

【論文】

サラシ粉による芳香族ニトロ化合物の湿式処理

荒巻 貴士*、來山 斗志彦**、佐野 洋一***、永石 俊幸***

Wet treatment of aromatic nitro compounds by High-test hypochlorite

Takashi ARAMAKI*, Toshihiko KITAYAMA**, Youichi SANO*** and Toshiyuki NAGAISHI***

Abstract: The wet treatment of aromatic nitro compounds(TNP,TNT,DDNP) by High-test hypochlorite was studied. These three Aromatic nitro compounds were degraded by High-test hypochlorite solution. The temperature and pH dependence rate law was studied between 15.0 and 35.0°C The degradation react of these compounds obeys pseudo-first-order and the activation energies were obtained to be 64.3kJ/mol(TNP),81.7kJ/mol(TNT)and 49.6kJ/mol(DDNP)

Keywords: TNP,TNT,DDNP, High-test hypochlorite, wet treatment

1. はじめに

化学工業が発展して以来、人類は自分たちの生活を豊かにするために、数多くの機能性の高い化学物質を作り出してきた。その中で、芳香族ニトロ化合物は火薬、染料、殺虫剤など多くの製品の原料に使用されてきたが毒性が高く、又難分解であることが良く知られている¹⁾。そのため地球環境中に放出すると長期に残留することになり環境、人体に対する悪影響が心配されている²⁾。そのため何らかの処理をして排出することが不可欠である。

有機物を含む廃液の処理法は乾式処理と湿式処理に分けられている。近年におけるダイオキシン排出などの問題から、湿式処理による酸化処理の確立が望まれている。芳香族ニトロ化合物を含む廃液の処理法としては燃焼法等の乾式処理が一般的であるが、危険性やコスト面での問題がある。一方、湿式処理は危険性、コスト面で乾式処理に比べ安全で安いことがあげられるが、処理に時間がかかるなどの問題点がある。過去にも様々な湿式処理が報告^{4)~10)}されてきたが、本実験では芳香族ニトロ化合物の一種である2,4,6-トリニトロフェノール(以下TNPと略

記する)、2,4,6-トリニトロトルエン(以下TNTと略記する)およびジアゾジニトロフェノール(以下DDNPと略記する)を含む着色廃液の分解処理を目的としてサラシ粉による湿式処理について検討した。

2. 実験

2.1 試料

ニトロフェノール類として和光純薬工業株式会社のTNP、A社のDDNP、ニトロトルエン類としてB社のTNTを用いた。分解試薬としてシグマアルドリッチジャパン株式会社、有効塩素60%以上の高濃度サラシ粉を用いた。

2.2 モデル廃液の調製

TNPモデル廃液は任意の量溶かしてモデル廃液とした。DDNPモデル廃液はA社によりすでに調製されたものを使用した。TNTモデル廃液は石英ビーカーに水500mlとTNT200mgを添加し、紫外線ランプ(20w×6本)を照射して2時間攪拌処理を行ってモデル廃液とした。

2.3 実験方法

反応容器にモデル廃液200mlとサラシ粉を任意の量添加し、任意の時間でサンプリングを行った。メスフラスコで10倍希釈して紫外可視分光光度計(以下UVと略記)で分析をおこなった。

* 九州産業大学院工学研究科工業化学専攻

** 九州産業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

3. 結果と考察

3.1 各廃液の吸収波長の決定

各廃液の濃度をUVで測定するために、各廃液の最大吸収波長を求めた。Figure 1に各廃液の吸収波長と吸光度の関係を示す。図からTNPでは波長354.5nmで吸光度のピークが認められる。これはニトロ基由来のものである¹¹⁾。またTNTでは225nm付近に吸収波長を示すことがわかった。これはベンゼン環に由来するものと考えられる¹²⁾。DDNPでは、4つの吸収波長を確認した。417nmはジアゾ部分の吸収波長だと考えられる。322nm、249.5nmはそれぞれニトロ基、220nmはベンゼン環由来のピークだと考えられる。

