

【論文】

2, 4, 6-トリニトロフェノールの湿式酸化処理

來山 斗志彦*、佐野 洋一**、松本 勝**、永石 俊幸**

Wet oxidation treatment of 2, 4, 6-Trinitrophenol

Toshihiko KITAYAMA*, Youichi SANO**, Masaru MATUMOTO** and Toshiyuki NAGAISHI**

Abstract- Process for decomposition of aromatic nitro compounds in waste water has been extensively studied in the world. Aromatic nitro compounds are known to be hazardous characteristics as contaminants in soil, ground and surface water near production plants of the explosive or old munition sites.

In this study, degradation of picric acid by the wet oxidation treatment method was experimentally discussed. It was found that the degradation of 2,4,6-Trinitrophenol was successfully processed by the Fenton reagent.

Keywords: 2, 4, 6-Trinitrophenol, Fenton, wet oxidation

1. 緒言

2, 4, 6-トリニトロフェノール (以下 PA と略記) は、水に良く溶け、金属を腐食させる。このため、水に不溶の有機系爆薬に比べ、取り扱いが困難である。また、爆発感度が高いこと、爆発危険性の高い重金属塩を容易に生成する事などから、現行では、あまり使用されていない。しかし、旧日本軍においては、PA を使わず、TNT などの安定な爆薬に移行した諸外国と違い、資源等の問題から、PA を使用し続けた。その結果として、先の大戦における日本の敗戦の際に、旧日本軍の炸薬として用いられ遺棄された PA の大半は未だなお中国東北部を中心に埋まったままの状態が存在しており、これらの遺棄火薬の安全かつ、有効で環境問題にも対処した処理の方

法が必要とされている¹⁾。現在 PA 等のニトロ芳香族化合物を含む有機物含有廃液の処理法としては燃焼法を用いることが多いが危険性やコスト面での問題もある。一方湿式酸化処理は安全で低コストである。以上のことから PA の酸化処理法を試みた。PA の酸化処理法については幾つかの報告^{2,3)}があるがフェントン反応及び光フェントン反応についての詳しい報告は少ない。以上のことから本研究では PA の酸化処理としてフェントン及び光フェントン反応を用い PA の処理及び処理過程の生成物についての検討を行った。

2. 実験

2.1 試薬

試薬として以下のものを用いた。ピクリン酸、硫酸第一鉄・七水和物 (99.0%)、過酸化水素水 (純度 30%)、メタノール (99.8%)、ギ酸 (90%)、酢酸 (99.7%)、マロン酸 (98%) は和光純薬株式会社製を、クエン酸 (

* 九州産業大学大学院工学研究科社会開発・環境システム工学専攻

** 九州産業大学工学部物質生命化学科

99.5%)は片山化学製、シュウ酸(99.5%)は大成薬品工業株式会社製、グリコール酸(99.5%)とコハク酸(99.5%)はナカライテスク株式会社製をそれぞれ用いた。水溶液を作製する際の水は全て超純水を用いた。

2.2 実験操作

0.1g/LのPAモデル廃液を調製し、このPAモデル廃液200mlを反応容器に秤量し、各種条件にあわせたフェントン試薬(過酸化水素水+硫酸第二鉄)を添加して攪拌を行う。任意の時間にサンプリングを行う。光フェントン反応として上記の攪拌操作を内部照射式により400W高圧水銀灯(以下UV照射と略記)を用いる。サンプリングは試料を試料と等量の反応停止剤(メタノール)をあらかじめ入れてあるサンプリング容器に入れる。このサンプルを希釈してメンブランフィルターでろ過した後、PA残存濃度はInertsil ODS-3V(Analysis Condition: Eluent:100mMNaClO₄/CH₃CN=70/30 Flow rate:1.0ml/min Oven Temp:40°C Detector:UV354nm)カラム、生成物の確認はShodex KC811(Analysis Condition: Eluent:0.1%H₃PO₄ Flow rate:1.0ml/min Oven Temp:60°C Detector:UV210nm)カラムを用い高速液体クロマトグラフィー(以下HPLC)による分析を行った。

