で進行することを明らかにした。このさい生成する水酸化第二鉄の沈殿を系外へ除去することによって、鉄シアノ錯塩を完全に分解することができた。分解速度は反応温度の影響が少なく、溶液のpHおよび紫外線吸収量の影響を受けた。

緒 言

産業規模の拡大にともない、工業排水の増大による水質汚染の影響は深刻な問題である。水質環境保全のため、これら多量の排水の大部分は物理化学的方法で処理されているが、種々の水質汚染物質の中には従来からの物理的、化学的処理技術だけでは不十分なものがあり、これらに対してはさらに高度な処理方法の採用が必要である。

著者らは、さきに処理方法の一つとして、紫外線照射とオゾン併用による酸化分解法が水質汚染物質の除去にきわめて有効であることを明らかにした^{8,9)}。

本報ではメッキ排水に含まれる鉄シアノ錯塩の分解処理法を検討した。メッキ工業などの金属処理排水には、 NaCN 、 KCN などの遊離シアンの他に各種のシアノ錯塩が含まれている。遊離シアンはオゾンや塩素による酸化分解が容易であるが⁴⁾、シアノ錯塩のなかでも、鉄シアノ錯塩は解離定数が小さく、非常に安定であり、従来から広く用いられている塩素酸化法やオゾン法でも分解されにくい。また、これまで実用化されている方法として、シアノ化合物をアルカリ存在下で行う熱加水分解法がある¹¹⁾。しかし、これは高温加圧を要すること、分解生成物としての、アンモニア、ギ酸塩などに対して2次処理を必要とするため、小規模な排水処理には不適當である。

本研究では鉄シアノ錯塩を紫外線照射によって水酸化第二鉄とシアニドイオンに分解する方法を採用し、分解反応速度に対する種々の因子の影響を調べ、分解機構の解明および速度論的解析を試みた。

1. 実験装置および方法

実験装置の概略を Fig. 1 に示す。反応器は容積 2 l の二重円筒内部照射型光反応器で、塔中心に 40W 低圧

水銀灯(波長 253.7 nm)が挿入でき、紫外線が透過できるよう、透明石英ガラス管から成り立っている。低圧水銀ランプから出る熱を除去するため、光源管の回りを純水によって冷却した。分解の進行にともなって生成する水酸化第二鉄は反応溶液中に懸濁し、これが水銀ランプに付着して、紫外線の照射効率を低下させる。そのため反応液をポンプで系外へ循環し、マンガンゼオライト吸着層を通すことによって、溶液中の水酸化第二鉄を除去した。また、恒温循環式操器を用いて反応槽内の液温度を 0~50°C の範囲で一定に保った。鉄シアノ錯塩の試料として、フェリシアン化カリウム(試薬特級)およびフェロシアン化カリウム(試薬特級)を $1.0 \times 10^{-4} \sim 1.0 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ 濃度の水溶液として用いた。本研究では鉄シアノ錯塩濃度が比較的高く、少なくとも反応初期では照射した紫外線が全量吸収される条件下で行った。また反応溶液は脱気せずに用いた。

実験は所定濃度の原液を反応器に仕込み、反応器とマンガンゼオライト吸着層との間を液体ポンプで迅速に反応液を循環させておき、あらかじめ点灯させた低圧水銀灯を反応器に挿入することによって反応を開始させた。ここで、水酸化第二鉄の沈殿を除去するための、系外への液循環の滞留時間(0.5~1.0 min)はきわめて小さく、これによる槽内の濃度変化に及ぼす影響は無視でき、かつ反応器内は完全混合状態とみなした。反応溶液中の鉄シアノ錯イオンおよび反応生成物の濃度は、紫外吸収スペクトルの吸光度に加成性が成り立つとして、吸収スペクトルの値から算出した。溶液中の全鉄塩量はα-フェナントロリン発色法を用いて分光光度計($\lambda=510 \text{ nm}$)で測定し、生成するシアニドイオン濃度はシアン電極と甘コウ電極の電位差から求めた。pH は水酸化ナトリウムを用いて、pH=8~13.8 の範囲で反応中一定に保った。反応溶液に照射された紫外線吸収量は Paker³⁾らの方法(フェリシュウ酸カリウムの光還元反応)に基づく化学光

