

## 【論文】

## サラシ粉によるピクリン酸の湿式処理

荒巻 貴士\*、來山 斗志彦\*\*、佐野 洋一\*\*\*、永石 俊幸\*\*\*

## Wet treatment of Picric acid by Bleaching powder

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

**Abstract:** The wet treatment of 2,4,6-trinitro phenol(PA) solution by bleaching powder was studied. PA solution was degraded by saturated solution of bleaching powder. Degradation of PA solution is faster in acidic solution than in basic one. It is suggested that in acidic solution the distribution of effective chlorine( $\text{Cl}_2 + \text{HClO} + \text{ClO}^-$ ) may be ruled by HClO, known as the powerful oxidizer. The reaction scheme was given in acidic or basic solution.

**Keywords:** degradation, 2,4,6-trinitro phenol, Bleaching powder,

## 1. 緒言

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、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芳香族ニトロ化合物は、毒性が高く、又、難分解であることが良く知られている<sup>1)</sup>。そのため地球環境中に放出されたら、長期に残留することになり、環境に対する悪影響が心配されている<sup>2)</sup>。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(慣用名ピクリン酸で以下TNPと略記する)は爆発感度がやや鋭感であること、重金属あるいはその塩と接触していると湿潤下では爆発の危険性の高いTNPの重金属塩を容易に生成することなどから、現在では使用されていない。しかしながら、先の大戦の際に、旧日本軍が弾薬として大量にこれを用いた。その結果、大戦終了後、中国北東部に遺棄されたままになっている。これら処理するために安全で地球環境に易しい処理法が求められている<sup>3)</sup>。

現在のTNPの処理法としては、爆破、焼却などの乾式処理が主流であるが、爆破の際の危険性、又、コストが高いなどの問題点もある。そこで、本実験では、乾式処理ではなく湿式処理を選択した。過去に

も様々な湿式処理が報告<sup>4)5)6)7)8)</sup>されてきたが、本実験では、サラシ粉を用いた湿式処理について検討した。

## 2. 実験

## 2.1 試料

TNP(和光純薬工業株式会社 乾燥後 純度98%)を用い、これを蒸留水に溶かして任意の濃度(1000、500、100ppm)に調製しTNP溶液とした。また、処理試薬として、サラシ粉(シグマアルドリッチジャパン株式会社 有効塩素60%以上)を用いた。

## 2.2 実験方法

## 2.2.1 サラシ粉をTNP溶液に添加する方法

TNP溶液200mlに任意の量のサラシ粉を添加して、反応を開始させて任意の時間でサンプリングを行った。サンプルは、紫外可視分光光度計(以下UV)で分析を行い、TNPの濃度を求めた。又、処理後の沈殿物を、NO.5Cのろ紙でろ過を行い、X線回折(以下X-Ray)、熱分析(以下DTA/TG)で分析を行って、生成物の確認を行った。

## 2.2.2 pH調整をした飽和サラシ粉溶液をTNP溶液に添加する方法

飽和サラシ粉溶液(有効塩素60% 200ml)を反応容器に入れ、硫酸を用い任意のpHに調整した。これ

\* 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

に所定の濃度になるようにあらかじめ計算した量の固体のTNPを攪拌処理して完全に溶解させて反応を開始した。その後、サンプリングを行いUVで分析を行った。

### 3. 結果及び考察

#### 3.1 TNPの吸収波長の決定

TNPの濃度をUVで測定するために、TNPの最大吸収波長を求めなければならない。Figure 1にTNPの各濃度における波長と吸光度の関係を示す。図から波長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<sup>9)</sup>。また240nm付近にショルダールがあり、これはベンゼン環に由来するものである<sup>10)</sup>。

本実験ではTNPの最大吸収波長の354.5nmにおける吸光度の減少からTNPの分解率を求めた。

#### 3.2 TNP溶液とサラシ粉の反応

1000ppm TNP溶液に任意のサラシ粉を添加した時のTNP分解率と時間の関係をFigure 2に示す。図から、サラシ粉の添加量が増えるにつれ、TNP分解率は増加し、分解速度も速くなっていくことがわかる。従ってTNPの分解処理にサラシ粉は有効であることは明らかである。しかし、1時間程度で90%のTNPを分解するためにはサラシ粉を含まれるTNPの15倍量以上を加える必要がある。また、以下に述べるように過剰のさらし粉を加えることは余分の固体生成物を生むことになる。