3. 結果および考察

Fig.1に各種試薬を用いてPAを処理した場合の時間と残存濃度の関係を示す。Fe(II):1.0×10⁻⁴MとH₂O₂:19.5×10⁻⁴Mの二種類の試薬を用いPAの処理を行ったところ、PAの残存率は60分後においてもそれぞれ約99.8%と96%であったのに対してフェントン試薬であるFe(II)とH₂O₂をそれぞれFe(II)/H₂O₂:1.0×10⁻⁴M/19.5×10⁻⁴Mと0.5×10⁻⁴M/9.7×10⁻⁴M用いた場合には、15分後のPA残存率がそれぞれ約0.06%と59%にまで減少していることが確認された。このことからFe(II)のみを用いた場合とH₂O₂のみを用いた場合ではPAの分解が起こらないことから、PAの分解処理はフェントン反応により行われており、PAの処理にフェントン反応が効果的であることが確認できた。これはフェントン反応の反応過程(式①)よりH₂O₂とFe(II)か

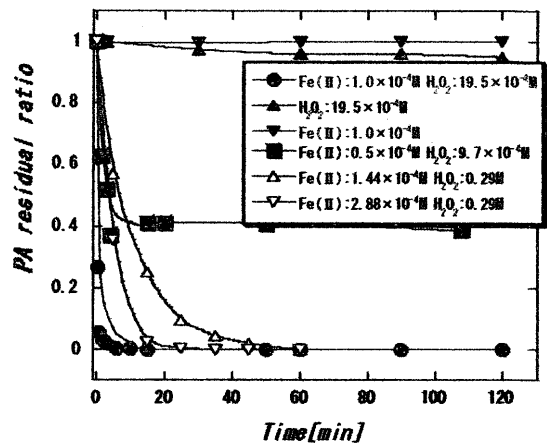
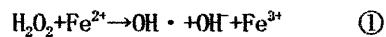


Fig.1 各種試薬を用いてPAを処理した場合の時間と残存濃度の関係

らのヒドロキシラジカルの発生が有機化合物の分解に重要な役割果たす為PAの処理が効果的に起きたと考えられる。



またその処理は非常に短時間で起こっておりフェントン試薬の濃度がFe(II)/H₂O₂:1.0×10⁻⁴M/19.5×10⁻⁴Mという低濃度であってPAをほぼ100%分解出来ることが確認できた。これはMing-Jer Liou等が報告³⁾しているフェントン試薬の濃度がFe(II)/H₂O₂:1.44×10⁻⁴M/0.29Mと2.88×10⁻⁴M/0.29Mという本実験よりも高濃度の場合と比較しても、本実験の処理時間が早いという結果がえられた。

Fig.2にフェントン試薬の比率を変化させてPA

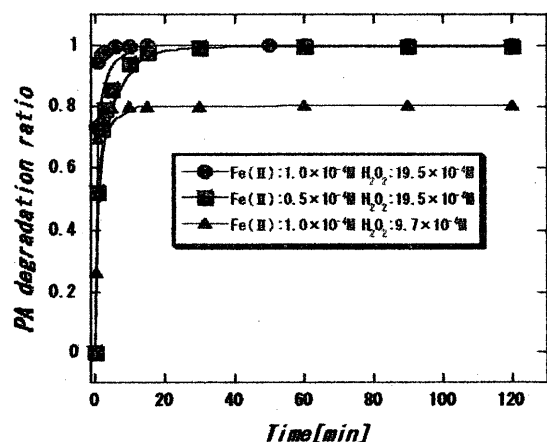


Fig.2 フェントン試薬の比率を変化させてPAを処理した場合の時間とPA分解率の関係

を処理した場合の時間と PA 分解率の関係を示す。フェントン試薬である Fe(II) と H₂O₂ の比率を Fe(II)/H₂O₂: 1.0×10⁻⁴M/19.5×10⁻⁴M とした条件をベースとして Fe(II) と H₂O₂ の濃度をそれぞれ 1/2 にした場合の PA 分解率を比較すると Fe(II) 濃度を 1/2 にした場合では反応開始後 30 分で分解率がベースと同様に 100%に達したのに対して H₂O₂ 濃度を 1/2 にした場合では反応開始後 30 分経っても分解率は約 80%にしか達しなかった。またそれぞれのフェントン試薬比率での疑一次反応速度定数(k)を求めたところ、