* 〒560 豊中市待兼山町 1-1

Fig. 1 Flow sheet of experimental apparatus

Fig. 2 Variation of the absorption spectra of $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ with process time

Fig. 3 Variation of the absorption spectra of $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ with process time

量計を用いて求めた。なお、低圧水銀ランプの回りをアルミホイルで囲み、一部を不透過にして、照射表面積 A を変化させ、また光吸収フィルターとして、 KNO_3 水

Table 1 Experimental conditions

C_A	$1.0 \times 10^{-4} \sim 1.0 \times 10^{-3}$	[mol/l]
C_A'	$1.0 \times 10^{-4} \sim 1.0 \times 10^{-3}$	[mol/l]
A	$27.0 \sim 119.0$	[cm ²]
I_0	$0.4 \times 10^{-6} \sim 2.0 \times 10^{-6}$	[Eins./cm ² ·min]
pH	8 ~ 13.8	
T	0 ~ 50.0	[°C]
V	0.67 ~ 2.0	[l]

溶液の濃度を 7.5 wt % ~ 45 wt % まで変化させて、光源強度 I_0 を変化させることによって、紫外線吸収量 I_{abs} を $0.5 \times 10^{-4} \sim 2.5 \times 10^{-4}$ Eins./min の範囲に変えた。これらの実験条件をまとめて Table 1 に示す。

2. 実験結果と考察

2・1 鉄シアノ錯塩の光分解機構

1) 分解生成物の分布曲線 紫外線吸収量 $(1.34 \times 10^{-4} \text{Eins./min})$ 一定条件下で $\text{pH}=13$ に保った場合のフェリシアン化カリウムの分解反応に対する紫外線吸収スペクトル曲線を Fig. 2 に示す。曲線のパラメータは反応経過時間である。図中の b 点 ($\lambda=320 \text{ nm}$) で示したフェリシアン化カリウムの特性吸収波長のピークは、時間の経過とともに一様に低下することがわかる。一方 a 点 ($\lambda=390 \text{ nm}$) で示した生成物の特性吸収波長のピークはいったん上昇し、さらに時間が経過すると徐々に低下し、ついに分解が終了することを示している。同様に紫外線吸収量 $(2.47 \times 10^{-4} \text{Eins./min})$ が一定条件のもとで、 $\text{pH}=13$ に保った場合のフェロシアン化カリウムの分解反応に対する紫外線吸収スペクトル曲線を Fig. 3 に示す。分解の進行にともない a 点 ($\lambda=390 \text{ nm}$) のピークは時間が経過するにつれて減衰した。

ここで、a 点に最大吸収波長を持つ中間生成物は Masri⁹⁾ らにより報告されている結果と比較するとアクアペンタシアノフェライト (II) $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{H}_2\text{O}]^{3-}$ と考えられる

鉄シアノ錯イオン、および中間生成物のアクアペンタシアノフェライト (II) の濃度の算出については、それぞれの紫外吸収スペクトルの吸光度 a_s に加成性が成り立つことを予備実験によって確認し、次の式を用いて行った。

a 点 ($\lambda_a=390 \text{ nm}$) において

$$a_{sa} = \varepsilon_{Aa} \cdot C_A + \varepsilon_{Ra} \cdot C_R \quad (1)$$

b 点 ($\lambda_b=320 \text{ nm}$) において

$$a_{sb} = \varepsilon_{Ab} \cdot C_A + \varepsilon_{Rb} \cdot C_R \quad (2)$$

ここで算出に用いたモル吸収係数は既知濃度の吸収スペクトルデータによって求めた。その値を Table 2 に示す。分解の進行にともない生成するシアニドイオンの濃度は、分解初期において鉄シアン錯塩 1 mol に対して 1 mol のシアニドイオンが生成し、最終的に 6 mol のシ

Table 2 Molar absorption coefficient of $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$, $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ and aquopentacyanoferrate (II)

Point	λ (nm)	$\frac{\epsilon_A}{(l/\text{mol}\cdot\text{cm})}$	$\frac{\epsilon_A'}{(l/\text{mol}\cdot\text{cm})}$	$\frac{\epsilon_R}{(l/\text{mol}\cdot\text{cm})}$
a	390	797	0	1605
b	320	1163	342	697

