

【論文】

TNT廃液(赤水)の湿式酸化処理に関する研究

佐野洋一*, 來山斗志彦**, 松本勝*, 永石俊幸*

Wet oxidation treatment of TNT waste water(red-water)

Youichi Sano*, Toshihiko Kitayama** ,Masaru Matsumoto* and Toshiyuki Nagaishi*

Abstract: The wet oxidation treatment of waste water, known as red water from the manufacture of TNT was studied. Qualitative analysis in red water shows that there are 30wt% of organic compounds with nitro, amino and sulfonic groups substituted in aromatic ones and the other of 70wt% is an inorganic compound of sodium sulfate. The two methods with Fenton reagent and photo Fenton reagent are adopted for the oxidation treatment. The red water was decolorized by the two methods. The efficiency of decolorizing is better for the photo Fenton method than for the Fenton method. Removal of TOC is 60% for the photo Fenton method larger than 40% for the Fenton method. As the oxidation treatment products, nitrate ions, ammonium ions and low fatty acids are confirmed.

Keywords: Fenton reaction, Photo-Fenton reaction, TNT waste water, wet oxidation

1. はじめに

産業火薬として広く使用されているトリニトロトルエン (TNT)は比較的性能が高く, しかし鈍感なためにその取り扱い, 運搬および暴発の危険性が少ない。第2次世界大戦後に各国は自国内にある化学兵器の処理を海洋投棄や簡単な中和や焼却処理によりおこなってきた。

ニトロ基が置換した π 共役系化合物類 (ニトロベンゼン化合物) は有害環境汚染物質として取り扱われている。これらの化合物は有機合成中間原料などに使用されており, 水に溶解すると着色をする。一般にTNTは出発原料のトルエンまたはモノニトロトルエンに混酸を作用させ随時硝化することで最終物質であるTNTを製造している。粗製TNTを精製するためにTNT製造過程中にそれぞれの硝化過程において不純物を取り除くために洗浄処理をおこなっている^{1,2)}。この時に褐色を帯びた廃液 (ピンクウォーター) が排出される。また, 最終段階でTNTの精製品を得るために洗浄するときには排出される赤水がある。これらの廃液の処理は現段階では燃焼処理によっておこなわれているが, 燃焼にかかるエネルギーコス

トや排煙の問題を考えると湿式酸化分解処理が有利と考えられる。我々は先の報告で1次洗浄水として排出されるTNTを含んだピンクウォーターの湿式酸化処理を電解酸化と光触媒酸化を組み合わせた方法により良好な結果を得た³⁾。本研究では実際に工場で排出されている最終洗浄処理廃液である赤水の成分の同定とそのフェントン酸化処理について検討した。

2. 実験

2-1 試料

試料は実際に工場でTNT洗浄に使用された最終洗浄処理廃液 (TOCとして約60000ppm 以下 赤水と略す) を使用した。過酸化水素水 (以下 H_2O_2 と略す) は和光純薬工業(株)の試薬特級品, 純度30%と硫酸第2鉄・6水和物 (以下 Fe^{2+} と略す) は和光純薬工業(株)の試薬特級品, 純度99%を用いフェントン試薬として調製した。

2-2 実験方法

2-2-1 廃液成分の分析

廃液成分の分析をおこなうために赤水500mLをエーテルで抽出し, 溶媒除去した後, IR, および¹H-NMRで測定した。抽出後の試料をカラムクロマトグラフィー (シリカゲル/エーテル:ベンゼン

* 工学部物質生命化学科

**九州産業大学大学院博士後期課程

(5 : 1)) にて分取し, $^1\text{H-NMR}$ により分析した。IR測定は(株)日本分光社製JASCO FT/IR-430で官能基の分析をした。 $^1\text{H-NMR}$ は(株)日立社製高性能NMR R24-B型でプロトンの分析をした。

レッドウォーター100mLを湯せんにて蒸発乾固させ蒸発乾固物の熱分析をSeiko Instruments Inc.製EXSTAR6000,TG/DTA6300を使用し, DTA/TGの測定を行った。

熱分析後の残渣を(株)理学電機社製多機能X線構造解析システムRINT2400V (以下 X線回折と略す)および(株)理学電機社製大型試料室付きX線回折装置 (以下 蛍光X線と略す)により熱分析後の試料について同定をした。

