

氏名(本籍) ^{きたやま としひこ} 來山 斗志彦 (広島県)
 学位の種類 博士(工学)
 学位記番号 甲第58号
 学位授与日 平成19年3月20日
 学位授与の要件 学位規則第4条第1項該当
 工学研究科
 社会開発・環境システム工学専攻
 論文課題目 火薬類の湿式処理に関する基礎的研究
 審査委員 主査 九州産業大学
 教授 永石俊幸
 副査 九州産業大学
 教授 山崎澄男
 副査 九州産業大学
 教授 津留壽昭

内容の要旨

我々生命が生活する為には、水は必要不可欠である。水は限りある資源であり、安全に利用できる水資源の確保は、今後我々の重大なテーマである。現在、水質を悪化させる有害化学物質として、農薬中の有機塩素化合物やノニフェノール等の内分泌攪乱物質、いわゆる“環境ホルモン”といわれる化学合成によって作られる有機物が問題視されている。これらの合成された有機物質は自然の力では浄化が難しい物が多い。以上のことから、発生源である工場および事業所では多くの労力を割いてでも、より高度な廃水処理および廃水技術は必要不可欠な物となっている。一方、工場および事業所においては従来の廃水処理技術よりも安価で安全性の高い技術を求めているのも現実問題である。

産業革命以降、このような有害化学物質を排出している工場、事業所の業種は数え切れないぐらい多岐に渡っている。エネルギー物質である産業火薬工場もその一つであり、火薬類の製造工程で排出される廃水処理の新規技術開発における研究は、極めて重要な研究と考えられる。

本論文は、以上のことをふまえて、エネルギー物質である火薬類、その中でもエアバッグなどに用いられているアジ化物と、代表的な火薬類である芳香族ニトロ化合物の、安価で高度な処理を目的とした湿式処理について検討し、水環境の改善を目指す基礎的研究を行ったものであり、各七章からなる。

第一章は、水環境における現状と、火薬類の各湿式処理を行う上での研究意義と従来の研究について示した。

第二章は、起爆薬やガス発生剤として用いられるアジ化物の湿式処理について検討した。アジ化物の湿式処理として、 NaH_3 を、分解試薬として亜硝酸ナトリウムの酢酸-酢酸アンモニウム酸性溶液を用いて実験を行った。アジ化物の NO_2^- による処理反応式は $\text{N}_3^- + 2\text{H}^+ + \text{NO}_2^- \rightarrow \text{N}_2 + \text{N}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$ となると推測し、反応は N_3^- と NO_2^- の濃度の積に比例する二次反応と確認できた。反応の律速段階は、 $\text{HNO}_2 + \text{NH}_3 \rightarrow \text{N}_2 + \text{N}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$ となる反応を推測。また、分解試薬の NO_2^- は酸性溶液中では経時劣化する事が知られているが、酢酸アンモニウムを添加することで劣化を防ぐことができた。これは、中和反応で生成する強電解質の酢酸アンモニウムの加水解離による効果で液性が弱酸性に保たれるためであることが示唆された。

第三章は、火薬類として代表的な芳香族ニトロ化合物の湿式処理として、高度さらし粉を用いた処理について検討した。芳香族ニトロ化合物として、TNP、TNTそしてDDNPを用いた。各芳香族ニトロ化合物モデル廃水は高度さらし粉により完全に脱色および分解処理することができた。芳香族ニトロ化合物廃水の分解処理はモデル廃水がアルカリ性域の場合よりも酸性の場合で分解率および分解速度とも良好な結果を得ることができた。これはサラシ粉溶液中の有効塩素、その中でも酸性領域で多く存在する HClO (酸化力が高い)の影響であると考えられた。またこれらの分解処理における速度式は、擬一次反応に従うことがわかった。また、この処理法では沈殿および懸濁物が生成された。この生成物は、モデル廃水がアルカリ性域の場合、炭酸カルシウムであり、酸性域の場合は、硫酸カルシウムであった。このため、脱色および分解処理後の後処理が必要となってしまう、廃水処理として課題を残す結果となった。

第四章は、火薬類の中でも、代表的な物質である芳香族ニトロ化合物を選択した。その中でも危険性の高い、起爆薬類の湿式処理法として光触媒法を用いた処理について検討した。芳香族ニトロ化合物の中から起爆薬として用いられている、ジアゾジニトロフェノールとスチフニン酸を用いて実験を行った。光触媒として TiO_2 を用い、光源として200 Wの高圧水銀灯とブラックライトを用い分解処理を行った。その結果、両光源を用いた場合とも、短い処理時間でジアゾジニトロフェノールとスチフニン酸の構造を破壊し、分解処理ができ起爆薬としての危険性を失活させることに成功した。また芳香族ニトロ化合物含有廃水の多くは着色しており、その脱色が大きな課題だが、本研究では、これらの芳香族ニトロ化合