アニドイオンが生成することが確認された。水酸化第二鉄の濃度はシアニドイオンのモル当量の関係から算出した。

以上の方法で算出した各成分の濃度の経時変化について、フェリシアン化カリウムを用いた場合を **Fig. 4** に、フェロシアン化カリウムの場合を **Fig. 5** に示す。中間体のアクアペンタシアノフェライト (II) はいったん増加した後、時間の経過とともに比較的ゆるやかに分解し、最終的に水酸化第二鉄の沈殿とシアニドイオンに分解する逐次反応であることを示している。 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ の光分解の場合は先に水和して $[\text{Fe}(\text{CN})_6\text{H}_2\text{O}]^{2-}$ となり、これが $[\text{Fe}(\text{CN})_6\text{H}_2\text{O}]^{3-}$ に還元されるという報告^{1,2,5,7}もあるが、本研究では $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ の分解物も 390 nm に吸収ピークをもつこと、およびその中間生成物の分解速度が $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ の場合と同一であることから、本実験の範囲では $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ および $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ の中間体は速度論の立場から $[\text{Fe}(\text{CN})_6\text{H}_2\text{O}]^{3-}$ とみなしても差し支えないと考えた。すなわち、本分解反応は次の 2 段階からなる逐次型分解機構で説明される

2) pH の効果と生成物分布曲線 紫外線吸収量 (2.47×10^{-4} Eins./min) 一定条件下で、pH=11 に保った場合のフェリシアン化カリウムの分解反応に対する紫外線吸収スペクトル曲線の経時変化を Fig. 6 に示す。分解の進行にともない、フェリシアン化カリウムに対応する b 点 ($\lambda=320$ nm) の特性吸収波長のピークは一律に減少するが、生成物のアクアベンタシアノフェライト (II) に相当する a 点 ($\lambda=390$ nm) のピークは、はじめ増大し、ある値に達すると、それ以上紫外線を照射しても減少せず一定値を保った。原料としてフェロシアン化カリウムの光分解による測定結果も同様な挙動を示した。

これらの吸収スペクトルの吸光度を各成分の濃度に換算し、経過時間に対してプロットしたのが **Fig. 7** である。反応物質であるフェリシアン化カリウム、フェロシアン化カリウムは反応時間に比例して減少し、反応物質

Fig. 4 Variation of C_A , C_R and C_S with time in case of decomposition of $K_3Fe(CN)_6$

Fig. 5 Variation of C_A' , C_R and C_S with time in case of decomposition of $K_4Fe(CN)_6$

Fig. 6 Variation of the absorption spectra of $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ with process time (pH=11)

が消失すると、それ以上時間が経過しても、中間体(R)の値は一定値を示し、反応は進まず、第1段階で停止することを示している。

2・2 鉄シアノ錯塩の光分解速度式

いま、第1段反応を n 次、第2段反応を m 次とすると、各成分の分解速度および生成速度は Eqs. (4), (5),

Fig. 7 Variation of C_A , C_A' and C_R with time (pH=11)

Fig. 8 Variation of the concentrations of R, S with time (pH=13)

(6) で表される.

$$-VdC_A/dt = k_1[C_A]^n \quad (4)$$

$$VdC_R/dt = k_1[C_A]^n - k_2[C_R]^m \quad (5)$$

$$VdC_S/dt = k_2[C_R]^m \quad (6)$$

ここで反応次数 n , m および速度定数 k_1 , k_2 は実験的に決定される値である.

1) 各段階の光分解速度式 先の結果から, pH=11 の条件では第1段の分解反応だけで停止するので, このことを利用して, 分解反応を二つの段階に分けて, 各段階の反応速度式の解析を試みた.

Fig. 7 は pH=11 における鉄シアノ錯イオンの分解反応に対する濃度の経時変化であり, 原料濃度は経過時間に対して反応液濃度に関係なく直線的に減少している. このことから, 第1段反応は0次 ($n=0$) であることがわかる. したがって直線の傾きは速度定数 k_1 に相当する.