2-2-2 フェントンおよび光フェントン酸化法

10倍に希釈した赤水500mLに H_2O_2 を48mmolと硫酸第2鉄・6水和物のFeイオンとして1mmolを試料500mLに対して添加し, 任意の時間毎に採取した。光フェントン酸化はこれに高圧紫外線 (波長360nm)を照射した。各時間毎に採取した廃液 (以下 処理水)の脱色と濃度の測定をおこなった。

2-2-3 赤水の分析

赤水は10倍に希釈し, 可視紫外分光光度計(UVと略記, 日本分光(株)Ubest V560 UV/Vis spectrophotometer, 分解能0.002Abs, $\pm 0.1\text{nm}$ /以下)を用いて処理水の吸収スペクトルを測定した。処理水中の溶存有機炭素濃度 (以下TOC)を(株)アナテック・ヤナコ (TOC-800 Total Organic Carbon Analyzer 精度 $\pm 2\%$)により測定した。

生成物の確認として処理水をアドバンテック東洋(株)のメンブレンフィルター (ADVANTEC CELLULOSE NITRATE A045A031A 0.45 μm)でろ過したのち, 日本分光(株)の高速液体クロマトグラフィー測定装置 (875UV, 880PU, 分解能 $\pm 0.00005\text{Abs}$, 分析カラムはShodex KC811, 溶離液は0.1%リン酸水溶液, カラム温度 60°C , 検出波長210nmUV, 以下 HPLC)で酸化生成物を標準品添加法により同定した。

また有機体窒素および硝酸イオンの測定は工場排水試験法JIS K0102の還元蒸留-中和滴定法により定量した。

3. 結果および考察

3-1 熱分析とX線分析による蒸発乾固残留物の確認

Fig.1に赤水の蒸発乾固残留物のDTA/TGを示す。

DTAより130,209,253 $^\circ\text{C}$ に吸熱ピークが確認され, 314,408.5 $^\circ\text{C}$ に小さな発熱ピークの後, 551.1 $^\circ\text{C}$ に大きな発熱ピークを確認した。この発熱ピークは有機物の燃焼であると考えられる。一方, TGの結果からは800 $^\circ\text{C}$ での重量減少率が30.1%であり, 赤水中に含まれる物質は約30%の有機物と70%の無機物の化合物が混在していると考えられる。

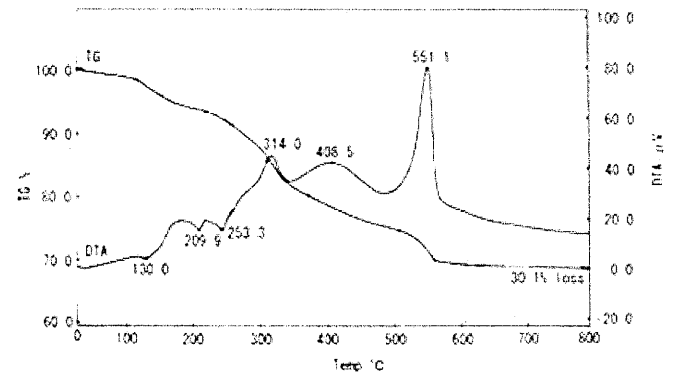


Fig.1 DTA and TG curves of red-water evaporation to dryness

Fig.2に熱分析後の残渣のX線回折結果およびTable1に蛍光X線分析による元素の同定結果を示す。X線のピークの解析結果から Na_2SO_4 が同定され, 蛍光X線分析の結果からもNaおよびSで99%以上と多く存在し, 両者の結果から残渣は Na_2SO_4 であることがわかった。