物の脱色処理にも良好な結果を得ることができた。有機物の完全無機化においては、ブラックライトを光源に用いた処理では完全無機化にいたらなかったが、高圧水銀灯を用いた場合では、比較的短い処理時間で、有機物の完全無機化に近い結果を得ることができた。以上のことより本研究は、光源に対するコストが若干の問題点では、危険な火薬類を安全に処理することができる結果を得た。

第五章は、火薬類として代表的な芳香族ニトロ化合物の湿式処理について検討した。芳香族ニトロ化合物の湿式分解処理を、鉄イオンとして Fe^{2+} と Fe^{3+} を用いる Fenton反応およびphoto-Fenton反応を利用して検討を行った。

その結果、従来行われている他の湿式処理と比べて、Fenton反応およびphoto-Fenton反応で処理することによって短時間での分解処理と高濃度廃水の処理が可能であることがわかった。Fenton反応およびphoto-Fenton反応を用いることによりニトロ基はすべて硝酸イオンとなり脱離した。さらにphoto-Fenton反応では、TOCも完全に除去され、二酸化炭素と水に分解できた。Fenton反応よりもphoto-Fenton反応の場合で、処理効果が高く、分解処理時間も短くなった。特に、photo-Fenton反応では Fe^{2+} よりも Fe^{3+} を用いた場合で、処理速度および処理効果において優れていた。特に Fe^{2+} を用いたときは処理後に沈殿物が認められるが、 Fe^{3+} ではほとんど認められないことから後処理を考えれば、芳香族ニトロ化合物の湿式処理として、 Fe^{3+} を使うFenton反応が非常に有効であることが示唆された。

第六章は、第五章で示したFenton反応およびphoto-Fenton反応をもちいた応用研究として実際に工場から排出される廃液、TNTの廃水である赤水の処理について検討した。その結果、実廃水においても上記に示した処理法で分解処理が可能であるということがわかった。また上記に示していた、単体の化合物の処理では無く、未知の複数の化合物が混在する火薬類含有廃水の分解処理において有効性を示したことで、今後の実用性が期待できる結果となった。

第七章は、本論文の総括を記した。

論文審査の結果の要旨

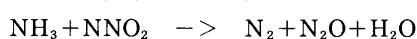
本論文は火薬類の製造過程、貯蔵過程および消費過程で排出される廃薬やそれを含む廃水の処理に関する基礎的研究を行ったものである。その背景には火薬類の廃薬やそれを含む廃水の処理に関してはそれぞれの火薬に応

じて各メーカー独自の処理が行われていること、また近年土壌汚染、海洋汚染など環境問題で海洋投棄などが禁止されたりして処理にかかる経費等が高騰を来していることがある。

本論文の目的は火薬類として代表的なアジ化物、トリニトロトルエン (TNT) トリニトロフェノール (TNP)、ジアゾジニトロフェノール (DDNP) およびスチフニン酸 (TNR トリシネートの原料) を選び、亜硝酸ソーダ分解 試薬法、さらし粉法、TiO₂ 光触媒法およびフェントン法などの処理法を検討し、反応の速度の測定や生成物、全有機炭素、全有機窒素の分析などを種々の分析機器を利用しておこない、ここにあげた処理法の有効性の評価をおこなうことである。研究の主要な結果は次の五つの点にまとめられる。

第一はアジ化物についての処理法についてである。アジ化物の処理には種々の方法が知られているが、安価で迅速かつ安全に処理できる方法として亜硝酸ソーダ法が知られている。しかしこの分解試薬は経時劣化が大きいという欠点がある。これを克服する手段として、分解試薬に酢酸アンモニウムを添加することが知られていた。本実験では酢酸アンモニウムの添加効果を確認するとともにその機構を明らかにしている。さらに分解の速度論的考察も行っている。酢酸アンモニウムの添加効果は酢酸アンモニウムが弱酸と弱塩基の中和反応によってできる塩であるため加水分解による緩衝作用が働き、亜硝酸が硝酸に酸化されることを抑えているためであると結論している。