本実験では各廃液の最大吸収波長をTNPは354.5nm、TNTは225nm、DDNPは417nmと定め吸光度の減少から各廃液の濃度を求め分解率を求めた。

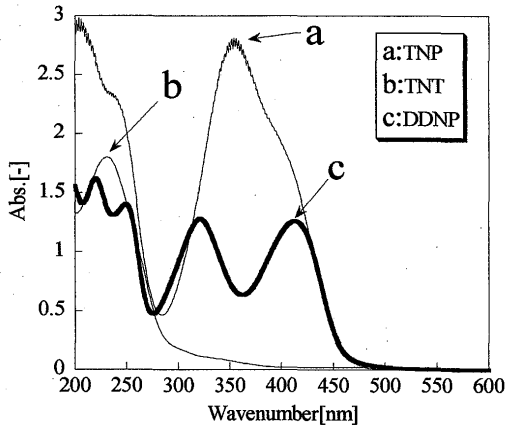
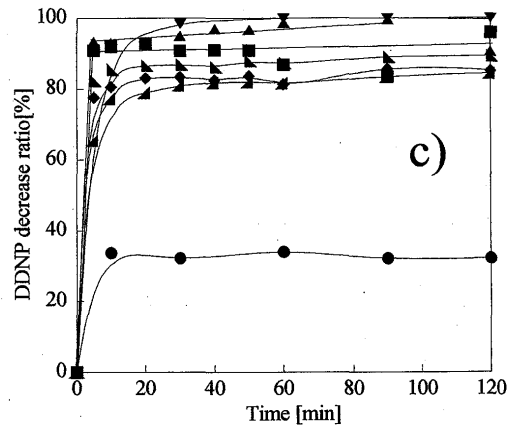
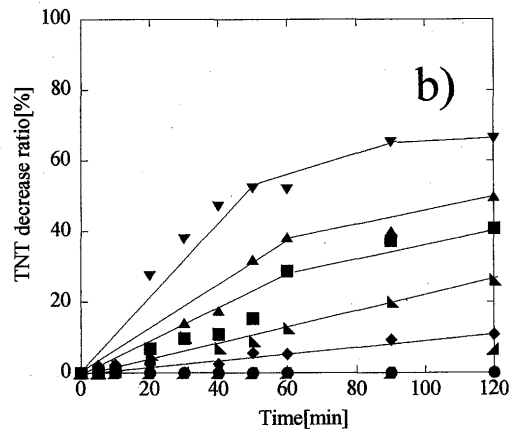
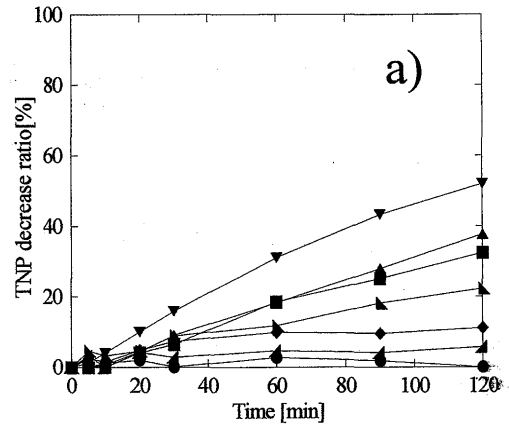


Fig.1 芳香族ニトロ化合物 (50ppm) のUV吸収曲線

3.2 アルカリ条件下でのサラシ粉を用いた湿式処理

Figure 2に各廃液50ppmにサラシ粉添加量を変えたときの時間と分解率の関係を示す。アルカリ条件下において実験をおこなったときサラシ粉の塩素添加量を増やすことで時間と共にTNP、TNT、DDNP分解率が増加し、分解速度も速くなった。各廃液をサラシ粉で分解処理をおこなうことは有効であることがわかった。また、今回おこなった実験では、分解処理開始120分で、TNP:Cl=1:50の場合で52%のTNPの分解が確認できた。又、TNT:Cl=1:50で66%、DDNP:Cl=1:50で100%の分解を確認した。しかし、過剰のサラシ粉を加えることで沈殿物ができ、この沈



▼ : ニトロ化合物:Cl=1:50 ▲ : 1:40 ■ : 1:30 :
▲ : 1:20 ◆ : 1:10 ▲ : 1:5 ● : 1:1

[廃液濃度50ppm] pH=12

a):TNP b):TNT c):DDNP

Fig.2 サラシ粉添加量を変えたときの時間と分解率の関係

殿物はCaCO₃であった。

Figure 3にTNPの反応速度を示す。図から一次反応のプロットに当てはめるときれいな直線を示した。このことから、サラシ粉を用いたTNPの分解は、一次反応であることがわかった。しかし、サラシ粉が過剰に存在するため、見かけ上一次反応となる擬一次反応だとも考えられる。同様にTNT、DDNPともに一次反応のプロットに適合することから、サラシ粉を用いたTNT、DDNPの処理も擬一次反応であると考えられる。

Figure 4に各廃液の塩素添加量と速度定数の関係を示す。図から添加量を増加させると速度定数が増加していく傾向が見られDDNP>TNT>TNPの順で分解されやすいという傾向である。これは、ジアゾ部分が不安定であるDDNPが一番分解されやすくTNT、TNPは置換基の違いにより分解反応に差がでたと考えられる。