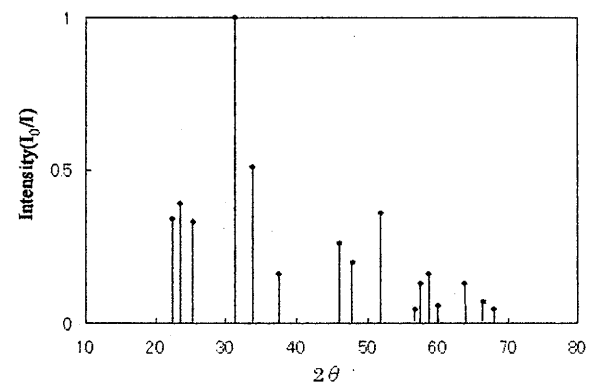


Fig.2 X-Ray analysis of red-water with evaporation to dryness

Table 1 Fluorecent X-ray analysis of solidresidues after thermal analysis of sample evaporating red-water to dryness

Chemical	Content(%)
Na	42
Si	0.2
S	57
Cl	0.056
K	0.054
Ca	0.13
Ti	0.15
Fe	0.12

これらの結果から赤水中に含まれる無機成分のそのほとんどが Na_2SO_4 であることがわかった。これはTNTを精製するときに異性体を取り除くために添加する Na_2SO_3 に由来すると考えられる。

3-2 IRスペクトルおよび $^1\text{H-NMR}$ スペクトルによる廃液成分の同定

Fig.3, 4にIRスペクトルおよび $^1\text{H-NMR}$ スペクトルを示す。Fig.3のIRスペクトルよりTNT由来の NO_2 , CH_3 や NH_2 , NOH , COOH およびベンゼン環など①～⑦に示した官能基の存在が考えられる。

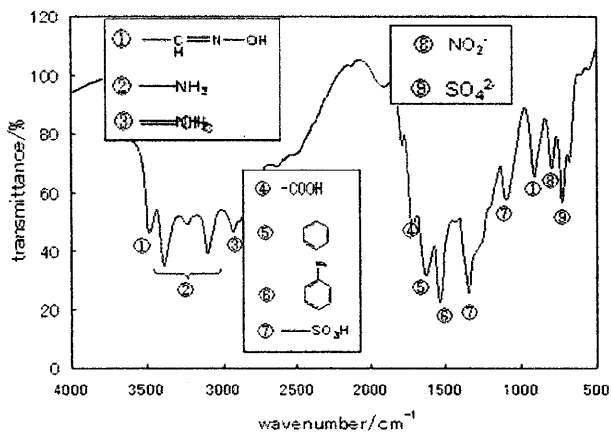


Fig.3 IR spectrum of red-water after evaporation to dryness

Fig.4の $^1\text{H-NMR}$ より抽出後の生成物a)は8.8ppm付近にTNTに由来するベンゼン環のプロトン, 7.3ppm～8ppm付近に CH_2OH 基, SO_3H 基 および NOH 基等が置換したベンゼン環のプロトン, 5.7ppm付近にアミノ基のプロトン, 2.6ppm～3ppm付近にベンゼン環に置換した CH_3OH , SO_3H およびTNT由来の CH_3 基のプロトンが存在しているものと考えられる。シリカゲ

ルカラムクロマトグラフィーにより分取し得られた生成物b)から9.5ppm付近にはメチル基が酸化されて生成したカルボキシル基のプロトンと考えられるピークを確認した。また生成物c)からは4.5ppm付近にベンゼン環に置換しているアミノ基のプロトンと考えられるピークを確認した。

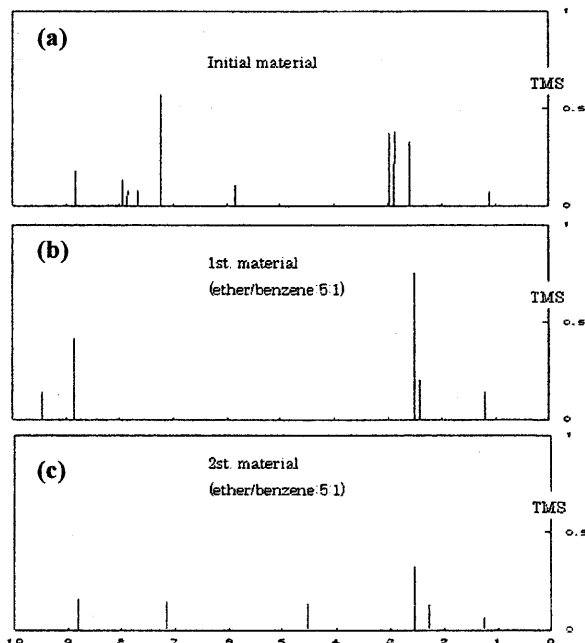
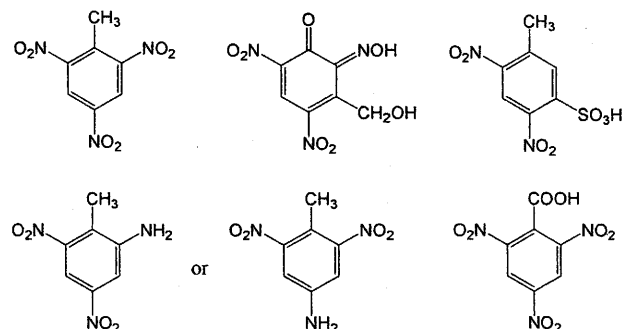