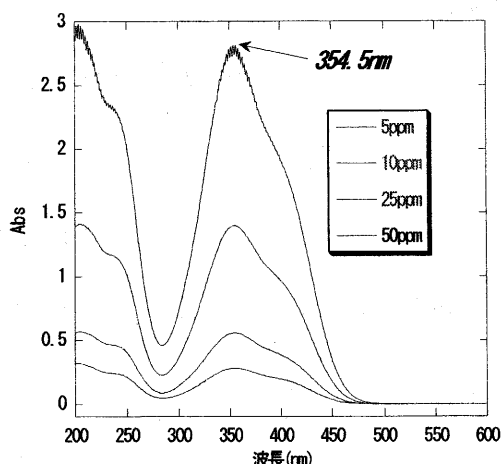


Fig.1 TNPの各濃度におけるピクリン酸の吸収波長

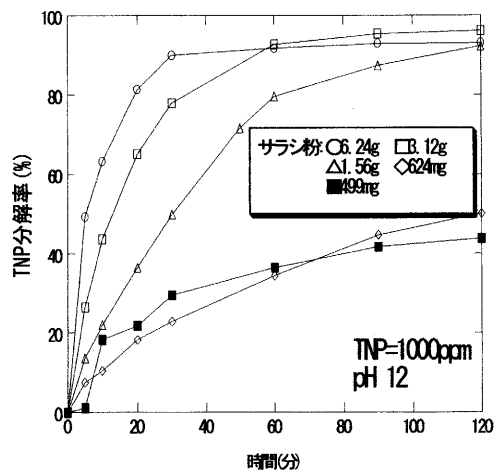


Fig.2 TNP=1000ppmに任意のサラシ粉を添加した時のピクリン酸分解率の関係

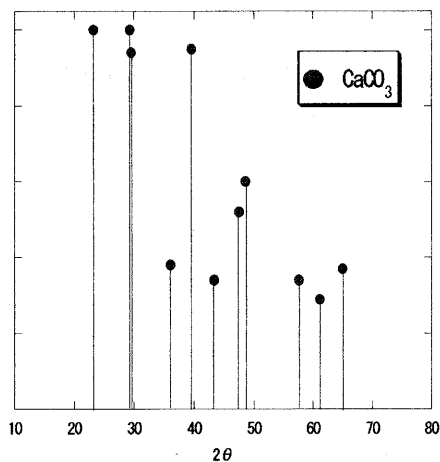


Fig.3 沈殿物のX線回折

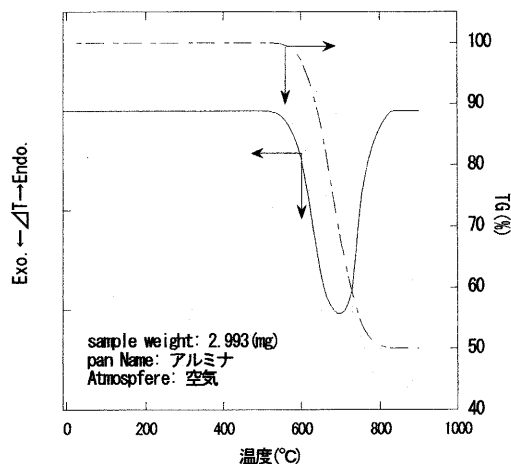


Fig.4 処理後の沈殿物DTA/TG

3.3 反応後の固体生成物の確認

TNP溶液にさらし粉を加えて反応させたときに固体残渣が認められたので、X-Ray回折と熱分析により生成物の確認を行った。

Figure 3のX-RAYの結果より生成物はCaCO<sub>3</sub>であることを確認した。又、Figure 4から733.4℃での50%減少と吸熱ピークを確認した。これはCaCO<sub>3</sub>の熱分解によるものである。炭素はさらし粉に最初から含まれないので、空気中の二酸化炭素か、TNP分解時に発生した二酸化炭素がカルシウムイオンと反応したと考えられるが、溶液のpHが12と大きいので、空気中の二酸化炭素の可能性が強い。