$$k_{(\text{Fe(II)}/\text{H}_2\text{O}_2: 1.0 \times 10^{-4}\text{M}/19.5 \times 10^{-4}\text{M})} = 0.185 (\text{min}^{-1})$$

$$k_{(\text{Fe(II)}/\text{H}_2\text{O}_2: 1.0 \times 10^{-4}\text{M}/0.97 \times 10^{-4}\text{M})} = 0.132 (\text{min}^{-1})$$

$$k_{(\text{Fe(II)}/\text{H}_2\text{O}_2: 0.5 \times 10^{-4}\text{M}/1.95 \times 10^{-4}\text{M})} = 0.067 (\text{min}^{-1})$$

となった。このことより Fe(II) 濃度を 1/2 にした場合反応速度定数は上記三パターンの中で一番低いにも関わらず分解率は良好な結果を示していることから、フェントン反応による PA の分解処理において Fe(II) 濃度は反応速度の因子ではあるが分解率に対しての有力な因子ではなく、H₂O₂ 濃度が分解率に対しての有力な因子であると考えられた。

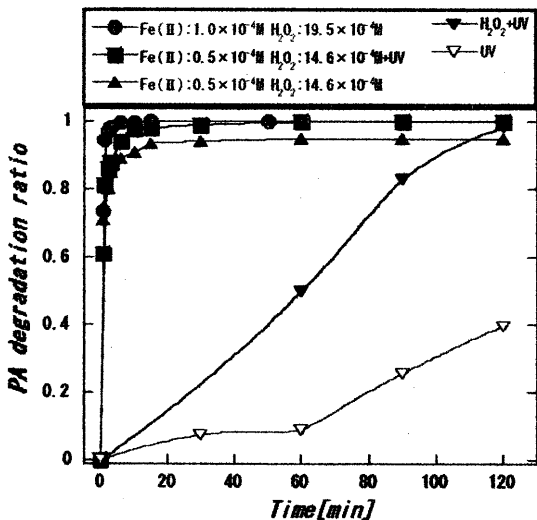


Fig. 3 各種試薬及びUVを使用した場合の時間とPA分解率の関係

Fig. 3 に各種試薬及び UV を使用した場合の時間と PA 分解率の関係を示す。UV のみの場合では、120 分後に約 38%の分解率を、また H₂O₂+UV の場合では 120 分後に約 98%の分解率を示したが反応開始 30 分後ではそれぞれ約 7%と約 20%であり。これは同反

応時間でのフェントン反応及び光フェントン反応の分解率が約 93%~約 100%であることと比べると非常に遅い反応であることが確認できた。

Fe(II) 濃度と H₂O₂ 濃度を一定にして UV 照射を行った場合と行わない場合の PA 分解率はそれぞれ 98.9%と 93.7%となり UV 照射を行った場合分解率が 5.2%高いことが確認された。これは、UV 照射により①式より生成された Fe³⁺が Fe²⁺に光還元される、Fe²⁺→Fe³⁺→Fe²⁺となるサイクルが起きている事と⁴⁾、紫外線による廃液中での H₂O₂ の生成⁵⁾が起きているために分解率が向上したのと考えられる。これらのことより光フェントン反応における反応サイクルを Fig. 4 のようにまとめた。以上のことから PA の処理においてフェントン反応を用いるよりも光フェントン反応を用いる処理の方が有効な処理だと考えられる。

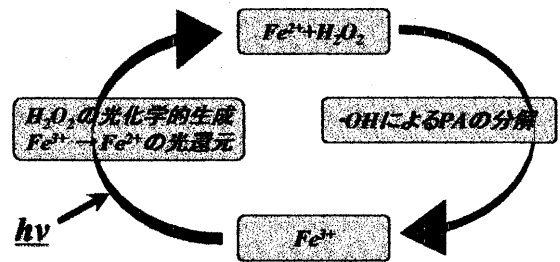


Fig. 4 光フェントン反応におけるサイクル機構

Fig. 5-a にフェントン反応を用いて PA を処理した場合の各処理時間ごと HPLC を示す。標準物質添加法を用いて定性を行った結果、A: グリコール酸、B: マロン酸、C: コハク酸、D: 酢酸であることが確認できた。生成物はコハク酸を除いて処理時間と共に減少していき、とくにマロン酸は反応の初期に生成されその後早い段階で分解する事が確認され、PA 分解処理反応 120 分後には存在が確認できなかった。