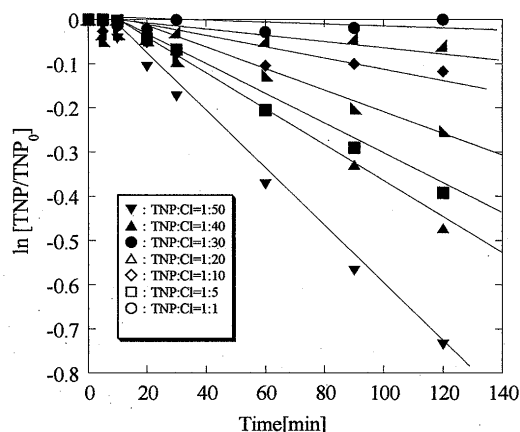


Fig. 3 TNPの一次反応プロット

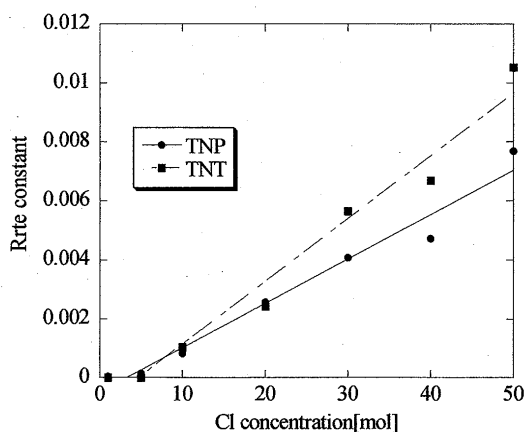
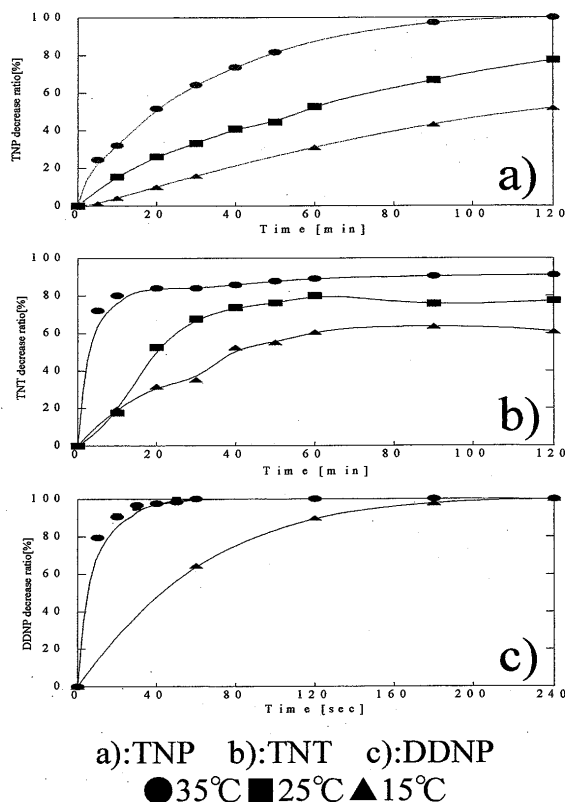


Fig. 4各廃液の塩素添加量と速度定数の関係

3.3 処理温度を変えたときの湿式処理

3.2で述べたようにサラシ粉でTNPの分解は可能であるが、アルカリ条件下の分解処理では120分で完全に処理することができない。そこで、pHを下げ酸性条件下でも同様の実験をおこなった。その結果、分解率と分解速度が大幅に速くなることがわかった。TNP:Cl=1:1を比べた場合アルカリ条件下では、120分後でTNP分解率は2%であるが酸性条件下では、38%のTNP分解率だった。このことから、アルカリ条件下よりも酸性条件下のほうがTNPの処理には適しているといえる。しかしながらpHを下げることで、塩素ガス等の有害ガスが発生する可能性があるため、アルカリ側で酸性側と同じ処理ができるかどうかを温度を変え検討した。

Figure 5に各廃液の温度変化と分解率の関係を示す。図から、TNP、TNT、DDNP共に、15℃、25℃、35℃と温度を上げていくと分解率、分解速度共に上昇した。今回おこなった実験でTNPでは120分、15℃で52%、25℃で77%、35℃で100%の分解を確認した。TNTでは15℃で60%、25℃で76%、35℃で90%の分解を確認した。DDNPでは15℃~35℃とどの温度でも1分から3分の間に分解が100%終了した。これらのことから温度を上げることでTNP、TNT、DDNPの処理がアルカリ条件下でも酸性側と同じ効率で行なえることがわかった。



a):TNP b):TNT c):DDNP
●35℃ ■25℃ ▲15℃
Fig. 5 廃液の種々の温度における分解率と時間の関係

Figure 6にFigure 5で示した各廃液の一次反応プロットを示す。図から温度が変わってもTNP、TNT、DDNPともに一次反応式に適合している。このことから、温度が変化してもサラシ粉を用いたTNP、TNT、DDNPの分解処理は、擬一次反応であることがいえる。