3.4 TNP溶液と飽和サラシ粉溶液の反応

前述の結果から分かるように、サラシ粉でTNPの分解は可能であるが、多量のさらし粉を使うこととサラシ粉を添加することで沈殿物が発生してしまう。そのため沈殿物の処理も必要になってくる。

そこで、サラシ粉の代わりに飽和サラシ粉溶液を用い実験を行った。その結果をFigure 5に示す。

図から、pH調整しない飽和サラシ粉溶液でもTNPを分解処理できるが完全ではない。TNPの濃度が大きくなると、分解率は小さくなるが、分解の初期速度は変わらないものの時間が経つにつれて濃度が高くなると遅くなっていくことがわかる。

飽和サラシ粉溶液はpHが12付近で塩基性を示すのでTNPの種々の濃度で、溶液のpHを硫酸で調整したときの分解率と時間の関係の結果をFigure 7に示す。

図から、pH3のときは、最初の10分で80%以上が、1時間では500, 100ppmのときは100%分解しているこ

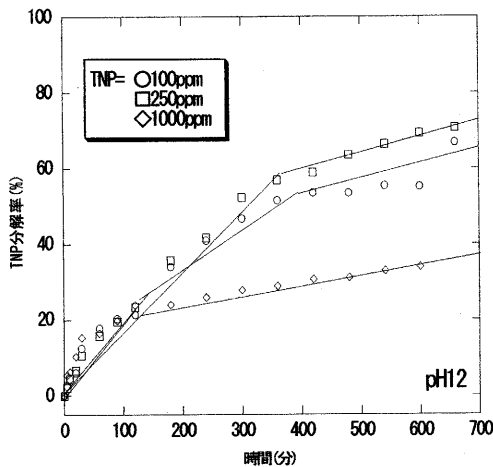


Fig.5 TNP濃度を変化させた時、飽和さらし粉溶液中でのTNP分解率

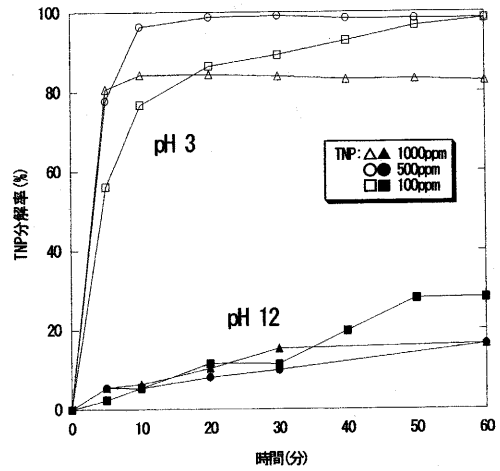


Fig. 6 pH3とpH12のTNP分解率

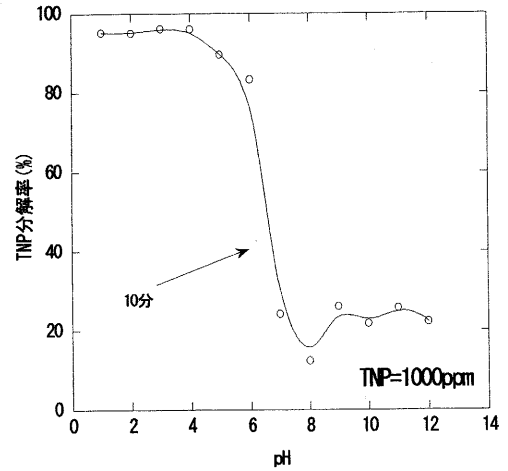


Fig. 7 pHを変化させた時の時間とTNP分解率

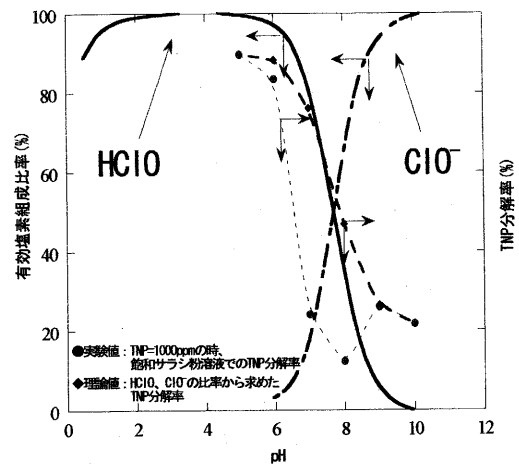


Fig.8 有効塩素の組成比率とpHを変化させた時のTNP分解率

とがわかる。初期分解速度は濃度に依らないようである。これから反応溶液のpHを酸性側にすれば分解率と分解速度は上がると予想される。

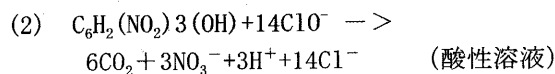
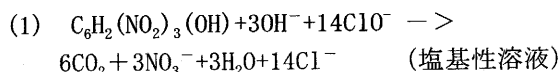
Figure 7は1000ppmのTNP溶液について横軸は溶液のpHを、縦軸は10分後の分解率をとったものである。

図から分かるようにpHを酸性側に変えることによりTNPの分解率は大幅に増加することがわかった。特に、pH3の時、TNP分解率が96%と高い値を示した。酸性側からpHをあげていくとpHが4ぐらいから分解率は減少してpHが8~9ぐらいで頭打ちとなることがわかる。

Figure 8にpHと次亜塩素酸(以下HOCl)、次亜塩素酸イオン(以下ClO<sup>-</sup>)の組成(左の縦軸)との関係を示す<sup>6)</sup>。丸点線で示しているのが、本実験で求めた飽和サラシ粉溶液中でのTNP=1000ppmの分解率(右の縦軸)である。また、菱形点線で示しているのが、HOCl、ClO<sup>-</sup>の比率から求めた理論TNP分解率である。