Fig.4 $^1\text{H-NMR}$ spectrum of red-water after evaporation to dryness

Fig.3,4の結果からTable2にレッドウォーター中に含有すると考えられる有機物の構造式を示した。TNTは水溶液中や土壌において生分解によりニトロ基が還元されること, また Na_2SO_3 や紫外線によってニトロ基が還元されることも考えられ, アミノジニトロトルエンやジアミノニトロトルエンを生成していると考えられる⁴⁾。またニトロトルエン類やTNTをはじめ, アミノ基やカルボキシル基など種々の官能基を有したベンゼン化合物類等が主に存在していると考えられる。

Table 2 Aromatic nitro compounds contained in red-water



3-3 レッドウォーターの脱色および赤水の分解

Fig.5に試料の吸光度と吸収波長との関係を示す。図より最大吸収波長は240nmである。またピンクウォーターの最大吸収波長は225nmであり⁵⁾、これに近い吸収を示すことがわかった。200nm近辺の吸収にはベンゼン環やニトロ基などが置換した吸収が現れる⁶⁾。IRや¹H-NMRとあわせてニトロトルエン類やTNTをはじめ、種々の官能基が置換したベンゼン化合物類等の吸収であると考えられる。そこでフェントン酸化法による赤水の分解を240nmの吸光度の減少から検討した。

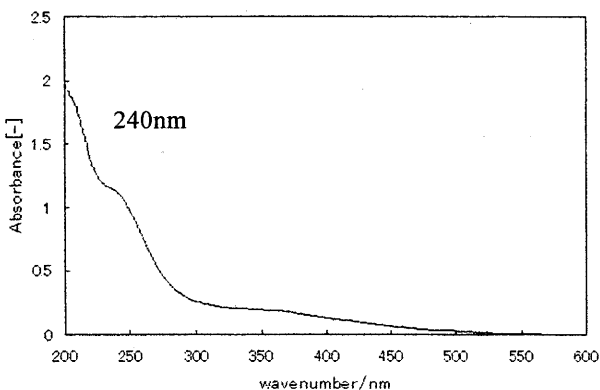


Fig.5 UV absorpotion spectrum of red-water

H₂O₂とFe²⁺を各10mL添加したフェントン酸化法による脱色は酸化時間0.5時間で赤水は薄い黄色まになり、その後は徐々に脱色していく傾向を示した。また光フェントン反応の場合、脱色傾向は同じであるが、フェントン反応に比べて脱色が速くおこった。

Fig.6にフェントン酸化法および光フェントン酸化法を用いた酸化処理時間ごとの吸光度減少率とTOC除去率を示す。Fig.6から3時間後のフェントン反応による吸光度減少率は約90%であ、光フェントン反応では約95%と吸光度減少率はほぼ同じであった。一方、TOC除去率もフェントン反応では約35%であるのに比べて、光フェントン反応では約60%が得られ、光を併用したときがTOCの除去率が高い。これは以下に示す反応式およびFig.7から光がない場合には赤水中の有機物の分解はFe触媒によるH₂O₂の分解によって生成される活性種のみによって分解されると考えられる。よって初期物質の分解はおこなわれ、吸光度の減少が見られるが、TOCの結果から分解生成物の酸化は遅いものと考えられる。