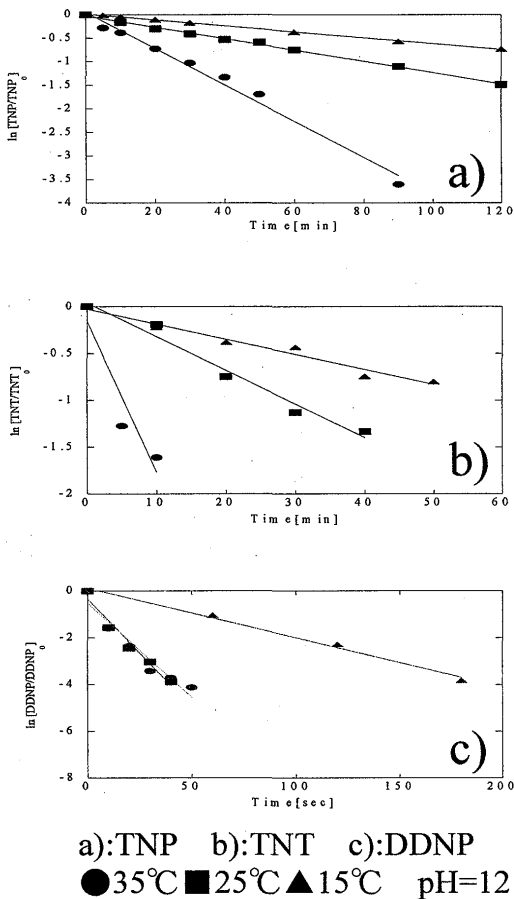


Fig.6各廃液の温度変化別の1次反応プロット

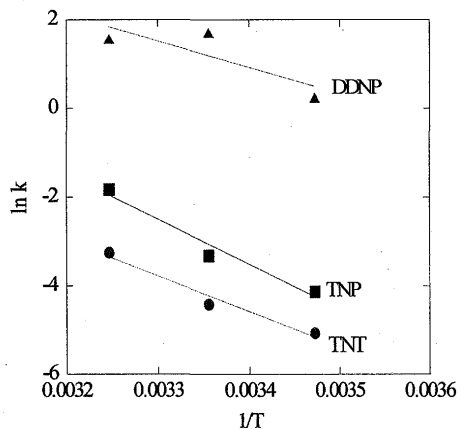


Fig.7 各廃液の1/Tとln kの関係

Figure 7に各廃液の1/Tとln kの関係を示す。図からDDNP>TNP>TNTの順で分解速度が高くなることがわかる。又、1/Tとln kの傾きからそれぞれ活性化エネルギーを求めるとTNPは64.3kJ/mol、TNTは81.7kJ/mol、DDNPは49.6kJ/molが得られた。

4. まとめ

- 4 TNP,TNT,DDNPの湿式処理としてサラシ粉を用いることは有効である。
- 4 サラシ粉の湿式処理はpH依存性が大である。
- 4 TNP,TNT,DDNPはそれぞれ擬一次反応であり、その活性化エネルギーは、それぞれ64.3, 81.7, 49.6kJ/molであった。

参考文献

- 1) 前田憲成ら,平成17年度火薬学会秋季研究発表講演会講演要旨集;P19 (2005)
- 2) 環境庁環境化学物質研究会【編】、「環境化学物質便覧」,丸善(株),(1992)
- 3) 火薬学会,「火薬分析ハンドブック」,丸善,P212-214 (2002)
- 4) 来山斗志彦,平成17年度火薬学会秋季大会講演要旨集;P9-10 Fig.7 各廃液の1/Tとln kの関係 (2005)
- 5) V.Kavitha and K.Palanivelu, Journal of photochemistry and Photobiology A:Chemistry ;170 P83-95 (2005)
- 6) L.Ming-jer,L.Ming-Chun and C.jong-Nan,water Research 37;P3172-3179 (2003)
- 7) K.Shyh-Fang,W.Teh-Hsiu and L.Yen-Han,J. ENVIRON. SCI. HEALTH A34(4);P935-950 (1999)
- 8) 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 (2001)
- 9) 来山斗志彦ら:九州産業大学工学部研究報告,第42号,pp.153-156(2005)
- 10) 畠中甫ら;社団法人火薬学会平成18年度秋季研究発表講演会講演要旨集,pp.15-16(2006)
- 11) E.プレシュら(著),有機化合物の構造決定スペクトルデータ集;シュプリンガー・フェアラーク東京(株),P61 (2004)
- 12) M.Hesseら(著),有機化学のためのスペクトル解析法;(株)化学同人 P14 (2000)