また、アジ化物の分解の速度論的考察から、この反応は二次反応で進行しその律速段階の反応として次のような反応を提案している。



アジ化物の処理については亜硝酸ソーダと酢酸-酢酸アンモニウム溶液を使うことによって処理が容易で、安全に無害化することが可能であることを実証できた。

第二は高度さらし粉を用いた芳香族ニトロ化合物として知られているTNP、TNTおよびDDNPの処理法についてである。高度さらし粉は安価で水道水やプールの消毒にも用いられているように安全性の高い酸化剤である。これを用いた処理法について、速度論的考察や芳香族ニトロ化合物や全有機体炭素の分析を行い処理法の効果を検討している。

さらし粉により脱色は完全であったが、全有機体炭素は半分ほどしか処理されなかったが、溶液のpHを酸性側にすることにより改善されている。また、分解速度を上

げるために処理温度を上げていけばよいことを示している。

また、分解のメカニズムとしてさらし粉溶液では強力な酸化剤として知られている次亜塩素酸が働いていることをpHと塩素組成物の分布曲線を引用して示唆している。さらに処理終了後には廃液中には沈殿物が生じ、これは炭酸カルシウムあるいは硫酸カルシウムであることを明らかにしている。この処理法では沈殿物が生じるので処理法としては課題を残している結果となった。

第三はDDNPとTNRの廃液の処理をTiO₂光触媒を用いた処理法についてである。脱色とこれらの化合物は容易に分解されることを示している。さらに全有機体炭素や全有機体窒素はほとんど分解されて無害化されることなどの結果を得ている。光源として特別な実験装置が必要となる高圧水銀ランプと特別な装置が不要の通常の蛍光灯と同等なブラックライトを使用して比較している。時間的には高圧水銀ランプを用いた場合が処理速度は速いが、ブラックライトでも時間さえかければ高圧水銀ランプの場合と同じような処理効果が得られることを見だしている。

高度さらし粉による処理法とくらべると全有機体炭素の分解が優れているが、光触媒法を用いる場合、光を触媒に当てるために色が薄い（濃度が薄い）廃液である必要があることなどの限界があることも確認している。

第四は過酸化水素と2価の鉄イオンを分解試薬（フェントン試薬）を用いてTNT、TNP、DDNP、TNR廃液の処理法についてである。光を照射しながらの光フェントン法も併せて報告している。いずれの廃液についても脱色と分解が確認されている。さらに全有機体炭素や全有機体窒素はほとんど分解されて無害化されることなどの結果を得ている。

一～三までの処理法とくらべて反応速度定数を比較して処理時間も短くなり、高濃度の廃液についても処理可能であることを示唆している。光を照射することにより分解はさらに加速されていること、生成物は中間体として低級炭化水素のカルボン酸類が生成し、これらは漸次分解されて炭酸ガスと水になることなどを示している。さらに、2価の鉄イオンを3価にした改良フェントン試薬を考案し、その効果を2価の鉄イオンの場合と比較している。結果は光を照射しない場合は速度は遅くなるが、効果は変わらないこと、光を当てれば逆に速度は速くなること、また分解処理後に溶液は2価の鉄イオンを使った場合沈殿物が生成するが、3価の鉄イオンでは生成しないことを見出し、改良フェントン試薬を使った方が処

理法として良いことを提案している。

第五は今までの処理法を実廃液に応用した結果についてである。TNT製造時に排出される“赤水”と呼ばれる廃液の提供を受け、試験した。まず廃液の分析から70%は無機系物質（主に硫酸ソーダ）で残りが芳香族ニトロ化合物であることを種々の分析機器を使って示唆している。廃液は全有機体炭素で60%ぐらいまでは処理可能であったが、完全には処理されなかった。フェントン試薬の成分の配合等いろいろな実験条件を変えてやれば可能ではないかと推測している。しかし、いままでは処理困難であるといわれていた廃液を半分ぐらいまで処理できたことに意義があると考えられる。

最終試験結果の要旨

本論文に関して審査委員から種々の意見、質問等があった。亜硝酸ソーダ法については経時劣化の反応について、高度さらし粉法についてはさらし粉量と処理率の関係、さらし粉による処理のときの反応式について、TiO₂光触媒法については触媒の作用機構について、フェントン反応については2価の鉄イオンと3価の鉄イオンの処理効果に及ぼす影響についてなどである。著者の明確な説明により質問者の理解が得られたと判断した。

また、公聴会では活発な質問がなされたが、著者の的を得た説明により質問者の理解が得られた。

本論文の内容は、アジ化物の処理、フェントン試薬による芳香族ニトロ化合物の処理、および赤水の処理などに関して審査付きの論文を英文を含めてファーストオーサで3報、共著で2報記述している。その他、本学研究报告および学会の講演会などで多数報告をしている。

以上の結果から、著者は最終試験に合格したものと認める。