Fig. 5-b に光フェントン反応を用いて PA を処理した場合の各処理時間ごと HPLC を示す。標準物質添加法を用いて定性を行った結果、A: グリコール酸、B: マロン酸、C: コハク酸、E: ギ酸であることが確認できた。生成物はフェントン反応の場合とほぼ同様の挙動が確認できたが、酢酸の生成が確認でき

ず代わりにギ酸の生成が確認できた。また Fig. 5-6 の中に今回の同定で確認できなかった化合物が存在していた。これらの化合物はポリフェノール類やベンゼン環が開環した化合物、もしくは PA 処理後の溶液が完全に脱色していないことからニトロ基を置換した脂肪酸類などが考えられる。

4. 結言

PA の酸化処理としてフェントン反応を用いることが有効であることがわかった。またこの処理反応は短時間でフェントン試薬も低濃度で押さえられることがわかった。

紫外線を照射する光フェントン反応を用いる場合の方が紫外線を照射しない場合よりも処理効果が高いことがわかった。これは、紫外線を照射することにより $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ の光還元及び H_2O_2 の光化学的生成が起きているためと考えられる。

PA 廃液の処理をフェントン反応及び光フェントン反応で行った場合その主生成物はグリコール酸、マロン酸、コハク酸、酢酸、ギ酸が確認できた。

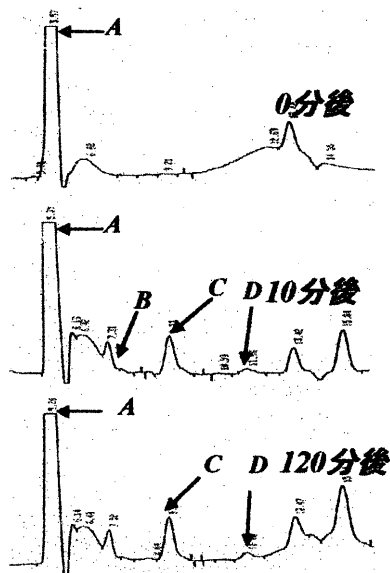


Fig. 5-a PAをフェントン反応を用いて処理した場合のHPLC

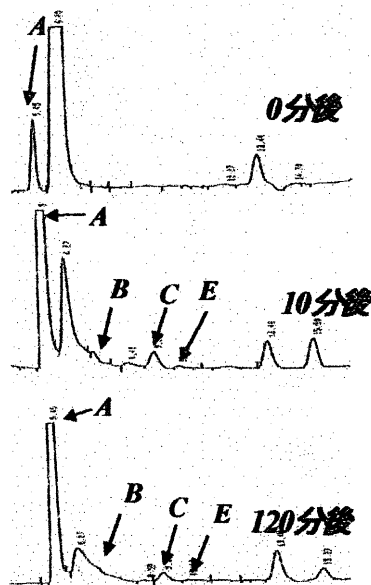


Fig. 5-b PAを光フェントン反応を用いて処理した場合のHPLC

A: グリコール酸 B: マロン酸
C: コハク酸 D: 酢酸 E: ギ酸

5. 参考文献

- 1) 火薬学会, 「火薬分析ハンドブック」, 丸善, 2002, p212~214
- 2) 佐野 洋一, 平成 13 年度九州産業大学工学部 工学研究科博士論文
- 3) Ming-Jer Liou, Ming-Chun Lu and Jong-Nan Chen, Oxidation of explosives by Fenton and photo-Fenton processes, WATER RESEARCH, 2003, 37, p3172~3179
- 4) 來山 斗志彦ら, 平成 16 年度火薬学会秋季大会講演要旨集, 2004, p9~10
- 5) 八木 國夫ら, 「活性酸素」, 医歯薬出版株式会社, 1987