図に示すように、飽和サラシ粉溶液のpHが酸性側に移動するごとに、有効塩素(Cl<sub>2</sub>+HOCl+ClO<sup>-</sup>)の組成は、HOClが増加し、ClO<sup>-</sup>が減少している。一般にClO<sup>-</sup>よりもHOClが酸化力が強いことが知られている<sup>11)</sup>。そのため、Figure 6、Figure 7に示した様に、酸性側でTNPの分解処理を行うことで、TNP分解率が向上したと考えられる。このことから、TNPの処理においてアルカリ側で分解処理を行うよりも酸性側で分解処理を行うほうが有効な処理だと考えられる。

以上のことからTNPと塩基性あるいは酸性のさらし粉溶液中の次亜塩素酸の反応式を考えると次のようになる。



酸性側では酸化剤が次亜塩素酸(HOCl)であり、塩基性側では次亜塩素酸イオン(ClO<sup>-</sup>)となり、この酸化剤の違いによって、TNPの分解率に相違が出てきたといえる。

#### 4. 結言

- 1) サラシ粉でも、飽和さらし粉溶液でもTNPの分解は可能であるが、さらし粉を用いると、炭酸カルシウムの沈殿が生成するので、さらし粉溶液が実用的である。

- 2) さらに粉溶液を使うときは溶液のpHを酸性側にしたほうが分解率は大きい。これはさらし粉溶液中で有効塩素(Cl<sub>2</sub>+HOCl+ClO<sup>-</sup>)の分布が酸性側では酸化力の強いHOClが支配的となり、塩基性領域ではClO<sup>-</sup>が支配的になるためである。
- 3) TNPと次亜塩素酸塩の反応式を塩基性溶液中では(1)式で、酸性溶液中では(2)式で表される。

#### 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) 來山斗志彦, 平成17年度火薬学会秋季大会講演要旨集;P9-10 (2005)
- 5) V. Kavitha and K. Palanivelu, Journal of photochemistry and Photobiology A: Chemistry ;170 P83-95 (2005)
- 6) L. Ming-er, 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) 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)
- 10) 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)
- 11) 生命・フリーラジカル・環境研究会【編】、水と活性酸素;オーム社(株), P133-135 (2002)