このようにして生成したアクアペンタシアノフェライト(II)の溶液に水酸化ナトリウムを加え, pH=13に調整すると, 最初から pH=13 として反応を進行させた場合と同様に第2段反応が起こり, すなわち中間体であるアクアペンタシアノフェライト(II)の分解が進行した. このときの各濃度の経時変化を Fig. 8 に示す. 中間生成物であるアクアペンタシアノフェライト(II)の濃度は時

Fig. 9 Effect of pH on reaction rate constant

間の経過とともに直線的に減少し, 第2段反応についても濃度に関係なく0次反応 ($m=0$) で表されることが確認された. この直線の傾きより, 速度定数 k_2 を算出した. ここで反応完結時近くで直線から偏倚がみられるが, これは溶液濃度の低下につれ, 紫外線が溶液に完全に吸収されないためと考えられる.

2) 逐次型光分解速度式の解析 これらの結果を総合して, 鉄シアノ錯塩の分解反応は, 0次-0次の逐次型光分解速度式で表されることがわかった. 0次-0次の逐次反応の特徴として, 原料物質が残存する領域Iと, 原料が消失したあとの領域IIとに分けた.

領域I ($C_A \geq 0$ および $0 \leq t \leq VC_{A0}/k_1$)

$$-VdC_A/dt = k_1 \quad (7)$$

$$VdC_R/dt = k_1 - k_2 \quad (8)$$

$$VdC_S/dt = k_2 \quad (9)$$

I.C.: $t=0$ にて $C_A=C_{A0}$, $C_{R0}=C_{S0}=0$

領域II ($C_A=0$ および $VC_{A0}/k_1 \leq t \leq VC_{A0}/k_2$)

$$VdC_R/dt = -k_2 \quad (10)$$

$$VdC_S/dt = k_2 \quad (11)$$

I.C.: $t=t_1=VC_{A0}/k_1$ にて $C_{Rt_1}=V(k_1-k_2)C_{A0}/k_1$, $C_{St_1}=Vk_2C_{A0}/k_1$

Fig. 4, Fig. 5 に示す実線は Eqs. (7)~(11) に分解速度定数 k_1 , k_2 の値を代入して得た計算結果である. 実測値とよい一致を示しており, 速度式の表示が妥当であるとみなされる.

2・3 分解反応速度定数に対する反応条件の影響

1) pH の影響 pH=10~13.8 の範囲で変化させたときの速度定数の値を Fig. 9 に示す. 速度定数 k_1 , k_1' はともに pH に依存せず, ほぼ一定値を示したが, 速度定数 k_2 は pH=13 以下では pH の値に比例して減少し, pH=11 以下では k_2 の値はほぼ0となり, 第2段の分解反応を無視できることがわかる.

2) 紫外線吸収量の影響 原液濃度が比較的高い場合 (本装置では, $C_A \geq 3 \times 10^{-4}$, $C_A' \geq 1 \times 10^{-4}$, $C_R \geq 2 \times 10^{-4}$ mol/l の範囲), 溶液に照射された紫外線 ($\lambda=253.7$

Fig. 10 Effect of intensity of absorption on reaction rate constant

Fig. 11 Effect of temperature on k_2

nm) は反応液にはほぼ完全に吸収される。この条件下で、紫外線吸収量 $I_{abs.}$ を変化させたときの速度定数の値を Fig. 10 に示す。速度定数 k_1 , k_1' および k_2 の値は反応溶液中で吸収された紫外線吸収量に比例することが認められた。

3) 中間体分解速度における反応温度の影響 反応温度を $0 \sim 50^\circ\text{C}$ まで変化させたときの速度定数の値を Fig. 11 に示す。速度定数 k_2 の値は反応温度に無関係にはほぼ一定値を示した。このことはフェリシユウ酸カリウムの光還元反応³⁾にも認められ、熱化学反応が温度に依存することと異なり、吸収された光によって反応が励起される過程が律速となる光化学反応の一般的な特徴である。

以上のことより、速度定数 k_1 , k_1' および k_2 の値は pH の領域によって、次下の実験式で整理できた。すなわち

k_1, k_1' について, ($10 \leq \text{pH} \leq 13.8$)

$$k_1 = 0.044 I_{abs.}, k_1' = 0.084 I_{abs.} \quad (12)$$

k_2 について

$$k_2 = 0 \quad (\text{pH} \leq 11) \quad (13)$$

$$k_2 = 0.0105(\text{pH} - 11.0)I_{abs.} \quad (11 < \text{pH} < 13) \quad (14)$$

$$k_2 = 0.021 I_{abs.} \quad (\text{pH} \geq 13) \quad (15)$$

結 論

アルカリ存在下におけるフェリシアン化カリウムおよびフェロシアン化カリウムの低圧水銀灯による分解反応を液回分式反応器で行い、次の結果を得た。

1) 分解反応は生成する水酸化第二鉄の沈殿を反応系外へ迅速に除去することによって完全に進行し、最終的に水酸化第二鉄とシアニドイオンに分解した。

2) 分解反応速度は、中間体のアクアペンタシアノフェライト(II) $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{H}_2\text{O}]^{3-}$ を経由する、0 次-0 次の逐次型分解速度式で表示された。