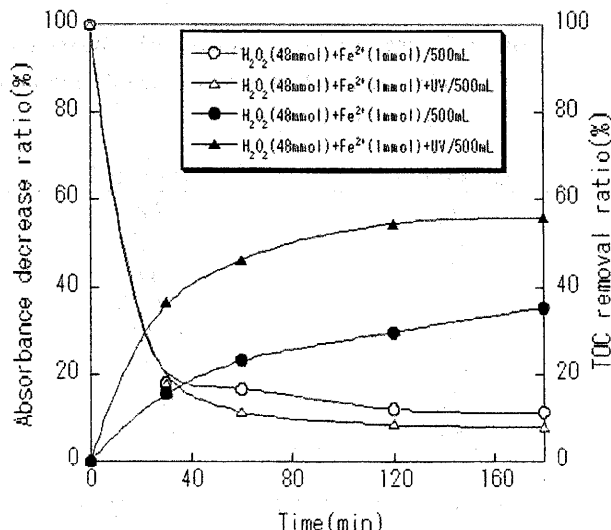


Fig.6 Time history of absorbance and TOC removal ratio of red-water with Fenton reaction and Photo-Fenton reaction

一方、光を照射することでFeの酸化還元反応サイクルがおこなわれ、H₂O₂への触媒として働くこと、また溶液に含まれる溶存酸素の光分解によって再びH₂O₂の生成と一部オゾンの生成などが考えられることにより生成される活性種が効果的に生成されたためと考えられる。

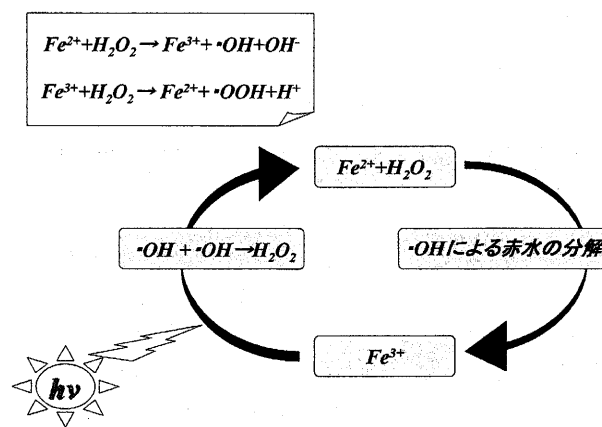
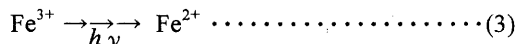
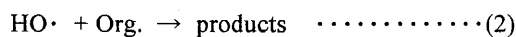
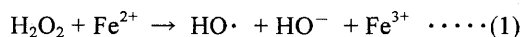


Fig.7 Mechanism of Photo-Fenton reaction

3-4 生成物の確認と生成挙動

IRと¹H-NMRの結果からニトロ基やアミノ基が置換した化合物が赤水中に含有すると考えられたため、赤水中のニトロ基の挙動について調べた。Fig.8に処理時間毎におけるニトロ基の挙動を示す。

赤水中のベンゼン環に置換している有機体窒素（ニトロ基）は0.5時間で消費し、それとともに硝酸イオンおよびアンモニウムイオンの生成が見られた。これらの生成物は処理3時間まで徐々に増加する傾向が得られた。ここで硝酸イオンはニトロ基が脱離して酸化され生成したものと考えられ、アンモニウムイオンはアミノ基が脱離して生成されたものと考えられる。しかし、0.5時間と1時間で全窒素量が減少した。このことは現在のところ明確な理由

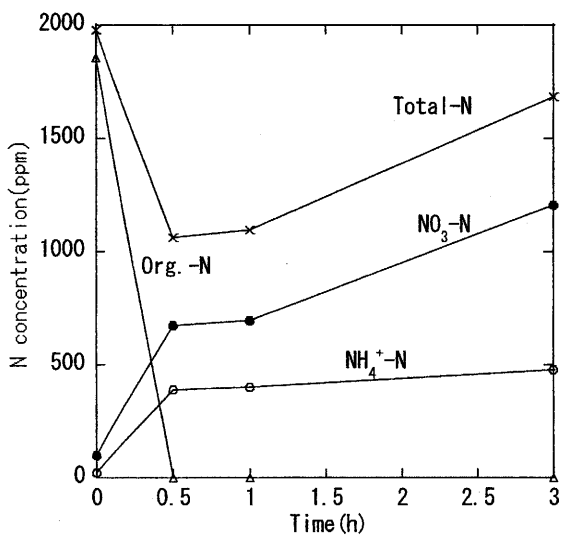


Fig.8 Time history of N concentration(org.-N, NH₄⁺-N and NO₃⁻-N) of red-water with Photo-Fenton reaction

はわからないが、その後硝酸イオンとアンモニウムイオンが増加し、全窒素量も増加することから別のニトロイオンの存在が考えられる。

Fig.9に光フェントン反応で酸化処理したときのHPLCによる生成物の結果を示す。赤水の酸化処理前(0h)ではピークがほとんど確認されない。0.5h処理では大きなピークがいくつかに別れて確認された。1.5hの処理からこれらの大きなピークは小さくなっていき、またピークが明確に分離されてきた。ここで詳しく定性した結果、クエン酸、マロン酸、コハク酸、ギ酸および酢酸などの脂肪族カルボン酸が確認された。酸化処理3.0h後でこれらのピークは全体的に小さくなり、クエン酸は確認されず酸化したと

考えられる。一方、その他の脂肪族カルボン酸もピークが小さくなり、酢酸やギ酸のみが確認されるまでになった。また光を用いないフェントン酸化による酸化生成物も同様の結果を示したが、TOCやUVの結果同様に光フェントン反応に比べて酸化処理が遅いことがわかった。

IR, ¹H-NMR, DTA/TG, X線分析, UV, TOCおよび反応生成物の結果からFig.10に示した酸化分解反応過程を考えた。レッドウォーターはベンゼン環に種々の置換基を有した化合物が溶解しており、これらの化合物はフェントン反応によりベンゼン環の開裂からアミノ基やニトロ基の脱離がおこると考えられる。脱離したアミノ基やニトロ基はアンモニウムイオンや硝酸イオンとなることがわかった。またレッドウォーターは脂肪族カルボン酸へと酸化されることがわかった。脂肪族カルボン酸も酸化され二酸化炭素や水になるものと考えられる。一方、光フェントン反応を用いると酸化反応がFeの酸化還元反応サイクルがおこなわれ、更に分解が速くなり処理効果が向上することがわかった。

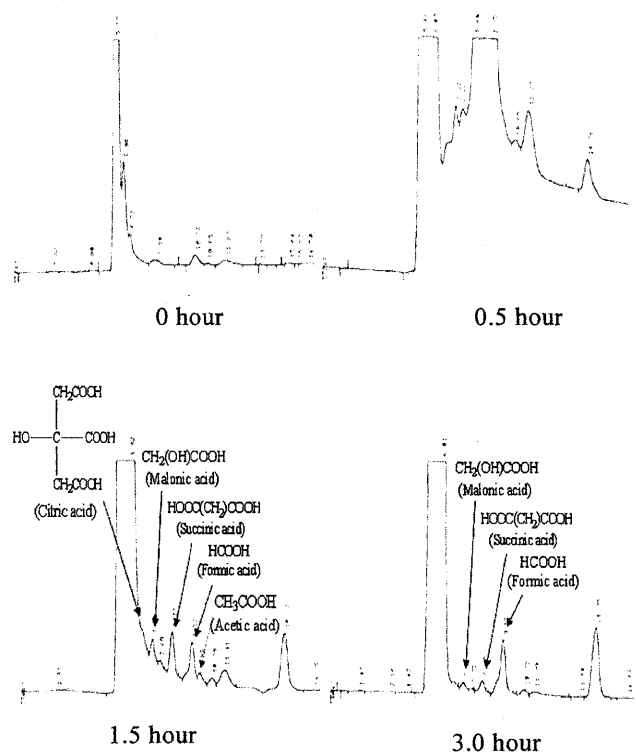


Fig.9 Time history of decomposition products of red-water with Photo-Fenton reaction by HPLC