3) 各段階の速度定数は紫外線吸収量および pH の影響を受け、反応温度に依存しなかった。

【謝辞】 昭和 54 年度科学研究費補助金試験研究 (2) 課題 485,235 の援助を得た。ここに記して謝意を表す。

Nomenclature

A	= irradiated area of reactor wall by ultraviolet light ($2\pi rL$)	[cm ²]
a_s	= absorbance	[—]
C	= reactant concentration	[mol/l]
C_0	= initial reactant concentration	[mol/l]
C_A	= concentration of $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$	[mol/l]
$C_{A'}$	= concentration of $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	[mol/l]
C_R	= concentration of aquopentacyanoferrate (II)	[mol/l]
C_S	= concentration of $\text{Fe}(\text{OH})_3$	[mol/l]
$I_{abs.}$	= ultraviolet absorption rate ($= AI_0$)	[Eins./min]
I_0	= intensity of absorption	[Eins./min·cm ²]
k_1	= decomposition rate constant for $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ to aquopentacyanoferrate (II)	[mol/min]
k_1'	= decomposition rate constant for $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ to aquopentacyanoferrate (II)	[mol/min]
k_2	= decomposition rate constant for aquopentacyanoferrate (II)	[mol/min]
t	= process time	[min]
V	= reactor volume	[l]
λ	= wavelength of radiation	[nm]
ϵ	= molar absorption coefficient	[l/mol·cm]

Literature cited

- 1) Adamson, A. W., W. L. Waltz., E. Zinato and P. D. Fleischauer: *Chem. Revs.*, **68**, 541 (1968)
- 2) Balzani, V., V. Carassiti, L. Moggi: *Inorg. Chem.*, **3**, 1252 (1964)
- 3) Hatchard, C. G. and C. A. Parker: *Proc. Roy. Soc.*, **A235** 518 (1956)
- 4) Khandelwal, K. K.: "Adv. Chem. Series", No. 21 p-78, Amer. Chem. Soc. (1959)
- 5) Legros, J.: *Compt. Rend.*, **265**, 225 (1967)
- 6) Masri, E. A.: Thesis (Universite de Paris) (1965), cited

- from ref. 10)
- 7) Moggi, L., F. Bolletta and V. Balzani: *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **28**, 2589 (1966)
 - 8) Otake, T., S. Tone, K. Kono and K. Nakao: *J. Chem. Eng. Japan*, **12**, (4) 289 (1979)
 - 9) Otake, T., S. Tone, K. Higuchi and K. Nakao: *Kagaku* *Kōgaku Ronbunshu*, **7**, (1) 57 (1981)
 - 10) Ohno, S.: *Bull. Chem. Soc. Japan*, **40**, 1765 (1967)
 - 11) Okugawa, M.: *PPM* **58** (1977)
- (1981 年 5 月 6 日受理; 化学工学協会第 46 年会 (名古屋, 1981 年 4 月) にて発表)

Kinetic Study of Photochemical Decomposition of Alkaline Solution of Iron Complex Cyanides

Tsutao Otake, Setsuji Tone, Isao Komasaawa and Masao Kawashima

Dept. of Chem. Eng., Osaka Univ., Toyonaka 560

Photochemical decomposition of alkaline solution of potassium ferro- and ferricyanide was carried out, using a low-pressure mercury lamp immersed in the reactant solution.

The complex could be completely decomposed to cyanide ion and ferric hydroxide when the fine particles of the ferric hydroxide formed were removed from the solution by circulating the solution through a Mn-zeolite adsorption column.

The decomposition process was confirmed to proceed in two steps as follows.

The rates of both the first and second steps were found to be zero-order with respect to the concentration of the species. Both rates were independent of reaction temperature, but varied with the pH value and the light quanta absorbed by the solution.