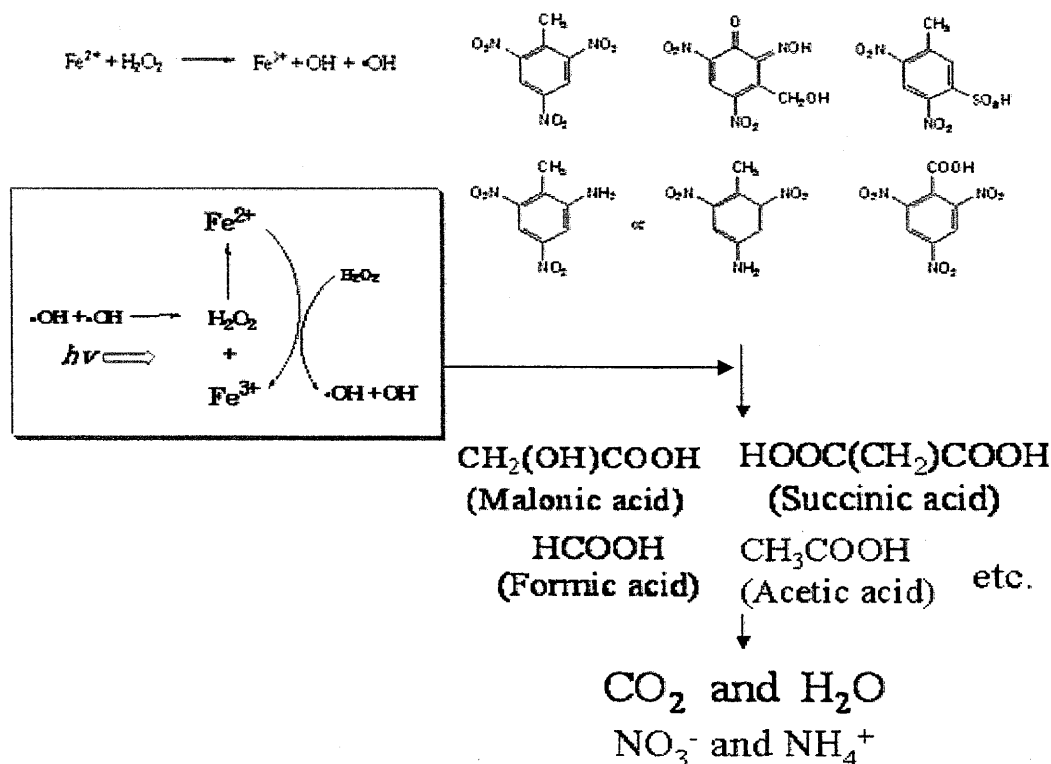


Fig.10 Mechanism of decomposition reaction of red-water

4. まとめ

赤水の湿式酸化処理をおこなった結果、以下のことがわかった。

- ① 赤水の成分はベンゼン環にニトロ基、スルホン基およびアミノ基が置換した有機成分約30%と硫酸ナトリウムおよび亜硫酸ナトリウムの無機成分約70%が存在していることがわかった。
- ② フェントン酸化法および光フェントン酸化法により赤水は脱色分解され、ニトロ基はアンモニウムイオンおよび硝酸イオンになることがわかった。
- ③ 分解生成物として酢酸やギ酸などの脂肪族カルボン酸類になることがわかった。
- ④ フェントン酸化法に比べて光フェントン酸化法を用いることで赤水はより速く脱色分解され、廃液中のTOCも速く酸化処理されることがわかった。

5. 参考文献

- 1) 工業火薬協会編, 「火薬ハンドブック」, 共立出版(株), p. 46(1987)
- 2) 火薬学会編, 「エネルギー物質ハンドブック」, 共

立出版(株), p. 50(1999)

- 3) 佐野洋一, 小林繁夫, 津留壽昭, 松本勝, 永石俊幸, 吉永俊一, “火薬学会誌”, vol. 61, No. 4, p. 176(2000)
- 4) 永瀨伸明ら, 火薬学会秋季研究発表講演会要旨集, p. 25 (2005)
- 5) 佐野洋一, 西頭一, 松本勝, 吉永俊一, 永石俊幸, “火薬学会誌”, vol. 58, No. 2, p. 47(1997)
- 6) 日本化学会編, 「化学便覧—基礎編II—」, 丸善(株) p. 1144(1966)